

量子点与分子器件中的近藤效应

江 浪 李洪祥 胡文平* 朱道本*

(中国科学院化学研究所分子科学中心有机固体研究室, 北京 100080. * 联系人, E-mail: huwp@iccas.ac.cn)

摘要 近藤效应是低温凝聚态物理研究的重要领域, 指的是低温下稀磁合金电阻随温度降低而反常增加的多体现象. 在量子点系统中, 其表现为低温下电导随温度降低而升高. 本文重点描述了量子点系统中平衡近藤效应、非平衡近藤效应, 以及当单态与三重态发生简并时含有偶数个电子的量子点产生的近藤效应的基本特征和物理原理. 并指出基于有机材料的单原子/单分子晶体管为近藤效应的研究提供了全新的途径.

关键词 近藤效应 近藤温度 量子点 单态-三重态转变 分子器件

通常, 随着温度的降低, 金属原子的晶格振动逐渐变小, 电子变得更为容易通过金属晶格, 电阻变小. 然而, 在超低温下($<10\text{ K}$), 金属的电阻表现为三类现象(如图 1)^[1]: 一类是金属的电阻在温度低于 10 K 以下逐渐达到饱和, 甚至在非常低的温度下都保持一个恒定有限的电阻(图 1-1), 譬如铜和金. 这类金属的低温电阻由金属晶格中的静态缺陷数所决定, 电阻正比于晶格缺陷数. 第二类金属, 如铅、锡、铝等, 在一定的低温下会突然失去电阻变成超导体(图 1-2). 这种超导转变涉及到相变. 另外, 还有一种特别的情况就是当纯金属中含有磁杂质原子(如钴)时, 在低温下, 随着温度的降低电阻先减小达到最低值, 然后不断升高(图 1-3). 这个过程中没有涉及相变. 这种金属电阻随着温度降低出现的反常增加行为, 早在上世纪 30 年代就被发现, 然而对于该现象的合理解释, 曾长期成为困扰科学界的难题. 直到 1964 年, 近藤^[2]第一次对此做出了合理的理论解释, 他指出反常的电阻增加行为来源于磁性杂质.

我们知道, 金属的电阻与缺陷所散射的电子数密切相关. 理论学家很容易计算缺陷数目较小时电子的散射概率. 然而, 当缺陷较大时, 这种计算只能通过微扰理论来实现. 近藤^[2]发现, 当电子被磁杂质散射时, 不仅电子的自旋状态发生变化, 同时杂质本身的自旋状态也要发生相应的变化, 这是一种多粒子效应. 当采用三阶微扰理论将自旋的动态贡献考虑进去之后, 微扰理论所得到的结果其第二项比第一项大得多. 这主要是由于定域磁自旋(来自于磁杂质)对电子的散射所引起的. 定域磁自旋对电子的散射概率随着温度的降低呈对数增加. 然而, 声子对电子的散射概率随着温度的降低而降低, 两者的结合

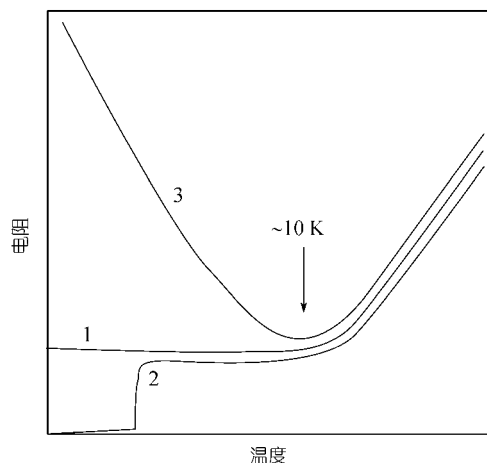


图 1 低温下金属电阻随温度的变化关系^[1]

导致电子的散射概率随着温度的变化出现一个最低点. 这就很好地解释了稀磁合金的低温电阻特性: 低温下的电阻极小现象^[3]. 同时, 这种理论也能很好地解释许多反常热能材料的电阻极小现象, 所有的这些现象现在通称近藤效应. 简言之, 近藤效应起源于定域磁自旋(磁杂质)与导电电子自旋之间的相互作用.

近藤理论的提出引起了科学家的普遍兴趣. 因为近藤效应并不仅仅是稀磁合金的一个简单性质, 同时也是许多多体体系的一个基本的物理性质, 譬如量子物理、粒子物理. 近藤理论直接推动了对稀磁合金的低温性能的进一步研究. 虽然近藤理论对电阻极小的现象有了较好的解释, 但是这导致了一个非物理式的预测, 即随着温度的降低, 金属的电阻将无限增大. 事实上只有在一定的温度以上, 随温度的降低金属电阻才是增加的, 这个临界温度称为近藤温度 T_K . 近藤的结果仅仅在温度大于 T_K 时才有效.

为了寻求低于 T_K 的近藤问题的物理机制, 20 世纪 60 年代末, Anderson 利用了一个标度分析的方法, 这种方法可以预测接近绝对零度时真实体系的性质. 接着, 1974 年 Wilson 利用重正化群方法克服了传统微扰理论的不足之处并证实了标度假设, 而且证实了近藤温度以下, 金属中的电子自旋完全屏蔽了杂质离子的磁矩. 通俗地说, 这种自旋屏蔽类似于金属中的电荷屏蔽. 事实上, 在超低温下, 定域自旋与导电电子之间将形成一个新的束缚态, 该束缚态抑制自旋甚至使其完全消失. 这些研究, 首次在理论上从微观的水平揭示了金属中定域自旋的起源.

近藤效应的研究, 促进了一些相关科学问题的发展, 譬如 X 射线吸收边的红外歧化(infra-red divergence of the X-ray absorption edge)问题, 安德森正交理论(Anderson's orthogonality theorem), 多体体系的低能激发等等. 在粒子物理中, 众所周知, [核]胶子(gluons, 一种理论上假设的无质量的粒子)对夸克子(quarks)的制约就是通过近藤效应起作用的. 近藤预言, 金属中介子(muons)的扩散常数, 无定形金属的电阻, 都存在类似近藤效应的这种畸异性. 他认为, 这种畸异性是由于具有费米面的电子体系在低能激发下的分歧响应而引起的. 因此, 他认为, 所有的这些畸异现象, 包括近藤效应, 都是一种费米面效应.

另外, 在材料科学中, 近藤效应是一类被称之为高密度近藤系统材料(或称近藤晶格材料)研究的中心问题. 在这些材料中, 近藤效应能够在较高的温区出现. 在低温时, 其电子的行为就像高度有序的重电子/费米子(heavy electrons), 材料展现出各向异性的超导性能、反铁磁性能、铁磁性能、电多极态及其他一些有趣的现象. 这些现象都是目前一些非常有意思的研究课题. 此外, 对于强电子相互作用的材料内电子性质的理解, 近藤效应也为其提供了很好的线索, 例如对于高温超导体的研究. 而在量子机制作用下去理解大量粒子(如电子)的行为目前仍是物理学上的一个巨大挑战, 近藤效应的研究为此提供了很好的平台. 统计结果说明, 近藤效应^[1,2]是凝聚态物理中的一个被广泛研究的低温现象, 事实上也是研究多体体系物理科学的一个真正的路标.

近年来, 在量子点的隧穿电导中发现了非常明显的近藤现象^[1]. 和金属不同, 量子点中近藤效应表

现为电导随温度降低而升高的反常现象, 并且还能得到很好的控制. 这些前沿性的工作, 使得近藤效应在这个新兴的领域中再度吸引了众人的目光.

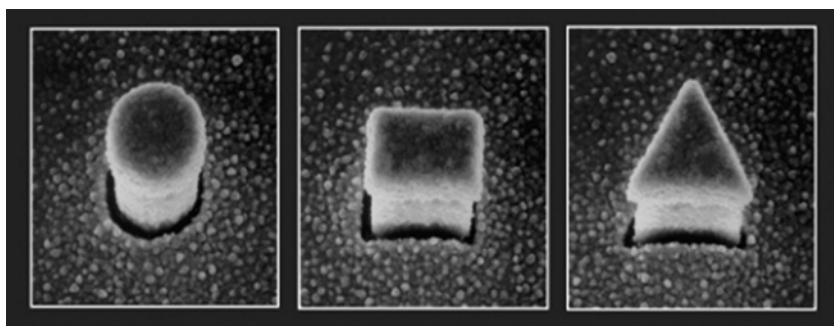
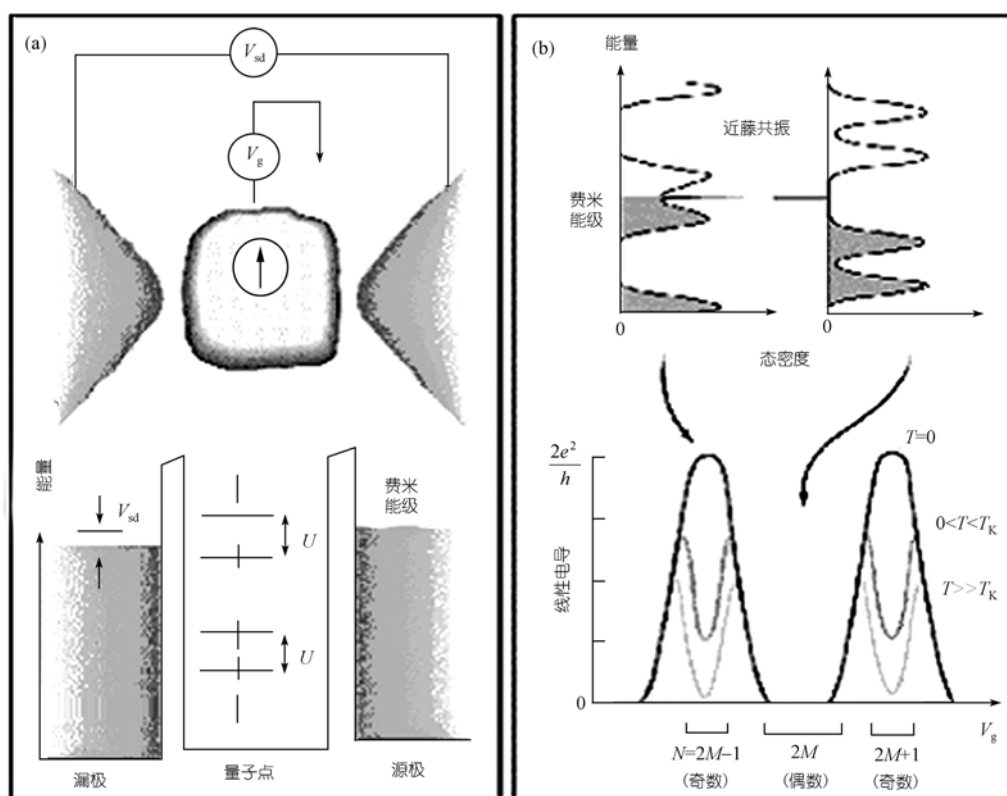
1 量子点中的近藤效应

量子点, 简言之就是含有微量电子的小器件(如图 2), 又称电子盒(electron box). 由半导体材料构筑, 尺寸在几个纳米到几个微米之间, 通过隧道结与外部电极耦合. 其形状、尺寸及含有的电子数都精确可控. 与单个原子类似, 由于电子在量子点中的局域性, 其能级也是完全量子化的, 因此量子点成为研究类原子性质的有利工具¹⁾, 又称“人工原子”(或单电子晶体管等). 和原子不同的是, 量子点很容易与电极成功地连接, 通过测量量子点中的电荷传输, 可以确认该量子点的“元素序列”. 特别重要的是, 通过控制电子进出量子点, 可以研究电子与电子之间的相互作用, 譬如, 定域在量子点上的电子与从外部电极注入的电子之间的相互作用, 从这个原理上来看, 量子点更适合于研究近藤效应.

1988 年, 两个理论研究小组^[4,5]先后预言了低温条件下量子点中可能出现的近藤效应. 但是由于实验条件的限制, 低温下量子点中的近藤效应在实验上一直没有验证, 直到上世纪末, Goldhaber-Gordon 等^[6]宣布直接观察到了这个被理论所预言的效应. 接着 Cronenwett 等^[7]也在低温下观察到量子点中的近藤效应, 这成为新一轮近藤效应研究热潮的起始. 这两个小组都利用单电子晶体管来进行研究, 并且这种单电子晶体管是通过形成在 GaAs/AlGaAs 异质结表面的二维电子气上沉积金属栅极制备的. 通过施加栅极负电压, 耗尽其下方二维电子气, 形成量子点. 分开的二维电子气作为源极和漏极, 量子点通过隧道结与它们耦合(如图 3(a)所示). 在这种单电子晶体管中, 虽然量子点上的电子数目 N 是不能确定的, 但电子是一个一个地进入, N 总在奇数和偶数间振荡.

两组试验中观察到了类似的在不同温度下栅极电压 V_g 与电导 G 的对应关系. 当源漏电压为零时, 电导随栅极电压变化的曲线中出现了很多峰值, 每个峰值对应于一个电子进入量子点(如图 4). 与理论预言相同, 试验上观察到的电导峰都是成对地出现, 如图 4 所示, 峰 1 与峰 2 形成一对峰, 峰 3 和峰 4 形成一对峰. 对峰内峰与峰之间的间距比对峰之间的间

1) <http://vortex.tn.tudelft.nl/grkouwen/qdotsite.html#intro>

图2 几种类型的量子点¹⁾图3 单电子晶体管及其能量图(a)和量子点的态密度与其对应的电导(b)^[8]

距要小得多(峰1, 2之间的间距比2, 3的间距小). 每一对峰对应的一对自旋方向相反的电子被加入到同一空间状态, 下一个电子只能加入到下一个空间状态. 因此在每一对峰的第一个峰出现之后第二个峰出现之前, 量子点上的电子数为奇数, 存在不成对的单电子. 这个不成对的单电子其自旋将与电极上的电子发生耦合, 形成近藤共振. 由于近藤共振, 使与

量子点相连的电极的费米能级上的态密度大量增加, 导致每一对峰内、峰与峰之间的电导并不为零(如峰1和2之间). 而在每一对峰之间(如峰2和3)则情况恰好相反, 电导为零. 也就是说, 近藤效应导致量子点的电导增加, 没有近藤效应时, 量子点的电导随着温度的降低而降低.

Anderson 在20世纪60年代引入了一个关于磁

1) 见2451页脚注1)

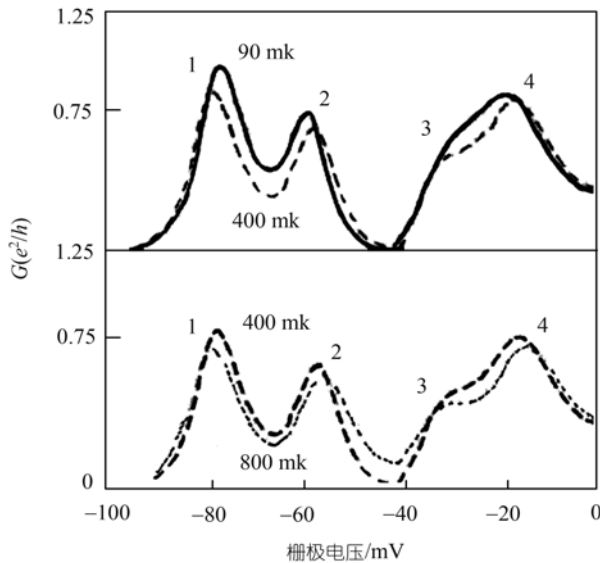


图4 不同温度下栅极电压与电导之间的关系^[6]

杂质的简单模型(图5),可以用来解释量子点中的近藤效应.这个模型中的量子点仅有一个能量为 ε_0 的电子能级,并且该能级被一个自旋向上或向下的电子所占据(a_1).当第二个电子加入该系统时,需要克服库仑能 U ,要把这个电子从这个能级移出去,需要克服的能量为 ε_0 .这个电子有可能通过隧穿离开量子点(a_2),电极上的一个自旋方向相反的电子通过隧穿又再度进入量子点(a_3).经过这么一个取代过程,量子点上电子的自旋方向发生了翻转.连续的自旋翻转有效地屏蔽了量子点上的定域自旋,以致引线中的电子和量子点上的电子结合而形成一个自旋单重态,这种响应的宏观表现就是我们所说的近藤效应.如上文所说,其在金属中的表现是低温下,电阻随温度的降低而升高.在量子点中,近藤效应被描绘成态密度在引线费米能级处出现的很窄的尖峰^[7].在这样的

系统中,量子点上的数目 N ,参数 ε_0 , Γ_L , Γ_R (量子点与电极之间的耦合强度)等都是可以控制的.

Inoshita^[8]介绍了利用局域态密度函数 $D_{loc}(E)$ 来理解单电子晶体管的电子传输行为,这为我们提供了一种易于理解的方法.量子点之所以称为人造原子,主要是因为其电子能谱与原子一样也是分立的.假设量子点的最低轨道能量为 E_1 ,那么增加一个电子到这个空的量子点上就需要能量 E_1 ,第二个自旋方向相反的电子要加到此轨道,要克服两电子的库仑斥力 U ,因此需要能量 E_1+U .根据泡利不相容原理,第三个电子不能再进入同一轨道,只能进入下一个能量为 E_2 的轨道,由于其前两个电子的库仑作用,需要的能量为 E_2+2U (如图3(a)).与此类似,最终我们看到态密度函数 $D_{loc}(E)$ 的峰值会出现在 $E=E_1$, E_1+U ; E_2+2U , E_2+3U 等等.这里用分号隔开表示态密度函数 $D_{loc}(E)$ 的峰值是成对地出现的,每对内部是被 U 分开的峰,每对峰之间是由比能量 U 大的相邻空间态能级间距分隔的(图3(b)).在每对对峰内的区域对应于量子点上的电子数目 N 为奇数,自旋 $S=1/2$,量子点是磁性的.而在对峰间的区域, N 为偶数并且电子点是无磁性的(自旋为0).当外加栅极电压 V_g 后,态密度函数变为 $D_{loc}(E-eV_g)$,这里 e 表示电子电荷.每当 $D_{loc}(E-eV_g)$ 上的峰值与电极的费米能级 E_F 相平行时,电导 G 也出现相应的峰值,于是电导 G 对 V_g 的函数 $G(V_g)$ 就表现为一系列成对的峰(图3(b)).在一对峰和另一对峰之间,电子数目 N 为偶数,电导为零,这就是库仑阻塞现象.在每一对峰之内,第二个峰出现之前,量子点上的电子数目 N 为奇数,这个未成对电子将和电极上的电子发生相互作用,形成新的“杂化”.这个杂化过程引起准点在 $E=E_F$ 处局域态密度的增加而出现尖峰,产生了近藤效应,从而使

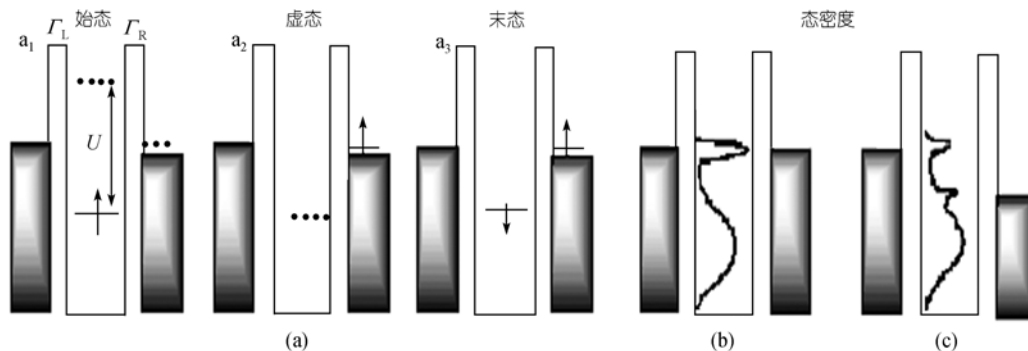


图5

(a) 含一个自旋简并能级的量子点的能量示意图, (b) 平衡近藤效应的态密度, (c) 非平衡近藤效应的态密度

电导升高.

上面介绍的是在平衡状态, $V_{ds}=0$ 以及没有外加磁场时的近藤效应. 下面我们介绍一下非平衡的近藤效应, 即在源漏极引线加上偏压 V_{ds} 以及引入外加磁场作用时的近藤效应, 这种情况的近藤效应, 利用稀磁合金是没有办法研究的. 目前多个研究小组^[6,7,9]已经在磁性区域测量了 V_{ds} 与电导 dI/dV 对应的关系, 研究发现: 如果将栅极固定在某个能使量子点观察到近藤效应的偏压下, 随着 V_{ds} 值偏离零值, dI/dV 的值将迅速减小(如图 6(a)中任意单根曲线). 因为 V_{ds} 等于两个电极的费米能级之差, 随着源漏偏压的增加, 两个电极的费米能级将从平衡位置被逐渐分开, 量子点上的未成对电子与电极上的电子的相互作用减弱, 近藤效应减弱, 这样电导 dI/dV 就被抑制了^[6]. Cronenwett 等还观察到了 dI/dV 峰的最大值与温度 T 成对数关系(图 6(a)左插图), 并且峰宽与 T 是线性关系(图 6(a)右插图). 随着温度的上升, $V_{ds}=0$ 处出现的峰会逐渐减小直至消失.

当在量子点中加入一个很弱的磁场后, 就能够观察到很强的近藤效应. van der Wiel 等^[9]在弱磁场及

低温下, 测得电导达到了电导的量子极限 $2e^2/h$, 这里 h 是指普朗克常数. 如图 6(b)中, $B=0$ 时, 正常的库仑振荡能够被观察到, 当外加的磁场增加到 0.4 T , 电导峰相应增加到 $2e^2/h$. 早期关于量子点中的近藤效应试验^[6,7,10,11]中都没有达到这个理论上曾经预言的极限值^[12]. van der Wiel 等观察到的这个极限表明电子通过量子点的传输几率为 1. 这虽然是间接地, 但却是第一次观察到了该量子点的定域自旋几乎完全被屏蔽^[13]. 另外在弱磁场作用下, 塞曼(Zeeman)分裂比 $k_B T_K$ 小得多, 因此它可以被忽略, 并且朗道能级在如此弱的磁场中也不会形成. 一个弱的磁场能使 $N=\text{奇数}$ 的自旋值减小为 $1/2$, 使 $N=\text{偶数}$ 的自旋值减小为 0. 但一个高的自旋状态一般会形成一个更低的近藤温度, 因此用一个外加磁场能使近藤效应增强.

当加入一个较大磁场时, 理论上曾经预言^[14]了这种非平衡近藤效应 dI/dV 中的零偏压峰由于量子点的自旋简并态的塞曼分裂而被分裂为间距为 $2\mu_B B/e$ 的两个峰, 这里 μ_B 指的是玻尔磁子. Cronenwett 等^[7]运用了一个平行于二维电子气平面的磁场, 当使磁

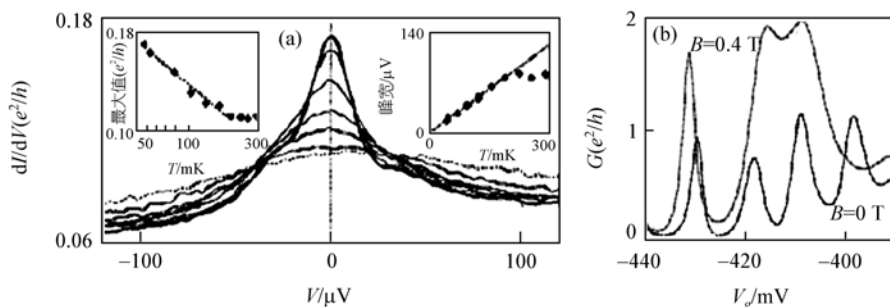


图 6

(a) 不同温度下, 电导 dI/dV 与偏压 V 的对应关系, 从上到下的温度分别为: 45, 50, 75, 100, 130, 200 和 270 mK^[7]. (b) $B=0$ 与 $B=0.4$ 时栅极电压与电导的关系^[9]

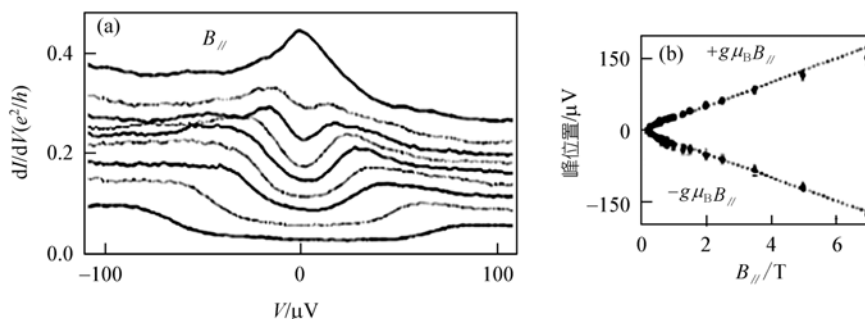


图 7

(a) 在平行于二维电子气的磁场 $B_{||}$ 中, 微分电导中的零偏压峰的自旋劈裂. 曲线从上到下: $B_{||}$ 为 0.10, 0.43, 0.56, 0.80, 0.98, 1.48, 2.49 和 3.49 T. (b) 在偏压与 dI/dV 函数中的最大值位置与磁场 $B_{||}$ 的关系, 虚线表示理论劈裂 $\pm g\mu_B B/e = \pm 25\text{ μV/T}$ ^[7]

场从0增加到7T时,零偏峰确实被分裂成两个峰(图7(a)),峰的位置(见图7(b))也逐渐地落到了理论预言的 $\pm 25 \mu\text{V/T}$ 的位置上(图7(b)中的虚线).而文献[6]中应用了垂直于二维电子气平面的磁场,在峰值不重合的情况下得到的 $0.03 \pm 0.002 \text{ meV/T}$ 的分裂,比理论预计的 0.05 meV/T 要小得多,可能是由于电极量子霍尔态影响的结果.

以上我们介绍的是量子点中电子数 N 为奇数时所出现的各种近藤现象,近年来随着近藤效应的逐渐深入研究,最近试验上出现了一种新类型的近藤效应,它不同于传统的自旋为 $-1/2$ 的近藤效应,而是在一定的磁场条件下,单态与三重态发生简并时含有偶数个电子的量子点产生的近藤电导增强的现象[15~20].这种量子点的分离能级的间距 Δ 可以与库仑斥力的大小相比较,因此不能用上面所提的简单模型来描述.如果两个电子进入相邻的简并能级,根据洪德定则(Hund's rule),交换作用促使形成了三重基态.由于电子的有效质量非常小,垂直于电子气平面

的磁场有很强的轨道效应,使得 Δ 加大,促使两电子占据能量更低的轨道.于是在某一临界间距,就会发生自旋单态和三重态的转变.这种额外的简并就导致了低温下电导的增高. Sasaki等[11]观测了由磁场控制的单态-三重态简并区域,主要发现了以下方面的特性: (1) 出现了微分电导中的零偏压近藤共振峰,并且该共振峰比普通的自旋 $-1/2$ 的近藤效应零偏压近藤共振峰强得多(图8(a)). (2) 随着温度的降低电导对数增加(图8(b)),这是近藤效应的典型特征. (3) 在两个库仑峰中间出现了类似肿块的峰,并且当温度升高时其值增大,在很低的温度下接近库仑峰的高度(图8(c)).这种在垂直量子点中含偶数电子的近藤效应,在横向量子点[19]中也发现了类似的效应.

2 有机材料中的近藤效应

近藤效应之所以在试验上难以观察到,主要原因还是近藤温度 T_K 过低. T_K 可以近似表示为 $(U)^{1/2} \exp[\pi \epsilon_0 (\epsilon_0 + U)/2IU]$,其中 I 是指杂质能级的宽

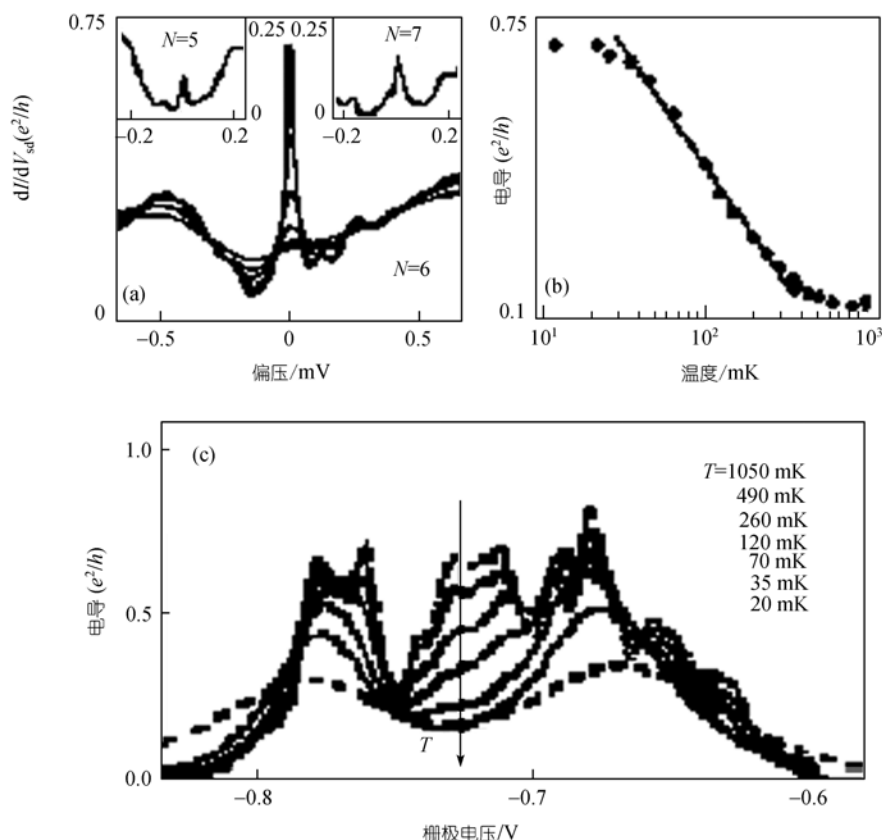


图8

(a) 单态-三重态转变的近藤共振, 曲线从上到下温度依次降低, 插图为 $N=5$ (左边)和 $N=7$ (右边)的近藤共振. (b) 温度与电导的指数关系. (c) 单态-三重态简并时栅极电压与电导的函数关系[11]

度, 并且从费米能级的测量知道 $\varepsilon_0 < 0$. 这里库仑阻塞能 U 由充电能 $E_C = e^2/C$ 表示, C 是指量子点的电容. 能量 ε_0 可以由栅极上的电压控制, 在无量纲栅极电压 N 的范围 $|N - (2n+1)| < 1/2$ 内, 能量 $\varepsilon_0 = E_C[(2n+1) - N - 1/2] < 0$, 并且量子点上的电子数目 $2n+1$ 是奇数. 能级宽正比于总电导 G , 并能估计为 $\Gamma = (hG/(8\pi^2 e^2))\Delta$. 在传统的近藤区域, 量子点上的电子数目必须是奇数. 然而仅当电导非常得小, $G \ll e^2/h$, 并且栅极电压 N 总是偏离半整数值, 电子数目才是量子化的^[21]. 因而在这种情形的量子点中, 上面提到的 T_K 表达式中的负指数数量级可以估计为: $|\pi \varepsilon_0 (\varepsilon_0 + U)/(2IU)| \sim (E_C/\Delta)(e^2/(hG))$. 量子点与原子不同的是其含有非简并的、稠密的分离能级, $\Delta \ll E_C$. 故该负指数中包含了两个值非常大的参数, E_C/Δ 和 e^2/hG , 这就导致了一个很小的 T_K . 那么要使 T_K 能达到现代低温试验能达到的范围, 一方面可以试图制造更小的量子点去减小 E_C/Δ , 但这个途径显然达到了技术的极限. 另一方面, 可以减小结电导以致于 $G_{L,R}$ (量子点-电极所形成的隧道结左右两边的电导) 达到量子电导极限 $2e^2/h$, 但是, 如果 $G_{L,R}$ 达到如此大的值, 那么量子点上电子的分立数目就会消失^[22,23].

基于有机分子材料的分子电子器件无疑为当今近藤效应的研究提供了新的系统, 也为近藤效应的研究注入了新的活力. 这主要是由于分子的尺寸极小, 单分子晶体管中的充电能和单粒子能级间距具有相同的量级(约 1 eV), 比那些半导体或金属单电子器件中的要大得多^[24]. 另外, 到目前为止, 在能观察到近藤现象的量子点系统中, 精确地控制自旋自由度是很困难的. 而掺杂过渡金属分子的系统中的自旋和轨道自由度都能通过明确的化学方法^[25]来控制, 所以这种能控制近藤物理临界参数的系统为近藤效应的研究提供了一种强有力的新途径^[26].

2000 年, Nygard 等^[15]报道了利用电接触的金属单壁碳纳米管作为近藤物理研究的新系统, 这种一维的量子点与传统的近藤量子点体系不同, 能够容纳更多数目的电子, 并观测到了近藤效应的普遍特征. 而且还在磁场作用下观察到了 N 为偶数的近藤效应. 他们推测的两个 T_K 值分别为 1.6 和 0.9 K. Park 等^[27,28]利用电迁移和自组装技术构建了一个单原子晶体管, 使 Co 离子以化学键结合在两个三吡啶基构成的近似八面体中, 每个三吡啶基上都带有硫端基功能团的连接分子. 两端的硫端基以稳定的化学键结

合在 Au 电极上. 他们利用了两种分子 $[\text{Co}(\text{tpy}-(\text{CH}_2)_5\text{-SH})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{tpy-SH})_2]^{2+}$, 不同之处就是一个连接分子含有五碳烷链, 当选用这种五碳烷链连接分子时, 其与电极的耦合较弱, 而选用短的连接分子 1 (图 9) 时, 其与电极的耦合较强. 试验中只有选用分子 1 时, 才观察到两个近藤效应的特征: 温度与电导对数关系; 外加磁场引起的峰劈裂. 此外他们还估计了不同器件的近藤温度 T_K 在 10~25 K 之间变化. Liang 等^[26]报道了单个二钒分子作为磁杂质的单分子晶体管器件, 也观察到了近藤效应, 并且 $T_K = 12.2$ K 时, 实验数据和理论形式符合得较好. 他们展示了一个用化学合成的方法可以定义近藤物理体系的临界参数, 如自旋和轨道自由度. 此外他们还表明, 将能用精确控制自旋和轨道自由度的分子系统来研究电子传输性质. 最近 Yu 等^[24]利用电迁移技术制造的 C_{60} 单分子晶体管观察到了近藤效应. 其推测到了近藤温度 T_K 超过了 50 K, 这无疑说明近藤效应在分子电子器件中取得了令人兴奋的结果, 这比以往报道的近藤温度要高得多.

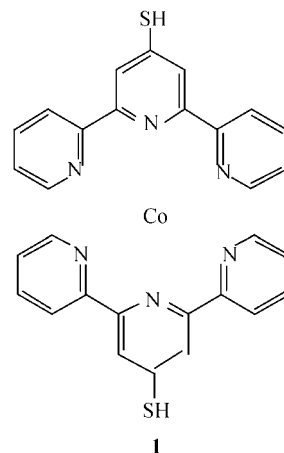


图 9

3 近藤效应展望

量子点器件和扫描隧道显微镜为可控的近藤效应在试验上的突破提供了强有力的工具. 在一些情况下, 理论上预言的近藤效应得到了试验上的印证, 如平衡近藤效应、非平衡近藤效应等等. 为了在理论上定性和/或定量地来研究近藤效应, 很多数值计算方法都被提及, 如格林函数方法^[29], 微扰理论^[30], 数字重正化群^[31]和标度分析方法^[32]. 有些和试验数据符合得较好. 而最近几年近藤效应在试验上的巨大发展, 使得那些不久前在试验上还无法观测的现象

都能够被观测到,这也导致了在某些方面试验领先于理论。但是基于量子点的单电子器件的近藤效应,要想提高近藤温度,需要减小量子点与引线的隧道位垒以及量子点的尺寸。一方面,过低的隧穿位垒使得量子点上电子数目量子化消失。另一方面,Glazman曾经感慨过,单电子晶体管如同一个精巧的武器易于控制,但在技术上去实现就困难得多了。他的这句话说明了制造更小单电子晶体管遇到了技术上的极限。不过20世纪80年代以来兴起的分子电子学为近藤效应的研究注入了新的活力,基于有机材料的单原子/分子器件,由于自身结构的特点,使得近藤温度有了较大的提升。这也使我们联想到在单电子现象的研究中,分子电子器件的利用使我们能够在室温下观测单电子现象^[33]。

近藤效应由于现代制造技术的发展,试验方面取得了突破,掀起了近藤效应研究的新高潮。但是目前国内有关近藤效应试验的进展几乎没有报道,而在理论研究方面取得了一些成绩,如去年中国科学院物理研究所薛其坤小组在量子点中自旋电流的产生的研究方面取得重要进展^[34]。但是我们与国际上此方面研究的差距还很大,尤其是在试验方面。可喜的是目前一些低温的物理现象的研究,如单电子现象、负微分电阻和近藤效应等,逐渐得到了国内研究人员的重视。近藤效应是一门多学科交叉的领域,需要各学科的紧密合作,相信我们与国际同行一道将在此领域取得新的进展。

致谢 本工作为中国科学院“百人计划”、国家自然科学基金(批准号:20421101, 20402015 和 20404013)和国家“863”计划资助项目。

参 考 资 料

- 1 Kouwenhoven L, Glazman L. Revival of the Kondo effect. *Physics World*, 2001, 1: 33~38
- 2 Kondo J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog Theor Phys*, 1964, 32: 37~49
- 3 李正中. 固体物理. 北京: 高等教育出版社, 2003
- 4 Ng T K, Lee P A. On-site Coulomb repulsion and resonant tunneling. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 1768~1771 [DOI]
- 5 Glazman L I, Raikh M E. Resonant Kondo transparency of a barrier with quasilocal impurity states. *JETP Lett*, 1988, 47: 452~455
- 6 Goldhaber-Gordon D, Shtrikman H, Mahalu D, et al. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, 1998, 391: 156~159 [DOI]
- 7 Cronenwett S M, Oosterkamp T H, Kouwenhoven L P. A tunable Kondo effect in quantum dots. *Science*, 1998, 281: 540~544
- 8 Inoshita T. Kondo effect in quantum dots. *Science*, 1998, 281: 526~527 [DOI]
- 9 van der Wiel W G, de Franceschi S, Fujisawa T, et al. The Kondo effect in the unitary limit. *Science*, 2000, 289: 2105~2108 [DOI]
- 10 Schmid J, Weis J, Eberl W K, et al. A quantum dot in the limit of

strong coupling to reservoirs. *Physica B*, 1998, 256-258: 182~185 [DOI]

- 11 Sasaki S, de Franceschi S, Elzerman J M, et al. Kondo effect in an integer-spin quantum dot. *Nature*, 2000, 405: 764~767 [DOI]
- 12 Kawabata A. On the electron transport through a quantum dot. *J Phys Soc Jpn*, 1991, 60: 3222~3225 [DOI]
- 13 Delft J V. Quantum dots as tunable Kondo impurities. *Science*, 2000, 289: 2064~2065 [DOI]
- 14 Meir Y, Wingreen N S, Lee P A. Low-temperature transport through a quantum dot: The Anderson model out of equilibrium. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 2601~2604 [DOI]
- 15 Nygard J, Cobden D H, Lindelof P E. Kondo physics in carbon nanotubes. *Nature*, 2000, 408: 342~346 [DOI]
- 16 Pustilnik M, Avishai Y, Kikoin K. Quantum dots with even number of electron: Kondo effect in a finite magnetic field. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 1756~1759 [DOI]
- 17 Pustilnik M, Glazman L I. Kondo effect induced by a magnetic field. *Phys Rev B*, 2001, 64: 45328 [DOI]
- 18 Pustilnik M, Glazman L I. Conduction through a quantum dot near a singlet-triplet transition. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 2993~2996 [DOI]
- 19 Schmid J, Weis J, Eberl K, et al. Absence of odd-even parity behavior for Kondo resonances in quantum dots. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 5824~5827 [DOI]
- 20 van der Wiel W G, de Franceschi S, Elzerman J M, et al. Two-stage Kondo effect in a quantum dot at a high magnetic field. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 126803 [DOI]
- 21 Glazman L I, Matveev K A. Lifting of the Coulomb blockade of one-electron tunneling by quantum fluctuations. *Sov Phys JETP*, 1990, 71: 1031~1037
- 22 Matveev K A. Coulomb blockade at almost perfect transmission. *Phys Rev B*, 1995, 51: 1743~1751 [DOI]
- 23 Glazman L I, Hekking F W J, Larkin A I. Spin-charge separation and the Kondo effect in an open quantum dot. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 1830~1833 [DOI]
- 24 Yu L H, Natelson D. The Kondo effect in C₆₀ single-molecule transistors. *Nano Lett*, 2004, 4: 79~83 [DOI]
- 25 Shores M P, Long J R. Tetracyanide-bridged divanadium complexes: Redox switching between strong antiferromagnetic and strong ferromagnetic coupling. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 3512~3513 [DOI]
- 26 Liang W J, Shores M P, Bockrath M, et al. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature*, 2002, 417: 725~729 [DOI]
- 27 Park J, Pasupathy A N, Goldsmith J I, et al. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature*, 2002, 417: 722~725 [DOI]
- 28 Park J, Pasupathy A N, Goldsmith J I, et al. Wiring up single molecules. *Thin Solid Films*, 2003, 438-439: 457~461 [DOI]
- 29 Swirkowicz R, Barnas J, Wilcznski M. Nonequilibrium Kondo effect in quantum dots. *Phys Rev B*, 2003, 68: 195318 [DOI]
- 30 Fujii T, Ueda K. Theory of the nonequilibrium Kondo effect in a quantum dot. *Phys E*, 2004, 22: 498~501 [DOI]
- 31 Sakai O, Izumida W. Study on the Kondo effect in the tunneling phenomena through a quantum dot. *Phys B*, 2003, 328: 125~130 [DOI]
- 32 Eto M, Nazarov Y V. Scaling analysis of the Kondo effect in quantum dots with an even number of electrons. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, 63: 1527~1530 [DOI]
- 33 江浪, 李洪祥, 胡文平, 等. 分子电子器件中的单电子现象. *化学通报*, 2005, 68: 1~7
- 34 Zhang P, Xue Q K, Xie X C. Spin current through a quantum dot in the presence of an oscillating magnetic field. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 196602 [DOI]

(2004-09-10 收稿, 2005-05-20 收修稿稿)