Notes of Kondo Effect

诸葛宇轩 2024011229

金属在低温下的电阻是凝聚态物理研究的问题之一。对于普通的金属,随着温度的降低非弹性散射会减弱,所以电阻率是温度 T 的单调递增函数,且在 $T\to 0$ 时达到饱和,电阻率正比于晶格缺陷。但是实验发现对于Cu、Ag、Au等金属中掺杂Cr、Mn、Fe等磁性杂质时电阻率将在特定的非零温度下达到最小值,低于该温度时电阻率反而随着温度的降低略微上升,这一现象就是Kondo效应。

Kondo通过分析实验现象确定了是哪一种相互作用导致了这一效应,并抓住问题的关键点建立了模型。首先,Sarachik 发现Fe的稀磁合金(掺杂NbMo)有最低电阻效应并测出Fe原子有localized moments,而Al的稀磁合金没有最低电阻效应而且Al原子没有localized moments,可以知道最低电阻效应来自于localized electrons和导电子自旋之间的相互作用。在实验上还有两条比较重要的发现:1. 电阻率达到最低值对应的温度 T_{min} 正比于 $c^{\frac{1}{6}}$,其中 c 是杂质原子的浓度,在实验上 T_{min} 通常在 $10-20\,\mathrm{K}$,在该温度下localized spins之间的相互作用可以忽略。2. 在 T=0 时的电阻 $\rho_{T=0}$ 与最小电阻 ρ_{min} 的差值正比于 c 。由以上两条可以看出最小电阻效应与localized spins之间的相互作用没有关系。

1. 哈密顿量

Kondo考虑s-d exchange model。Anderson提出了一个理解local moment formation的模型。

对于原子轨道耦合到导带上,有

$$H_0 = \sum_{ec{k}\sigma} arepsilon_{ec{k}\sigma} c_{ec{k}\sigma}^\dagger c_{ec{k}\sigma}$$

最简单的模型来描述杂质是

$$H_{imp} = \sum_{\sigma} arepsilon^d d_{\sigma}^\dagger d_{\sigma} + U n_{\uparrow} n_{\downarrow}$$

还有一项hybridization term

$$H_{mix} = \sum_{ec{k}\sigma} V_{ec{k}} (c^\dagger_{ec{k}\sigma} d_\sigma + d^\dagger_\sigma c_{ec{k}\sigma})$$

于是得到了local dynamics of the single-impurity Anderson model:

$$H = \sum_{ec{k}\sigma} arepsilon_{ec{k}\sigma}^{\dagger} c_{ec{k}\sigma}^{\dagger} + \sum_{\sigma} arepsilon^{d} d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U n_{\uparrow} n_{\downarrow} + \sum_{ec{k}\sigma} V_{ec{k}} (c_{ec{k}\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + d_{\sigma}^{\dagger} c_{ec{k}\sigma}^{})$$

在 $\varepsilon^d<0$ 和 $\varepsilon^d+U>0$ 的情况下, $|\sigma\rangle$ state的能量低于 $|0\rangle,|\uparrow,\downarrow\rangle$,local moment就形成了。 Kondo模型主要关注了local electrons和巡游电子的自旋翻转交换过程,为了专注于这一问题,需要对 Anderson模型进行修改(Kusaya)。

定义投影算符 $\hat{P}_L=\sum_{\sigma}|\sigma\rangle\langle\sigma|$ 和 $\hat{P}_H=1-\hat{P}_L$,在 $\varepsilon^d+U\gg0$ 时,Fock 空间可以由两个算符分为低能空间和高能空间, 哈密顿量就可以分为对角项 $H_0=\hat{P}_LH\hat{P}_L+\hat{P}_HH\hat{P}_H$ 和非对角项 $\lambda V=\hat{P}_LH\hat{P}_H+\hat{P}_HH\hat{P}_L$ 。对以上哈密顿量作微扰,保留到二阶项可以得到:

$$\Delta \hat{H}^{(2)} pprox - \sum_{\sigma,\sigma',ec{k},ec{k'}} V_{ec{k}}^* V_{ec{k}}^* (rac{c_{ec{k}\sigma}^\dagger d_\sigma d_{\sigma'}^\dagger c_{ec{k'}\sigma'}}{arepsilon^d + U - arepsilon_{ec{k'}}} + rac{c_{ec{k'}\sigma'} c_{ec{k}\sigma}^\dagger d_{\sigma'}^\dagger d_\sigma}{arepsilon_{ec{k}} - arepsilon^d})$$

定义conducting electrons 和 local electrons的自旋算符:

$$egin{aligned} ec{s}_{ec{k}ec{k}'} &= rac{1}{2} \sum_{\sigma_1,\sigma_2} c^\dagger_{ec{k}\sigma_1} ec{\sigma}_{\sigma_1\sigma_2} c_{ec{k}\sigma_2} \ ec{S} &= rac{1}{2} \sum_{\sigma_1,\sigma_2} d^\dagger_{\sigma_1} ec{\sigma}_{\sigma_1\sigma_2} d_{\sigma_2} \end{aligned}$$

有效哈密顿量可以化简为:

$$H_{eff} = \sum_{ec{k}\sigma} arepsilon_{ec{k}\sigma}^\dagger c_{ec{k}\sigma}^\dagger + \sum_{ec{k},ec{k}'} (-2J_{ec{k},ec{k}'}ec{s}_{ec{k}ec{k}'} \cdot ec{S} + K_{ec{k},ec{k}'} \sum_{\sigma} c_{ec{k}\sigma}^\dagger c_{ec{k}'\sigma})$$

其中 $J_{\vec{k},\vec{k}'}=-V_{\vec{k}}V_{\vec{k}'}^*(rac{1}{arepsilon^d+U-arepsilon_{\vec{k}'}}+rac{1}{arepsilon_{\vec{k}}-arepsilon^d})$, $K_{\vec{k},\vec{k}'}=rac{V_{\vec{k}}V_{\vec{k}'}^*}{2}(rac{1}{arepsilon_{\vec{k}}-arepsilon^d}-rac{1}{arepsilon^d+U-arepsilon_{\vec{k}'}})$ 。 $K_{\vec{k},\vec{k}'}$ 导致的是杂质的一般性散射,故略去;对于constant hybridization $|V_{\vec{k}}|^2=V^2$ 以及导带电子在费米面附近 $arepsilon_{\vec{k}}$ 可以被忽略,故 $J_{\vec{k},\vec{k}'}$ 为常数 $\frac{J_0}{N}$ 。重新写出哈密顿量:

$$H_{eff} = \sum_{ec{k}\sigma} arepsilon_{ec{k}\sigma} c_{ec{k}\sigma}^{\dagger} c_{ec{k}\sigma}^{\dagger} - rac{J_0}{N} \sum_{ec{k},ec{k'},i,j} (S^z (c_{ec{k}i}^{\dagger} egin{bmatrix} 1 & 0 \ 0 & -1 \end{bmatrix} c_{ec{k}'j}) + S^x (c_{ec{k}i}^{\dagger} egin{bmatrix} 0 & 1 \ 1 & 0 \end{bmatrix} c_{ec{k}'j})) + S^y (c_{ec{k}i}^{\dagger} egin{bmatrix} 0 & i \ -i & 0 \end{bmatrix} c_{ec{k}'j})) \ = \sum_{ec{k}\sigma} arepsilon_{ec{k}\sigma} c_{ec{k}\sigma}^{\dagger} c_{ec{k}\sigma}^{\dagger} - rac{J_0}{N} \sum_{ec{k},ec{k}'} (S^+ c_{ec{k},\downarrow}^{\dagger} c_{ec{k}'\uparrow} + S^- c_{ec{k},\uparrow}^{\dagger} c_{ec{k}',\downarrow} + S_z (c_{ec{k},\uparrow}^{\dagger} c_{ec{k}',\uparrow} - c_{ec{k},\downarrow}^{\dagger} c_{ec{k}'\downarrow}))$$

其中 $S^\pm = S_x \pm i S_y$

2. Kondo的计算

Kondo把 $H_0=\sum_{\vec{k}\sigma} arepsilon_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ 视作为unperturbed哈密顿量,自旋交换相互作用被视为微扰H'。对散射幅进行Born级数展开至二阶:

$$T_{ec{k}ec{k}'} = H'_{ec{k}ec{k}'} + \sum_{ec{k}''} H'_{ec{k}ec{k}''} rac{1}{arepsilon_{ec{k}} - arepsilon_{ec{k}''} + is} H'_{ec{k}ec{k}'} + \ldots$$

那么单位时间从态 $ert ec{k}
angle$ 到态 $ec{k}'
angle$ 的跃迁概率为:

$$W(ec{k}
ightarrow ec{k'}) = rac{2\pi}{\hbar} \delta(E_{ec{k}} - E_{ec{k'}}) imes (H'_{ec{k}ec{k'}} H'_{ec{k'}ec{k}} + \sum_{ec{q}
eq ec{k}} rac{(H'_{ec{k}ec{q}} H'_{ec{q}ec{k'}} H'_{ec{k'}ec{k}} + c.\,c.\,)}{E_{ec{k}} - E_{ec{q}}}) + \dots$$

一阶项比较容易计算:

从 \vec{k} 散射到 \vec{k}' 由4种不同的过程:

$$ert ec{k} \uparrow; m
angle
ightarrow ert ec{k}' \uparrow; m
angle \ ec{k} \uparrow; m
angle
ightarrow ert ec{k}' \downarrow; m + 1
angle \ ec{k} \downarrow; m
angle
ightarrow ert ec{k}' \downarrow; m
angle \ ec{k} \downarrow; m
angle
ightarrow ec{k}' \uparrow; m - 1
angle$$

从跃迁概率的表达式中可以看到能量守恒限制了 $arepsilon_{ec{k}}=arepsilon_{ec{k'}}$ 。

对应的矩阵元分别为
$$-rac{J_0}{N}m$$
 , $-rac{J_0}{N}\sqrt{s(s+1)-m(m+1)}$, $-rac{J_0}{N}m$, $-rac{J_0}{N}\sqrt{s(s+1)-m(m-1)}$

得到

$$H'_{ec{k}ec{k}'}H'_{ec{k}'ec{k}} = 2(rac{J_0}{N})^2 s(s+1)$$

可见一阶的Born近似无法得出电阻率的变化。

接下来计算二阶项:

与一阶项类似,也有4中不同的散射结果,先计算 $|\vec k\uparrow;m
angle o |\vec k'\uparrow;m
angle$ 。二阶散射要考虑中间态共有四种可能。

- (1) $|ec{k}\uparrow
 angle$ 先被散射到 $|ec{q}\uparrow
 angle$ (未被占据) ,再被散射到 $|ec{k}'\uparrow
 angle$
- (2) $|\vec{q}\uparrow\rangle$ 上电子被散射到 $|\vec{k}'\uparrow\rangle$,之后 $|\vec{k}\uparrow\rangle$ 被散射到 $|\vec{q}\uparrow\rangle$
- (3) $|\vec{k}\uparrow\rangle$ 先被散射到 $|\vec{q}\downarrow\rangle$ (未被占据) ,再被散射到 $|\vec{k}'\uparrow\rangle$
- (4) $|ec{q}\downarrow
 angle$ 上电子被散射到 $|ec{k}'\uparrow
 angle$,之后 $|ec{k}\uparrow
 angle$ 被散射到 $|ec{q}\downarrow
 angle$
- $|ec{q}
 angle$ 被占据的概率为 $f_{ec{q}}=rac{1}{1+e^{rac{ec{k}''}{k''}}}$,未被占据的概率为 $1-f_q$ 。于是就可以得到 $|ec{k}\uparrow;m
 angle o |ec{k}'\uparrow;m
 angle$ 对散射的贡献。

$$(-\frac{J_0}{N})(\sum_q \frac{1-f_q}{\varepsilon_k-\varepsilon_q+is} \langle \vec{k}\uparrow;m|V|\vec{q}\uparrow;m\rangle \langle \vec{q}\uparrow;m|V|\vec{k}'\uparrow;m\rangle \langle \vec{k}'\uparrow;m|V|\vec{k}\uparrow;m\rangle + \\ \sum_q \frac{f_q}{\varepsilon_k-\varepsilon_q-is} \langle \vec{q}\uparrow;m|V|\vec{k}'\uparrow;m\rangle \langle \vec{k}\uparrow;m|V|\vec{q}\uparrow;m\rangle \langle \vec{k}'\uparrow;m|V|\vec{k}\uparrow;m\rangle + \\ \sum_q \frac{1-f_q}{\varepsilon_k-\varepsilon_q+is} \langle \vec{k}\uparrow;m|V|\vec{q}\downarrow;m+1\rangle \langle \vec{q}\downarrow;m+1|V|\vec{k}'\uparrow;m\rangle \langle \vec{k}'\uparrow;m|V|\vec{k}\uparrow;m\rangle + \\ \sum_q \frac{f_q}{\varepsilon_k-\varepsilon_q-is} \langle \vec{q}\downarrow;m+1|V|\vec{k}'\uparrow;m\rangle \langle \vec{k}\uparrow;m|V|\vec{q}\downarrow;m+1\rangle \langle \vec{k}'\uparrow;m|V|\vec{k}\uparrow;m\rangle + c.c)$$

通过对实验数据的分析,知道我们可以忽略localized spins之间的correlation,并且考虑能量守恒 $arepsilon_{ec k}=arepsilon_{ec k}$,上式可以化简为:

$$2(-\frac{J_0}{N})^3\sum_{\vec{q}}(\frac{m^3}{\varepsilon_{\vec{k}}-\varepsilon_{\vec{q}}+is}-\frac{2m^2f_q}{\varepsilon_{\vec{k}}-\varepsilon_{\vec{q}}+is})$$

考虑一个global的效应, local spin是随机分布的, 在global下的均值为:

$$\sum m^2 = rac{S(S+1)}{3} N_{imp} \ \sum m^3 = 0$$

其中 N_{imp} 为杂质的粒子数,代入可以得到 $|ec{k}\uparrow;m
angle
ightarrow |ec{k}'\uparrow;m
angle$ 对应的项:

$$rac{4J_0^3S(S+1)}{3N^3}\sum_{ec{q}}rac{f_q}{arepsilon_{ec{q}}-arepsilon_{ec{k}}+is}$$

同样的可以考虑 $|\vec{k}\uparrow;m\rangle \to |\vec{k}'\downarrow;m+1\rangle$ 、 $|\vec{k}\downarrow;m\rangle \to |\vec{k}'\downarrow;m\rangle$ 和 $|\vec{k}\downarrow;m\rangle \to |\vec{k}'\uparrow;m-1\rangle$ 过程对应的跃迁概率,可以得到跃迁概率(考虑一阶效应后)

$$W(ec{k}\pm
ightarrowec{k}'\pm)=rac{4\pi J_0^2S(S+1)c}{3\hbar\,N}(1+4J_0g(arepsilon_{ec{k}}))$$

其中 $g(arepsilon)=rac{1}{N}\sum_{ec{q}}rac{f_q}{arepsilon_{ec{q}}-arepsilon_{ec{q}}+is}$, c 为杂质密度。

对于色散关系 $arepsilon(ec{k})=rac{\hbar^2ec{k}^2}{2m}$

$$g(arepsilon) = \int rac{arepsilon'}{arepsilon' - arepsilon_0} rac{8\sqrt{2}\pi m^{rac{3}{2}}\sqrt{arepsilon}darepsilon}{\hbar^3}$$

利用电子输运的电阻率公式

$$ho(T) = -rac{4e^2}{3m}\int
ho(arepsilon)arepsilonrac{\partial f(arepsilon)}{\partial arepsilon}rac{1}{W}$$

可以得到对应的电阻

$$ho_{spin} =
ho_M (1 + rac{3zJ_0}{arepsilon_F} {
m log}\, T)$$

对于最后的结果分析,若 $J_0<0$,则包含 $\log T$ 的项在会使电阻率随着温度降低而上升,这就解释了实验中观察到的现象。但是Kondo的计算也存在问题,在 $T\to 0$ 时, $\log T$ 会发散,这代表着在极低温下,微扰方法失效。

Reference:

- 1. J. Kondo, "Resistance minimum in dilute magnetic alloys", Progress of Theoretical Physics, vol. 32, no. 37 49, Jul. 1964.
- 2. D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, D. Abusch-Magder, U. Meirav and M. A. Kastner, "Kondo effect in a single-electron transistor", Nature, vol. 391,no. 6663, pp. 156-159, Jan. 1998.
- 3. P. W. Anderson, "A poor man's derivation of scaling laws for the Kondo problem", J. Phys. C: Solid State Phys. 3 2436.
- 4. P.W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961)