

分类号: _____

单位代码: 10335

密 级: _____

学 号: 11936030

浙江大学

博士学位论文



中文论文题目: 镧系金属及其合金的薄膜制备与关联电子态研究

英文论文题目: Probing the correlated electronic states in thin films of Lanthanide metal and alloys

申请人姓名: 吴毅

指导教师: 刘洋 教授

合作导师: _____

专业名称: 凝聚态物理

研究方向: 强关联物理

所在学院: 物理学院

论文提交日期: 2022年4月

铜系金属及其合金的薄膜制备与关联电子态研究



论文作者签名: 吴毅

指导教师签名: 刘伟

论文评阅人 1: _____
评阅人 2: _____
评阅人 3: _____
评阅人 4: _____
评阅人 5: _____

答辩委员会主席: 陈仙辉
委员 1: 王楠林
委员 2: 胡江平
委员 3: 李建新
委员 4: 许祝安
委员 5: _____

答辩日期: 2022年5月28日

Probing the correlated electronic states in thin films of
Lanthanide metal and alloys



Author's signature: Yi Wu

Supervisor's signature: [Handwritten Signature]

External Reviewers: _____

Examining Committee Chairperson:

_____ Xianhui Chen _____

Examining Committee Members:

_____ Nanlin Wang _____

_____ Jiangping Hu _____

_____ Jianxin Li _____

_____ Zhuan Xu _____

Date of oral defence: 2022.5.28

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：吴毅 签字日期：2022 年 6 月 7 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：吴毅 导师签名：刘峰
签字日期：2022 年 6 月 7 日 签字日期：2022 年 6 月 7 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

知识产权保护声明

本人郑重声明：我所提交答辩的学位论文，是本人在导师指导下完成的成果，该成果属于浙江大学理学院物理系，受国家知识产权法保护。在学期间与毕业后以任何形式公开发表论文或申请专利，均需由导师作为通讯联系人，未经导师的书面许可，本人不得以任何方式，以任何其它单位作全部和局部署名公布学位论文成果。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名 

日期：2022 年 6 月 7 日

致谢

从期待这一天到希望这一天来得慢一些，毕业的时间总是不以个人的意志为转移，就像人生大多数难以忘怀的时光一样。回望过去，一个人从山村到县城，从南方到东北，从东北再到东南沿海，很高兴能在求是园里度过博士时光。在这条求学之路上有孤独，有喜悦，有困苦，有收获，有实验室里清晨的第一缕曙光，有午夜过半马路上静谧的月色，有春天乱舞的柳絮，有夏天扰人的蝉鸣，有秋天的枯黄的落叶，亦有冬日树梢的白雪，但最重要的是有一群可以调侃的朋友，有亦师亦友的导师，有一直不说但是默默支持的父母，也有总是给我鼓励和力量的爷爷奶奶，是你们让我能一直坚持下来。所以即使在这里我想写得更独特一些，但是到了笔下却仍然免不了落了“俗套”，最后想到还是感谢。

首先，感谢我的导师刘洋老师。从大三第一次夏令营的见面到现在，相识已有将六年，是您将我领入科研的道路，从开始去合肥光源学习到后来实验室的仪器搭建，从实验室的一次次尝试到同步辐射光源的通宵达旦，让我体会到了此前完全没有体验过的科研世界。您不仅教会了实验的技术，让我快速入门并开始科研生涯，也让我去国内外的多个同步辐射实验室进行科研实验和交流学习，使我见识和经验得到极快增长和提高；更重要的是您所展示的对科研极大的热情和对待事情的积极态度让我深受鼓舞，从您身上我看到科研工作者应具备的热情和品质。而您在平时生活中情切随和，真正的关心学生，这使我在博士期间过的非常顺利且开心，对此我表示真挚的感谢。

其次，感谢我们关联物质中心的老师和同学们，感谢每周的组会制度让我们能了解科研的最新动态。感谢，袁辉球教授，路欣教授，Michael Smidman 研究员，宋宇研究员，Frank Steglich 教授等在组会或讨论中对相关工作的指导与建议，让我收获颇多。感谢曹超教授在理论和能带计算方面的鼎力支持；感谢物理所杨义峰研究员在理论上的讨论与支持；感谢李鹏师兄，吴中正师兄，一起在光源熬过的通宵让我记忆深刻；感谢方圆同学和杜锋同学在能带计算方面的帮助；感谢张勇军师兄，李宇鹏师兄，陈宇鑫师弟等提供的高质量的单晶样品；感谢组内王钉，张华丽，肖志广，郑浩，杨国威等师弟师妹所构建的和谐的课题组氛围；感谢同届的尹礼长，

聂智勇，苏杭，李洁等同学在生活和学习上帮助；感谢 218，133 和 236 的所有同学所构筑的良好的学术环境；感谢美国 ALS 光源的 Jonathan D. Denlinger 博士，瑞士光源的史明教授，瑞典 MAX IV 实验室的 Craig Polley 博士，上海光源的黄耀波研究员等在我们实验期间的帮助和支持；感谢瑞士交流期间史明教授，居赛龙博士，胡勇博士等的帮助；感谢中心陈晔老师，李蕊老师和秘书姐姐李颖，陈涵等在日常仪器预约和费用报销方面的帮助；感谢我的羽毛球球友们，每次的挥汗如雨总使我如获新生；最后感谢一直默默支持我的父母和爷爷奶奶，使我能一路坚持下来。

值此疫情之际惟愿山河无恙，未来可期。

摘要

重费米子体系通常指含有镧系或者铀系元素的合金，其 f 电子在低温下由于多体近藤效应而形成有效质量很大的准粒子态。重费米子体系是经典的强关联电子体系，是研究强关联物理、量子临界现象、非常规超导等科学问题的重要材料体系之一，而重费米子材料体系的电子结构研究是理解其中丰富物理现象和衍生量子态的基础。近年来，随着高分辨的角分辨光电子能谱(ARPES)技术的发展，人们能更加清晰地观测到重费米子材料中 f 电子在能量/动量空间的色散和演化，为理解奇异量子态的微观机理提供了新的机遇。与此同时，分子束外延(MBE)薄膜生长技术作为原子级精准的薄膜生长方法，能为 ARPES 测量提供无法通过机械解离获得的平整表面，同时也为研究维度调控下的 f 电子态演化提供了契机。MBE+ARPES 的结合已在凝聚态物理的一些重要方向上获得了很大的成功，但是这种结合在重费米子体系的研究中还使用较少。本论文中主要利用了实验室搭建的 MBE+ARPES 联合系统来研究稀土金属 Ce 和 Yb 以及稀土金属硅化物 CeSi_2 的电子结构；此外，利用同步辐射光源研究了铁磁量子临界重费米子材料 CeRh_6Ge_4 的电子结构。主要研究成果包括：

1. 我们发现了 Ce 膜中新的亚稳态相，并在其中找到了带宽调制下的 $4f$ 电子退局域化行为的实验证据。通过 MBE 技术和连续退火处理成功制备了高质量的单晶 Ce 金属膜，其中包括研究较多的 P1 相(γ 相)和此前从未报道过的层间距缩小的 P2 相。利用原位 ARPES 和非原位 XRD 技术对薄膜的电子能带和晶体结构进行了测量。电子结构测量发现其中 P1 相的 $4f$ 电子呈现出典型的重费米子体系的平带，可以利用近藤图像下的周期性安德森模型来描述；然而 P2 中 $4f$ 电子能带显示出非常明显的色散，并且下 Hubbard 能带带宽明显变大，这种巡游性更强的 $4f$ 电子态明显偏离周期性安德森模型所描述的近藤杂化的物理图像；因此，我们认为在 Ce 金属膜的两个相中分别对应于两种 $4f$ 电子退局域化机制，即 P1 相中的多体近藤杂化类型的退局域化机制和 P2 相中电子带宽控制的莫特类型的退局域化机制，这项实验为理解 $4f$ 电子退局域化行为提供了新的谱学证据。
2. 在超薄的 Yb 膜中发现了随膜厚变化的量子阱电子态以及界面电声相互作用的实验证据。在这一工作中观测到了四个原子层厚度优先生长的特殊生长模式，同

时在电子结构测量中发现 $4f$ 电子是完全局域的；但是导带电子可以形成随膜厚变化而分立的量子阱电子态，且费米面出现膜厚导致的 Lifshitz 转变。在低膜厚的量子阱能带中观测到了由界面电声子相互作用导致的能带扭曲，其最大的耦合强度达到 0.6。此外，块体 Yb 金属是压力下的混价超导体，因此这个体系值得进一步研究，并探索界面超导的可能性。

3. 我们利用高真空 MBE 和原位 ARPES 技术研究了重费米子材料 CeSi_2 薄膜的电子结构和输运性质。在这一工作实现了厚度可控的重费米子薄膜生长，并用 XRD 表征了材料的晶体结构。通过电子结构测量发现了材料中存在明显的近藤杂化行为和可能来自晶体场效应的能级劈裂；在电阻上观测到了材料低温下明显偏离 T^2 依赖的非费米液体行为，可能对应于非费米液体基态。同时 ARPES 测量发现其 $4f$ 电子态随薄膜厚度改变存在明显变化，这为研究 $4f$ 电子在维度调控下的本征行为提供了谱学证据。

此外，最近在纯净的准一维重费米子金属 CeRh_6Ge_4 中发现了压力诱导的铁磁量子临界现象，吸引了广泛的关注。因此，我们利用高分辨的同步辐射 ARPES 研究了其电子结构。变温 ARPES 测量显示铁磁转变之上存在较强的近藤杂化行为，其中不同能带杂化行为的温度依赖展示出明显差异。此外，导带电子与 f 电子杂化强度呈现出显著的各向异性，其沿着 Ce 原子链方向的杂化强度是垂直方向的三倍；这一明显的 c - f 杂化各向异性可能与其各向异性的铁磁性和量子临界相关。

综上，在此论文中我们系统研究了几个典型的镧系金属和合金的关联电子态。在 Ce 膜中发现了带宽调制的莫特物理的实验证据；在 Yb 膜中发现了分立的量子阱电子态以及界面电声相互作用形成的能带扭曲；在 CeSi_2 薄膜中发现了非费米液体基态以及随着维度调控的 $4f$ 电子态演变；在铁磁量子临界材料 CeRh_6Ge_4 中观测到各向异性的 c - f 杂化。这些工作为理解重费米子材料体系的 $4f$ 电子态和电子关联效应提供了谱学实验证据。

关键词：角分辨光电子能谱，分子束外延，重费米子，近藤效应，维度调控

Abstract

Heavy fermions usually refer to alloys containing lanthanide or actinide elements, in which the f electrons will form quasiparticles with large effective mass at low temperature due to the many-body Kondo effect. The heavy fermion system is a typical strongly correlated electron system and one of the most important material systems to study strongly correlated physics, quantum critical phenomena, and unconventional superconductivity. The electronic structure of heavy fermion materials is the basis to understand these rich physical phenomena and derived quantum states. In recent years, with the development of high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES), the band dispersion and evolution of $4f$ electrons in the energy/momentum space can be observed more clearly, which provides a new opportunity to understand the microstructure and mechanism of those exotic quantum states. Meanwhile, molecular beam epitaxy (MBE), as an atomically accurate thin film growth method, can provide a flat surface for ARPES measurements that cannot be obtained by mechanical exfoliation, and also provides an opportunity to study the evolution of $4f$ electronic states under dimensional tuning. The combination of MBE+ARPES has achieved great success in some important systems of condensed matter physics, but is rarely used in heavy fermion systems. In this thesis, we summarized the electronic structure studies of Ce, Yb and rare earth metal silicide CeSi_2 , which were carried out in our home-built MBE and ARPES joint system. In addition, we reported the electronic structure of the Quasi-1D ferromagnetic critical heavy fermion metal CeRh_6Ge_4 , which was measured on synchrotron radiation facility. The main results are shown as follows:

1. We found a new metastable phase of Ce films and presented spectral evidence of bandwidth-control orbital-selective $4f$ electron delocalization in this new phase. High-quality single-crystal Ce metal films were successfully prepared by MBE and continuous annealing, including previously studied P1 phase (γ phase) and unreported P2 phase with reduced inter-layer spacing. The electronic band and crystal structure of the films were measured by in-situ ARPES and ex-situ XRD. ARPES spectra of the P1 phase exhibits obvious flat heavy $4f$ band, which can be described by the periodic Anderson model

under the Kondo scenario. However, the electronic structure in P2 phase shows dispersive band-like electronic structure with larger electronic bandwidth and stronger itinerancy, this $4f$ electron behavior deviates from the physical picture of Kondo hybridization described by the periodic Anderson model. Therefore, we believe that the two phases of the Ce films respectively corresponding to two different $4f$ electron delocalization mechanisms: the $4f$ delocalization in the P1 phase is resulted by the many-body Kondo effect, and the P2 phase corresponding to orbital-selective bandwidth-controlled Mott typed $4f$ electron delocalization. This work provided new experimental evidence and explanations for studying the $4f$ electron delocalization in heavy fermion systems.

2. We reported the experimental evidence of thickness-dependent quantum well states and interfacial electron-phonon coupling in Yb thin films. We observed 4ML preferred thickness growth mode and quantum well states formed by conduction electrons, but the $4f$ electronic structure shown localized spectra. In addition, the fermi surface appears a thickness-induced Lifshitz transition. The low thickness quantum well sub-bands show obvious band kink induced by the interfacial electron-phonon interaction, and the maximum coupling strength as large as 0.6. Furthermore, since Yb metal is a mixed-valence element superconductor under pressure, this system is worth further exploring the possibility of interfacial superconductivity in the future.
3. We investigated the electronic structure and transport properties of heavy fermion CeSi_2 thin films using MBE and in-situ ARPES measurement. In this work, CeSi_2 films of controlled thickness were grown by MBE and crystal structure was characterized by XRD. Combining electronic structure measurement, we found that there is obvious Kondo hybridization and energy splitting possibly caused by crystal field effect. The resistance obviously deviates from T^2 law and shows non-Fermi liquid behavior at low temperature, indicating that CeSi_2 close to non-fermi liquid ground state. This work may have important implications for studying the non-Fermi liquid behavior of heavy fermions under dimensional tuning.

In addition, the recent discovery of pressure-induced ferromagnetic quantum criticality in

pure quasi-1D heavy fermion CeRh_6Ge_4 has attracted extensive attention. Therefore, we use high-resolution synchrotron ARPES detected its electronic structure. Temperature-dependent ARPES spectra shows strong Kondo hybridization behavior above the ferromagnetic transition and obvious hybridization differences for different band crossing. In addition, the hybridization strength exhibits strong anisotropy between the conduction bands and f electron, where the hybridization strength along the Ce atomic chain is three times as large as the strength along the perpendicular direction; this remarkable $c-f$ hybridization anisotropy may be related to its anisotropic ferromagnetism and quantum criticality.

In summary, we systematically studied the correlated electronic structure for several typical lanthanide metal films and alloys, including band-width controlled Mott physics in Ce films, quantum well states and interfacial electron-phonon coupling in Yb films, non-fermi liquid behavior and $4f$ electronic states evolution under dimensionality tuning in CeSi_2 films, anisotropic hybridization in ferromagnetic quantum critical metal CeRh_6Ge_4 . These works provided spectral evidence to understand the $4f$ electron behavior and correlation effects in heavy fermion systems.

Key words: Angle-Resolved Photoemission spectroscopy(ARPES), Molecular Beam Epitaxy(MBE), Heavy fermion, Kondo effect, Dimensionality tuning

目录

致谢	I
摘要	III
Abstract	V
目录	VIII
第一章 绪论	1
1.1 重费米子物理简介	1
1.1.1 Kondo 效应与 RKKY 相互作用	2
1.1.2 重费米子中的量子临界和量子相变	5
1.1.3 磁性量子临界点与 $4f$ 电子局域/巡游性质	6
1.2 重费米子材料的电子关联和 $4f$ 电子态	9
1.2.1 Hubbard 模型与周期性 Anderson 模型	9
1.2.2 自旋轨道耦合与晶体场效应	18
1.3 维度调控与薄膜物理	21
1.3.1 量子阱态	23
1.3.2 重费米子材料维度调控	25
第二章 实验方法及原理	29
2.1 角分辨光电子能谱	29
2.1.1 基本实验原理	31
2.1.2 实验装置	42
2.1.3 数据测量与分析	50
2.1.4 其他形式 ARPES 探测技术	52
2.2 分子束外延	57
2.2.1 分子束外延技术简介	57
2.2.2 MBE 源炉	59
2.2.3 反射式高能电子衍射	59

2.3 其他相关表征与测量技术.....	62
2.3.1 X 射线衍射.....	62
2.3.2 STM 测量.....	64
2.3.3 基本电输运测量.....	65
2.4 能带计算简介.....	66
第三章 镧系金属 Ce 薄膜的生长与电子结构研究.....	69
3.1 实验背景.....	69
3.2 薄膜生长.....	71
3.3 实验测量.....	72
3.3.1 能带结构和费米面测量.....	72
3.3.2 DFT 能带计算.....	75
3.3.3 变温 XRD 测量.....	75
3.4 实验结果分析与讨论.....	76
3.4.1 轨道选择的 $4f$ 电子带宽调控.....	76
3.4.2 $P1 \rightarrow P2$ 准粒子色散演变和 DFT 计算.....	78
3.4.3 结构起源和电子结构温度演变.....	81
3.5 结果讨论.....	86
3.6 本章小结.....	87
第四章 镧系金属 Yb 薄膜中电子行为研究.....	89
4.1 实验背景.....	89
4.2 薄膜生长.....	91
4.3 电子结构测量和 DFT 计算.....	92
4.3.1 ARPES 电子结构测量.....	92
4.3.2 低温 STM 测量.....	92
4.3.3 DFT 计算.....	93
4.4 结果与讨论.....	93
4.4.1 Magic thickness 生长模式.....	93
4.4.2 Yb 薄膜中的量子阱态.....	97
4.4.3 厚度导致的 Lifshitz 转变.....	98

4.4.4 能带扭曲和界面电声耦合	100
4.5 本章小结和展望	105
第五章 CeSi ₂ 薄膜的生长和电子结构研究	107
5.1 实验背景	107
5.2 薄膜生长	109
5.3 电子结构测量	111
5.3.1 费米面和基本能带结构测量	111
5.3.2 厚度依赖的电子结构测量	114
5.3.3 CeSi ₂ 薄膜中的非费米液体行为	118
5.4 本章小结	120
第六章 铁磁量子临界材料 CeRh ₆ Ge ₄ 的电子结构研究	121
6.1 实验背景	121
6.2 晶体结构和输运测量	123
6.3 实验结果	125
6.3.1 基本电子结构测量	125
6.3.2 能带依赖的温度演化	130
6.3.3 各向异性的 c - f 杂化	134
6.4 本章小结与讨论	138
总结与展望	140
参考文献	143
攻读博士期间发表的论文	160

第一章 绪论

1.1 重费米子物理简介

重费米子 (Heavy fermion) 是凝聚态物理中一类典型的强关联电子材料体系，一般出现在含有 f 电子的稀土金属镧系 ($4f$) 和铀系 ($5f$) 的金属和化合物以及少部分 d 电子材料中^[1,2]。由于 f 电子之间存在较强的库伦相互作用，所以其低温电子结构和性质与普通金属相比呈现出极大的差异，典型的特征就是低温极限下的电子比热索墨菲系数 (γ) 会比正常金属高出好几个数量级，例如在第一个实验发现的重费米子材料 CeAl_3 中，其低温电子比热系数高达 $1.62 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$ ^[3]，比 Cu 和 Au 等普通金属的低温电子比热系数约 $1\text{mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$ 高出约三个数量级^[4,5]。由于低温电子比热系数与准粒子的有效质量相关 ($\gamma = \frac{\pi^2 nk_B}{2 E_F} \propto m$)，这表明重费米子材料在低温下产生了有效质量为自由电子有效质量上千倍的准粒子，这也是重费米子这一名称的由来。

重费米子材料另一个值得关注的原因就是其蕴含丰富的新奇量子态，其中包含磁性阻挫，非常规超导，量子临界，奇异金属，关联拓扑等量子物态，自 1979 年德国科学家 Frank Steglich 报道第一个重费米子超导材料 CeCu_2Si_2 开始^[6]，至今已经发现了超过 40 个重费米子超导材料。由于重费米子材料中的准粒子有效质量极大，对应的费米温度极低，传统 BCS 理论不能用来解释这类材料中的超导行为，因此重费米子超导体属于最早在实验中被发现的非常规超导体；实验还发现了重费米子材料中磁性与超导具有紧密联系，如 UTe_2 中磁场导致的超导重入现象^[7-9]， CeRh_2As_2 的超导态中存在磁场导致的奇/偶配对转变行为^[10]。此外，在 CePdAl 中存在磁性阻挫量子临界现象^[11]，在 SmB_6 中存在关联拓扑态^[12,13]，在 URu_2Si_2 中存在隐藏序等^[14-16]，这些都表明重费米子材料是一类非常重要的关联量子材料。从整体相图来看，重费米子材料的相图与铜氧化物高温超导体以及铁基高温超导体具有极强的相似性；但是相比铜基和铁基材料，重费米子材料能量尺度更小，更容易利用压力、磁场等外界参数来调控其基态，这就为研究

材料不同基态下的物性提供了一个易于调控的理想研究平台^[17]。

1.1.1 Kondo 效应与 RKKY 相互作用

在重费米子材料中，其基态主要由局域磁矩与传导电子之间的相互作用来决定。现在一般认为在重费米子材料中存在两种竞争的相互作用，即多体近藤效应（Kondo effect）和 RKKY(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)磁性相互作用，这两种效应分别对应了不同的电子行为，其相互竞争导致了重费米子材料具有丰富可调的基态和量子物性^[18,19]。

近藤效应起源于人们对稀磁金属材料的研究，在具有磁性杂质的金属材料中观测到了低温下的电阻曲线存在一个极小值，后面随着研究进一步深入发现这一电阻极小值与材料中的局域磁矩相关，并在 $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x$ 合金中被证实^[20]，如图 1.1 (a)。其相关的理论解释首先是 P. W. Anderson 在 1961 年提出来的，在这个体系中引入了对库仑相互作用的思考^[21]。在上世纪六十年代日本科学家 Jun Kondo 利用微扰理论来研究了该模型下的 s - d 电子散射率问题，其研究表明电子散射率与电子结构和温度等相关^[22]。后来将其扩充到稀土金属化合物系统中，用来解释在重费米子材料中局域的 f 电子与巡游的导带电子之间的相互作用；其微观图像是高温弱耦合下 f 电子保持局域的性质，显示出磁性；但是低温强耦合下，局域磁矩与巡游电子通过反铁磁耦合形成总自旋为零的自旋单态，即近藤单态(Kondo singlet)，这样导致材料在低温下整体呈现出顺磁性的基态，如图 1.1 (b)所示。此时材料的 f 电子通过近藤杂化参与费米面，其在电阻上表现为具有温度的对数依赖关系^[23]，即 $\rho_{(K)} \propto \ln \frac{\mu}{T}$ 。

RKKY 相互作用是由 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 四位科学家提出的来描述磁性系统中的长程磁有序的理论^[24-27]。其考虑局域磁矩通过极化传导电子与相邻的另一个局域磁矩产生间接的磁性相互作用，通过这种非直接交换相互作用来实现样品的磁有序态，如图 1.1(c)。在 RKKY 效应占主导的时候，材料中的 f 电子通常保持局域的特性。

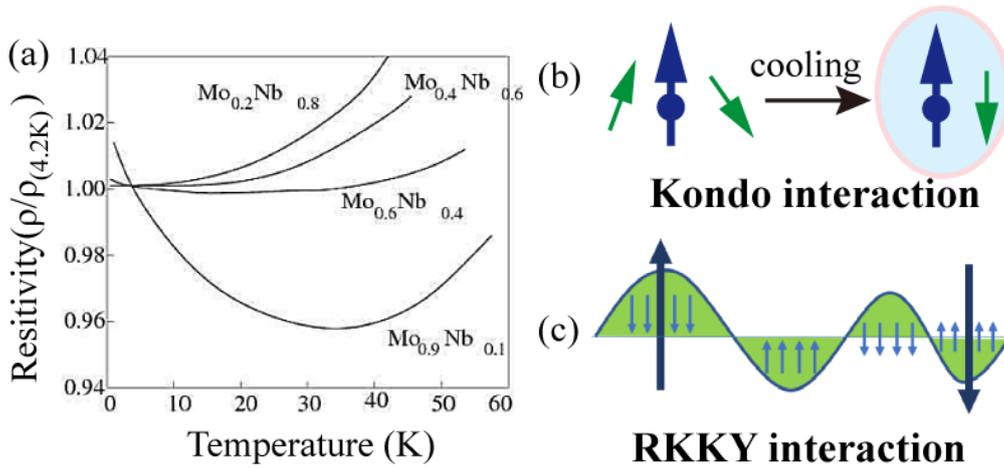


图 1.1 (a)稀磁合金 $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x$ 的低温电阻曲线，数据来自于^[20]；(b) 近藤相互作用示意图，随温度降低形成近藤单态；(c) RKKY 相互作用示意图，局域磁矩以传导电子为媒介形成长程磁有序。

通过上述两种效应的相互竞争，可以使得在不同效应主导下材料处于不同的基态。其作用强度可以由耦合参量 J 来描述，由于 $T_K \sim D e^{-\frac{1}{2N(0)J}}$ ， $T_{RKKY} \sim J^2 \rho$ ，通过调节其耦合参量 J ，重费米子材料的基态可以被描述成 Doniach 相图^[18]，如图 1.2 所示。在弱耦合极限下 (J 较小时)，RKKY 效应占据主导，系统低温下趋于磁有序， f 电子整体表现出局域的性质；当 J 的值大于 J_c 时，Kondo 效应则占主导，此时 f 电子通过与导带电子之间的多体近藤杂化而形成重费米液体基态，具有较强的巡游性^[28, 29]。

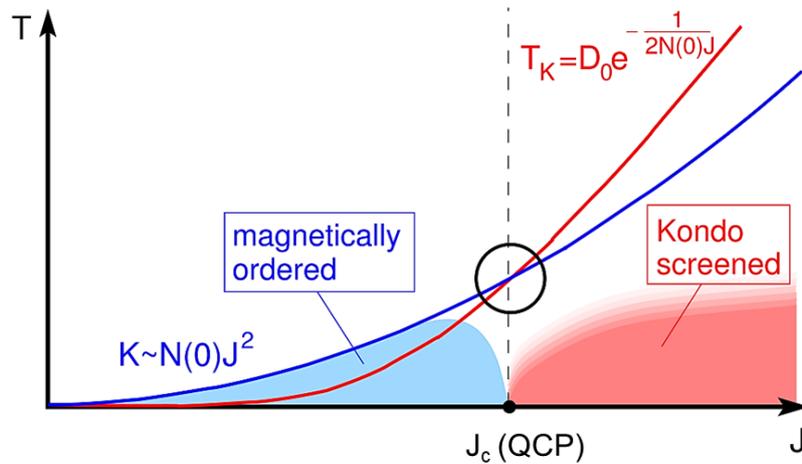


图 1.2 近藤效应和 RKKY 相互作用竞争所形成的 Doniach 相图^[18]。

在实验上可以通过调节压力、磁场、掺杂浓度等外部参量来调控材料的交换耦合常数 J ，从而调控材料的基态。如上文所述，当 $J < J_c$ 时， $T_K < T_{RKKY}$ ，此时 RKKY 相互作用将占主导，材料在低温下处于磁有序基态，如图 1.2 中的蓝色区域；而当 $J > J_c$ 比较大时， $T_K > T_{RKKY}$ ，近藤相互作用主导，材料低温基态为重费米液体基态，如图 1.2 中的红色区域。在 $J \approx J_c$ 时，称为量子临界点(quantum critical point, QCP)^[30, 31]，靠近这一点的区域即为量子临界区域。由于此相变为低温下磁场或压力等非热力学量所驱动的，故与通常的热力学参量所驱动的热力学相变不同，其称之为“量子相变”^[28]，与零温下系统的量子涨落效应相关。

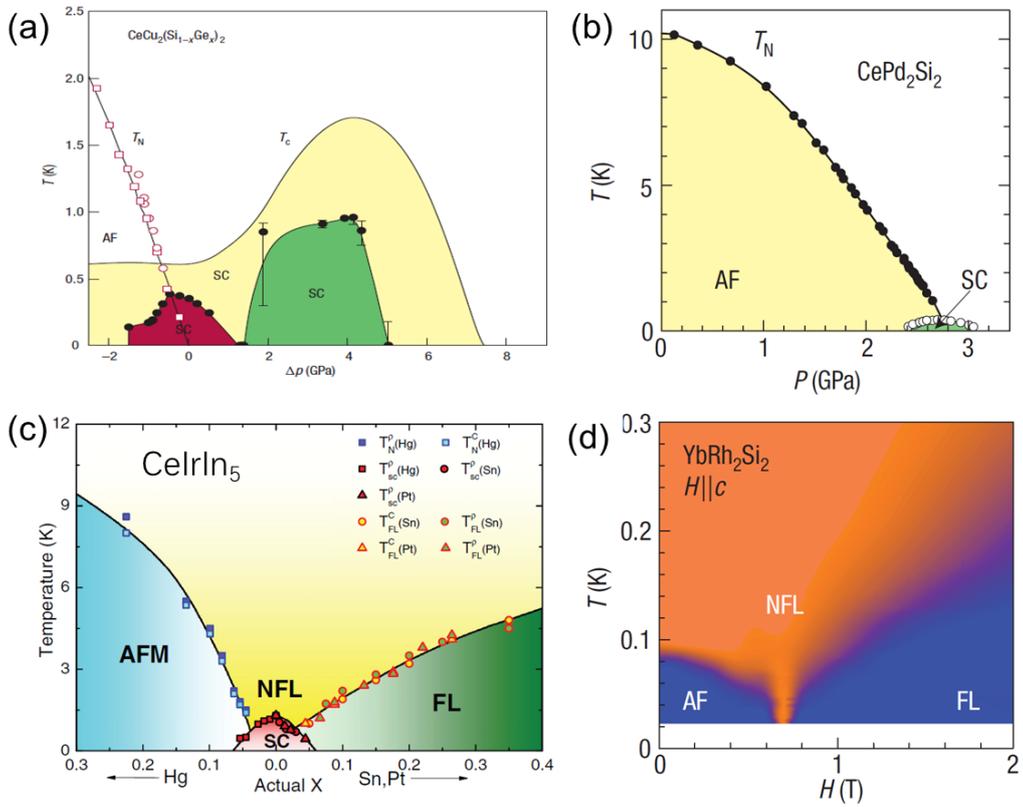


图 1.3 (a-b) 分别为 CeCu₂Si₂ 和 CePd₂Si₂ 在压力调控下的相图；(c) CeRhIn₅ 和通过元素掺杂形成的相图；(d) YbRh₂Si₂ 磁场调控的相图；图片引自^[30, 32-34]。

在量子临界点附近由于存在多个序参量竞争，量子涨落极强，因此很容易诱导出一些新奇的量子态。这里列举了几个典型的由不同外界参数调控 J 而观测到量子临界现象的例子，如 CeCu₂Si₂、CePd₂Si₂ 中观测到的压力

调控的量子临界点和超导转变^[30, 32], CeCu_2Si_2 甚至随着压力增大观测到了双量子临界点的现象; 在本征量子临界重费米子超导材料 CeIrIn_5 中通过不同种类的元素掺杂可观测到磁有序和重费米液体态^[34]; 以及 YbRh_2Si_2 中磁场调控的量子临界点和电阻呈线性的非费米液体行为等^[33], 图 1.3 中分别展示了 CeCu_2Si_2 , CePd_2Si_2 , CeIrIn_5 和 YbRh_2Si_2 在不同外界参量调控下的相图。

1.1.2 重费米子中的量子临界和量子相变

在重费米子材料系统中, 量子相变和量子临界现象是一类非常常见且重要的物理现象。如上文所述, 量子相变通常是指在绝对零度下发生的二级相变, 其与经典的由热涨落导致的热力学相变不同, 量子相变通常是由量子涨落所导致的, 代表了量子多体系统在外界参数的调控下基态产生的变化^[31]。如图 1.2 和 1.3 所示, 通过调控磁场、压力、掺杂浓度等外界参量, 在重费米子系统中通常能看到量子相变和量子临界现象, 此外在部分重费米子材料的量子临界点附近我们也经常能看到由量子涨落导致的超导转变或非费米液体行为等, 典型的例子如 1979 年发现的第一个重费米子超导体 CeCu_2Si_2 , 对其压力调控时能观测到两个量子临界点和超导区域^[6, 35], 如图 1.3 (a)所示。

此后随着铜氧化物高温超导体、铁基高温超导体以及有机超导体相继被发现^[36-38], 研究者通过对比可以看出其相图具有类似的结构, 如图 1.4 所示。在这些材料系统中通过降温大多数都可以观测到一个大的磁有序区域, 其通常表现为反铁磁性; 然后通过掺杂或者压力等外界参数调控可以将材料的反铁磁性逐渐压制, 与此同时可以观测到超导转变逐渐出现; 而在超导区域附近经常还伴随着非费米液体行为等奇异量子态, 例如铜氧化物中电阻在很大的温区呈现温度线性依赖的奇异金属行为^[39, 40]。此外, 在同一个材料中还可能存在多个量子临界点, 如 CeCu_2Si_2 ; 以及磁场诱导的多个超导态, 如 URhGe ^[41], UTe_2 ^[8]。但是值得注意的是并非所有的超导区域都靠近量子临界点, 例如在 $\beta\text{-YbAlB}_4$ 中超导转变就发生在远离量子临界点的位置^[42-44]。

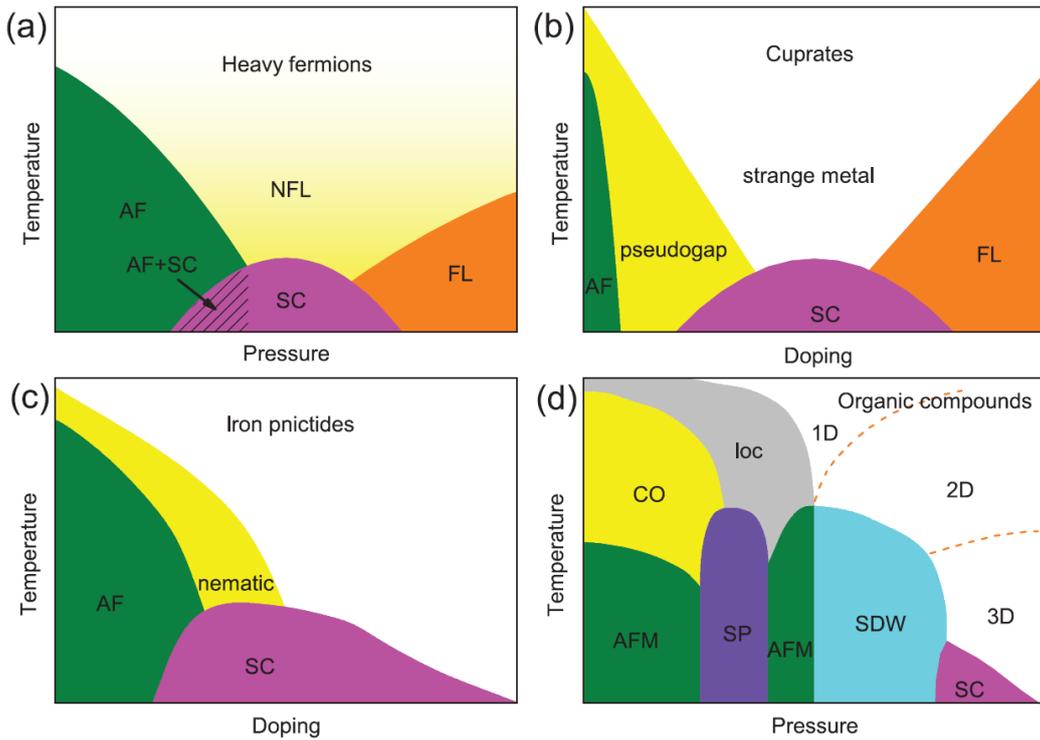


图 1.4 重费米子材料、铜氧化物、铁基超导体以及有机超导材料的基态相图，引自^[17]。

1.1.3 磁性量子临界点与 $4f$ 电子局域/巡游性质

在量子临界重费米子材料中，依据低温下的磁性基态不同可以将其分为反铁磁类型的量子临界点和铁磁量子临界点。反铁磁量子临界点通常是指低温呈现反铁磁基态；并通过调控外界参数使得交换耦合强度增大从而将反铁磁完全压制并观测到的量子临界点。其中材料的低温反铁磁性一般认为是来自于局域的 $4f$ 电子之间的 RKKY 相互作用。当进一步增大耦合强度时， $4f$ 电子会开始与导带电子产生近藤屏蔽，从而变成重费米液体基态，此时 $4f$ 电子将会通过多体的近藤相互作用参与到费米面的构成，根据材料 f 电子局域/巡游性与量子临界点的相对关系可以将量子临界点分为局域类型的量子临界点和自旋密度波(SDW)类型的量子临界点^[30]，分别如图 1.5(a, b)所示；其 f 电子退局域化的过程对应着从“小费米面”到“大费米面”的变化，图中 E_{loc}^* 代表了重正化群理论描述下的局域/巡游两种基态的分界线。对于局域量子临界点其如图 1.5(c, d)所示，在反铁磁基态下对应于局域的

$4f$ 电子和小的费米面，而在重费米液体基态的近藤单态下则对应于大费米面^[28]。目前在大部分的 Ce 基和 Yb 基重费米子材料中观测到的量子临界点都属于反铁磁量子临界点，其量子临界点既有局域类型也有自旋密度波类型^[45]，并且在量子临界点附近通常能观测到非费米液体行为等物理现象。

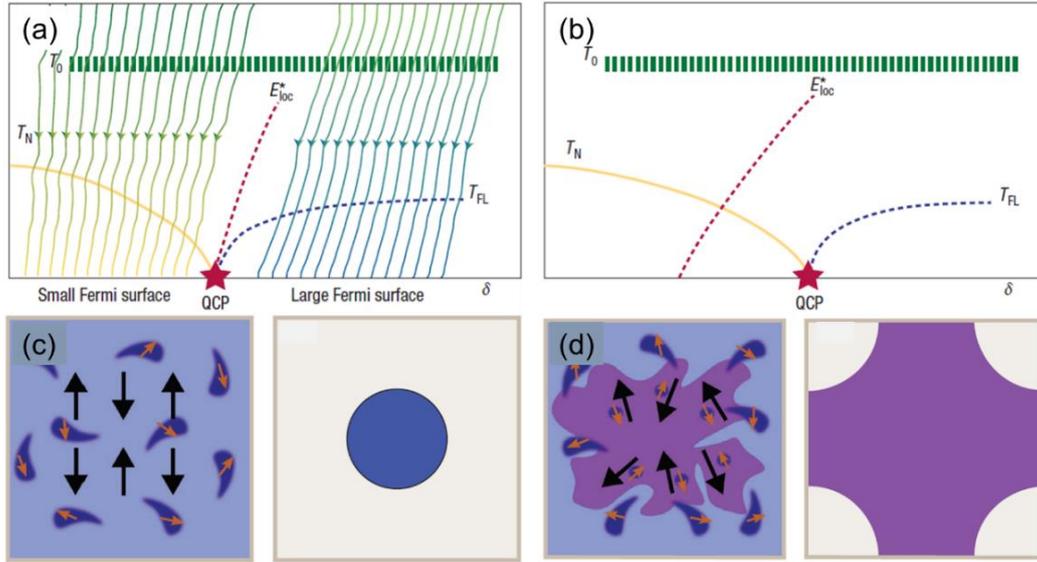


图 1.5 (a, b) 局域量子临界点(a)和自旋密度波(SDW)类型的量子临界点(b)所对应的相图， E_{loc}^* 代表了重整化群理论描述下两种基态的分界线；(c) 反铁磁基态下局域 $4f$ 电子所对应的小费米面示意图；(d) 重费米液体基态下近藤单态所对应的大费米的示意图；引自^[28, 30]。

类比于反铁磁量子临界，铁磁量子临界点即是在绝对零度下将基态为铁磁态的材料通过外界参量将铁磁性完全抑制并发生量子相变的点。铁磁量子临界的研究一直受到人们的广泛关注，但是到目前为止关于铁磁量子临界材料的实验报道是非常稀少的。早先人们试图在部分具有巡游铁磁性的 d 电子和 f 电子体系中寻找可能的铁磁量子临界，如 MnSi ^[46, 47]、 ZrZn_2 ^[48]、 UGe_2 ^[49]等，但是这些材料通常在一定的条件下会发生一阶相变或转变为多重临界点，从而破坏铁磁量子临界行为^[50, 51]。因此早期的理论认为对于纯净的巡游铁磁材料而言，量子临界点是不存在的，当铁磁序被压制到一定程度时通常会发生一阶相变，此时其连续的二阶相变会被破坏而观测到一个多重量子临界点；或者其铁磁序随着外界参量调控自发转换

成自旋密度波或反铁磁序，从而演变成反铁磁量子临界点，而目前仅在部分具有无序效应的系统中二阶铁磁量子相变和铁磁量子临界点才会存在^[52]。图 1.6 中总结了几类典型的材料的低温铁磁基态被调控时的相图，通过实验观测发现在绝大部分纯净的巡游铁磁材料中没有观测到低温下的铁磁量子临界点，仅在部分掺杂的材料体系中观测到铁磁量子临界点，如 $\text{URh}_{2-x}\text{Re}_x\text{Si}_2$ 。而对于局域的铁磁量子临界点更是非常稀少的，此前报道的实验中主要的代表材料为 As 元素掺杂的 YbNi_4P_2 ，在这一系统中通过压力调控观测到了铁磁量子临界点，但是由于掺杂导致的无序性对体系磁性的理解和研究产生了一定的困难^[53]。幸运的是最近报道了在纯净的重费米子金属 CeRh_6Ge_4 中发现了压力诱导的铁磁量子临界点并在量子临界点附近观测到了电阻线性的奇异金属行为，理论上认为其 $4f$ 电子在铁磁态是局域的，因此其对应一个局域的铁磁量子临界点，这一材料的发现也为铁磁量子临界行为的研究提供了一个新的研究对象^[54]。

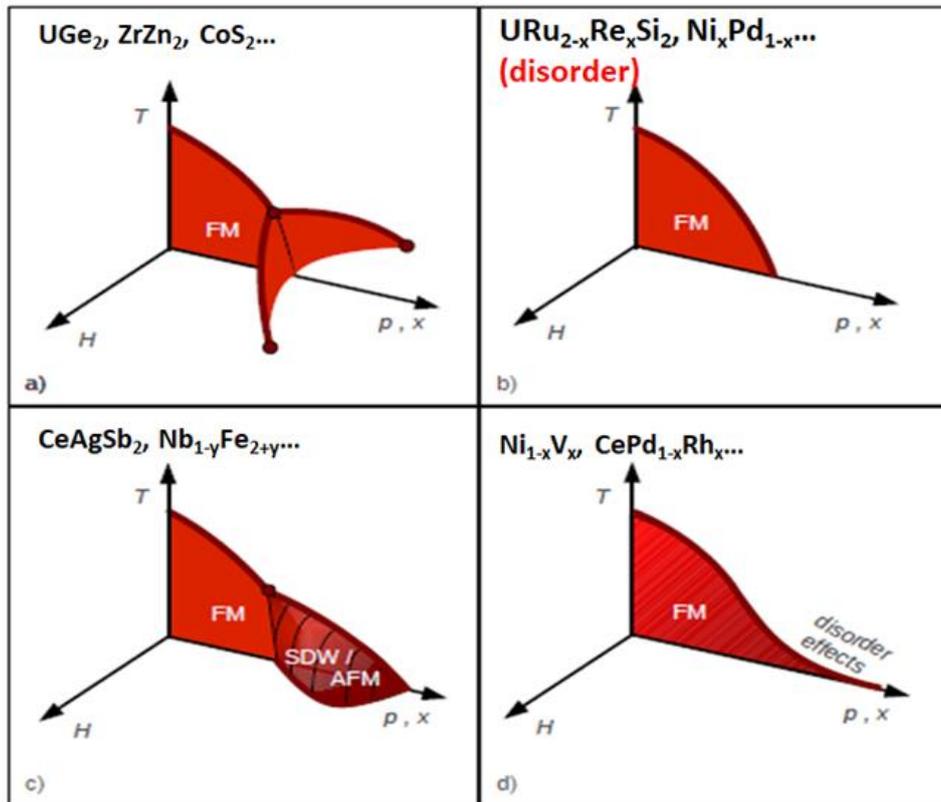


图 1.6 部分铁磁材料在低温下随外界参量调控的相图，引自^[51]。

1.2 重费米子材料的电子关联和 $4f$ 电子态

对于关联电子体系材料，由于材料中电子的库伦排斥势 U 会对其电子结构产生极大的影响，所以材料的电子结构描述通常需要考虑库伦相互作用的影响，这一现象在 d 电子体系中已经被实验多次验证。对于重费米子体系而言，由于其中 f 电子之间具有很强的库伦排斥势 U （通常 $U > 5 \text{ eV}$ ），所以其电子结构也无法用简单的基于单电子近似的能带结构来描述，也需要考虑到关联效应的影响。下面将介绍两个在处理关联材料电子结构中使用较多的模型：哈伯德模型和周期性安德森模型。

1.2.1 Hubbard 模型与周期性 Anderson 模型

在早期的研究中人们发现在某些 d 电子材料中，这些材料在能带半填充时表现出绝缘性，例如 NiO 、 CoO 等。利用经典的无相互作用的能带理论计算表明其电子处于半填充的金属态，但是实际上材料往往不具有导电性，因此不考虑电子相互作用的物理图像无法解释其金属-绝缘体相变^[55]。经过后来的理论研究发现在处理这类问题时不仅要考虑材料的电子跃迁，还必须要考虑其电子之间的库伦关联作用 U ，当同时考虑不同格点之间的跃迁和电子间的库伦相互作用就得到了哈伯德模型（Hubbard model），其哈密顿量如下式所示：

$$\hat{H} = -t \sum_{i,\sigma} (\hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{i+1,\sigma} + \hat{c}_{i+1,\sigma}^+ \hat{c}_{i,\sigma}) + U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} \quad (1.1)$$

其中 σ 代表格点 i 处的自旋， $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}_{i,\sigma}^+ \hat{c}_{i,\sigma}$ 是密度算符， t 代表相邻格点间的波函数的交叠积分，可从传统的紧束缚近似下的电子波函数的交叠积分得到。因此上式中第一项来源于电子在晶格离子实势场下的运动（电子-离子实相互作用），其代表了不同格点之间的电子跃迁，而第二项代表了电子与电子之间的库伦相互作用。当我们不考虑 U 时，上式自动变成了紧束缚模型的哈密顿量。运用哈伯德模型成功的解释了部分关联材料中的绝缘行为的起源，尤其是在过渡金属氧化物材料体系中取得了巨大的成功。在这类材料中，其电子结构由材料的带宽 W （或者跃迁交叠积分 t ）和库伦排斥势 U 来共同决定。随着库伦势 U 的增大，将会使得原本处于费米面的电

子能带在库伦势作用下发生能带劈裂从而形成上下两个哈伯德子能带，而在费米面附近打开一个能隙或者形成准粒子，如图 1.7 所示，这一模型成功的解释了在具有关联性的电子材料体系中的电子结构随 U/W 的演化^[55]，这类由电子关联效应所导致的绝缘材料通常称之为莫特绝缘体(Mott Insulator)，是现在凝聚态物理研究中一类重要的关联电子材料体系，其衍生出了丰富的物理现象，包括铜氧化物高温超导体^[56]，部分过渡金属硫族化合物中的莫特转变等^[57, 58]。

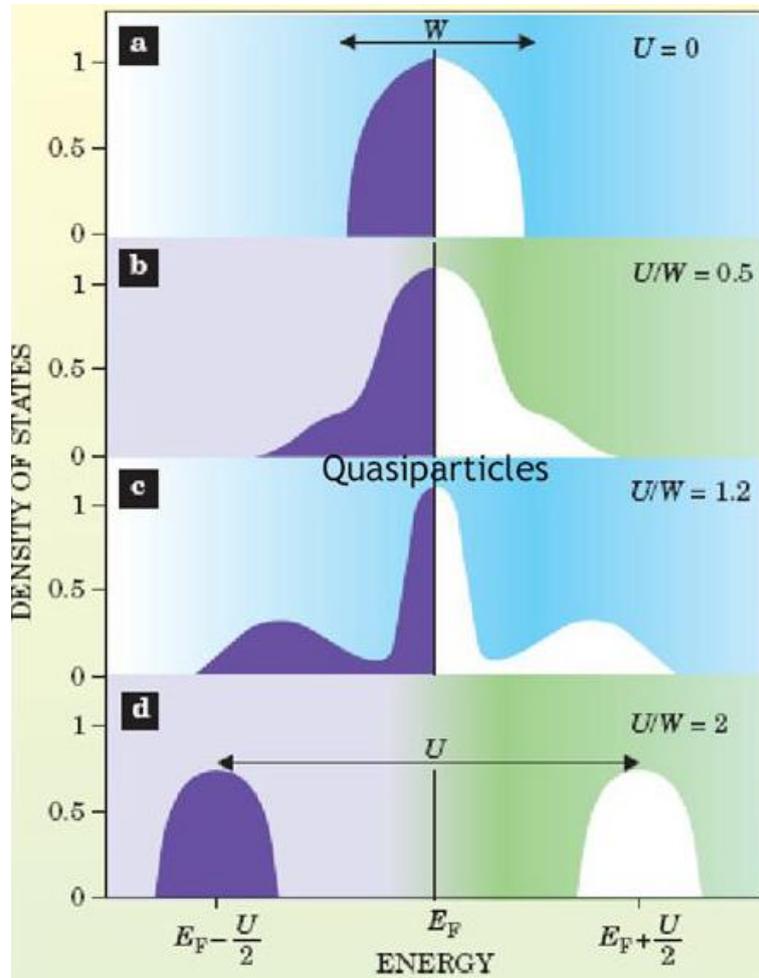


图 1.7 考虑库伦势 U 和带宽 W 后费米面附近电子结构演变示意图。

而对于一般含有 $4f$ 或者 $5f$ 电子的重费米子系统中，由于 f 电子的库伦势 U 极大，所以其波函数相比于 d 电子体系会更加局域，其电子谱函数通常能观测到由于库伦关联势 U 导致的三峰结构，图 1.8(a)展示了 f 电子谱函数

$A_f(\omega)$ 随着库伦势 U 的演化。在非相互作用极限下($U=0$)，其显示出费米面附近单峰结构；随 U 增大，其逐渐劈裂成三峰结构，其中包括下 Hubbard 能带(通常在费米能量以下 2-3 eV)，费米能量附近的近藤共振峰，以及上 Hubbard 能带(通常在费米能量以上 2-3 eV 左右)。这种三峰的电子结构已在上个世纪 80 年代由 J. W. Allen 教授等利用光电子能谱结合逆光电子能谱所直接观察到^[59]，如图 1.8(b)中展示了低近藤温度材料 CeAl 和高近藤温度材料 CeNi₂的光电子能谱与逆光电子能谱的实验结果，并与理论计算进行了比较；实验结果与理论计算基本一致^[59]。

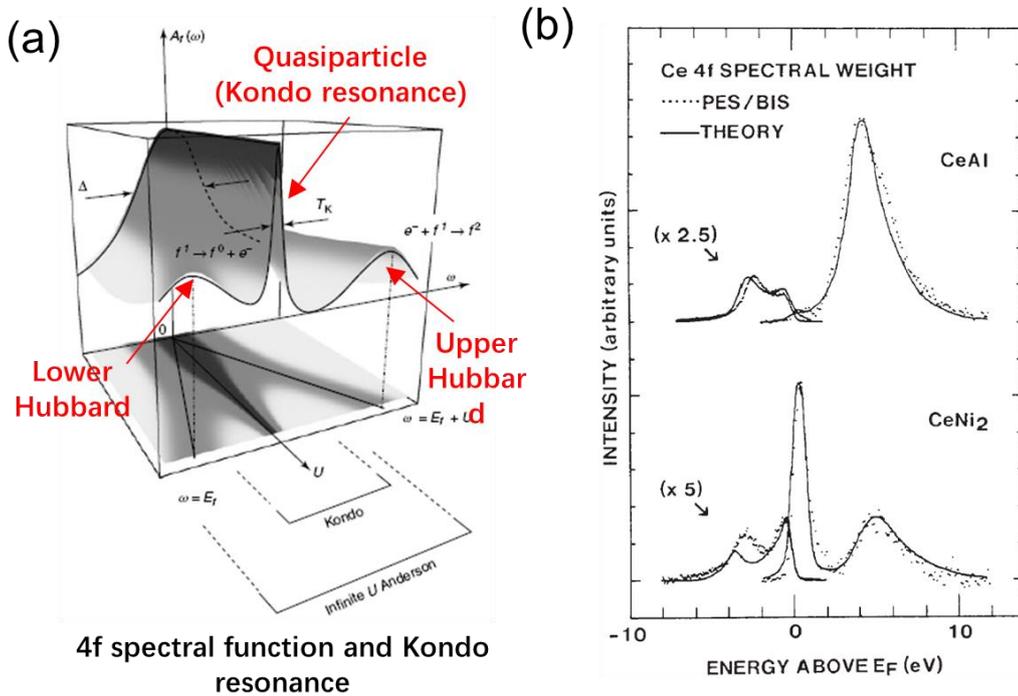


图 1.8 (a) Ce基重费米子材料的4f电子谱函数随库伦势 U 的演化，引自^[29]；(b) 低近藤温度材料 CeAl 和高近藤温度材料 CeNi₂的光电子能谱和逆光电子能谱的实验结果与理论计算，引自^[59]。

对于重费米子材料整体的电子结构通常采用安德森模型来描述。根据局域磁矩在材料中的分布和相互作用相干性可以将其分为单杂质安德森模型和周期性安德森模型。以 Ce 基重费米子为例，当材料的4f电子在材料中呈杂质分布或者材料未形成相干态时，材料的电子结构最简单的理论描述

是由单杂质安德森模型(Single Impurity Anderson Model, SIAM)所给出的, 如图 1.9 (a)展示了基于单杂质安德森模型描绘的材料电子能态密度分布。在单杂质安德森模型中, f 电子可视为镶嵌在导带电子海中的磁性杂质, 相邻的局域磁矩之间是不相干的, 其低温下($T < T_K$)的积分电子态密度将在费米面附近出现一个平坦的准粒子近藤共振峰^[60]。

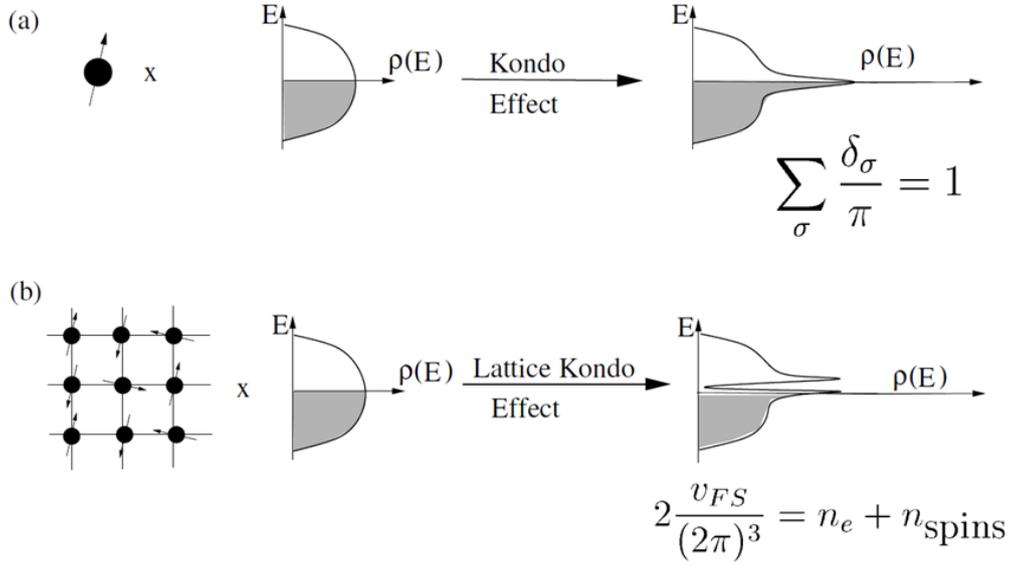


图 1.9 单杂质的近藤效应和周期性近藤晶格模型的电子结构, 引自^[60]。

而当 f 电子按照周期性晶格排列时, 这样的系统也通常称之近藤晶格 (Kondo Lattice)。在近藤晶格系统中, 导带电子和 f 电子的杂化行为通常利用周期性安德森模型(Periodic Anderson model, PAM)来描述^[61-63], 相应的电子态密度如图 1.9 (b)所示。低温下不仅能观测到近藤共振峰, 还可以探测到由 f 电子和导带电子杂化而形成的杂化能隙。此时系统的哈密顿量如下式所示:

$$H_{PAM} = \sum_{\sigma} \varepsilon f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \sum_{k, \sigma} \varepsilon_k c_{k, \sigma}^{\dagger} c_{k, \sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma \neq \sigma'} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma'}^{\dagger} f_{\sigma'} f_{\sigma} + \sum_{k, \sigma} (V_k f_{\sigma}^{\dagger} c_{k, \sigma} + H. c.) \quad (1.2)$$

其中 ε_k 和 ε 分别代表了导带电子和局域的 f 电子(或者 d 电子)态, U 是局域 f 电子之间的库伦相互作用, V_k 代表了导带电子态和 f 电子态之间的杂化相互作用。对比经典的单带 Hubbard 模型, 周期性安德森模型多出了导带电

子以及与 f 电子的耦合项。直接求解周期性安德森模型是非常困难的，因为公式(1.2)中既包括了能级达几个 eV 的电荷关联项（第三项），也包括能级只有几个或者几十个 meV 的 $c-f$ 杂化项（第四项）。

在通常所说的近藤区间（即 Ce 的价态接近+3 价），为了便于理解可以通过 Schrieffer-Wolff 变换将周期性安德森模型简化为近藤模型^[64-66]，即

$$H_{Kondo} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + \sum_i J S_i \cdot s_i^c + \sum_{i,j} I_{ij} S_i \cdot S_j. \quad (1.3)$$

这里第一项为导带电子能带，第二项为第 i 位置的局域磁矩 S_i 与导带电子自旋 s_i^c 的近藤耦合(耦合强度为 $J > 0$ 代表反铁磁耦合)。这里为了讨论的完整性，我们同时写出了 RKKY 作用项（即第三项），代表第 i 处格点的局域磁矩 S_i 与第 j 处格点的局域磁矩 S_j 的 RKKY 耦合作用。由于 RKKY 磁交换作用也与 f 电子和导带电子的耦合相关，所以实际上 I_{ij} 并不是独立于 J 的参数。需要注意的是这里与 $4f$ 电子电荷涨落有关的项已经被“去除”，因此简化了物理问题的理解。

通过对比单杂质近似的安德森模型和周期性近藤晶格模型的电子结构可以知道，对于材料中单独的（无序的）磁性杂质来说，我们通常在低温下可以测量到费米面附近由近藤屏蔽作用导致的近藤共振峰，如图 1.9 (a)，这些电子之间是非相干的；当材料中的磁矩周期性排布时，近藤共振峰在低温下将与导带电子杂化而最终形成具有能量/动量色散的相干准粒子态，这时可以观测到费米面附近由导带电子和 f 电子近藤杂化产生的能隙，例如：考虑一个 d 导带电子轨道与 f 电子轨道杂化的系统中，其杂化前后的能带由图 1.10 中所示。

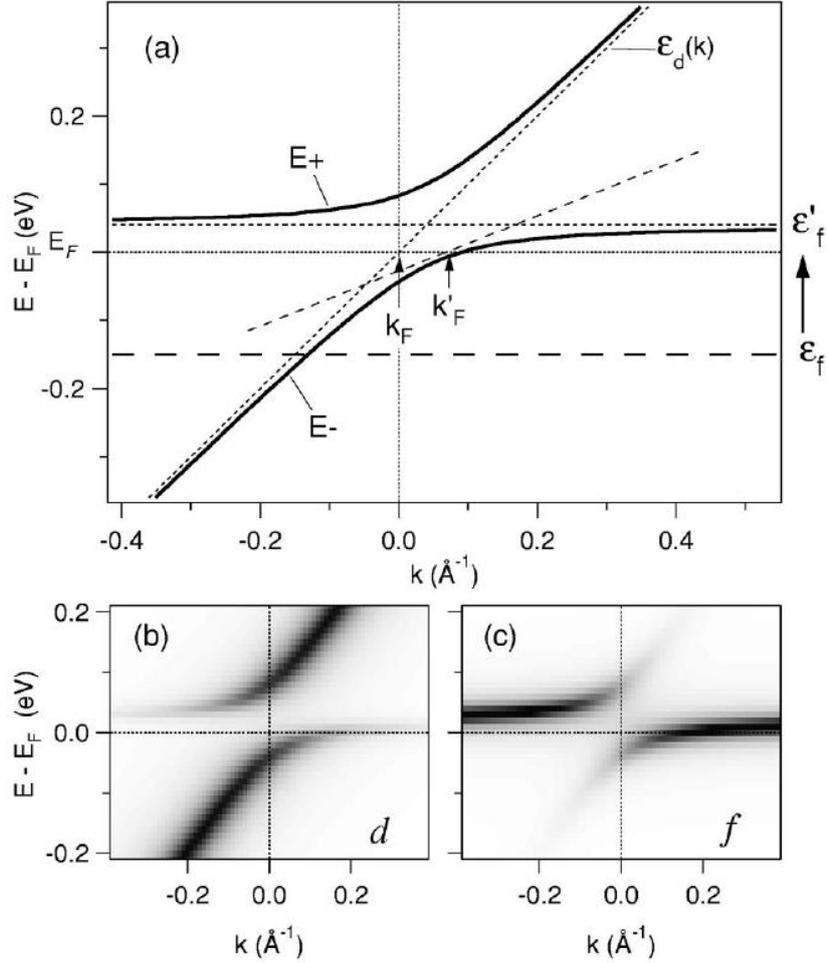


图 1.10 基于安德森晶格模型所描述的 d 电子导带和 f 电子杂化的能带示意图。(a) 杂化前后的总的电子能带和费米波矢的变化；(b, c) 杂化后 d 电子和 f 电子的电子波函数谱重的分布情况，图引自^[67]。

在高温时，由于近藤相互作用未发生，所以仅仅只有导带电子的能带 $\varepsilon_d(k)$ 穿过费米面，其费米波矢为 k_F ，如图 1.10 (a) 中的短虚线所示；随着温度降低而导致近藤相互作用逐渐增强，费米面附近会观测到近藤共振峰；继续降低温度时，费米面的 $4f$ 近藤共振平带会与导带电子能带产生杂化形成相干态的准粒子，杂化后的能带如图 1.10 (a) 中的实线所示，此时材料的能带将会分成 E_+ 和 E_- 上下两个部分：

$$E_{\pm}(k) = \frac{\bar{\varepsilon}_f + \varepsilon_d(k) \pm \sqrt{(\bar{\varepsilon}_f - \varepsilon_d(k))^2 + 4|V_k|^2}}{2} \quad (1.4)$$

这里 $\bar{\varepsilon}_f$ 和 $\varepsilon(k)$ 分别是费米能量附近的 f 平带（即单杂质模型下的近藤共振峰）

和导带电子能带， V_k 为杂化强度参数，其大小直接决定杂化带隙的数值， $E_{\pm}(k)$ 代表杂化以后的两个分支能带。每条能带的轨道成分如图 1.10 (b, c) 所示，其中靠近费米面附近的能带来自于 f 电子的比重大，而远离费米面的部分 f 电子比重较小，主要来自于导带电子的贡献；通过近藤杂化，能带的费米波矢 k_F 将会变成 k'_F ，根据 Luttinger 理论，费米波矢改变即意味着构成费米面的电子数目改变^[68]，表明此时 f 电子参与了费米面的构成。因此其能带结构和费米面随温度的演变可以总结成图 1.11，图中展示了在杂化能带图像近似下准粒子色散和费米面在不同温度下的示意图。高温下， $4f$ 是完全局域的，费米能量附近只有导带电子，此时费米面即为通常所说的不包含 $4f$ 电子的小费米面（费米波矢 $k_{FS,small}$ ）。随着温度降低，近藤共振峰逐渐出现，并与巡游的导带电子发生杂化，从而形成公式(1.4)所描述的杂化能带，在费米波矢附近形成 $\sim 2V_k$ 的直接带隙（严格意义上讲两个分支的 $4f$ 能带应该还会形成一个 $\Delta_g \sim \frac{V_k^2}{D} \ll V_k$ 的间接带隙）。此时 $4f$ 电子对费米面具有重要贡献，形成所谓的大费米面（费米波矢 $k_{FS,large}$ ），相应的费米面和 f 磁矩的变化示意图如 1.11 (b) 所示。在费米液体温度以下，这些重的准粒子态是完全相干的，并对材料的物理性质起着决定性的作用。

低温下材料的费米体积变化与 $4f$ 电子的数目自由度有关。理论推导进一步指出低温下的大费米面的 Luttinger 体积应该正好包含 $4f$ 电子的数目自由度^[68-70]，即：

$$Na^D \frac{V_{FS,large}}{(2\pi)^3} = Na^D \frac{V_{FS,small}}{(2\pi)^3} + Q \quad (1.5)$$

这里 a^D 为原胞体积， Q 为近藤效应引起的费米面变化。对于 Ce 基体系， $Q = 1$ 。这个结果也由动力学平均场理论计算所进一步验证，然而由于实验条件的限制目前还没有实验结果可以直观的反映这一结论，后面结合最新的实验结果会进一步进行讨论。

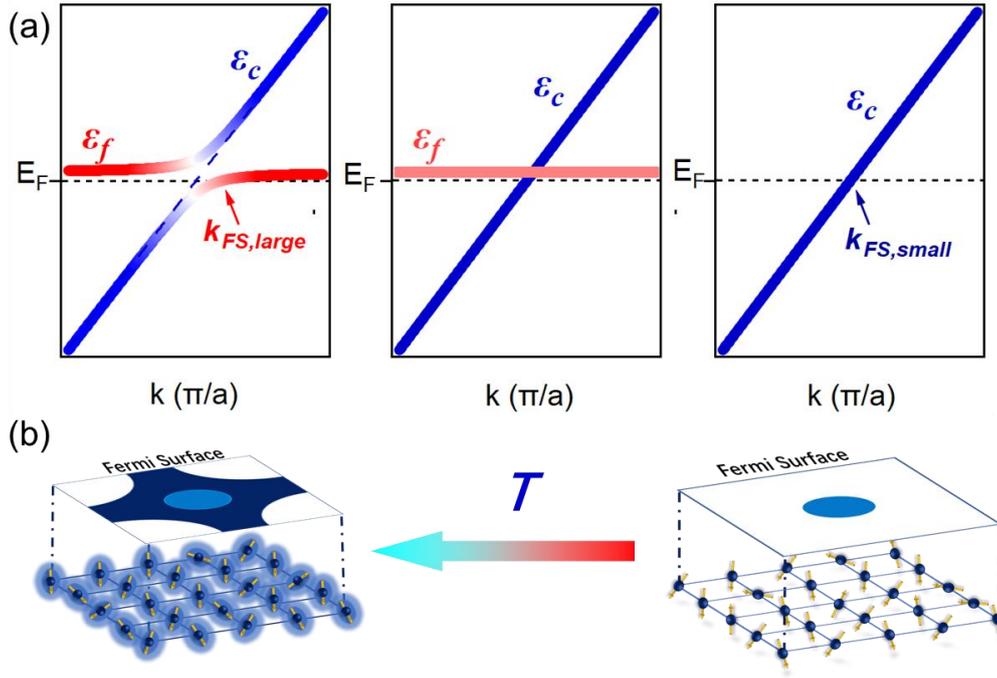


图 1.11 杂化能带图像近似下的电子结构随温度的变化图示。(a)从高温到低温费米能量附近的准粒子色散；(b)从高温到低温的费米面变化以及对应的 $4f$ 磁矩变化。

这里以经典的重费米子材料 CeCoIn_5 为例来展示材料的重电子能带随温度的演化和 c - f 杂化行为。从图 1.12 可以看到在高温下仅仅只有导带电子能带穿过费米面；随着温度降低我们首先可以看到费米面附近出现平坦的 $4f$ 能带信号，此平带来自于未完全进入近藤相干态的非相干散射，其强度一般较弱且基本不与导带电子发生杂化；当进一步降低温度至低于近藤相干温度以下时，此时可以观察到其近藤共振峰开始与导带电子能带杂化并产生带隙，如图 1.12 (b) 中 Γ 点附近的 γ 能带所示，杂化后其费米波长也相应的发生变化，这表明 $4f$ 电子参与了费米面的构成。由于 Ce 的近藤共振峰通常略高于费米能级而实验会引入有限温度效应的影响，所以实验上为了更清楚的分辨导带电子和 f 电子的杂化行为，通常将 ARPES 实验测量所得到的能谱除以仪器分辨率卷积后的费米面狄拉克函数，这样可以在一定范围内的显示出费米面之上的能带和谱函数，其置信区间大约为费米面之上大约 $5k_B T$ 的能量范围^[71]。

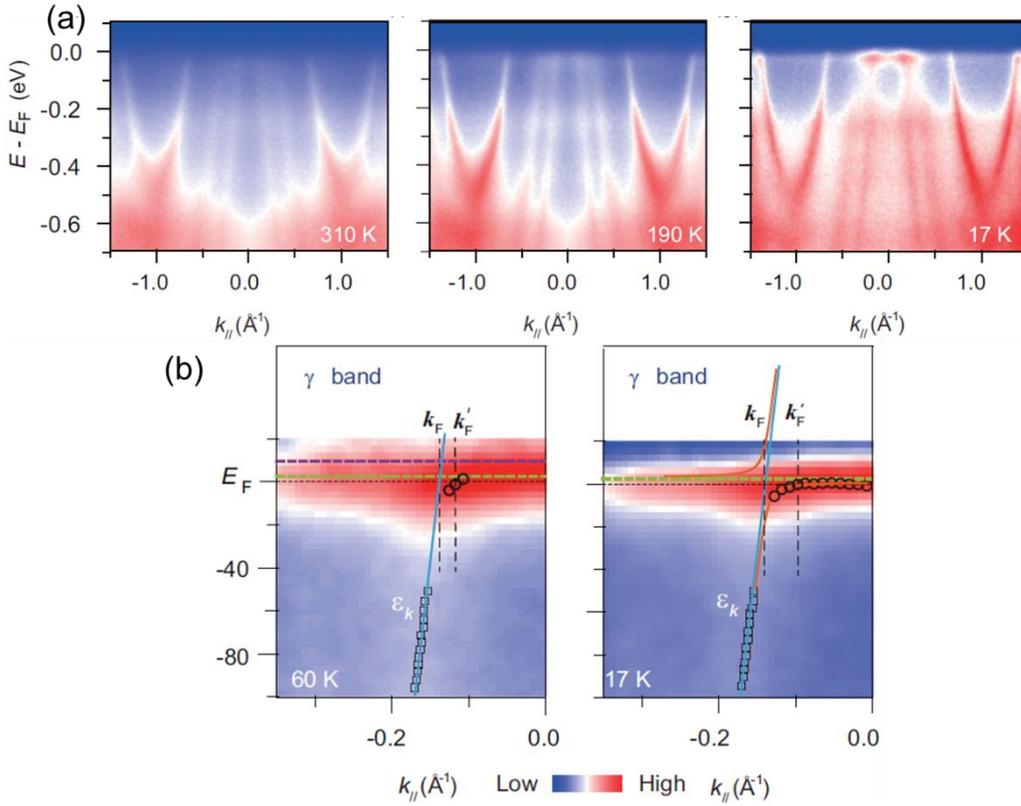


图 1.12 (a) CeCoIn₅的电子结构和准粒子色散随温度降低的演化；(b) Γ 点附近导带电子与 f 电子的杂化行为，引自^[72]。

当进一步仔细考虑材料杂化后的能带结构，可以总结成图 1.13，其根据杂化能带和费米面的位置关系可将材料分成近藤金属和近藤绝缘体。在高温未发生杂化时如图 1.13 (a)中所示，仅仅导带电子能带穿过费米面；而在低温下当材料发生杂化后则可能产生两种情况，第一：当有能带穿过费米面时，此时材料为传统的重费米子金属，如图 1.13 (b)；第二：如果当材料的费米面正好位于杂化打开的带隙中间时，此时材料将形成近藤绝缘体，如图 1.13 (c)，其低温下材料将呈现出绝缘体的电阻发散行为。此时，如果材料存在对称性保护的拓扑表面态，此类材料称之为近藤拓扑绝缘体，其拓扑性质将能够在输运、光电子能谱等测量结果上有所体现，例如早期在 SmB₆中观测到了电阻存在低温饱和平台的行为，这一行为此前一直很难被理解；最近结合 ARPES 测量和能带计算认为这一平台很可能是起源于拓扑表面态所导致的导电通道^[12, 13, 73, 74]，近期有理论计算表明Ce₃Bi₃Pd₄也可能是拓扑近藤绝缘体^[75, 76]。因此重费米子系统也为研究材料的关联拓扑性质

提供了一个可能的平台^[77]。

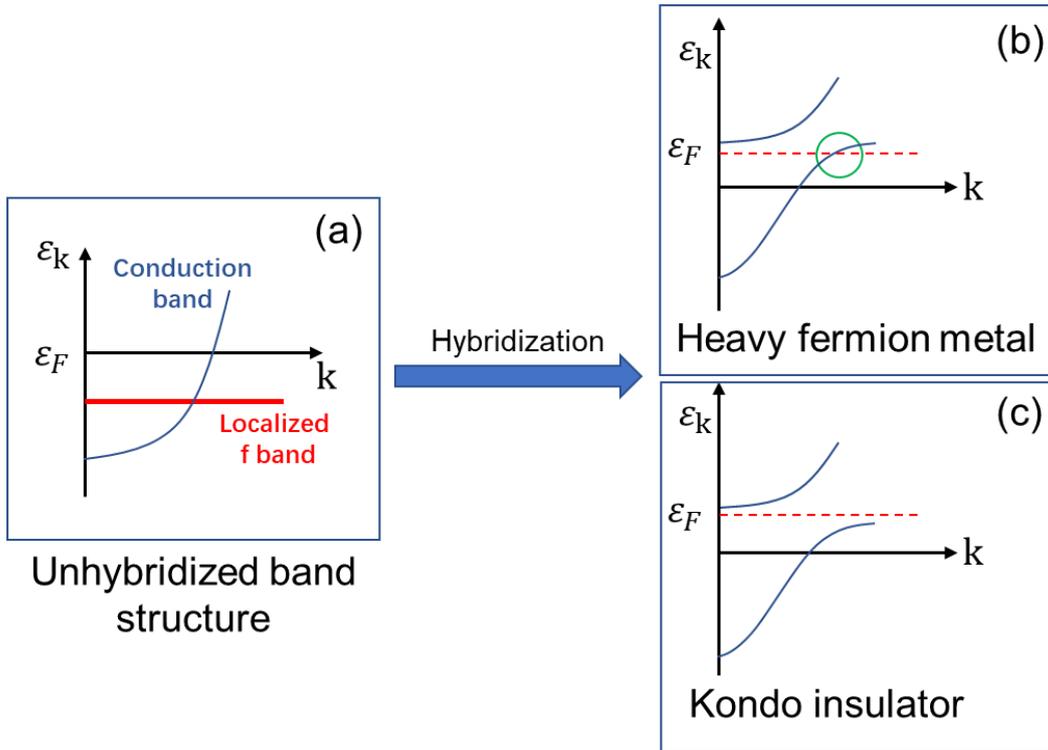


图 1.13 重费米子金属和近藤绝缘体的形成过示意图。

1.2.2 自旋轨道耦合与晶体场效应

上述模型中只考虑了最基本的电子关联相互作用下的电子结构，但是在实际情况中还有许多其它因素会影响材料的电子结构；在 f 电子材料中按照对电子结构的影响强度依次为库伦势 > 自旋轨道耦合 > 晶体场效应，这与 d 电子材料中晶体场效应较强不同。下面将分别解释自旋轨道耦合和晶体场效应对电子结构的影响。首先，由于重费米子材料中的原子序数通常很大，根据公式(1.6):

$$E_{SOC} \propto Z^4 L \cdot S \tag{1.6}$$

自旋轨道耦合(Spin-Orbital coupling)的能量与原子序数 Z 的四次方成正相关，所以相比于 $3d$ 电子关联材料体系来说， $4f$ 电子材料中的自旋轨道耦合相互作用会极大的增强，故在考虑材料的电子结构时，应该按照相互在作用的影响按照从强到弱依次考虑，首先应该考虑库伦相互作用，其典型大小为

几个电子伏；其次考虑自旋轨道耦合相互作用的影响，一般来说为几百毫电子伏；然后考虑晶体场效应(Crystal field)的影响，大约为几十毫电子伏；最后考虑磁场和自发的时间反演对称性破缺等导致的能带劈裂，约为几个毫电子伏。图 1.14 中描述了一个典型的 Ce^{3+} 在立方晶格晶体势场中的 $4f$ 电子态的演化过程。

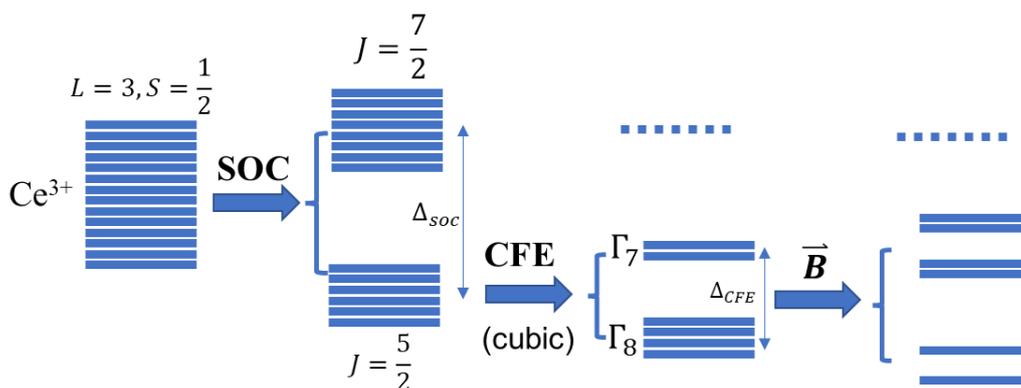


图 1.14 Ce^{3+} 离子的电子结构组态及其考虑自旋轨道耦合、晶体场效应和时间反演对称性破缺后的电子能级的变化。

其在不考虑相互作用时， $4f$ 电子态是简并的；在考虑自旋轨道耦合后会按 $J = L \pm S$ 劈裂成两部分，每部分的简并度为 $2J + 1$ ，故 $J = \frac{5}{2}$ 为六重简并；对于 Ce 元素来说 $J = \frac{5}{2}$ 和 $J = \frac{7}{2}$ 的能量差大约为 $300meV$ 。当进一步考虑晶体场效应时，简并的电子态会进一步劈裂，作用强度与电子波函数的空间分布和晶体结构相关，例如在立方结构的晶体场中会劈裂成四重简并的 Γ_8 态和 2 重简并的 Γ_7 态。如果材料的时间反演对称性不破缺，根据 Kramer 定理其能级最少会保持两重简并，如图 1.14 中 Γ_7 所示；当进一步考虑磁场下的交换相互作用或者自发的时间反演对称性破缺，电子能级将会进一步劈裂^[19]。

为 $k_B T_K$ ，通常可能会向费米面之上有轻微移动，移动能量约为 $\delta \approx \sin(\pi n_{f1}) k_B T_K$ ，因此理论上来说可以利用近藤共振峰的宽度来估算材料的近藤温度。进一步考虑自旋轨道耦合和晶体场效应，峰 (B,F) 和 (C,E) 将分别成对出现，其对应一个空的从基态到由自旋轨道耦合和晶体场劈裂所导致的激发态的跃迁，因此其位置通常关于近藤共振峰 D 呈现对称分布。实验上目前对费米面以下的电子结构可以由光电子能谱进行较好的测量，费米面之上的能带上可由逆光电子能谱(inverse photoemission spectroscopy)测量，但是逆光电子能谱的分辨率相对较低，因此一直难以实现费米面之上的精细测量。

1.3 维度调控与薄膜物理

在凝聚态物理中，一个重要的研究方向就是发现新材料和新的粒子集群运动从而实现新的应用，如巨磁阻效应；另一类策略就是调控材料的对称性，从而发现新的物理现象，维度调控就是对材料性质调控的一个重要方法。对材料的维度调控本质上是对材料具有的对称性的调控，通过对某些维度平移对称性的破缺从而诱导出新的物理现象，例如在晶体的表面或者界面会破坏空间反演对称性，从而导致一些新奇的在块体中未发现的现象，如 Rashba 效应等；此外材料中的电子的运动状态会在这些方向被限制，当某个方向的尺寸接近材料中电子的德布罗意波长时，根据量子力学原理，电子波函数在该方向的传播会明显受到界面或边界的影响，其电子态密度以及能带结构等将会表现出与块体材料明显差异的行为，出现如量子阱、量子点等，即所谓的量子限制效应，图 1.16 中展示了材料在维度受限之后的电子态密度曲线的变化，从三维块体到零维量子点，其整体的电子态密度分布呈现出明显的差异。

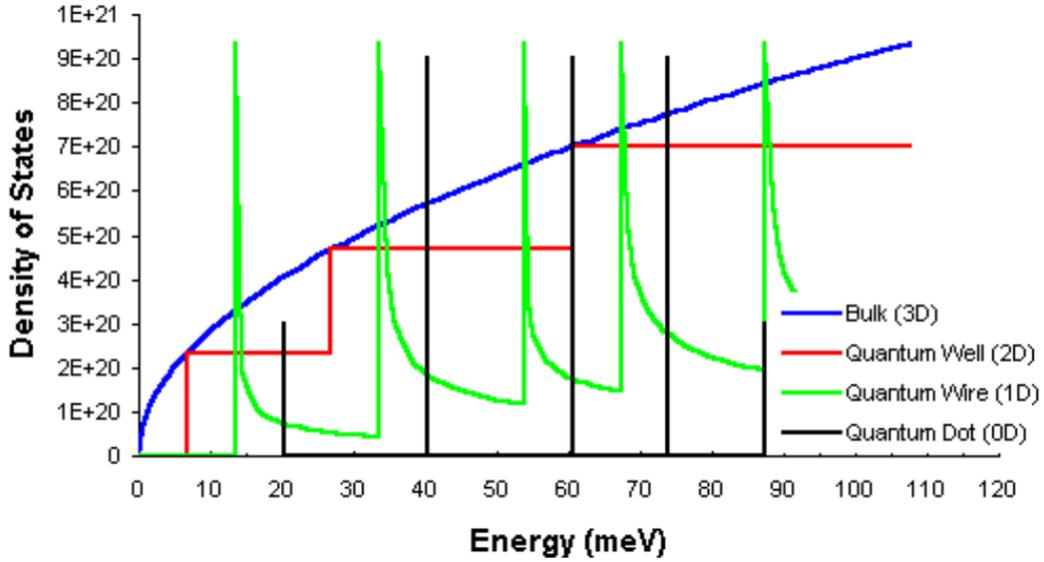


图 1.16 对于块体、量子阱、量子线和量子点材料的电子态密度分布曲线。

另一方面，由于材料的尺寸变小，其结构和元激发也极易受到衬底等外界因素的调控和影响，例如在外延生长薄膜或者制备异质结时，可以通过选取不同晶格常数的衬底，利用衬底与薄膜的外延关系来实现对薄膜晶格结构的小范围应力调节，从而实现对其能带结构的调控。此外还可以利用薄膜与衬底的相互作用来研究材料的机理和寻找新的功能材料，一个具有代表性的例子就是将单层FeSe生长在SrTiO₃衬底上，实验表明其超导转变温度超过 60K，实现了比单晶块体FeSe ($T_c \sim 8K$)高约一个数量级的超导转变温度^[79-81]；将WSe₂等材料进行厚度改变之后，实现了直接带隙半导体到间接带隙半导体的调控，对研究光学性质有重要意义^[82]；通过改变CrI₃，MnBi₂Te₂等具有层间反铁磁性耦合而单层内铁磁耦合的材料层数^[83-86]，可以控制其整体的磁性基态，进而可以改变材料的电输运性质以及拓扑性质等。最后，材料在二维极限下也极易受到外界电场、磁场等因素的调控，如在可以利用外加栅极电压来调控“魔角”石墨烯的填充因子，从而诱导出关联绝缘态和超导^[87, 88]；在少层的类黑砷材料中，观测到了与能谷有关的自旋轨道耦合效应^[89]，这些对于研究基础物理原理和未来开发新型功能器件具有巨大的意义。

1.3.1 量子阱态

量子阱是量子力学中的一个经典模型，其描述了波函数在势阱中的传播状态，通过将势阱函数 $V(r)$ 带入薛定谔方程 $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)\varphi = E\varphi$ 中，结合边界条件即可以解出材料在势阱中的波函数和本征态。例如对于一维无限方势阱： $V = 0$ ($x < 0; x > a$), $V = \infty$ ($0 \leq x \leq a$)；其本征态与波函数为：

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \quad (1.7)$$

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (1.8)$$

其波函数的概率分布如图 1.17 (a)所示。但在实际情况中往往为有限深势阱，此时势阱中的电子波函数往往会在界面存在部分扩散，根据量子力学原理，其扩散的深度通常与势阱深度 V ，电子波函数本征能级 E_n 和载流子有效质量 m^* 相关，其作用强度从界面开始呈指数衰减。

量子阱在实际生活中已有相当广泛的研究和运用，尤其是 MBE 技术发明以来，使得人工制备高质量的薄膜和异质结成为可能，各类基于量子阱原理的电子元件开始广泛的进入日常生活，例如基于半导体超晶格的激光器、光电探测器、调制器等。而量子阱的电子结构是其高性能器件研发的基础，因此量子阱的电子结构研究一直受到人们的关注，当材料的厚度较小时，其与衬底的界面和表面真空层将天然的构成沿着垂直平面方向的势阱，材料中的电子垂直于表面方向传播时将受到界面和表面的限制从而能观测到量子化的子能带，利用波尔-索墨菲量子化条件可以描述其垂直方向的波函数，其如下式所示：

$$2k_z(E)Nt + \varphi_i + \varphi_s = 2n\pi \quad (1.9)$$

其中 k_z 为垂直方向的波矢； N 和 t 分别代表材料的层数和每层的厚度； φ_i 和 φ_s 分别代表波函数在界面和表面的相位差； n 代表了子能带的标记^[90]，图 1.17 (b)中给出了 MBE 生长的 Pb 薄膜量子阱态的 ARPES 能谱，直接展现了其电子色散随厚度的演变。

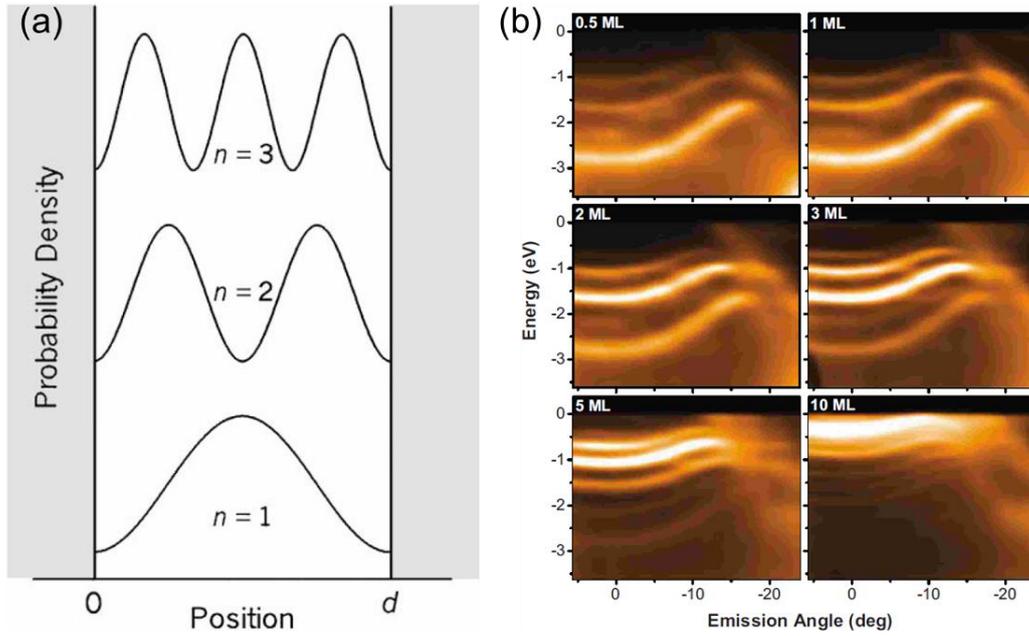


图 1.17 (a) 一维量子阱中的 $n=1$ 、2、3 的波函数概率密度分布，引自^[90]；(b) 不同厚度的 Pb 薄膜量子阱能带的 ARPES 能谱，引自^[91]。

由于量子阱中的电子波函数是与材料的厚度相关的，因此直接测量材料的电子的能带即可以反映材料的厚度等信息，如图 1.18 (a)为 Ag 薄膜生长在 Fe(100)衬底上的光电子能谱随着厚度的演化，从中可以看出在不同厚度时，其量子阱能带的能量位置与薄膜的厚度关系是极其敏感的，甚至能区分 0.5 个原子层的变化。此外，当薄膜的厚度较低时，在薄膜中还可能探测到衬底的电子波函数和薄膜的量子阱态产生的相干效应，图 1.18 (b)展示了 Ag 生长在 Si(111)衬底上的量子阱态，其能带上的扭曲代表了衬底的电子态和 Ag 中的量子阱态子能带之间的相互作用导致的相干电子条纹^[92]，这直接表明可以利用衬底对薄膜材料电子结构的影响来调控量子阱态的电子结构；此外衬底中的声子等玻色子也可以与薄膜的电子产生费米子-玻色子相互作用，例如单层 FeSe 中的超导转变温度提高就被许多实验和理论认为是衬底 SrTiO₃ 中的声子与 FeSe 中的电子产生了界面耦合，从而提高了薄膜中的电子的超导配对温度^[93, 94]。

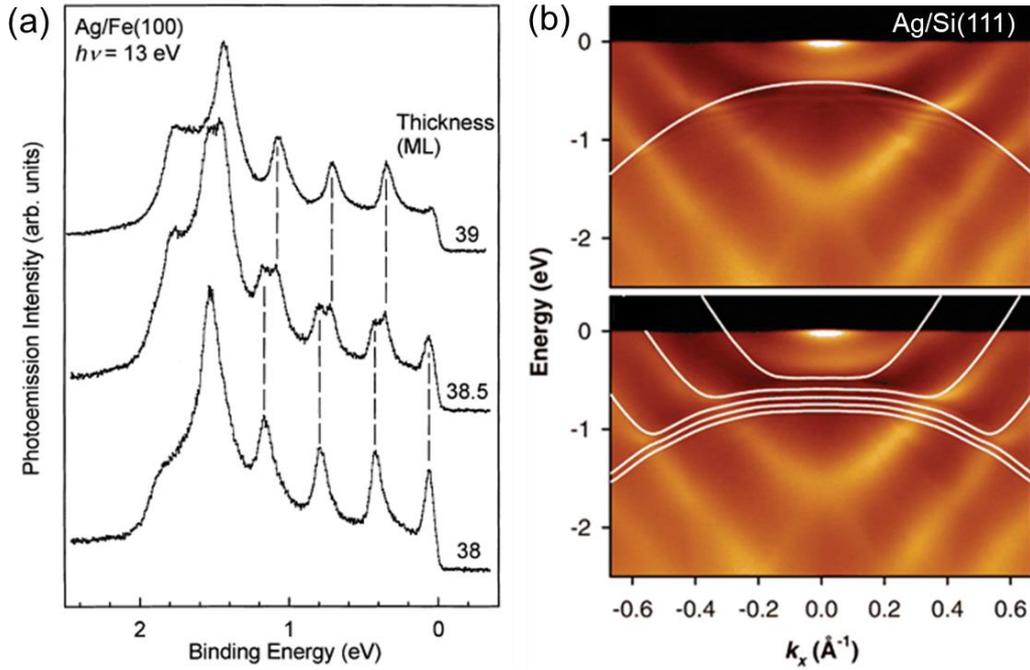


图 1.18 (a) Ag 薄膜生长于 Fe(100)衬底上的电子结构随厚度的演化；(b) Ag 薄膜量子阱态与 Si(111)衬底电子结构相互作用形成的相干电子条纹，引自^[90, 92]。

1.3.2 重费米子材料维度调控

上述实例大多存在于弱电子关联材料中，而在某些复杂的强关联系统中材料的性质更是取决于其电子的关联长度和材料的尺寸，通过维度调控来改变其量子相干长度是一种有效的研究其相互作用的方法。由于材料中电子的相互作用强度与粒子量子涨落作用半径息息相关，尤其是在重费米子系统中，局域磁矩通过与巡游电子进行耦合来实现长程磁有序或者近藤屏蔽，这些涨落在二维极限下可能衰减的速度更慢，所以导致相互作用更强，因此量子临界区域增大，也使得实验上更容易探测其基态物性^[95]。在过去的研究中，实验表明在层状材料中确实更容易观测到量子相变相关现象，如在Ce-115家族，铜氧化物高温超导和铁基高温超导中都认为其非常规的量子物性是其准二维结构相关的^[96, 97]。因此利用分子束外延(MBE)或者脉冲激光束沉积(PLD)人为改变材料的维度来研究其物性对理解材料的关联效应和量子态具有重大意义，目前已有部分实验组在CeIn₃等体系进行了相关的研究并观测到了与块材不同的特性。

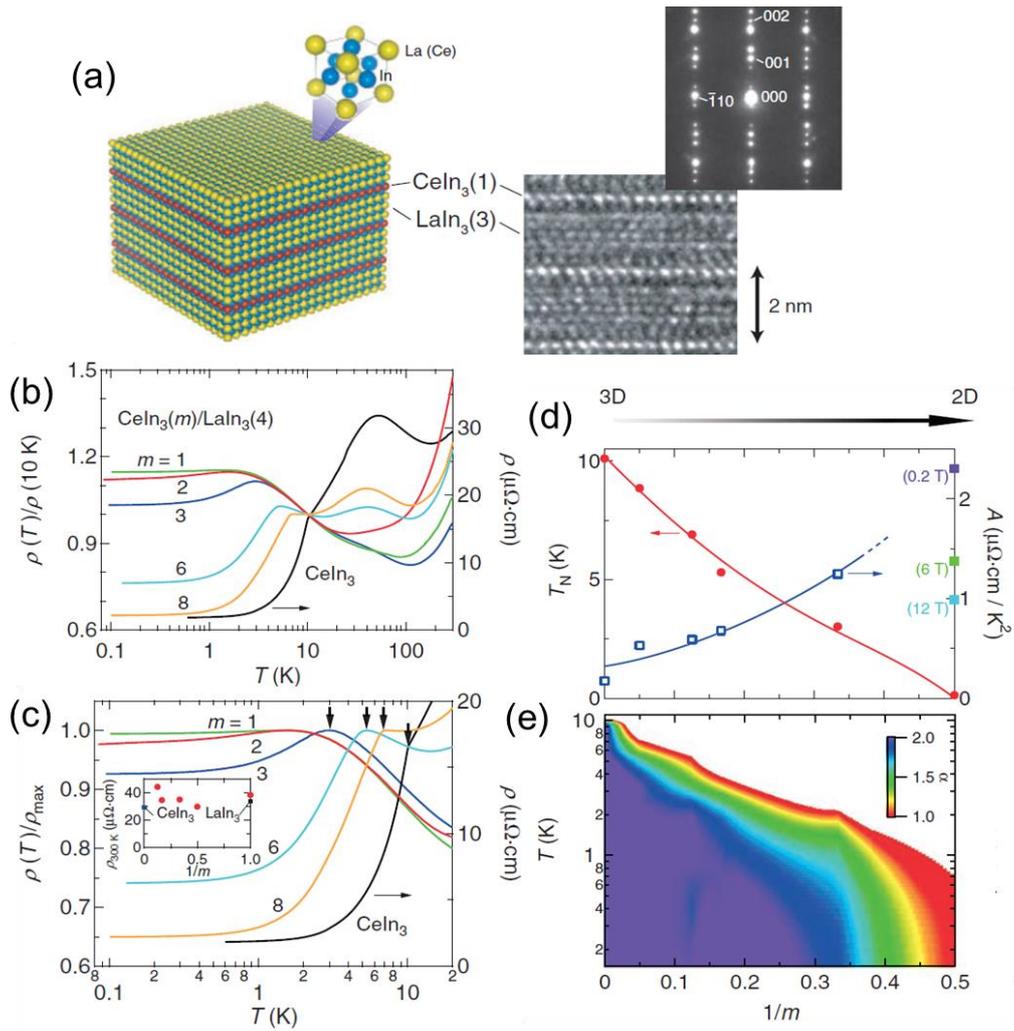


图 1.19 $\text{CeIn}_3/\text{LaIn}_3$ 维度调控研究 (a) 材料结构示意图和 STEM 图; (b-c) 不同厚度 CeIn_3 层的全温区 (b) 和低温 (c) 电阻曲线; (d) 反铁磁相变温度 T_N 和电阻系数 A 随厚度的演变关系; (e) 不同厚度薄膜的电阻系数 A 的相图; 引自^[98, 99]。

关于重费米子系统维度调控的一个典型的例子是 CeIn_3 超晶格体系。日本东京大学 Y. Matsuda 课题组通过利用 MBE 方法成功外延制备了 CeIn_3 薄膜和超晶格, 如图 1.19 (a), 并研究了其维度效应。通过调控其中 CeIn_3 和 LaIn_3 的层数比, 发现当含 Ce 原子层数大于 8 层时, 其材料的性质接近于块体三维材料, 在材料中观测到了低温反铁磁性转变; 逐渐减少含 Ce 原子层时, 材料的磁性转变温度逐渐降低, 并在二维极限下被完全压制而到达 0K; 如图 1.19 (b-c) 所示^[99]。通过对材料的磁性和输运性质进行测量, 发现材料的电阻对于磁场极其敏感, 电阻的温度依赖关系随着维度降低逐渐从一般

材料的 T^2 依赖变成温度的线性依赖关系,如图 1.19 (d-e)。电阻的指数 α 逐渐由 2 变为 1,这意味着材料基态从费米液体向非费米液体转变。这个工作表明材料量子临界点附近的量子涨落在二维极限下得到显著加强,也为我们研究量子临界现象提供了一个新的思路和例子。此外该课题组也进一步研究了 Ce/YbCoIn₅ 等材料超晶格体系,通过维度和层数的调控,观测到了材料中物理参量存在明显的各向异性,材料的磁性、超导等性质都会受到调控;当进一步改变材料的堆叠方式和次序,可破坏材料的空间反演对称性,从而可以人工引入 Rashba 自旋轨道耦合效应等,从而实现材料的费米面和电子结构的有效调控^[98, 100, 101]。

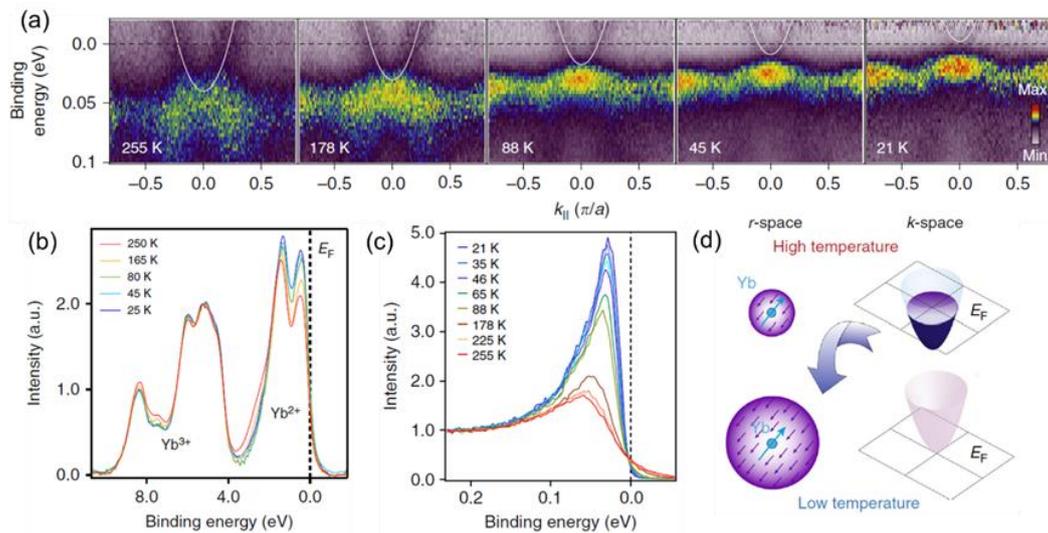


图 1.20 YbAl₃ 电子结构随温度的演变。(a) 除去温度展宽后的 ARPES 低能电子结构随温度的演变; (b) 费米面附近近藤共振峰的温度依赖关系; (d) 高温和低温下, 实空间和倒空间的电子结构示意图; 引自^[102]

此外, 美国 Cornell 大学的 Kyle. M. Shen 课题组利用 MBE+ARPES 技术对另一混合价态的重费米子材料 YbAl₃ 薄膜进行了研究, 并在其温度演变中观测到了温度依赖的费米面 Lifshitz 转变^[102], 如图 1.20 所示。在其 ARPES 谱的温度演变中观测到了材料中的 $4f$ 电子态谱重随温度降低不断增强、电子色散变得尖锐清晰, 表明其准粒子寿命增长; 与此同时也注意到其穿过费米面的导带电子口袋逐渐上移直至完全未占据, 这对应着一个温度驱动的费米面 Lifshitz 转变。从图 1.20 (b) 中可见材料随着温度降低其 Yb²⁺

的峰强增强，表明其 $4f$ 电子态巡游性增强；其费米面附近准粒子谱重的温度演变如图 1.20 (c) 所示，谱重随着温度降低首先急剧增加并在低温 ($<46\text{K}$) 下保持基本不变，这表明近藤杂化强度先快速增强，当局域磁矩被完全屏蔽后而达到最大值。实空间的电子行为可以形象理解为导带电子随着降温逐渐参与到 $4f$ 电子的近藤屏蔽中，在低温下达到饱和并形成完全相干的重电子态；相应的动量空间的电子口袋随着导带电子参与近藤屏蔽而上移并产生费米面的 Lifshitz 转变。这一工作为理解重费米子材料实空间的电子价态涨落与动量空间电子结构的变化提供了直接的谱学实例，也为理解混价重费米子材料的电子结构提供了谱学基础。

第二章 实验方法及原理

带对材料的电子性质的研究推动了整个信息社会科技的发展和繁荣。在凝聚态物理中，材料中电子之间不同的行为和相互作用可以使得材料表现出丰富多彩的物理特性，从而在不同的邻域被人使用，如半导体晶体管、巨磁阻存储器、半导体激光器，超导磁悬浮等。因此，观测和研究材料的电子行为与相互作用对理解材料和开发新型器件具有重要意义。

2.1 角分辨光电子能谱

对材料费米面的测量是研究材料电子结构的第一步，在早期的实验中费米面的测量主要是基于低温量子振荡实验，即 de Haas-van Alphen (dHvA) 或者 Shubnikov de Haas (SdH) 测量，然后通过傅里叶变换来得到材料的费米面截面信息和电子结构^[103]。此类方法虽然可以在一些极端条件下测量电子结构，如可以达到很低的温度，甚至在外加压力下进行测量；但是同时也具有极大的约束性，其要求高样品质量、极低温和强磁场，此外如果体系费米面比较复杂，结果分析起来就会比较困难，同时对有效质量很大的重电子态探测不是非常敏感。另外，由于测量通常需要在强磁场下进行，但是强磁场本身可能会对材料的基态信息产生影响，因此难以直观得到材料的本征电子结构信息。

随着角分辨光电子能谱 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 技术的诞生，人们对于晶体电子结构的研究能力得到了极大的提高。利用 ARPES 能直接测量得到固体材料中电子的能量、动量、轨道和自旋等自由度的信息，直接给出材料在能量/动量空间的色散关系，同时也可以探测出材料中存在的关联相互作用，如电声子耦合、莫特转变、能带杂化等，其实验结果可以直接与理论计算的能带结构进行对比，这极大地扩展了人们的研究能力。

ARPES 兴起于上个世纪六七十年代，早期主要被用来研究铜氧化合物高温超导体的电子结构，在过去的三四十年时间里，随着技术的发展和设备精度的提高，各种高性能的 ARPES 设备被制造，如超低温 ($< 1\text{K}$)、自

旋分辨、时间分辨、应力调控等，其分辨率由大概 100meV 提升到现在的几个毫电子伏，使得其探索能力和探索范围得到极大增强，因而被广泛运用到其它量子材料的电子结构探究中，如拓扑绝缘体、拓扑半金属、电荷密度波 (charge density wave, CDW)、金属绝缘体相变 (metal-insulator transition, MIT)、超导相变及重费米子杂化行为等，图2.1展示了几种典型相互作用和材料体系的 ARPES 能谱的示意图。形象地可将 ARPES 看成一台动量空间的“摄影机”，使得人们能直观看到材料的微观电子结构及其演变，为研究材料中的电子结构和性质及相关物理现象提供了直接的实验证据和检测方法。下面将详细介绍相关的实验原理及技术：

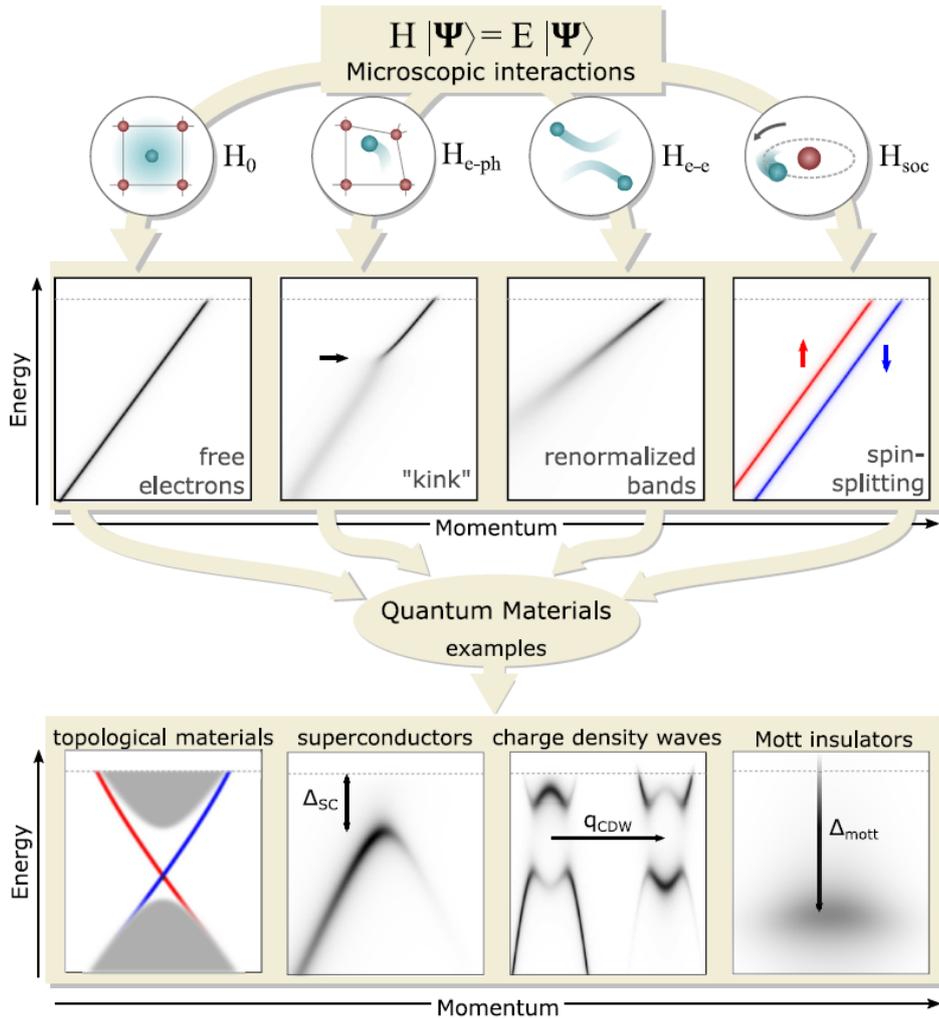


图 2.1 不同相互作用下光电子能谱的演变以及几种典型量子材料的光电子能谱谱图，引自^[104]。

2.1.1 基本实验原理

ARPES 是基于光电效应来研究材料内部电子结构的谱学技术。光电效应最早由赫兹在 1887 年发现^[105]；后来爱因斯坦于 1905 年提出的光量子假说成功的解释这一物理现象^[106]，并基于这项工作获得了 1921 年诺贝尔物理学奖。光电效应可以描述为当光子照射到样品表面时，若光子的能量 $h\nu$ 超越一定的阈值 W ，材料中一定厚度范围内的电子可以吸收光子的能量克服表面势垒变成光电子从材料表面逃逸到真空中，如图 2.2 所示。此时光电子的最大动能为 $h\nu - W$ ，其中 ν 为光子频率， W 为材料表面功函数，对于普通金属通常为 4-5eV。

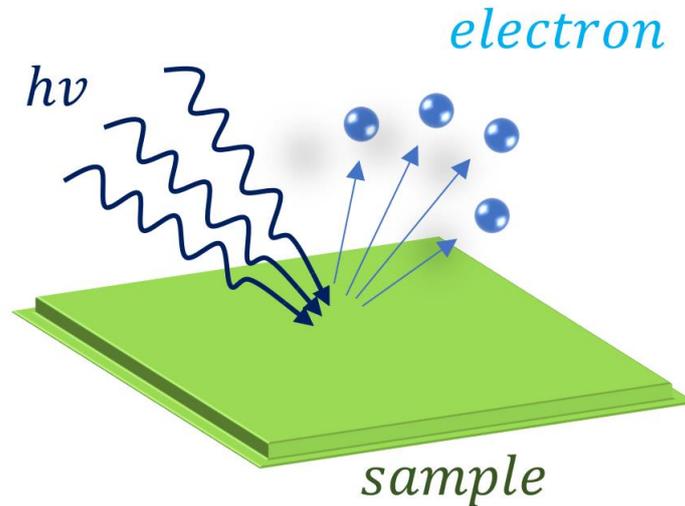


图 2.2 光电效应示意图。

2.1.1.1 光电子激发过程动量转换

光电激发过程的能量转化关系可由图 2.3 (a)来简单描述，其体现了样品内部占据不同能级的电子受到光激发后逃逸到真空中变成光电子的能量变化，光电子的动能 E_{kin} 可以根据能量守恒原理结合材料中初始的电子结合能 E_B 来得到：

$$E_{kin} = h\nu - \phi - |E_B| \quad (2.1)$$

在实验中为了实现能够对材料的能量和动量进行分辨，通常需要利用

单色性极好的光源来进行实验，一般采用同步辐射或者气体放电灯作为光源，并加装晶体单色器来实现对实验入射光的单色性优化。

由气体放电灯或同步辐射提供的单色光束入射到样品，导致电子被特定能量的光激发而从材料表面出射，从各个方向逃逸到真空中。通过利用具有有限接受角的电子能量分析仪收集光电子，可以测量特定出射角的光电子的动能 E_{kin} ，如图 2.3 (b)。在知道光电子动能后，其动量 \mathbf{p} 也被完全确定，模量由 $\mathbf{p} = \sqrt{2mE_{kin}}$ 给出；并且结合出射光电子的发射角度极坐标 (ϑ) 和方位角 (φ) 即可以获得与样品表面平行和垂直的动量分量，当加装自旋探测器后，还可以对电子自旋自由度进行分辨。

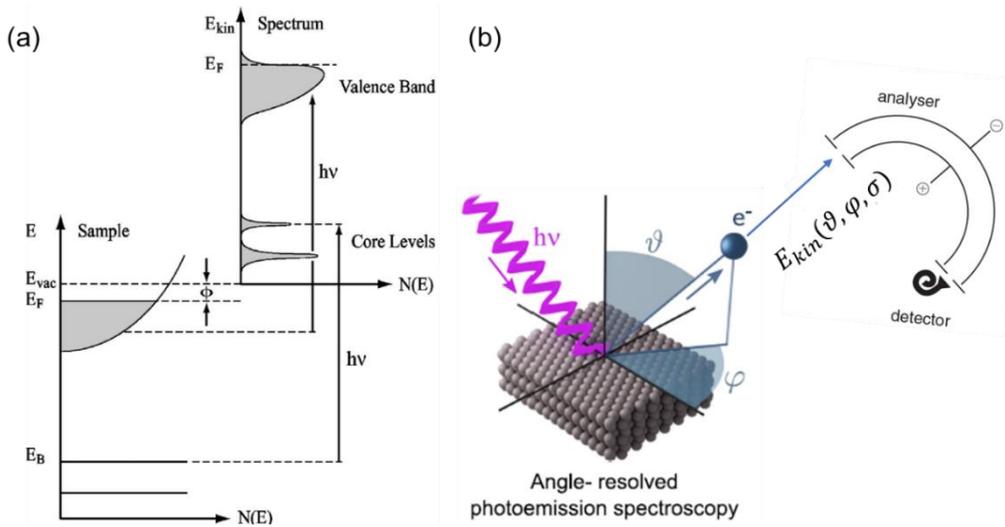


图 2.3 (a) 光电激发过程的能级关系图；(b) ARPES 的电子激发与接收示意图；引自^[104, 107, 108]。

在非相互作用的图像下，通过利用能量和面内动量守恒定律可以将光电子的动能和动量与固体内部的结合能量 E_B 和晶体动量 $\hbar\mathbf{k}$ 联系起来：

$$\mathbf{p}_{||} = \hbar\mathbf{k}_{||} = \sqrt{2mE_{kin}} \cdot \sin(\vartheta) \quad (2.2)$$

这里 $\hbar\mathbf{k}_{||}$ 是扩展的平行于晶体表面的电子动量分量。在较大的 ϑ 角度时，实际上探测到的电子波矢 \mathbf{k} 位于高阶布里渊区。通过减去对应的动量空间的晶格周期矢量 \mathbf{G} ，可以获得第一布里渊区中的电子波矢。其面内分量可表示为：

$$\begin{cases} \mathbf{k}_x = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \sin(\vartheta) \sin(\varphi) \\ \mathbf{k}_y = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \end{cases} \quad (2.3)$$

相比而言，关于垂直方向的波矢测量就难得多，这是由于晶体表面仅仅具有平行样品表面方向的平移对称性，其在垂直表面方向的平移对称性是破缺的，所以其动量仅仅在水平方向守恒，可由公式(2.2)来描述；实验上为了测量垂直方向的波矢，通常会引出一些假设，当我们假定材料的末态能带可以利用近自由电子模型来描述时， V_0 为价电子末态能带底部到真空能级的能量偏差，通常也称之为内势（inner potential）。此时，电子末态的色散关系可表示成下式：

$$\varepsilon_f(k) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_S^2}{2m} - V_0 = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k}_{\parallel S}^2 + \mathbf{k}_{\perp S}^2)}{2m} - V_0 \quad (2.4)$$

其中 $\varepsilon_f(k)$ 为末态光电子能量，其中 \mathbf{k}_S 和 \mathbf{k}_V 分别是电子在材料和真空中的波矢，由于 $E_{kin} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_V^2}{2m}$ ，因此有 $\frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\perp S}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_S^2}{2m} - V_0$ ，因而材料中垂直方向的电子波矢可表示为：

$$\mathbf{k}_{\perp S} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{kin} \cos^2(\vartheta) + V_0)} \quad (2.5)$$

实验中可通过改变光子能量测量电子能带，利用能带结构周期性来得到材料的内势，也可以对比某一光子能量下的 ARPES 能谱与计算的能带结构，从而得到其动量空间垂直方向的波矢反推出其内势。对于同一个材料，其内势通常保持不变，大小约为 10-20eV。

在光电子激发过程中，当光子的能量较低时，其动量相比于电子动量是极小的，可由公式(2.6)来大概估算：

$$\begin{aligned} R_{hv/e} &= \frac{\mathbf{p}_{hv}}{\mathbf{p}_e} = \frac{E_{hv}/c}{\sqrt{2mE_{kin}}} = \frac{E_{hv}}{\sqrt{2mc^2 E_{kin}}} \\ &\approx \frac{E_{hv}}{\sqrt{1.02 \cdot 10^6 \cdot E_{kin}(eV)}} \approx \sqrt{\frac{E_{hv}}{1.02 \cdot 10^6(eV)}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

从上式可见在一般的紫外光波段下(几十到几百电子伏)，其光子动量相比于电子动量是几乎可以忽略的；但是当光子能量位于 X 射线或硬 X 射线波段(~keV)时，此时光子动量将会对实验结果产生明显影响，其将不可

被忽略。

在实际的 ARPES 实验中，大多数情况下都是在紫外波段（通常情况下 $h\nu < 150\text{eV}$ ）的光子能量下进行的。主要原因是在较低光子能量下可以实现更高的能量和动量分辨率。对于动量分辨率 $\Delta\mathbf{k}_{\parallel}$ ：

$$\Delta\mathbf{k}_{\parallel} \approx \sqrt{\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}} \cdot \cos\vartheta \cdot \Delta\vartheta \quad (2.7)$$

其中 $\Delta\vartheta$ 对应于电子分析仪的接收角。从等式(2.7)可以很明显看出在较低的光子能量（即较低的 E_{kin} ）和较大的极角 ϑ 处，动量分辨率会更好。因此通常将测量值扩展到第一布里渊之外的动量区间，可以有效地提高动量分辨率。此外，在低光子能量下工作，还有一些其它优点：首先，对于典型的光束线，更容易实现更高的分辨率；第二，可以忽略方程(2.3)中的光子动量 ($\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$) 的影响；例如对于 100 eV 光子，其波矢为 0.05 \AA^{-1} ，对于普通的氦灯波矢约为 0.008 \AA^{-1} ，远小于通常的晶格倒格矢。

另外，在低光子能量下工作的 ARPES 具有极高的表面灵敏度。未散射光电子在 20-100eV 动能下的平均自由程最小约为 5 \AA ，这是 ARPES 实验中的典型值。其光电子逃逸的平均自由程随光子能量的关系如图 2.4 所示，这一平均自由程大小可以近似由公式 $\lambda_{MFP} = \frac{143}{E^2} + 0.054\sqrt{E}$ ，其在紫外波段的值大约在 1nm 以下，这意味着实验测量的光电子的很大一部分来自于最顶部的表面原子层。关于光电子平均自由程更精确的可由 $\lambda_{MFP} = \frac{A}{E^2} + B\sqrt{aE}$ 来描述，其中(A,B)对不同种类材料有选择性，a 为单层原子厚度^[109]。

由于光电子发射的极高表面敏感性，为了测量到清晰的电子结构，必须在清洁和原子级平整的系统上进行 ARPES 实验，因此实验测量环境需要保持在超高真空条件下。通常 ARPES 的实验测量环境要求低于 $5 \times 10^{-11} \text{ mbar}$ 的真空度，且需要在实验之前立即制备新鲜和平坦的表面以尽量减小表面吸附和老化对实验的影响。

此外电子的运动会受到磁场的影响，所以为了满足测量环境无磁场的要求，必须对 APRES 测量腔体进行磁场屏蔽处理。现实的系统中通常将测量腔体设计成双层结构，内层为磁导率极高的 μ 金属层，这样可以有效屏

蔽外界磁场。

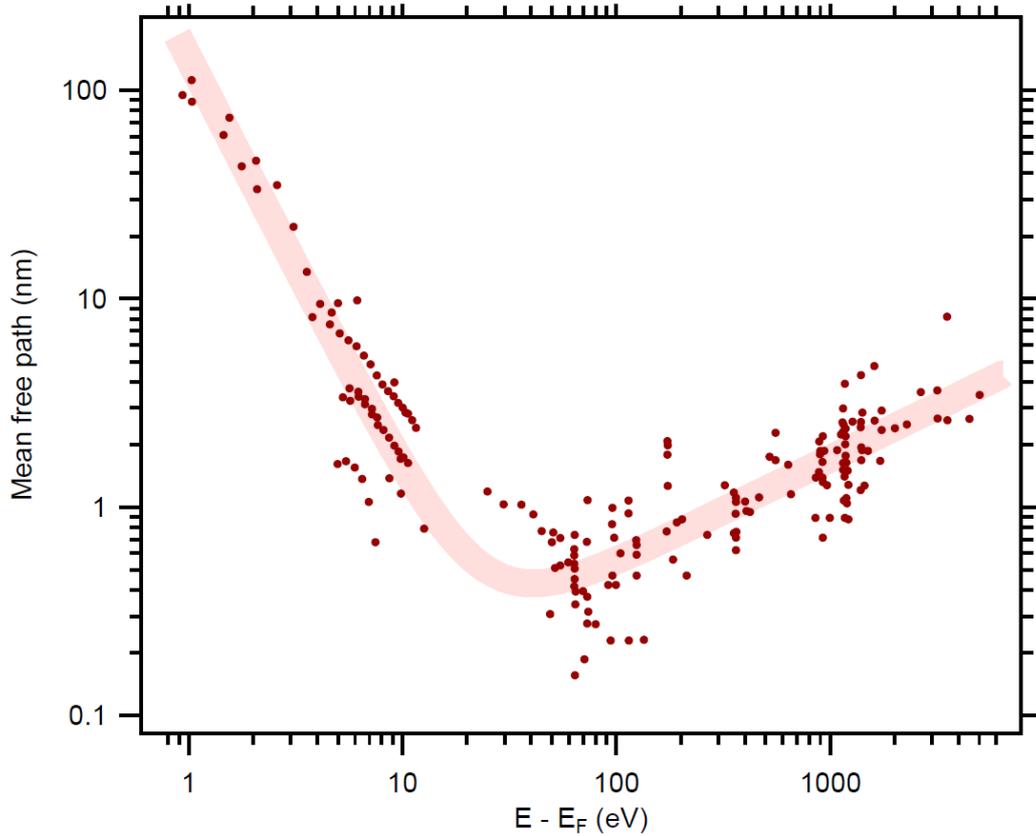


图 2.4 光电子在固体中的平均自由程与光子能量的关系，引自^[109]。

2.1.1.2 三步模型和单步模型

通常对光电子能谱的理论描述中，主要用到的两个模型分别是三步模型(three-step model)和单步模型(one-step model)，其中三步模型更直观，便于理解；单步模型则更精确^[110]。从物理过程上来说，光电激发可以描述成通过光激发将 N 电子体系的初态 Ψ_i^N 激发到一个可能的终态 Ψ_f^N 的过程，其光激发的跃迁概率为 w_{fi} 。这一过程可以由费米黄金规则 (Fermi's golden rule) 来描述：

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (2.8)$$

这里 $E_i^N = E_i^{N-1} - E_B^k$ 和 $E_f^N = E_f^{N-1} + E_{kin}$ 分别是 N 粒子系统的初态和末态的能量。该过程的哈密顿量为：

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2m_e} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right]^2 + eV(r) \\
&= \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{e}{2m_e c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2m_e c^2} \mathbf{A}^2 + eV(r) = H_0 + H_{int} \quad (2.9)
\end{aligned}$$

其中电子与光的相互作用 H_{int} 可以看作成一个微扰量：

$$H_{int} = -\frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 = -\frac{e}{mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \quad (2.10)$$

其中 \mathbf{p} 是电子动量算符， \mathbf{A} 是电磁矢量算符。在式(2.10)的推导中利用倒易关系 $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$ 和偶极子近似 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ (即在原子尺寸上的 \mathbf{A} 的变化很小，可以视作为常数，因此可以得到 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) 来进行推导；同时 \mathbf{A} 的高阶贡献也被忽略掉。但同时也要注意这一过程中费米黄金法则是在弱微扰和线性近似下成立的，对于一些超快的高强度脉冲光，其通常要考虑高阶效应和非线性效应的影响。

在普通的光电子能谱测量中偶极子近似虽然经常被使用，但应该注意的是 $\nabla \cdot \mathbf{A}$ 可能在某些特定的条件下变得重要，即 $\nabla \cdot \mathbf{A} \neq 0$ ，比如在材料表面，因为在材料表面的电磁场可能具有强的空间依赖性，从而导致非直接跃迁的强度显著增加。表面光激发强度的贡献与材料的介电函数 ϵ 有关，其将会干扰体态信号的贡献，导致大量直接跃迁峰呈现不对称的线形。在处理这类问题时更严格的方法是利用单步模型来描述，在单步模型下光子吸收、电子移除和电子探测被视为连续相干的过程。这种情况下，材料体内、表面和真空必须包括在描述晶体的哈密顿量中，这意味着不仅必须考虑体态，还要考虑表面和中间状态以及表面共振态的影响。关于三步模型和单步模型对光电发射过程的处理方法大致可由图 2.5 来描述。

其中三步模型是一个为了便于形象理解光电激发过程而提出的理论模型，其将光电发射过程细分为三个独立连续的步骤来描述，主要包括：

- 1) 材料内部电子吸收光子的光激发；
- 2) 被激发的电子转移到表面；
- 3) 光电子越过表面势垒逃逸到真空；

总的光电发射强度 $I(h\nu, E)$ 由三个独立过程的乘积给出，分别为：光激发跃迁的总概率 $P(h\nu, E)$ 、迁移电子不被散射的概率 $D(E)$ 以及通过表面势垒的传播概率 $T(E)$ 。

$$I(h\nu, E) = P(h\nu, E)D(E)T(E) \quad (2.11)$$

其中步骤 1 包含关于材料的固有电子结构的所有信息；步骤 2 可以根据有效的平均自由程来估算，与激发的电子无散射的迁移到表面的概率成正比，这一过程中没有能量和动量的损失（其中电子的非弹性散射将会使材料的光电发射强度降低并导致一个连续背底，这里我们不做讨论）；步骤 3 电子通过材料表面势垒而逃逸到真空的概率，其取决于受激电子的动能以及材料功函数 Φ 。

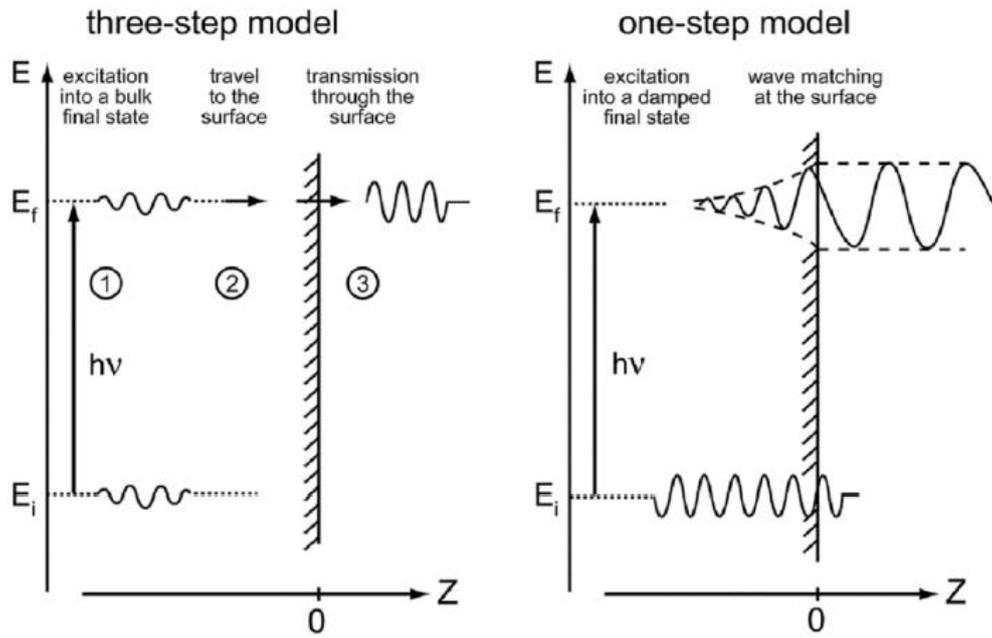


图 2.5 三步模型和单步模型的光电激发过程示意图，引自^[108]。

2.1.1.3 突然近似

在实际考虑式(2.8)光电跃迁概率 w_{fi} 时，当 N 电子的初态波函数 Ψ_i^N 被光激发一个电子后将剩下 N-1 个粒子的末态 Ψ_f^{N-1} 。在这一过程中我们常常要引入一些近似来简化计算，因为多电子系统自身也会弛豫，所以光激发过程远比我们想象的复杂。为了简化处理，我们采用突然近似 (Sudden approximation)，即认为电子是在瞬间被移除，而其有效势场的变化是不连续的，移除的光电子与剩余系统没有碰撞相互作用。此时末态波函数 Ψ_f^N 可

由光电子的波函数 $\phi_f^{\mathbf{k}}$ 和剩下的 $N-1$ 个粒子的末态波函数 Ψ_f^{N-1} 组成:

$$\Psi_f^N = A\phi_f^{\mathbf{k}}\Psi_f^{N-1} \quad (2.12)$$

其中 A 是一个 N 电子波函数反对称运算符, 使波函数满足 Pauli 原理; $\phi_f^{\mathbf{k}}$ 是具有动量 \mathbf{k} 的光电子的波函数, Ψ_f^{N-1} 是剩下的 $(N-1)$ 电子系统末态波函数。虽然突然近似经常被使用在 多体光电激发的简化处理中, 但是要求被激发的电子具有较高的动能; 对于低能激发, 电子不能被光激发而逃逸到真空中时, 此时称之为绝热极限(adiabatic limit), 其末态波函数则不能分成两部分来处理。

接下来处理初态波函数, 为简单起见, 我们假设 Ψ_f^N 是一个基于 Hartree-Fock 表象下的单一 Slater 行列式, 因此我们可以将其写为单电子轨道 $\phi_i^{\mathbf{k}}$ 和 $(N-1)$ 电子波函数 Ψ_i^{N-1} 的乘积:

$$\Psi_i^N = A\phi_i^{\mathbf{k}}\Psi_i^{N-1} \quad (2.13)$$

然而通常情况下, Ψ_i^{N-1} 应该表示为 $\Psi_i^{N-1} = c_{\mathbf{k}}\Psi_i^N$, 其中 $c_{\mathbf{k}}$ 是具有动量 \mathbf{k} 的电子的湮灭算子。这也表明, Ψ_i^{N-1} 不是 $N-1$ 粒子哈密顿算符的本征态, 而是在移除出一个电子之后就是剩余的 N 粒子波函数。基于这一点, 我们可以写出方程(2.8)中的矩阵元素:

$$\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle = \langle \phi_f^{\mathbf{k}} | H_{int} | \phi_f^{\mathbf{k}} \rangle \langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle \quad (2.14)$$

其中 $\langle \phi_f^{\mathbf{k}} | H_{int} | \phi_f^{\mathbf{k}} \rangle \equiv M_{f,i}^{\mathbf{k}}$ 是单电子偶极矩阵元, 第二项是 $(N-1)$ 电子交叠积分。注意, 在这里我们用本征态 Ψ_m^{N-1} 代替 Ψ_f^{N-1} , 当对所有 Ψ_m^{N-1} 中的 m 求和即为总概率。总的光电激发强度将作为动能 E_{kin} 和动量 \mathbf{k} 的函数, 即 $I(\mathbf{k}, E_{kin}) \propto \sum_{f,i} w_{f,i}$, 其正比于:

$$\sum_{f,i} |M_{f,i}^{\mathbf{k}}|^2 \sum_m |c_{m,i}|^2 \delta(E_{kin} + E_m^{N-i} - E_i^N - h\nu) \quad (2.15)$$

这里 $|c_{m,i}|^2 = |\langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle|^2$ 是从初态 i 移除一个电子而在激发态 m 中留下 $(N-1)$ 粒子系统的概率。从中我们能看出, 对于 $\Psi_i^{N-1} = \Psi_{m_0}^{N-1}$ 的一个本征态 $m = m_0$, 那么相应的 $|c_{m_0,i}|^2$ 将为单位矩阵, 而所有其他的 $c_{m,i}$ 为零; 如果

$M_{f,i}^{\mathbf{k}} \neq 0$ ，对于非相互作用体系，其 ARPES 光谱强度将通过 Δ 函数作用于 Hartree-Fock 轨道能量 $E_B^{\mathbf{k}} = -\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 处的结果给出，如图 2.6 (a) 所示（非相互作用的粒子图像）。然而，在强相关系统中，许多 $|c_{m,i}|^2$ 将不等零，因为移除一个电子将会导致系统的有效势产生强烈变化，也就是说 Ψ_i^{N-1} 将与许多本征态 Ψ_m^{N-1} 产生交叠积分。因此，ARPES 光谱不会由单个 Δ 函数组成，而是根据在该过程中产生的激发态 m 的数量显示主峰和卫星峰，如图 2.6 (b)。其中在绝对零度下基态电子分布为 $n(\mathbf{k})$ 如图中上方插图所示。

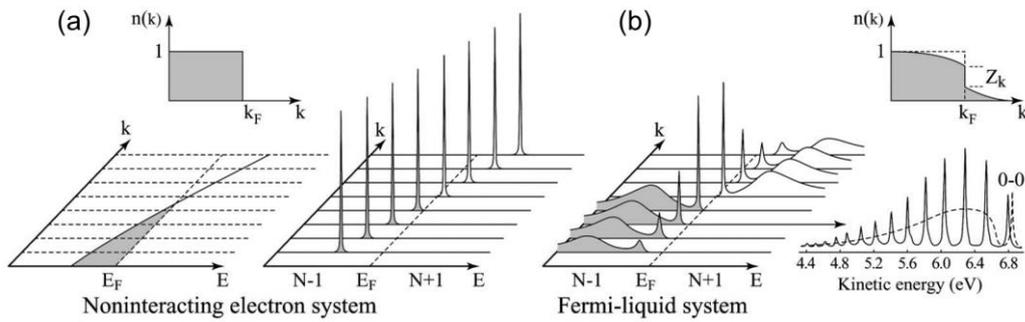


图 2.6 (a) 在非相互作用系统中，对于单个过费米面的能带当加入或移除一个电子后的能谱；(b) 对于有相互作用的费米液体系统的谱函数；其基态 ($T=0\text{K}$) 的分布函数 $n(k)$ 分别如其上方插图所示；引自^[107]。

2.1.1.4 单粒子谱函数

在关于固体的光电子发射的研究中，尤其是在关联电子系统中，方程 (2.15) 中的 $|c_{m,i}|^2$ 在通常情况下都不等于零，这时就需要用到格林函数方法，这是在研究这类问题的最强大和最常用的方法。基于此方法，单电子在多体系统中的传播可由含时的单电子格林函数 $g(t-t')$ 来描述，其可以被解释为将动量为 \mathbf{k} 的电子在零时刻添加到系统的 Bloch 态中的概率幅值，添加到系统中的电子在经过时间 $|t-t'|$ 之后仍然处于相同的状态。通过进行傅里叶变换，可以在能量动量表象下重构 $g(t-t')$ ，得到 $g(\mathbf{k}, \omega) = G^+(\mathbf{k}, \omega) + G^-(\mathbf{k}, \omega)$ ，其中 $G^+(\mathbf{k}, \omega)$ 和 $G^-(\mathbf{k}, \omega)$ 分别是添加和移除一个电子的格林函数。在温度 $T=0$ 时：

$$G^{\pm}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_m \frac{|\langle \Psi_m^{N\pm 1} | c_{\mathbf{k}}^{\pm} | \Psi_i^N \rangle|^2}{\omega - E_m^{N\pm 1} + E_i^N \pm i\eta} \quad (2.16)$$

其中算符 $c_{\mathbf{k}}^{\pm} = c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ ($c_{\mathbf{k}}^{-} = c_{\mathbf{k}\sigma}$) 作用在 N 粒子初态 Ψ_i^N 上将产生 (消除) 具有能量 ω 、动量 \mathbf{k} 和自旋 σ 的电子, 对所有可能的 $(N-1)$ 粒子的本征态 $\Psi_m^{N\pm 1}$ 与本征值 $E_m^{N\pm 1}$ 求和, η 是正无穷小量 (这里我们为了简便, 设 $\hbar = 1$)。在极限 $\eta \rightarrow 0^+$ 中, 可以利用 $(x \pm i\eta)^{-1} = \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x)$, 其中 \mathcal{P} 表示主值, 以获得单粒子光谱函数 $A(\mathbf{k}, \omega) = A^+(\mathbf{k}, \omega) + A^-(\mathbf{k}, \omega) = -\left(\frac{1}{\pi}\right) \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega)$, 有:

$$A^{\pm}(k, \omega) = \sum_m |\langle \Psi_m^{N\pm 1} | c_{\mathbf{k}}^{\pm} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_m^{N\pm 1} + E_i^N) \quad (2.17)$$

且 $G(\mathbf{k}, \omega) = G^+(\mathbf{k}, \omega) + \{G^-(\mathbf{k}, \omega)\}^*$, 这定义了延迟的格林函数。注意, $A^-(\mathbf{k}, \omega)$ 和 $A^+(\mathbf{k}, \omega)$ 分别定义了单电子移除和产生的光谱函数, 可以用于直接和逆光电子能谱探测, 对于直接光电子发射谱, 通过比较 $A^-(\mathbf{k}, \omega)$ 和方程(2.15)可以直接看出。

如果将格林函数公式扩展到有限温度 ($T \neq 0$) 情况下, 即可考虑到有限温度的影响。通过再次引入突然近似, 可以将 ARPES 实验中测量的强度写为:

$$I(\mathbf{k}, \omega) = I_0(\mathbf{k}, \nu, \mathbf{A}) f(\omega) A(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.18)$$

其中 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\parallel}$, 代表电子的面内动量; ω 表示电子相对于费米面的能量, $I_0(\mathbf{k}, \nu, \mathbf{A})$ 与单电子跃迁矩阵的平方 $|M_{f,i}^{\mathbf{k}}|^2$ 成正比, 其主要取决于电子动量、以及入射光子的能量和偏振状态, 其通常可在实验中通过改变测量的几何位置和光子偏振来探测材料的轨道信息。其中第二项为费米狄拉克分布函数 $f(\omega) = (e^{\frac{\omega}{k_B T}} + 1)^{-1}$, 其直接决定了直接光电测量只能探测被占据的电子状态, 即只能探测费米面之下的电子结构。在方程(2.18)中, 我们忽略了由于有限能量和动量分辨率而导致的影响, 但是在实验中对 ARPES 光谱进行定量分析时必须加以考虑。

将电子-电子相互作用引入格林函数可以方便地用电子本身的自能表

示, 可写成 $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = \Sigma'(\mathbf{k}, \omega) + i \Sigma''(\mathbf{k}, \omega)$, 其实部和虚部体现了在多体系统中能量为 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ 、动量为 \mathbf{k} 的电子的能量重正化和准粒子寿命等信息。以电子自能表示的格林函数和光谱函数为:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (2.19)$$

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma'(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)]^2} \quad (2.20)$$

由于 $G(t, t')$ 是对外部扰动的线性响应函数, 其傅立叶变换 $G(\mathbf{k}, \omega)$ 的实部和虚部必须满足 Kramers-Kronig 关系。这意味着如果可以直接从实验测量获得 $A(\mathbf{k}, \omega) = -\left(\frac{1}{\pi}\right) \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega)$, 然后利用方程 2.19 计算 $\text{Re} G(\mathbf{k}, \omega)$ 则可以直接获得自能的实部和虚部。

2.1.1.5 矩阵元效应和有限分辨率影响

通过 ARPES 实验我们可以直接探测式(2.18)中的光谱函数, 但是实际的实验光谱强度不仅依赖于 $I_0(\mathbf{k}, \nu, \mathbf{A})$ 中的跃迁矩阵元, 还会受到有限的能量分辨率和电子二次散射造成的连续背底信号的影响。所以更精确的光电流的表达式为:

$$I(\mathbf{k}, \omega) = \int d\tilde{\omega} d\tilde{\mathbf{k}} I_0(\tilde{\mathbf{k}}, \nu, \mathbf{A}) f(\tilde{\omega}) A(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) R(\omega - \tilde{\omega}) Q(\mathbf{k} - \tilde{\mathbf{k}}) + B \quad (2.21)$$

这一表达式由式(2.18)与能量分辨率 R 和动量分辨率 Q 的卷积组成, 其中 R 是一个典型的高斯函数, Q 则更复杂; B 则为光谱背底信号的校准曲线, 简单情况下可视为一个恒定值, 由一个以费米能量为特征值的阶梯函数来描述, 更精确的描述可以由考虑散射的 Shirley 背底来扣除^[111]。

接下来简单的考虑跃迁矩阵元效应, 由于 $I_0(\mathbf{k}, \nu, \mathbf{A}) \propto |M_{f,i}^{\mathbf{k}}|^2$, 因此其与实验的入射光能量和几何方位有关, 这可能导致最终测量到的光电子信号完全被压制。其中光子能量主要影响材料中电子光激发散射截面, 不同电子的散射截面对光子能量的依赖关系不同, 最终可能使得测量到的光电流信号产生巨大的差别。

测量几何因素的影响最要来自于材料中电子波函数的宇称和光子偏振的影响。通过利用对易关系 $\hbar \frac{\mathbf{p}}{m} = -i[\mathbf{x}, H]$, 可以得到跃迁概率:

$$|M_{f,i}^k|^2 \propto |\langle \phi_f^k | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{x} | \phi_i^k \rangle|^2 \quad (2.22)$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$ 是电磁矢势 \mathbf{A} 极化方向的单位矢量，代表了入射光子的偏振；通过考虑电子波函数的空间宇称，结合实验几何角度就可以粗略对出跃迁概率的进行估算。假如电子能激发到样品的一个镜像对称面，表明此时末态波函数 ϕ_f^k 一定是偶宇称的，如果设定+(-)分别代表波函数的偶(奇)宇称，式(2.22)可能的结果为：

$$|M_{f,i}^k|^2 = \begin{cases} | \langle + | + | + \rangle |^2 \neq 0 \\ | \langle + | - | + \rangle |^2 = 0 \\ | \langle + | + | - \rangle |^2 = 0 \\ | \langle + | - | - \rangle |^2 \neq 0 \end{cases} \quad (2.23)$$

只有保证 $\langle \phi_f^k | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{x} | \phi_i^k \rangle$ 为偶宇称时，其积分后的跃迁概率才不为零，此时才能探测到光发射信号。因此实验上经常通过这个方法利用不同偏振的光子来探测材料中的不同轨道的信号^[108, 112]。

2.1.2 实验装置

由于 ARPES 实验的表面敏感性，所以要求材料具有干净和原子级平整的表面，因此首先要求实验是在超高真空环境下来进行，这样才能减少样品表面杂质吸附和老化；其次要将电子从材料中激发出来，因此高强度的单色光源是必备条件；最后要想得到光电子的信息就需要有先进的电子分析器。下面将从这三个方面来分别简要介绍 ARPES 实验系统的搭建：

(1) 超高真空系统

在各类表面探测或空气敏感的实验中，真空系统搭建是非常重要的，好的真空系统可以大大提高实验的质量和效率，尤其对于空气敏感的材料更为重要。一般情况下样品表面通过吸附形成一个原子层的时间与其真空度呈负相关关系，如表 2.1 所示：

表 2.1 真空度与样品表面吸附形成原子层的关系

名称	压力范围	单原子层形	平均自由
----	------	-------	------

	(torr)	成时间(s)	程(m)
低真空	$> 10^{-3}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-2}$
高真空	$10^{-3} - 10^{-8}$	$10^{-4} - 10$	$10^{-2} - 10^4$
超高真空	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10 - 10^4$	$10^4 - 10^6$
	$< 10^{-10}$	$> 10^4$	$> 10^6$

真空度形象的理解可以利用热力学原理来解释，气压越低则表明样品表面在单位时间内碰撞到腔体中粒子的数目越少，从而杂质被吸附在样品表面的概率越小。因此，为了延长样品的测量时间，要求尽量提高腔体真空度，通常的角分辨光电子实验都在超高真空环境下进行，典型的真空度大约在 10^{-11} mbar 量级。为了获取高真空度，就需要尽量将腔体的气体抽出，但是由于不同的真空泵所工作的压强区间不同，这时往往需要利用多级泵浦系统。一般我们可以用一个简化的抽气公式来描述真空度随真空泵抽速和腔体漏气速率以及腔体体积的关系：

$$V \frac{dp}{dt} = -pS + L \quad (2.24)$$

其中 V 为腔体体积， p 为压强， S 为真空泵的抽取速率， L 为真空腔的漏气速率。理想情况下，当漏气速率为零时：

$$p = p_0 e^{-\frac{S}{V}t} \quad (2.25)$$

真空度将随抽气时间呈指数加下降。

表 2.2 中列出了几种常用的真空泵的工作压强和其优缺点。由于油性物质的饱和蒸汽压很大，所以腔体要求无油环境，实验系统一般都采用干式泵作为前级泵浦系统获取初真空；然后在初真空的范围上用离子泵来得到高真空和超高真空；通常为了获得较好的超高真空，还会加装 Ti 升华泵和吸附泵，Ti 升华泵是利用高压将 Ti 升华成 Ti 蒸汽使其沉积在腔壁上来吸附腔体中的杂质分子，吸附泵则是通过泵中的吸附部件来吸附腔体中的杂质分子；通过这一套多级泵浦系统一般可以使腔体的真空度低于 10^{-10} mbar，这一真空度可满足大多实验的需求。

表 2.2 常用真空泵的对比

名称	极限真空 /mbar	优点	缺点	维护
油泵	$<10^{-2}$	便宜	有油	定期更换 机油
干式涡 旋泵	$<10^{-3}$	抽速快, 无 油, 连续工 作	有振动, 价 格贵, 维修 困难	定期清理 和更换胶 圈
离子泵	10^{-2} - 10^{-11}	抽速快, 无 振动, 连续 工作	对于难电离 的物质无法 抽取, 要求 背底真空	定期更换 电极板
Ti 升华 泵	超高真空	无油, 使用 方便	作用真空范 围小, 只能 起辅助作用	定期更换 Ti 丝
吸附泵	超高真空	无油, 使用 方便	抽力小, 只 起辅助作用	定期更换 吸附棒

(2) 光源的产生

在光电子能谱实验中另一个重要的就是光源的获得, 单色性好的高强度光源对提高实验精度和测量效率至关重要。现在一般用到的光源主要有两类, 一是基于实验室系统的气体放电灯作为光源, 其利用高能的微波将惰性气体电离使其处于等离子态, 通过激发到高能级的电子能级跃迁来辐射光子。这类光源一般有较强的强度和较好的单色性, 使用方便, 其中非常有代表性的就是氦灯。但是这类光源通常能量是固定的, 其能量值为工作气体的能级跃迁的特征谱线。通过调节单色器可以选择不同的特征谱线, 如 $\text{He I } \alpha$ (21.2eV) 和 $\text{He I } \beta$ (23.1eV), 但是通常情况下不同谱线强度相差非常大, 其中 $\text{He I } \alpha$ 占比达到约 82%, $\text{He I } \beta$ 占比约 8%, 还有 He II 占比约为 10%。图 2.7 是实验室常见的氦灯光源; 其中灯头部分为惰性气体工作场所, 其产生的光子经过单色器从毛细管导入到样品表明进行测量。由于工作物质为气体, 所以需要在光路中加装真空泵以保证测量腔的高真空, 但是其影响仍不可完全避免, 通常开启氦灯后, 腔体的真空度都会存在不同程度的变差。

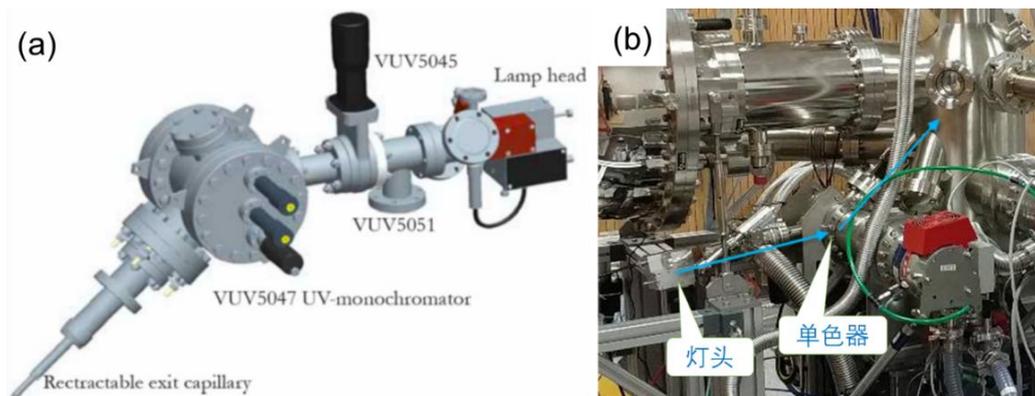


图 2.7 (a) Scienta Omicron 所生产的 VUV5500 型氦灯的前端部件，其包含灯头、单色器和毛细管；(b) 实验室所装备的氦灯的光路图。

这里根据工作气体的不同列举了一些常见的实验室气体放电灯的类型和其能提供的光子能量，如表 2.3 中所示。

表 2.3 实验室常见的气体放电灯的光子能量

工作元素	光子能量(eV)
He	21.22 (He I α)
	23.1 (He I β)
	40.81 (He II)
Ne	16.85 (Ne I α)
	26.91 (Ne II)
Xe	8.44 (Xe I)
	11.54 (Xe II)
Ar	11.62

除了实验室光源，ARPES 测量还经常会在同步辐射线站上进行；同步辐射可以提供高强度、单色性强和能量可变的相干光源。利用同步辐射可以探测材料的三维电子结构，是现在研究材料电子结构的一个重要手段。同步辐射技术发展到现在以及取得了巨大进步，现在世界上大部分活跃的同步辐射光源为三代同步辐射光源，如美国劳伦斯伯克利国家实验室的先进光源(ALS)，瑞士鲍罗谢尔研究所的瑞士光源(SLS)以及中国上海的上海

光源(SSRF)等；目前也有部分光源正在向第四代衍射极限环升级，并已有部分开始投入运营，如瑞典的 MAX IV 实验室。

同步辐射技术的原理主要是利用电子在加速运动下会产生辐射的性质来设计的。电子的加速度主要有两种来源：速率改变和角度改变。在第一种情况下，加速度与速度方向相同，其辐射角度分布为：

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{\mu_0 e^2 |\dot{v}|^2}{16\pi^2 c} \frac{\sin^2 \theta}{(1 - \beta \cos \theta)^5} \quad (2.26)$$

其中 $\beta = \frac{v}{c}$ ， θ 为辐射方向与电荷运动方向的夹角，这一模式下的辐射光子主要在沿着运动方向两侧的区域。

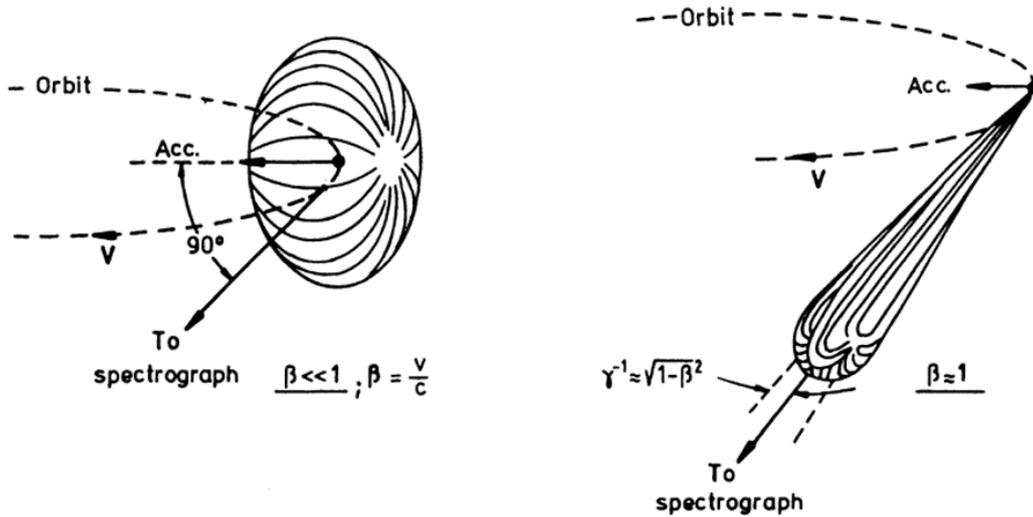


图 2.8 电子在环形加速器中低速辐射和高速辐射时的光子流分布图，引自^[110]。

第二种方式主要是利用磁场使得电子的运动受到偏转，由于电子角度偏转产生了加速度，此时辐射光子的空间分布可由下式来描述：

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{\mu_0 e^2 |\dot{v}|^2}{16\pi^2 c} \frac{[(1 - \beta \cos \theta)^2 - (1 - \beta^2) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi]}{(1 - \beta \cos \theta)^5} \quad (2.27)$$

其中 θ 为辐射方向与电荷运动方向的夹角， φ 为辐射方向与电荷运动和加速度所形成平面的夹角。当电子速度较低时 ($\beta \ll 1$)，辐射强度可近似认为各向同性，如图 2.8 左侧；但当将电子流放在加速器中加速到亚光速时 ($\beta \approx 1$)，当引入相对论效应后，其辐射的光子方向将沿着运动轨迹的切线方向，此时沿着切线方向的强度将极大提高，如图 2.8 右侧所示，这也成为现代同步

辐射技术的基础。

一般的同步辐射中会有两种改变电子运动的装置：首先是弯铁，其目的是将电子束缚在储能环中，电子在此处的辐射强度较弱；其次是波荡器(undulator)，波荡器是一系列极性相反连续周期性放置的磁铁组，电子在运动经过波荡器时会呈波浪形运动（近似正弦轨迹），此过程将辐射出大量的光子且其可认为是近相干的光，如图 2.9 (a)的插图。然后通过后端的光栅单色器和狭缝可以对光的能量和光斑大小进行选择 and 调节，将获得的光引入实验站即可用于实验测量，如图 2.9 (a)。为了实现电子束流的重复利用，通常同步辐射环都为近圆形的，然后根据不同的需求来搭建不同的实验站，图 2.9 (b)展示了瑞士光源的结构示意图和瑞典 MAX IV 实验室的光源线站分布。在一般的同步辐射光源上往往都包括多个线站，例如光电子能谱、X 射线散射、X 射线吸收以及 X 射线成像等，研究领域包括物理、化学、生物、医学和环境等。

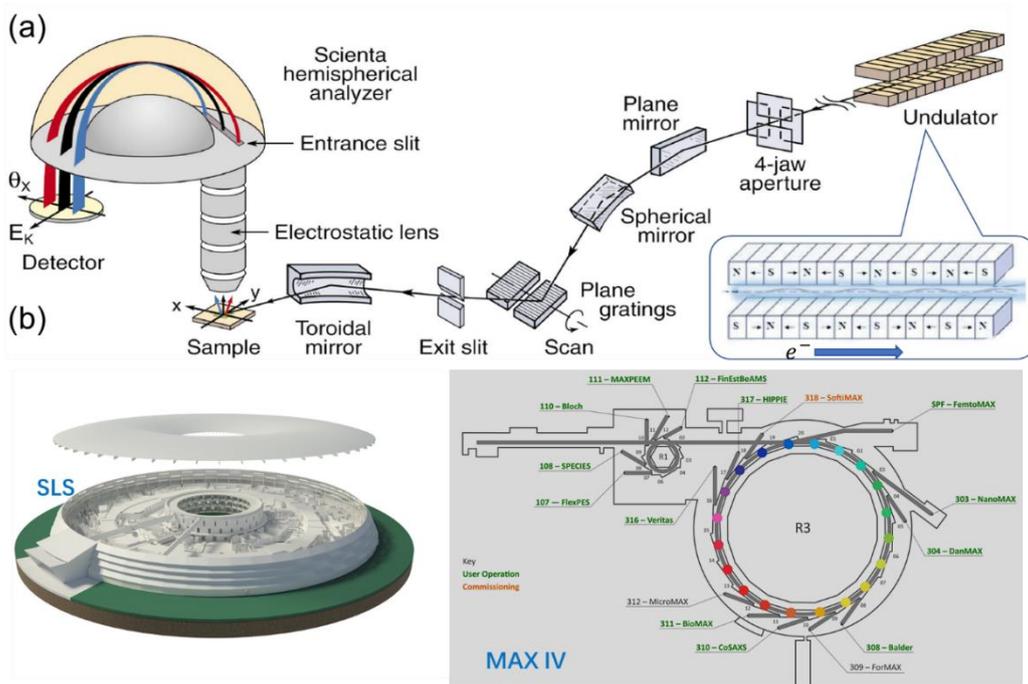


图 2.9 (a)通用的装备平面光栅单色器的同步辐射 AREPS 光束线示意图^[107]；(b) 瑞士光源的示意图和瑞典 MAX IV 实验室的线站设置示意图，图片引自其官网。

除了上述光源，其它实验室常见的光源还包括激光光源(Laser)，其亮

度高、相干性好可以用于高分辨的电子结构探测和时间分辨的测量，但是由于光子能量低，所以覆盖动量范围通常较小，只适合用于动量空间小范围的测量；此外还有利用非线性光学晶体(如 KBBF, SFG 等)来产生基于倍频技术和高次谐波的光源，其可以在实验室内实现特定的光子能量改变，但是这类倍频率后光源往往强度会有较大损失^[113]。图 2.10 中总结了对于不同能量段可用于 ARPES 测量的光源。

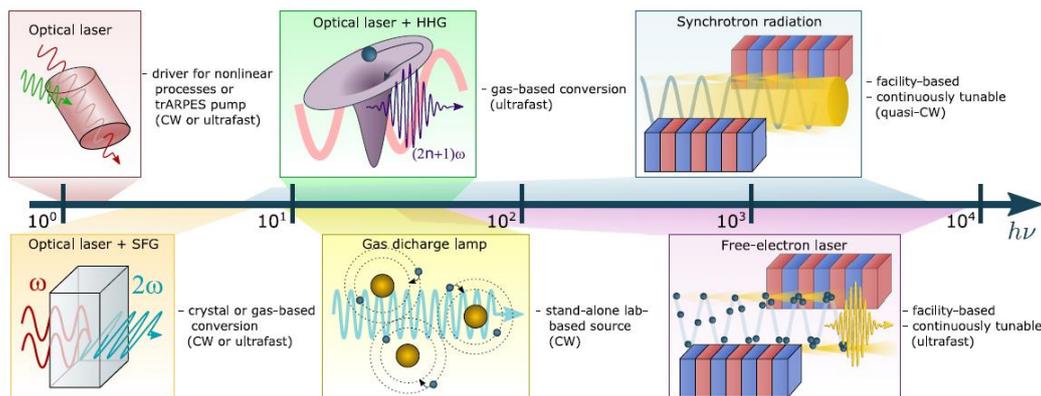


图 2.10 不同能量段的可用于 ARPES 测量的光源，引自^[104]。

(3) 电子分析器

ARPES 系统中最重要部件就是电子分析器，其实现了将激发出的光电子收集并探测的任务，目前经常商用的探测器主要来自于 **Scienta** 和 **Specs** 两家公司；此外还有直筒式的 ARTOF 分析器，但其对光源要求较高，所以这里我们不做介绍。本文中我们以大多数使用的 **Scienta** 公司生产的 R4000 半球电子分析器为例简述其探测原理。其主要由球形电子分析仪、多通道光电倍增管(Multichannel plate, MCP)和电荷耦合器件(charge-coupled device, CCD)来构成。

光电子从样品表面逃逸出来后首先会经过一个静电学透镜组使得其进入半球分析器的狭缝；其中半球电子分析器整个分析器的核心部件，具有不同角度不同能量的光电子经过狭缝后会被在后端被探测到，由于光电子的能量和入射进狭缝的角度不同，其在半球分析器内部的运动轨道也有区别，从而在末端能实现能量和角度分辨，如图 2.11 (a)；整个半球分析器可

以看成是一个具有电势差 V 的同心双层球壳，其内外半径分别为 R_1 和 R_2 ，中间的平均半径为 $R_0 = \frac{R_1+R_2}{2}$ ，如图 2.11 (b)。

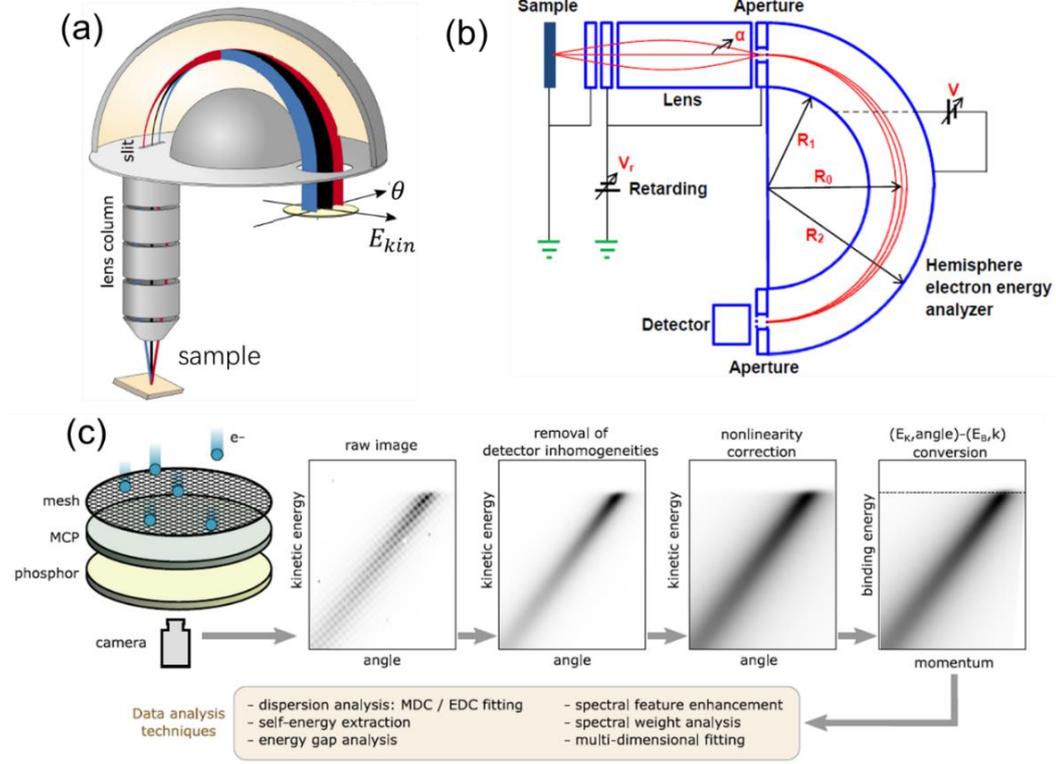


图 2.11 (a)光电子的收集和探测的示意图；(b) 球形电子分析器的结构示意图；(c) 光电子的信号探测和光谱数据的分析过程^[104]。

此时在两个球壳之间将会形成静电场，其等效于一个中心正电荷形成的球形电场， R_0 ， R_1 和 R_2 分别代表其三个等势面，中心正电荷的电荷量可以依据高斯定律求出：

$$Q = \frac{4\pi\epsilon VR_2R_1}{e(R_2-R_1)} \quad (2.28)$$

此时 R_0 处的场强 \mathbf{E}_0 可以得到为：

$$\mathbf{E}_0 = \frac{4VR_2R_1}{e(R_2^2-R_1^2)(R_1+R_2)} \quad (2.29)$$

此时根据离心力与电场力的平衡条件 $\frac{mv^2}{R_0} = |e\mathbf{E}_0|$ 可以算出恰好能经过

狭缝的光电子动能 E_{pass} 为：

$$E_{pass} = \frac{eV}{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right)} \quad (2.30)$$

从上式可以看出，当半球形分析器尺寸一定时，通过改变内外球壳之间的电势差可以对光电子的动能进行选择；在考虑有限的狭缝接收角 α 后，此时分析器的能量分辨率为：

$$\frac{\Delta E}{E_{pass}} = \left(\frac{w}{2R_0} \right) + \left(\frac{\alpha^2}{4} \right) \quad (2.31)$$

其中 w 为狭缝宽度， α 为入射狭缝的光电子接收角度。

分析器部分的最后一部分就是光电子的探测，如图 2.11 (c)所示，这一部分主要包括前端金属网，多通道光电倍增管(MCP)，磷光屏和电荷耦合器件(CCD)这几个部分；其中金属网主要是来形成稳定的静电场，但是其往往会在我们的原始数据上留下网格，这些网格必须在后期处理中从谱上移除，最近有研究人员开发出了基于多次傅里叶变换来消除网格的数据处理方法，使得这一问题得到了解决^[114]；MCP 主要是来增强光电信号，入射电子在通道中经过多次反射后数目会显著增强但是保持其能量不变；在 CCD 相机之前通常会装一个磷光屏(Phosphor screen)，电子轰击在磷光板上产生荧光效应从而被 CCD 相机记录下来。

2.1.3 数据测量与分析

由于 ARPES 实验中对样品和探测器的几何位置具有重要的联系，这里将主要阐述一下对于测量过程中的几何角度和实验结果的动量转换之间的对应关系。在实际的实验中，一般都是保持分析器固定来移动样品，在这里我们以图 2.12 的样品转动为例来看实验测量电子能谱的动量与样品移动的关系。其分别包含 x, y, z 为初始坐标空间，其中分析器的狭缝平行于 y 轴方向， θ_a 为沿着狭缝的出射角度，如图中所示。在初始状态下，出射的电子动量为垂直发射，此时其波矢为： $\mathbf{k} = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} (0, \sin(\theta_a), \cos(\theta_a))$ 。接下来我们考虑样品运动：样品运动通常包括沿着 x, y, z 坐标轴的平动，由于样品表面平坦，平动不改变光电子波矢；其次还包括沿着坐标轴的转动，这时我们需要引入三维旋转矩阵：

$$R_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & \sin(\alpha) \\ 0 & -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \quad R_y = \begin{bmatrix} \cos(\beta) & 0 & -\sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{bmatrix}$$

$$R_z = \begin{bmatrix} \cos(\gamma) & \sin(\gamma) & 0 \\ -\sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

上述矩阵为顺时针旋转；在上例中要想变成图中所示的几何位置，首先样品要绕着 y 轴逆时针旋转 ϕ 角度，然后绕着 x 轴逆时针旋转 θ 角度，此时为了获得旋转后的波矢要分别将 R_y 和 R_x 作用初始波矢上：

$$\begin{aligned} \mathbf{k}' &= \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(-\theta) & \sin(-\theta) \\ 0 & -\sin(-\theta) & \cos(-\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\phi) & 0 & -\sin(-\phi) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(-\phi) & 0 & \cos(\phi) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \sin(\theta_a) \\ \cos(\theta_a) \end{pmatrix} \\ &= \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \begin{pmatrix} \sin(\phi)\cos(\theta_a) \\ \cos(\theta)\sin(\theta_a) - \sin(\theta)\cos(\phi)\cos(\theta_a) \\ \sin(\theta)\sin(\theta_a) + \cos(\theta)\cos(\phi)\cos(\theta_a) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

由于垂直方向动量不守恒，所以其只能用来表示面内动量的转化，即：

$$\begin{pmatrix} k'_x \\ k'_y \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \begin{pmatrix} \sin(\phi)\cos(\theta_a) \\ \cos(\theta)\sin(\theta_a) - \sin(\theta)\cos(\phi)\cos(\theta_a) \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

因此进行 ARPES 能谱测量时要仔细考虑其空间几何参量。

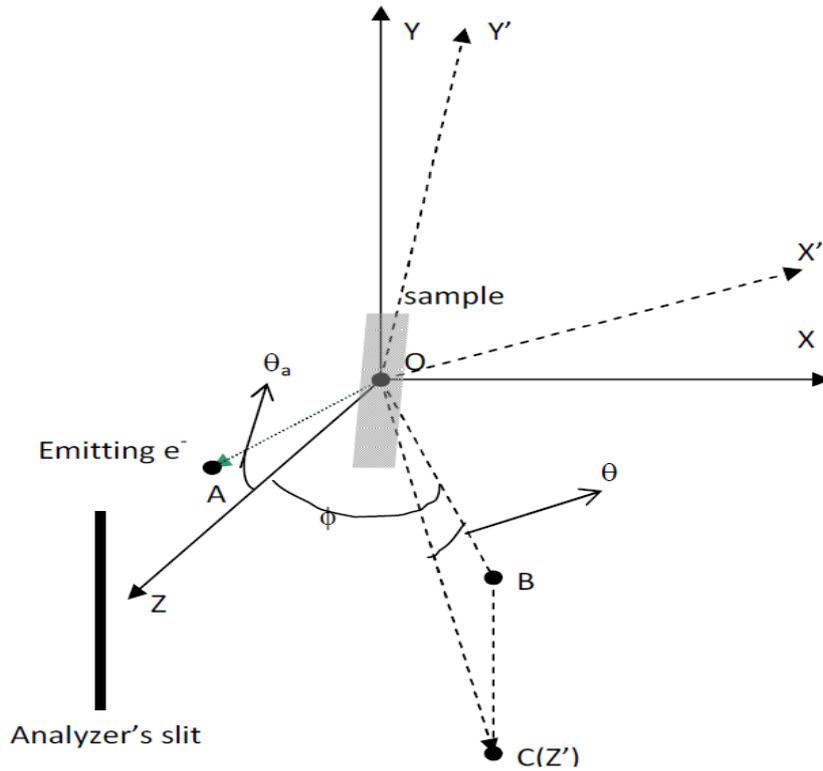


图 2.12 一个典型的 ARPES 实验测量的几何方位图。

2.1.4 其他形式 ARPES 探测技术

(i) 共振-ARPES

由于材料光激发过程的散射截面与光电子能量具有极强的依赖关系，如图 2.13 (a)所示，其中显示了 URu_2Si_2 的各个组份元素的光激发截面随着光子能量的依赖关系。因此可以利用不同的光子能量来实现对特定轨道的光激发信号的加强和压制，这一方法已经广泛的运用在 d 电子和 f 电子材料体系的 ARPES 的测量过程中。当入射光的光子能量正好等于材料的电子在两个不同轨道跃迁的能量差时，其光激发过程可分成两个部分来理解：第一，将电子直接激发到真空中形成光电子而产生光电子能谱，这一部分与通常的光激发过程相同；第二：通过电子跃迁的共振吸收将相应的低能量轨道上的电子激发跃迁到高能量轨道并在低能轨道上留下空穴，激发到高能态的电子会自发向低能级跃迁，同时产生俄歇复合并发射光子，这一光子可以进一步激发相应的轨道上的电子来加强光电子能谱信号，如图 2.13 (c)。所以一般在共振光子能量下既可以看到相应轨道的光学共振吸收谱，又可以看到光电子的共振加强谱^[115, 116]，这两个过程可以使得材料某一轨道的光电子能谱强度得到极大的增强，其已被广泛用于重费米子材料 $4f$ 电子态的研究中。

这里以 Ce 基重费米子材料的 $4f$ 电子结构研究为例，简单的介绍一下共振 ARPES 在实验中测量的原理。对于 Ce 基材料 $4f$ 电子的共振测量一般选择 $3d - 4f$ 的 M 吸收边或者 $4d - 4f$ 的 N 吸收边来进行。例如在测量 CeIn_3 的实验中选择在 Ce 元素的 $3d - 4f$ 共振能量附近变化光子能量时，可以在 881eV 附近明显看到 Ce 的 $3d_{5/2}$ 的 X 射线吸收峰以及光电子能谱上的 $4f$ 态的加强，如图 2.13 (b)所示。在实际的 ARPES 测量过程中，不仅要求信号强度强，而且要求测量的分辨率尽量高；这时典型能量分辨率为上百毫电子伏的软 X 射线能量范围的 $3d - 4f$ 共振显然难以满足实验要求。因此可以选择 $4d - 4f$ 共振能量下进行实验，典型的对于 Ce 元素约为 122eV，当能量偏离这个值时共振激发被关闭， $4f$ 电子的信号弱，可以用来观测其它电子形成的导带电子能带；当能量选择为 122eV 时， $4f$ 电子态的强度加强，

可以来观测4f电子的能带结构；如图 2.13 (d)显示了典型的 Ce 基重费米子 CeCoGe_{1.2}Si_{0.8}在共振和非共振下的 ARPES 能谱，其中可以清晰看到由多体近藤杂化效应所导致的能带弯曲^[117]。

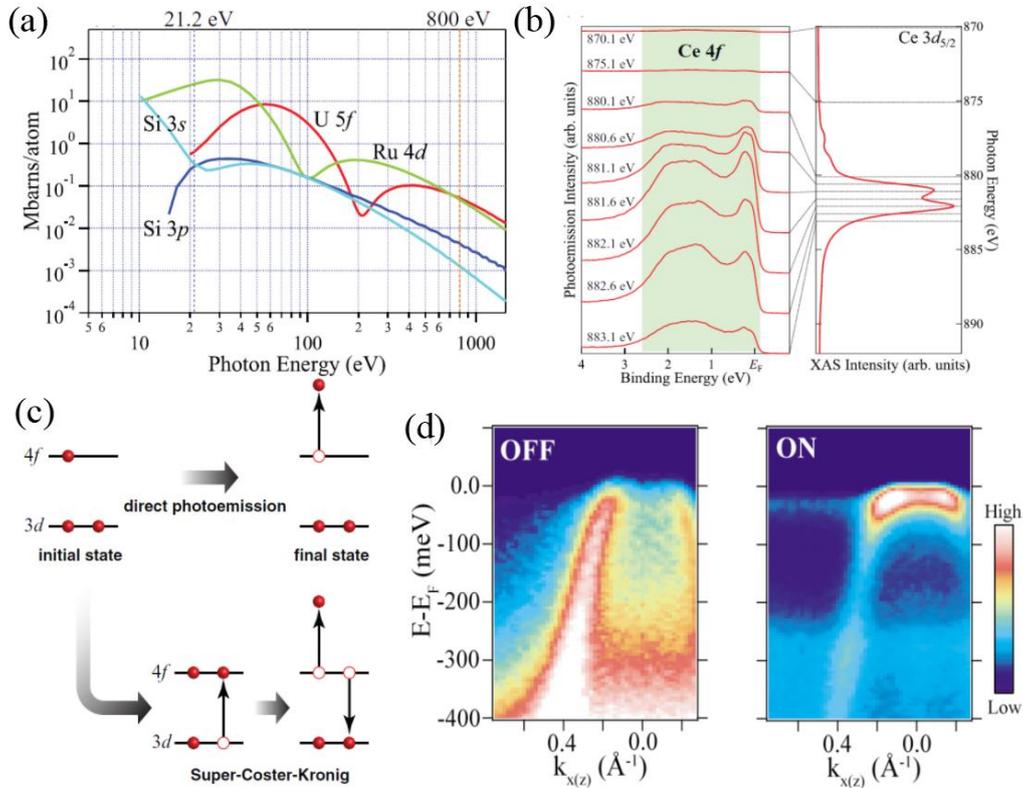


图 2.13 (a) 重费米子材料URu₂Si₂的 Si 3s, Si 3p, Ru 4d 和 U 5f电子的光激发截面随光子能量的变化；(b) 在3d – 4f共振能量(hv~881eV)附近的CeIn₃的光电子能谱和 Ce 的3d_{5/2}吸收的边 x-射线吸收谱随光子能量的变化；(c) 对于 4f电子材料共振 ARPES 的电子激发示意图；(d) 重费米子材料CeCoGe_{1.2}Si_{0.8}在共振和非共振下的 ARPES 能谱；引自^[116, 117]。

(ii) 自旋分辨-ARPES

在实际测量中，当材料的空间反演对称性($\epsilon_{\mathbf{k},\uparrow} = \epsilon_{-\mathbf{k},\uparrow}$)和时间反演对称性($\epsilon_{\mathbf{k},\uparrow} = \epsilon_{-\mathbf{k},\downarrow}$)同时存在时，此时材料的所有电子能带都是自旋简并的 $\epsilon_{\mathbf{k},\uparrow} = \epsilon_{\mathbf{k},\downarrow}$ 。但是当考虑材料的自旋轨道耦合或者发生时间反演对称性破缺之后，能带通常会变得自旋非简并。尤其是对于某些特殊体系，对能带的

自旋探测往往能对我们理解材料的物理特征提供重要帮助，例如拓扑绝缘体，其往往认为自旋轨道耦合导致的能带反转是形成其拓扑态的先决条件，在其反转带隙中通常存在自旋动量锁定的拓扑表面态^[118]，因此实验上探测其能带的自旋性质对理解其拓扑性质是非常重要的。此外对某些材料施加磁场或者存在空间反演对称性破缺后也会产生自旋退简并，磁场的效应是使得能带产生塞曼劈裂(Zeeman split)，不同自旋的电子态会在磁场的作用下产生能量偏移，使得原先自旋简并的能带劈裂成上下两个子代；而当材料的空间反演对称性破缺之后，可使得材料的内部形成一个等效电场，其也会作用到电子上使得能带自旋退简并，这一效应也叫 **Rashba** 自旋轨道耦合，其哈密顿量可写成：

$$H_R = \frac{\alpha_R}{\hbar} (\vec{z} \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \quad (2.34)$$

Rashba 自旋轨道耦合会使相同波矢不同自旋的电子产生不同的能量偏移，其结果直观上看类似于不同自旋的能带形成左右偏移^[119, 120]。图 2.14 (a)中分别展示了在自旋简并的电子口袋在分别考虑塞曼效应和 **Rashba** 自旋轨道耦合后的电子能带演化；其中 2.14 (b)是 ARPES 测量的 Au(111)表面态的电子结构，其属于 **Rashba** 效应导致的电子能带劈裂，通过颜色对比可以清楚看到其能带中电子的自旋极化方向。

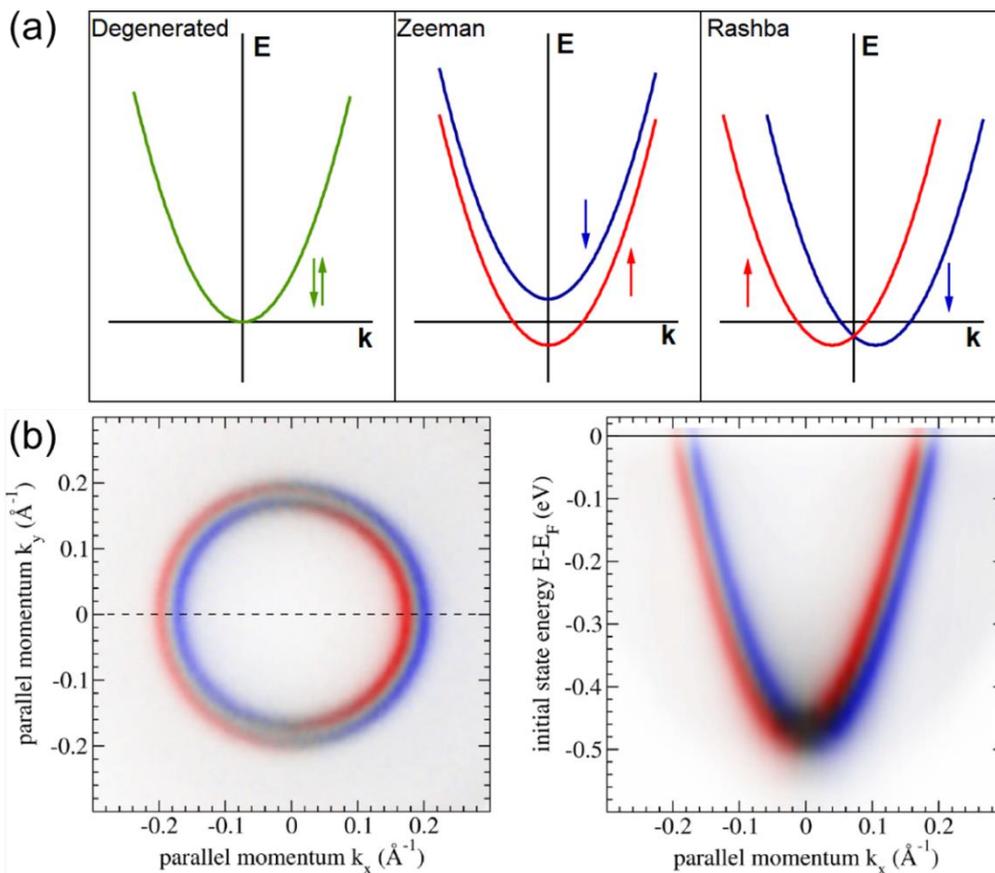


图 2.14 (a)分别在自旋简并、塞曼效应和 Rashba 自旋轨道耦合作用下电子的能带结构演变；(b) 实验观测到的 Au(111)表面态的 Rashba 劈裂，引自^[121]。

目前在 ARPES 实验测量中主要通过与分析器末端加装电子自旋探测器来实验自旋分辨，其主要分为两类：第一类是早期实验中使用的 Mott 探测器，如图 2.15(a)所示，通过这一装置，入射的高能电子会在重元素靶材(Au, Th 等元素)上被散射。由于自旋轨道耦合作用，其不同自旋极化的电子的空间散射具有不对称性，被散射的电子被一对电子探测器检测，通过比较从而可以推测出入射电子的自旋信息；但是这一方法通常效率较低，因为初始光电子的强度经过散射后往往会大幅度减小。随着技术的进一步发展，基于超低能电子衍射(VLEED)的自旋探测器也被制造出来了，其将铁磁材料作为靶材，利用铁磁材料与入射电子的磁性交换相互作用来实现对光电子的筛选，通过反复测量在不同磁场下的电子信息，从而可以推断出入射电子的自旋极性；基于 VLEED 的自旋探测相比于 Mott 探测器的强度有了

较大提高，但是仍然难以达到普通 ARPES 的光谱强度，这也是目前阻碍自旋探测技术广泛运用的原因。

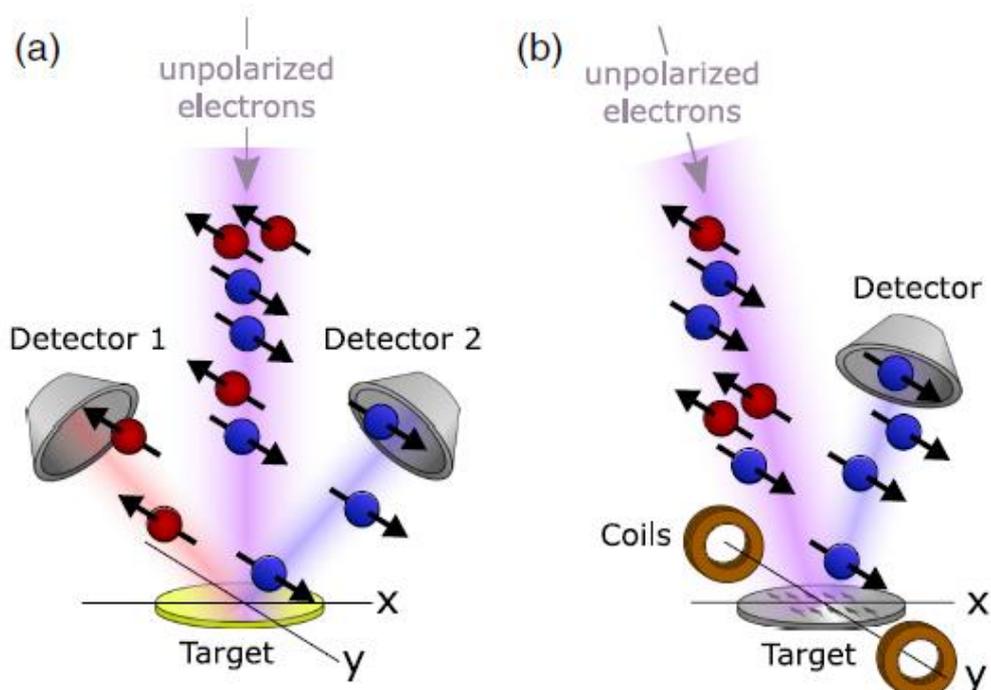


图 2.15 通常使用的自旋探测器原理。(a)基于自旋轨道耦合的 Mott 探测器的示意图，其包含两个探测器，分别探测不同自旋的散射电子；(b) VLEED 散射自旋探测器，其利用磁性交换相互作用实现自旋过滤，通过反复测量不同磁性下的信号对比来得到自旋信息，引自^[104]。

(iii) 时间分辨-ARPES

对于普通的 ARPES，我们测量的是其平衡态的信息，因此测量到的是费米面之下的能带；随着光源的时间分辨率和强度不断被提高，时间分辨的角分辨光电子能谱(trARPES)越来越受到大家的关注。利用时间分辨光电子能谱可以对费米面之上和非平衡态的信息进行测量，其在材料的非平衡动力学研究上发挥了重要的作用。

时间分辨光电子能谱通常在具有超高时间分辨的激光光源上进行，其利用泵浦-探测技术(bump-probe)来实现对材料非平衡动力学的电子结构研究，如图 2.16 (a)。首先利用泵浦激光将材料激发到非平衡态，接着利用探测光束来对此时的电子结构进行测量，通过控制泵浦光束和测量光束之间

的时间间隔，可以直接观测到材料从非平衡态弛豫到平衡态的过程；例如当给材料一个小的脉冲激光后，材料的电子在极短的时间内会直接跃迁到费米面之上的电子态上，此时利用探测光来测量其电子结构即可以探测到费米面之上的部分能带信息，如 2.16 (b)，通过在不同的弛豫时间采谱就能观察到其随时间的弛豫到正常态的过程。此外，泵浦光还能破坏一些有序态，如超导态等，通过测量时间分辨的测量可以观察其超导能隙打开的过程等。图 2.16 (b-d)列举了一些典型的时间分辨的 ARPES 的运用领域，其对我们理解系统的非平衡动力学行为具有极大的帮助。

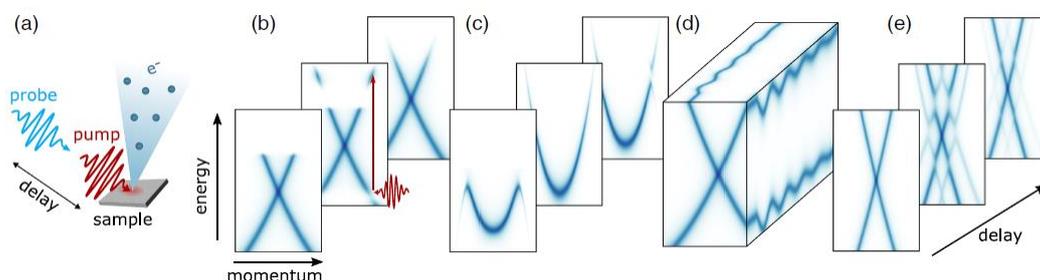


图 2.16 时间分辨 ARPES 原理以及一些典型应用。(a) pump-probe 技术示意图；(b) 直接的光激发和弛豫；(c)有序态的破坏和重构；(d) 相干声子的激发与其结合能的振荡；(f) 电子态的修饰；引自^[104]。

2.2 分子束外延

2.2.1 分子束外延技术简介

分子束外延(MBE)技术是现代信息科技中一项重要的薄膜生长技术。在表面敏感的实验中，我们常常希望获得干净平坦且足够大的样品表面，这一点对于具有良好解离面的材料可以利用机械解离的方法来得到平坦干净的表面，如 van der waals 材料，因为这类材料一般用分子间作用力来实现层间连接，呈准二维结构，其强度比晶体内的离子键或共价键弱得多。但是对于一些三维性较强的难解的材料，机械解离将会及其困难，如果对这些材料进行表面敏感实验时就需要通过制备薄膜来得到干净平坦的表面。通常的薄膜生长方法包括利用化学反应来实现的化学气相沉积(CVD)，利用激光轰击靶材沉积到衬底上的脉冲激光沉积(PLD)，以及利用分子热力学

运动沉积的 MBE^[122]。相比于前两种方法，MBE 技术是上世纪六十年代末美国贝尔实验室提出的一种单晶薄膜的生长方法，其可制备的材料种类多。通过在高真空腔中控制生长温度、元素束流配比和种类，其能够实现速度可控的原子平整的外延薄膜生长。因为 MBE 技术制备的材料平整度高、种类多、生长过程可控性强，因此被称为“原子喷涂打印机”；MBE 技术目前已经大规模被使用在科研和半导体材料等领域，其结合 ARPES 实验技术可对许多材料进行电子结构的研究。

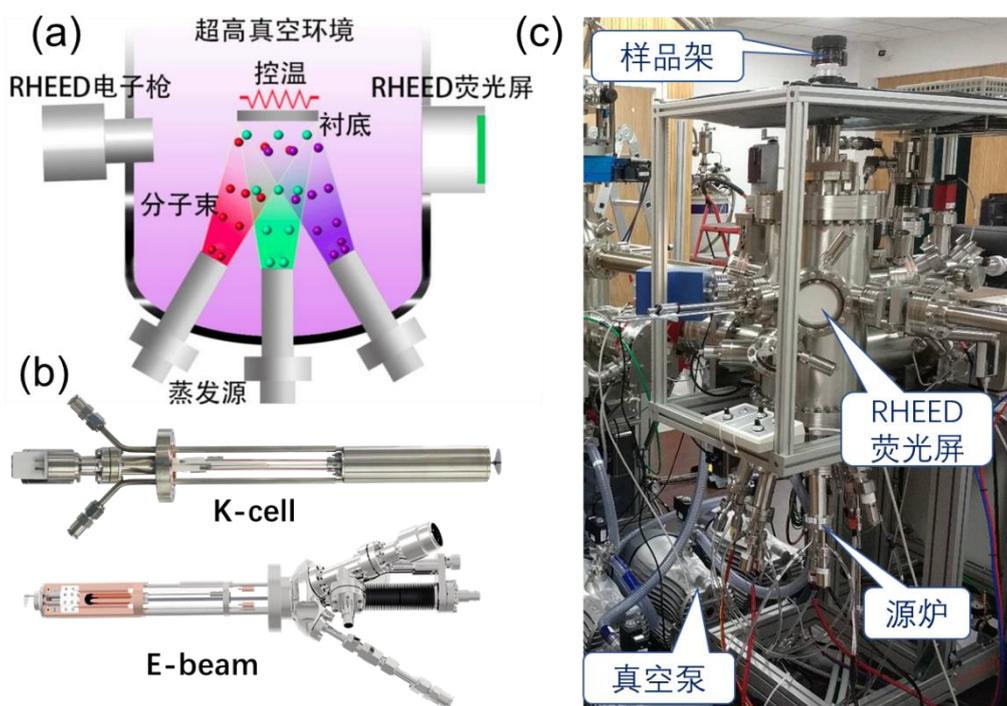


图 2.17 典型的 MBE 设备示意图。(a)MBE 结构示意图，图片引自网络；(b)两种实验室装配的典型的 MBE 源炉；(c) 博士期间在实验室搭建的 MBE 腔体及其部件。

MBE 设备主要包含真空部分、源炉和蒸发源、监测设备、样品架以及控制设备，如图 2.17 所示。真空部分主要真空腔和泵浦系统，高真空是提高薄膜质量的关键，真空度越高，原子的平均自由程越长，其它杂质粒子与薄膜碰撞的几率越小，薄膜的质量越高，如表 2.1 所示。下面将分别介绍 MBE 系统中的几个关键部分。

2.2.2 MBE 源炉

目前常用的源炉主要有两种：努森扩散炉和电子束蒸发源，如图 2.17 (b)。努森扩散炉(Knudsen Cell, K-Cell)，其利用的是加热丝热辐射坩埚，使得坩埚内的材料温度升高到饱和蒸汽压温度而从源炉蒸发并沉积到衬底上，优点是温度和速率可控性强；但是由于其以坩埚为媒介，材料温度会大大降低，通常能达到的温度约为 2000℃ 以下；使用努森扩散炉时要根据生长材料的蒸发温度和活性来选取所需的源炉参数和坩埚类型；通常的坩埚材质包括 Al_2O_3 ，PBN，W，Ta 等高熔点金属和陶瓷。另一类经常使用的源炉是电子束蒸发源(E-beam)，这类源炉是利用灯丝发出的电子经过高压电场加速然后轰击靶材或坩埚，此时局域温度可以超过 2000℃，极限情况下甚至可以到 3000℃。相比于 K-cell 源炉，E-beam 源炉的温度控制性稍差，目前对于 W，Rh，Mo 等蒸发温度极高的金属材料可以用 E-beam 来取得比较好的实验效果。

2.2.3 反射式高能电子衍射

在薄膜生长过程中，经常需要实时监测薄膜的生长状况和薄膜质量，这时就需要用到反射式高能电子衍射(Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED)^[123, 124]。反射式高能电子衍射是利用高电场(15-30kV)将电子加速并以小角度(一般约为 5°)掠入射到样品表面，电子通过薄膜表面晶格的布拉格散射形成衍射图案并在荧光屏上显现出来，其几何结构如图 2.18 所示。

由于 RHEED 的高能电子是掠入射进材料的，所以其也是表面敏感的探测技术^[125]。对于一个二维原子表面，与三维晶体的动量空间倒格点不同，其动量空间为倒易柱(Reciprocal rod)，如图 2.18 (a)。根据衍射条件，其衍射峰出现在满足布拉格衍射定律的位置，可由倒易柱与 Ewald 球的交点来确定，如图 2.18 (c)，衍射电子波矢满足衍射条件的点将会在荧光屏上产生衍射图案^[126]。实验中可以通过调节如图 2.18 (b)中样品台的几何参数来调节样品相对于入射电子束的几何参数；图 2.18 (d)中展示了一个典型的实验

室测量的 Si(111) 表面的 (7×7) 重构的衍射图，实验中还可以通过拟合 RHEED 衍射图来直接对材料的表面晶格常数和对称性进行分析。

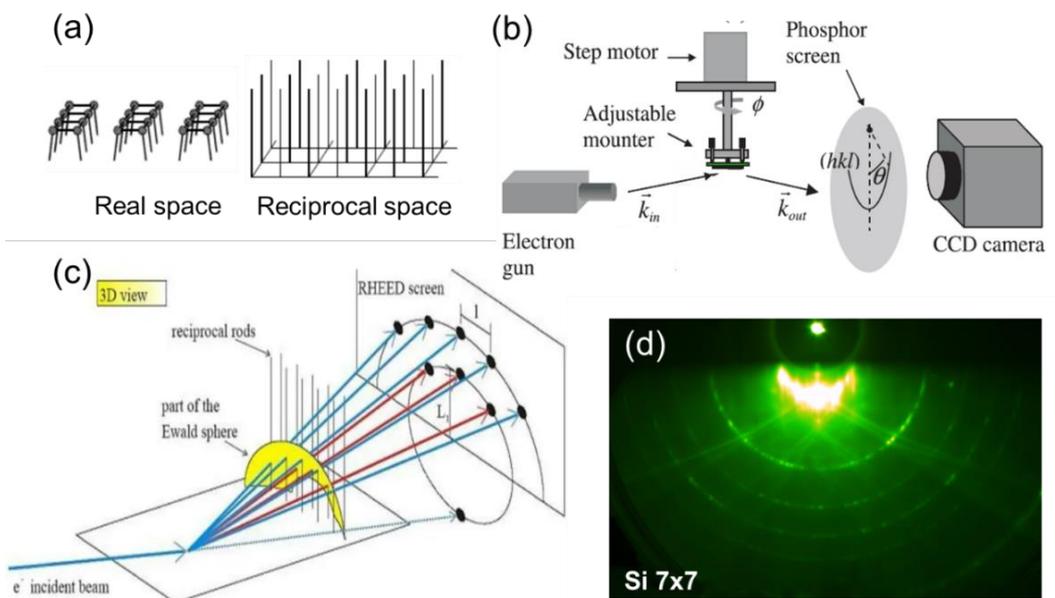


图 2.18 (a) 对于二维薄膜表面原子在实空间结构及其对应的动量空间格矢；(b) RHEED 仪器的几何结构；(c) RHEED 电子衍射图案的形成过程；(d) 实验室测量到的典型的 Si(111) 表面 (7 × 7) 重构的 RHEED 谱图。

由于 RHEED 的图案来自于电子衍射，因此其强度往往反应了衍射电子的相干程度，即与薄膜的质量密切相关；对于平坦的二维单晶样品表面其衍射峰通常是线状衍射斑，转动样品可观测到衍射图案和衍射强度的改变，如图 2.19 (a)；对于岛状的样品表面其通常为点状衍射峰，且转动样品时衍射峰的位置没有明显变化；对于多晶样品表面，由于其各个方向的晶向衍射峰都存在，所以其衍射图案为圆环形，依据衍射图案可直接反映薄膜生长过程中的平坦程度和晶体质量。

基于其衍射强度对薄膜质量的极强敏感性，我们可以实时的记录薄膜样品生长过程中的衍射强度变化，对于生长一个原子层，其衍射强度将会出现一个周期振荡，如图 2.19 (b) 所示。因此，除了可以利用 RHEED 衍射图案和强度来检测薄膜质量，还可以通过强度振荡的周期数来判断薄膜的厚度和薄膜覆盖度。

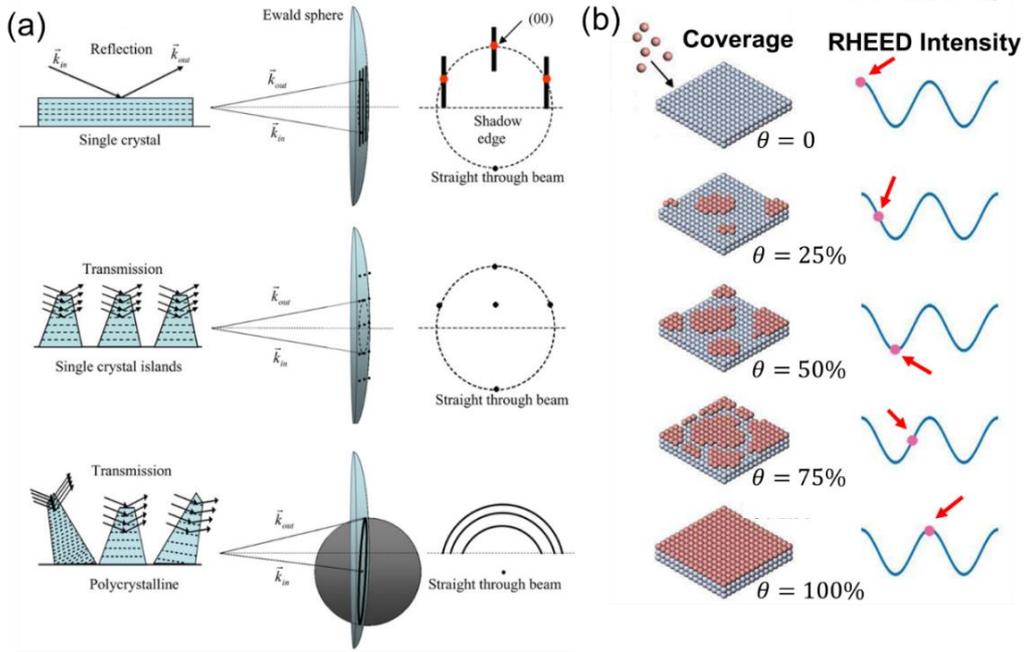


图 2.19 (a)对于不同平整度的样品表面的衍射图案示意图；(b) 单层薄膜形成过程中的 RHEED 衍射强度变化；引自^[127]。

通常情况下单元薄膜和二维材料的 RHEED 强度振荡可由粗糙度模型 (roughness model) 来解释，即其 RHEED 衍射强度与材料表面的粗糙度成正比。这一模型对于晶体原胞为单层结构的材料的层状外延生长符合极好，但是对于部分复杂结构材料中通常不是完全正确的。以 SrTiO_3 (STO) 的生长为例，其中一个原胞中存在两类准二维的截止面，即 SrO 和 TiO_2 层^[128]，以粗糙度模型来看其将会对应两个振荡周期，如图 2.20 (b) 中所示。但是在实际生长过程中往往只有一个振荡周期^[129]，如图 2.20 (c)。当仔细分析材料的结构和表面性质后可发现 RHEED 衍射的强度不仅受到粗糙度的影响，还会与具体材料表面信息相关，具体来说是与材料表面的平均内势 (mean inner potential) 有关，材料表面的平均内势将会改变衍射电子的波矢从而改变衍射条件。这种情况下，表面粗糙度不再是唯一影响衍射峰强度的因素。而研究表明材料表面的平均内势能通过拟合 RHEED 谱图中的菊池线 (Kikuchi lines) 来得到。因此，通过平均内势的分析可以得到材料截止面的化学成分信息^[129]。

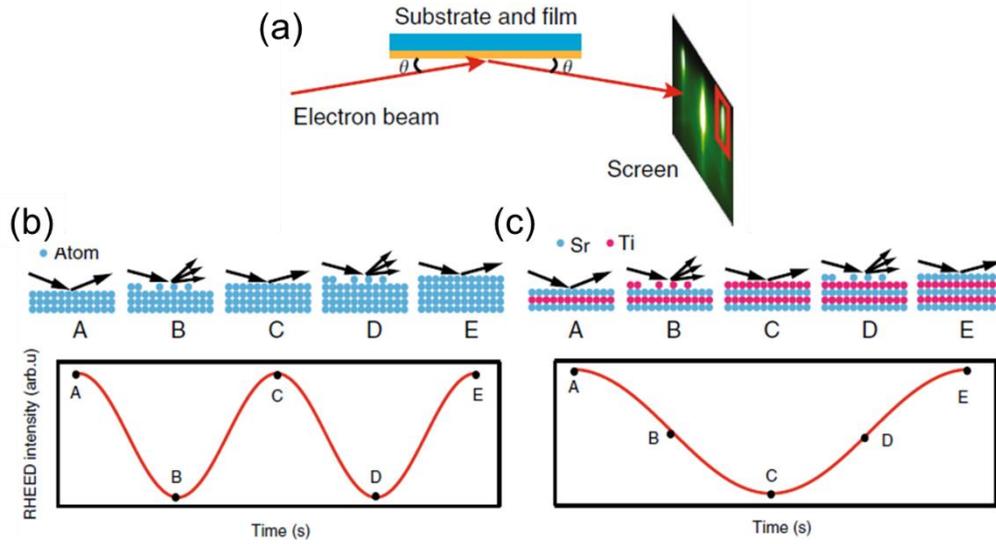


图 2.20 (a) RHEED 衍射的几何结构示意图；(b) 利用粗糙度模型来描述的外延生长时 RHEED 强度随厚度的演化规律；(c) 实际 STO 生长中 RHEED 衍射强度随厚度的演化；引自^[129]。

2.3 其他相关表征与测量技术

在 ARPES 和 MBE 实验中，往往需要事先对材料和衬底的晶体结构和基本物性进行测定，这样有助于后期实验的进行。目前为止已经发展了许多探测物质结构的方法与仪器，如：X 射线衍射、中子散射、核磁共振，扫描隧道显微镜 (STM)，扫描/隧穿电子显微镜 (S/TEM) 等，物性测量常见的主要包括电阻测量，比热测量，磁性测量等。这里简要介绍了在本文实验中常用到的对材料结构和基本电学性质测量的方法，主要包括 X 射线衍射测量，STM 测量和基本电阻测量。

2.3.1 X 射线衍射

X 射线衍射是利用波长与晶体材料晶格常数相当的光与晶格中的电子作用来研究材料的结构和激发的实验方法。当 X 射线入射到晶体材料时，不同格点的原子会与 X 射线产生相互作用而导致 X 射线被散射，当满足布拉格衍射条件时：

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.35)$$

出射的 X 射线会形成相干加强的衍射峰，衍射峰在空间分布的位置和强度与晶体结构密切相关，能反映出该晶体内部的原子排列规律。通常对单晶样品进行标定可以用单晶 X 射线衍射仪和劳厄(Laue)衍射仪完成。对与形状规整的单晶样品，在知道材料晶向时可用 X 射线衍射结合 Laue 测量来确定其垂直方向和面内的晶格常数，其中 Laue 衍射通常使用白光(波长连续)，而 X 射线衍射通常使用具有特征波长的 X 射线。

由于 AREPS 实验和 MBE 与材料的表面晶格结构密切相关，因此经常需要对材料的表面结构进行标定，常用的手段为背散射 Laue 测量，其几何光路如图 2.21 (a)所示，一束 X 射线垂直入射进入样品，背散射的 X 射线形成的衍射图案被 CCD 相机记录下来，结合样品与 CCD 的几何角度和空间距离，就可以得到材料的面内晶向和对称性等信息，图 2.21 (b)展示了实验测量到的 Si(111)表面的 Laue 衍射图片，其中绿色斑点为模拟产生的图案，其结果基本一致。

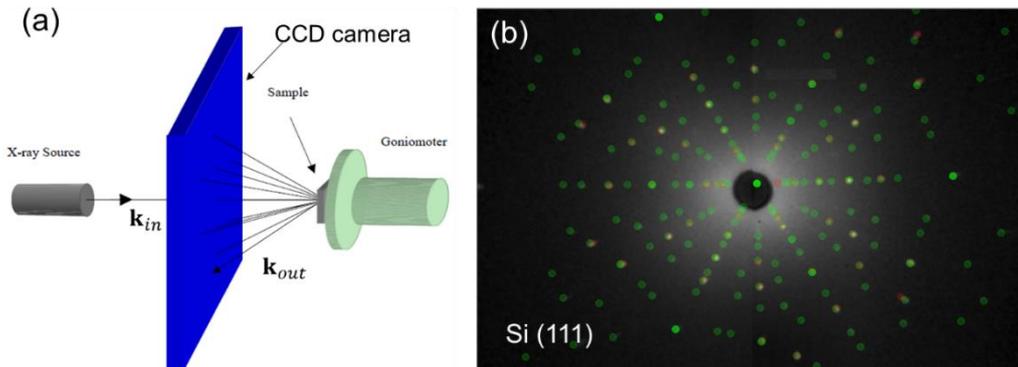


图 2.21 (a)背散射 Laue 的衍射原理示意图；(b) Si(111)表面的 Laue 衍射谱图。

此外结合变温和加压等手段，X 射线衍射还经常用来探测晶体结构随温度和压力等的结构相变。注意，上述 X 射线衍射和 Laue 衍射对结构的测量都是基于光的弹性散射，即光子与材料作用过程没有能量损失^[130]；当考虑非弹性散射时，还可以利用 X 射线来探测材料中的元激发和有序态等^[131]，这时通常需要在强度高、单色性好的同步辐射光源上进行。

2.3.2 STM 测量

扫描隧道显微镜(Scanning tunneling microscopy, STM)是一种实空间探测材料表面结构和电子态的手段，其利用 STM 针尖和样品表面原子的电子隧穿效应来实现原子级分辨的成像和电子结构研究，能与 ARPES 互为补充来研究材料的结构和电子性质^[132, 133]。STM 典型的原理示意图如图 2.22 (a) 所示，其主要有两种工作模式：恒流模式和恒高模式，如图 2.22 (b)，根据所测量的信息不同可以选择所需的模式，一般恒流模式可以测量样品表面形貌，如图 2.22 (c) 上部分是我们实验测量到的石墨烯的表面原子结构；在恒高模式下可以通过改变偏压来探测材料表面的电子态密度分布^[134]，如图 2.22 (c) 下半部分为不同空间位置典型的石墨烯 dI/dV 曲线。

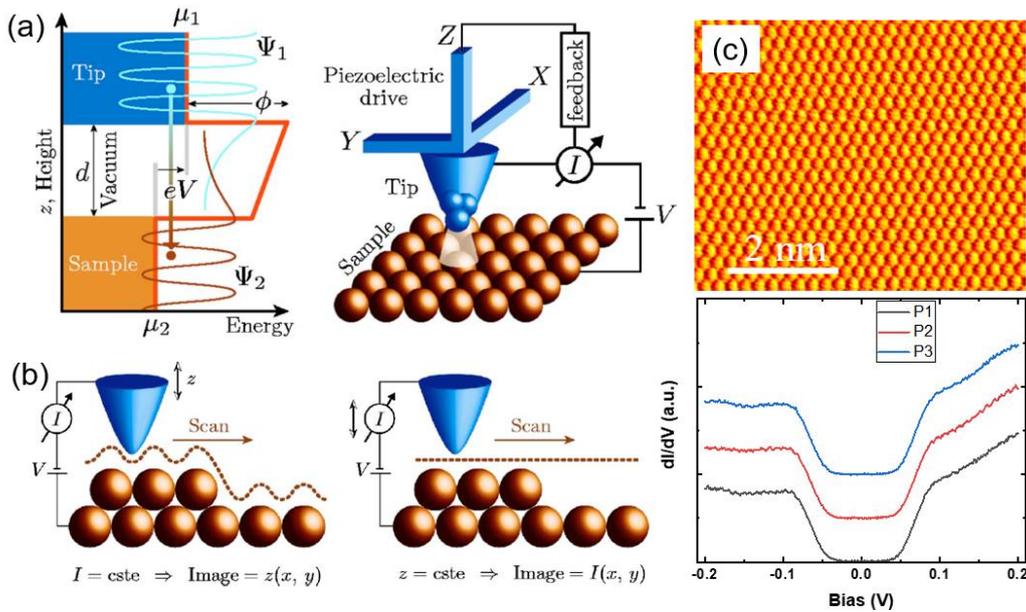


图 2.22 (a)STM 的测量原理和仪器结构示意图；(b)STM 进行实验测量的两种模式示意图；(c)实验中测量的石墨烯的 STM 形貌图和典型的 dI/dV 曲线；引自^[134]。

在 STM 测量过程中针尖与样品的距离 d 一般小于 1nm，因此真空层可以看成一个小势垒，根据量子力学原理，针尖与样品的隧穿电流为：

$$I \sim e^{-2\kappa d}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \approx 0.512\sqrt{\phi(\text{eV})}\text{\AA}^{-1} \quad (2.36)$$

其中 ϕ 为局域功函数，对于金属一般约为 5eV；当引入有限温度 T 和针尖样品之间的偏压 V 后其隧穿电流可以写成：

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E_F - eV + \varepsilon) - f(E_F + \varepsilon)] \rho_S(E_F - eV + \varepsilon) \rho_S(E_F + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon \quad (2.37)$$

式中 $f(E)$ 为费米狄拉克分布函数，其包含了有限温度的影响； ρ_S 和 ρ_S 分别是样品和针尖的费米面附近电子态密度； M 为隧穿矩阵。基于上述原理，在样品和针尖施加偏压，通过扫描隧穿电流，将隧穿电流对偏压做微分即可以得到微分电导曲线(dI/dV)，其反映了材料的局域电子态密度。图 2.22(c)中列举了石墨烯上几个不同位置的 dI/dV 曲线，其线形与其狄拉克类型的能带结构有关，通过分析曲线的强度和斜率变化等信息，还能反映出材料中存在的电声子耦合等关联效应^[134, 135]。

2.3.3 基本电输运测量

众所周知，ARPES 是对材料电子结构表征的手段，而电子结构往往会在输运性质上有所体现，所以对材料进行光电子能谱实验前通常需要对材料的物性进行标定，最常用的就是电阻测量。电阻曲线往往能反映材料中存在的许多新奇现象，如金属绝缘体转变、重费米子相干温度、磁性相变、超导转变、电荷密度波等。我们实验中涉及的单晶材料和薄膜的电阻测量往往采用四电极法来完成，其相比于普通的两电极法具有更高的精度。按照电极的位置可以分为直线四电极法和方形四电极法。以实验中最常用的为直线四电极法为例，其结构如图 2.23 所示：

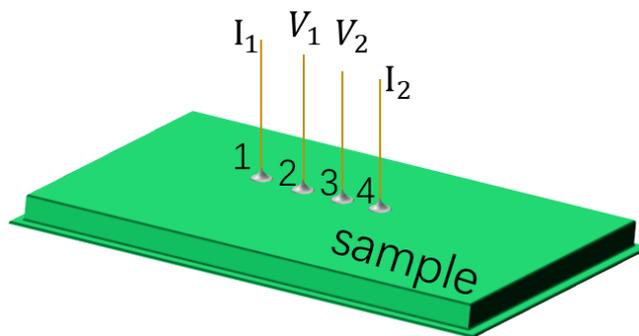


图 2.23 四电极法测电阻的结构示意图

其中四个电极呈直线排列，且电极之间距离相等为 S ，通常电极用银胶连接，但是对于薄膜样品经常也需要用铝线焊压法(Wire bond)来连接电极。

通过给两端 1, 4 电极施加恒定电流 I , 测量中间两电极 2, 3 的电压 V ; 其电阻率可以表示为:

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} 2\pi S \quad (2.38)$$

不过式(2.38)仅对于材料的面积和厚度都远远大于电极距离的大尺寸样品适用, 对于小尺寸样品或薄膜需要引入几何结构修正因子 F :

$$\rho = \frac{V_{23}}{I_{14}} 2\pi FS \quad (2.39)$$

例如对于有导电衬底的薄膜样品, 其结构修正因子为^[136]:

$$F_{12} = \frac{t/s}{2 \ln\{\cosh(t/s)/\cosh(t/2s)\}}$$

对于绝缘衬底的薄膜样品, 结构修正因子为:

$$F_{11} = \frac{t/s}{2 \ln\{\sinh(t/s)/\sinh(t/2s)\}}$$

2.4 能带计算简介

存在于材料中的电子由于受到材料中的晶体势影响, 其可占据态和运动行为都与材料的组分和对称性相关。根据量子力学的原理, 考虑不同结构的晶体势场, 在一些近似条件下, 如近自由电子近似和紧束缚电子近似等, 可以计算得到材料中的能带结构。由能带结构可以直接看出材料所具有的部分性质, 如导体和半导体的分类; 半导体直接带隙和间接带隙的分类; 材料拓扑和非拓扑的分类; 甚至可以反应材料的关联效应、磁性、超导等方面的性质。因此, 能在理论和实验上给出材料的能带结构和电子波函数是对新材料的功能化设计、开发和利用都具有重大意义的工作。

根据量子力学, 材料总的哈密顿量包含着许多部分, 而由于大部分材料的性质取决于原子的最外层价电子, 所以我们可以将材料中的原子看成是最外层的传导电子和内层的离子核两部分组成, 进而可以写出其哈密顿量, 如公式 2.40 所示:

$$H = H_e + H_I + H_{e-I} \quad (2.40)$$

其中 H_e , H_I 和 H_{e-I} 分别为电子, 离子实和电子-离子实相互作用的哈密顿量, 其具体表达式如下:

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m\pi^2} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.41)$$

$$H_I = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m\pi^2} \nabla_{R_i}^2 + \sum_{R_i \neq R_j} \frac{1}{2} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \quad (2.42)$$

$$H_{e-I} = -\sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} \quad (2.43)$$

$$H\varphi = E\varphi \quad (2.44)$$

将上述哈密顿量代入式(2.44)即可以求解出材料的波函数。计算材料的电子结构本质上是在求解不同势场下的薛定谔方程。这种从所研究材料的原子组分开始,运用量子力学及其它基本物理规律,采用“非经验”处理方法来确定材料物性的方法称为第一性原理计算。

然而在实际情况下,由于计算能力的限制,考虑到实际材料中的多体相互作用项,使得在包含所有相互作用下求波函数的解析解变得几乎不可能。目前关于能带计算主要基于一系列假定条件下来进行数值求解,然后通过不断自洽迭代来接近材料的本征波函数。

其中在计算中最常用到几个假设主要包括:波恩-奥本海默近似(Born-Oppenheimer Approximation),主要是考虑到离子实和外层电子的质量相差极大(一般超过三个数量级),所以原子核的运动相对于电子可以近似忽略,因此在计算电子结构时可以近似不考虑离子实的运动,即不考虑 H_I 。求解过程中另一个遇到的问题就是对于粒子之间的库伦相互作用 H_{ij} 是无法在计算中精确处理的,这时我们可以假设有相互作用的波函数可以用无相互作用的波函数来线性表示,所以即将电子处理为在一个平均的势场下运动,即将多体问题转近似换成单电子问题,这就是Hartree-Fock(HF)近似^[137]。经过这两个近似就能对材料进行迭代计算,但是由于Hartree-Fock近似中存在着许多缺陷,其忽略了N电子系统与N-1电子系统的电子态差别,使得其解出的基态与实际还存在较大的差别。且利用HF方法在处理多粒子体系时其计算量随着考虑参量的增多会急剧增长。

虽然HF方法一直被使用,但是其忽略了其中多体效应的影响,因此其不是严格的将相互作用的多电子体系变成单电子近似的理论依据。后面Hohenberg-Kohn定理指出对于相互作用的多体系统,其空间粒子数密度 $\rho(r)$ 是决定系统基态物理性质的基本变量,其中多体系统中每个电子的局域外势于其粒子数密度具有一一对应的映射关系。换句话说,电子在空间

中的分布函数(电子密度)完全确定了空间中的势场,从而完全确定了体系的哈密顿量和波函数,电子密度和波函数一样,可以完备描写体系的状态。而且由于电子密度是空间位置的函数;因而从电子密度出发,而不是从波函数出发,将使问题变得简单,这一定理提出为密度泛函理论打下了基础,可以看成密度泛函理论的雏形。

根据 Hohenberg-Kohn 第二定理^[138],能量泛函对态密度进行变分,变分的限制条件为电子数守恒,得到 Kohn-Sham 方程组^[139]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{K-S}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.45)$$

$$V_{K-S}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

$$V_H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.47)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.48)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.49)$$

K-S 方程组将相互作用多电子系统的基态问题在形式上严格转化为在有效势场中运动的单粒子的基态问题,从而给出单电子近似的严格理论依据。但这只是形式上的严格,其中的交换关联势 $V_{xc}(\vec{r})$ 仍然是未知的,需要其他方法来处理交换关联项。通常处理交换关联势的最常用的方法是局域密度近似(LDA),假设电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 在空间缓慢变化,取其展开的首项作为电子密度函数即为 LDA。通过 LDA 得到交换关联势就可以算出材料的基态能带结构。而对于关联材料体系,材料的电子结构通常还需要考虑关联效应、能带重正化的影响以及有限温度的影响,因此为了进一步接近材料的实际电子结构往往还需要用到动力学平均场理论等^[140, 141]。

第三章 镧系金属 Ce 薄膜的生长与电子结构研究

3.1 实验背景

稀土金属及其化合物中 $4f$ 电子态的研究一直受到人们的关注，这是由于作为一类典型的强关联材料，其包含了重费米子态、非常规超导、奇异金属行为以及量子临界行为等许多有趣的物理现象，这些丰富的物态都与 $4f$ 电子的退局域化机制有关。此前关于 $4f$ 电子退局域化机制的通常理解是基于周期性安德森模型来描述的，局域的 $4f$ 电子与巡游的导带电子通过多体近藤效应来实现退局域化，杂化将导致电子能谱上出现一个有效的杂化能隙并在费米面附近形成重的准粒子能带^[67]。但是对于 $4f$ 电子系统中是否存在其它退局域化机制一直是不清晰的，例如在类似的关联体系 $3d$ 电子系统中，其能通过电子波函数直接的跃迁来实现的退局域化，即莫特机制^[55]。因此， $4f$ 电子的退局域化机制是一个值得研究的问题。但不幸的是在通常的晶体结构材料中， f 电子间距较远，且 f 电子的带宽相对于其库伦排斥势 U 是非常小的，所以 f 电子波函数是比较局域的，因此 f 电子通过直接波函数跃迁的莫特退局域化是非常困难的；但是当我们缩小材料的原子间距时，这种轨道选择的莫特退局域化的机制理论上是可以发生的。考虑到实际材料的晶格结构，具有密堆积结构的纯净稀土金属单质是比较有希望的体系，因为在这类材料中的 f 电子之间可能存在最小的原子间距和最强的相互作用。基于上述原因，稀土金属铈(Ce)单质是一个理想的候选材料。

Ce 元素作为最简单的稀土元素，其每个原子仅含有一个 $4f$ 电子。此外，Ce 元素在常温和环境压力下是密堆积的面心立方结构，其温度-压力相图显示 Ce 元素在压力和温度控制下具有丰富的结构相，如图 3.1 (a)所示，其中包括著名的 γ - α 同构的结构相变，在相变过程中晶格对称性保持不变但是体积会缩小~15%，表明 Ce 金属在这一相变过程中只改变了晶格常数^[142]，因此金属 Ce 单质是一个理想的研究 $4f$ 电子行为的材料体系，故而一直得到大家的关注。

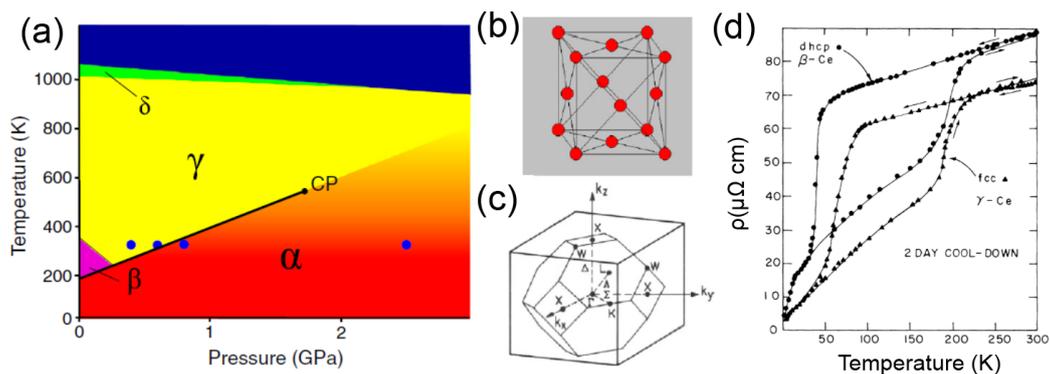


图 3.1 (a) 金属 Ce 的温度压力相图，图片引自于^[143]；其中 γ 和 α 相是面心立方结构，其实空间原子排布和动量空间第一布里渊区的高对称性点如(b)和(c)所示；(d) 块体金属 Ce 中多次循环的电阻输运结果，其电阻的跳变和回路对应于由温度导致的结构相变，图片引于^[144]。

从上个世纪开始有许多关于块体和薄膜的实验工作以及理论模型去探究 Ce 的 γ - α 同构相变中的电子结构变化。理论上最早提出的模型是价电子跃迁模型，即 Ce 的 $4f$ 电子会直接跃迁到 $5d$ 轨道，但这种说法很快被实验所否定。随后理论方面又提出了近藤体积坍塌(Kondo Volume Collapse)模型以及仿照 d 电子系统引入关联效应的 Mott 转变模型^[145-148]。但由于实验设备和实验条件的限制，对 Ce 的电子结构的直接探测一直是稀少的，尤其是实验上直接能观测能带结构的 ARPES 实验更是缺乏，所以关于这两种说法一直没有相应的直接证据去验证。因为对于块材来说，Ce 金属难以直接解离来进行光电子能谱测量，且样品相变与热处理和表面弛豫过程有强烈的依赖关系，因此直接对解离块材的 ARPES 测量几乎不可能实现^[149]。另一种方案是制备 Ce 金属膜，由于 Ce 金属的活性较强、易氧化、生长温度高等特性；所以要求同时满足高温蒸发源炉、高真空、原位测量等因素才能对其进行研究。最近部分研究组也进行过相关的研究，希望通过对薄膜进行降温测量来直接观测其 γ - α 相变的电子结构演变，但是实验结果显示其降温的结构相变转变并不完全，材料在低温下相当大的部分依然还保持高温 γ 相，因此其能谱反映的大部分是 γ 相的温度演变，而不是 γ - α 相变的电子变化。考虑到这些因素，我们利用高温蒸发源在超高真空环境下利用 MBE 生长了高质量的 Ce 金属膜，通过在生长过程对材料进行处理来探索其结构变

化，并结合原位角分辨光电子能谱测量重新对这个问题进行了研究。

3.2 薄膜生长

金属 Ce 薄膜采用 MBE 方法在外延生长的多层石墨烯上通过直接沉积 Ce 原子获得。多层石墨烯衬底通过加热 6H-SiC(0001)单晶得到，利用直流加热方式将 6H-SiC(0001)衬底加热至约 1400°C 几分钟，使得 SiC 中的 Si 原子蒸发从而形成多层外延生长石墨烯，然后逐渐减小电流使其自然降温到环境温度。外延生长的多层石墨烯衬底可利用反射式高能电子衍射 (RHEED) 来检测其结构和质量，如图 3.2 (a) 所示。待衬底温度稳定后，直接打开 Ce 源炉挡板让 Ce 元素沉积到衬底上，通过改变源炉温度使得 Ce 膜沉积速率大约为 2 Å 每分钟，沉积速率可以在样品生长之前利用石英晶体监测仪 (QCM) 来测量和校准，最后通过控制沉积时间来控制沉积薄膜的厚度。由于 Ce 生长温度较高，其源炉具有较强的热辐射，所以典型的衬底生长温度约为 100°C，真空度好于 5×10^{-11} mbar。

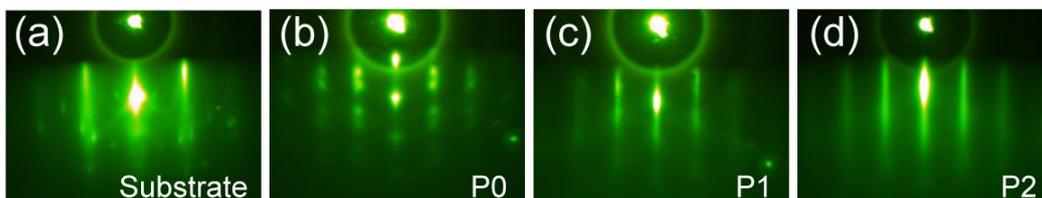


图 3.2 (a) 在 6H-SiC(1000) 上外延生长的多层石墨烯的衍射图；(b) 将 Ce 金属直接沉积在石墨烯衬底上未退火 (P0 相) 的 RHEED 衍射图；(c, d) 将 Ce 膜退火到分别约 180°C (P1 相) 和 270°C (P2 相) 时的 RHEED 衍射图谱。

沉积好的膜可以通过加热退火来改善薄膜的结晶质量，这一处理方式在金属元素薄膜中非常常见。通过改变退火温度，我们对实验退火过程中几个典型的阶段进行了 RHEED 表征。其中图 3.2 (b-d) 分别是刚沉积完成未退火的 Ce 膜，退火到约 180°C 的 Ce 膜，以及退火到 270°C 的 Ce 膜。从 RHEED 谱图中我们可以看到，对于刚沉积完成的 Ce 膜 (P0 相)，其衍射图案呈现出点状图案，如图 3.2(b) 所示，表明此时 Ce 金属膜表面是三维岛状结构，这是由于直接沉积的金属 Ce 在温度较低时原子动能较小，难以迁移

形成平坦薄膜；当对薄膜进行退火处理时，其衍射图更接近于平坦的二维晶面所产生的线状衍射图，如图 3.2(c, d)，表明在温度驱动下 Ce 原子会自动弛豫到能量更低的结构相从而形成平坦的晶面。其中退火到 180°C 和 270°C 的薄膜分别被命名为 P1 和 P2 相，两个相的 RHEED 衍射图虽然在强度上有细微区别，但其主要衍射峰的位置并未见到明显的差异，这证明材料表面的晶格对称性和晶格常数在实验精度内未见明显差异。接下来将对制备完成的 Ce 金属膜进行电子结构测量。

3.3 实验测量

3.3.1 能带结构和费米面测量

实验室能带测量采用原位测量方式，将生长完成的 Ce 膜进行热处理后直接在高真空状态下传输到 ARPES 腔体进行能带测量。生长、传输和测量腔的基础真空度一般好于 7×10^{-11} mbar，打开氦灯后腔体真空略有变差，但仍然好于 3×10^{-10} mbar，这样能尽量减少样品老化，增长测量时间。ARPES 能谱测量所选取光子能量主要为 He II (40.8 eV)，该光子能量相比于 He I α (21.2 eV) 对 Ce 的 4f 电子具有更大的散射截面，能更多的探测到 4f 电子态的信号。仪器的功函数和分辨率通过相同条件下测量金属 Au 来校准，相应的能量分辨率为大约 15 meV。

通过实验，我们对热处理过程中不同阶段的 Ce 膜进行了测量，观测到了几种典型的能带结构，图 3.3 中展示同一薄膜随着连续退火温度的能谱演化，其中 P0、P1 和 P2 对应于图 3.2 中的几种典型的 RHEED 图像。通过谱图可以看出，P0 中只观测到了比较平坦的电子强度分布，未形成具有色散结构的能带，表明其未形成具有周期性结构的二维金属膜，这与 RHEED 衍射所观测到的三维岛状的表面结构相一致；对于 P1 和 P2，其测量的能谱具有清晰的能带色散和动量依赖，表明材料表面是具有较好的周期性晶格结构，这也与 RHEED 的二维线状衍射图结果相吻合。从 P1 到 P2 的变化是一个连续演化的过程，可以通过热处理的温度来控制两种相的占比，随着退火温度升高其能带逐渐变得更清晰和色散性更强，其相应的演化过程中的

能带结构和电子态密度分布可以从图 3.3 (a, b) 中看出。

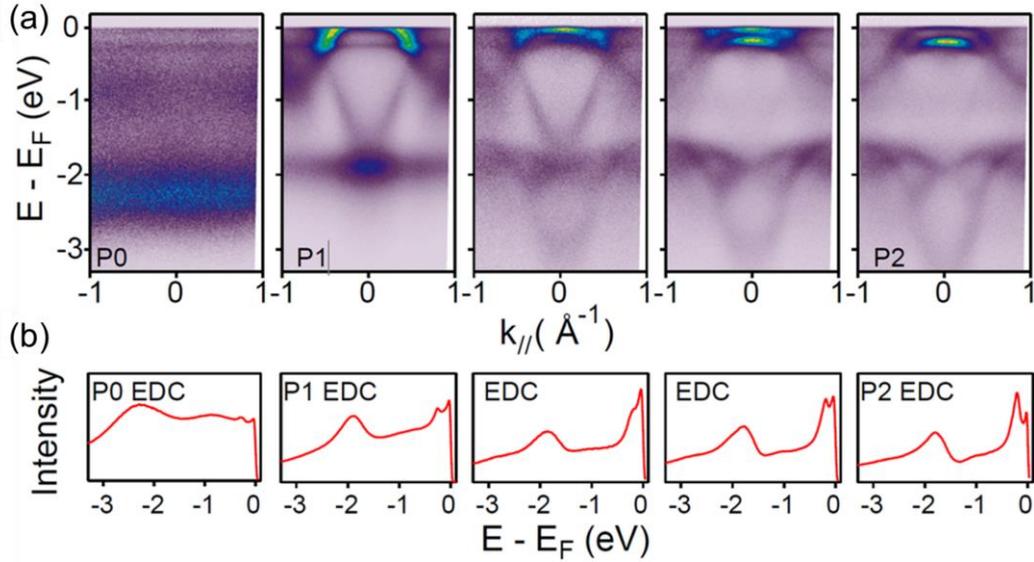


图 3.3 (a) 对热处理过程中不同阶段的 Ce 膜进行低温 ARPES 测量的能谱; (b) 相应谱图对动量积分的能量分布曲线。

随着热处理演化，从图 3.3 中可见其相应的能带结构和能量分布曲线都表现出极大的差异，相对应的不同结构下的费米面也表现出明显的不同，如图 3.4 所示。其中 P1 相在费米面附近很大的 $k_x - k_y$ 范围内存在极强的电子态密度，说明在 P1 相中费米面附近存在平坦的电子能带，其低温下电子结构与此前报道的 γ 相的类似，沿着 G-M 方向出现明显的 $4f$ 电子态^[150]；而相对应的 P2 相在费米面附近电子态密度分布更加的集中，表明 P2 电子能带色散更加明显。同时 P2 相的费米面在高温和低温下的布里渊区中心强度有明显差异，这表明其 Γ 点的能带存在明显的温度依赖关系，也体现了其与 P1 相的一个显著区别，其相应的差异在后面的高分辨的 $E - \mathbf{k}$ 谱图和变温测量中将更详细的展示和说明。

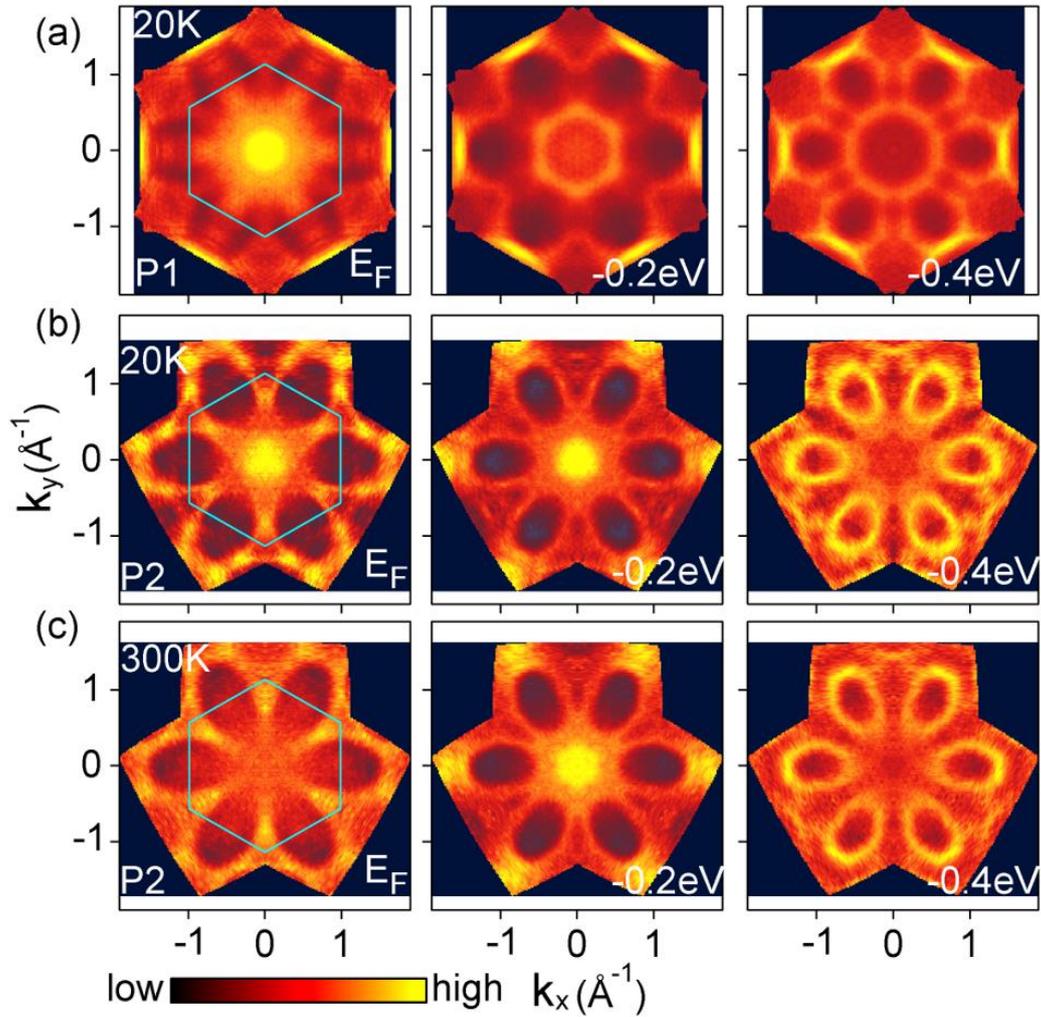


图 3.4 Ce 金属膜退火处理后 P1 相和 P2 相的费米面和等能面谱图。(a, b) P1 和 P2 相在低温下的费米面以及在费米面以下 0.2eV 和 0.4eV 的等能面谱图；(c) P2 相在高温下的费米面以及在费米面以下 0.2eV 和 0.4eV 的等能面谱图。

通过费米面的形状和对称性可以得到材料在动量空间中布里渊区的大小，从而间接推断出材料在实空间的表面结构和晶格常数。通过对比我们发现低温下 P1 和 P2 两种相在我们实验测量的精度之内其布里渊区大小相似，如图中的蓝线所示，这表明其面内晶格常数和对称性一致，因此这一费米面变化主要原因可能来自垂直于表面方向的变化。此外，P2 在高温和低温下的费米面布里渊区的大小也呈现出一致性，表明材料高温和低温费米面的变化不是来自于材料的结构相变。

3.3.2 DFT 能带计算

在本章节中的电子结构计算主要基于考虑自旋轨道耦合的投影缀加波法来完成, 该方法在 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 计算包中实现。对于巡游 *4f* 计算, Ce 的 *4f* 电子被包括在价电子中; 而对于局域 *4f* 计算, Ce 的 *4f* 被视为芯电子, 类似于全势线性叠加平面波计算中的 Open-core 处理。这两种计算在通常的 Ce 基材料中代表 Ce 的 *4f* 电子的两种极限情况(完全巡游和完全局域)。巡游(局域)的 *4f* 计算采用 437 eV (300 eV) 的能量截止, fcc (hcp) 相的 \mathbf{k} 网格取为 $17 \times 17 \times 17$ ($16 \times 16 \times 4$)。P1 的局域 *4f* 电子计算采用了 γ 块体结构。而对于 P2 相, 我们发现 DFT 中的巡游的 *4f* 电子计算结果与 ARPES 数据吻合良好。在考虑重正化因子后, 动力学平均场理论计算与 DFT 计算在巡游 *4f* 电子范围内显示出相当好的一致性。P2 的巡游 *4f* 计算使用了由原位 XRD 测定的层间距减小的 hcp 结构来模拟实验探测到的表面电子结构, 因为这种构型的总能量更低。对 AB-堆垛(其在体结构上仍有争议) 和 ABAC-堆垛(自然稳定的 β 相) hcp 结构进行了计算, 它们得到了总体上相似的结果。

3.3.3 变温 XRD 测量

由于材料的结构信息对理解其谱图变化具有重要意义, 为了研究 P1 和 P2 相的电子结构变化的主要原因, 因此我们分别对 P1 和 P2 相的 Ce 膜进行了变温 XRD 测量。由于材料易氧化, 在转移过程利用惰性气体保护以尽量减少与空气接触; 测量过程中样品保持高真空状态, 变温测量过程采用先控温、弛豫、再测量的流程。两个相的变温 XRD 测量结果如图 3.5 所示, 其中衬底的特征峰和材料的氧化峰呈现出一致性, 但是 Ce 金属膜的衍射峰和其温度演变呈现出明显的区别, 这表明材料的结构存在差异, 具体的分析将在后文进行介绍。

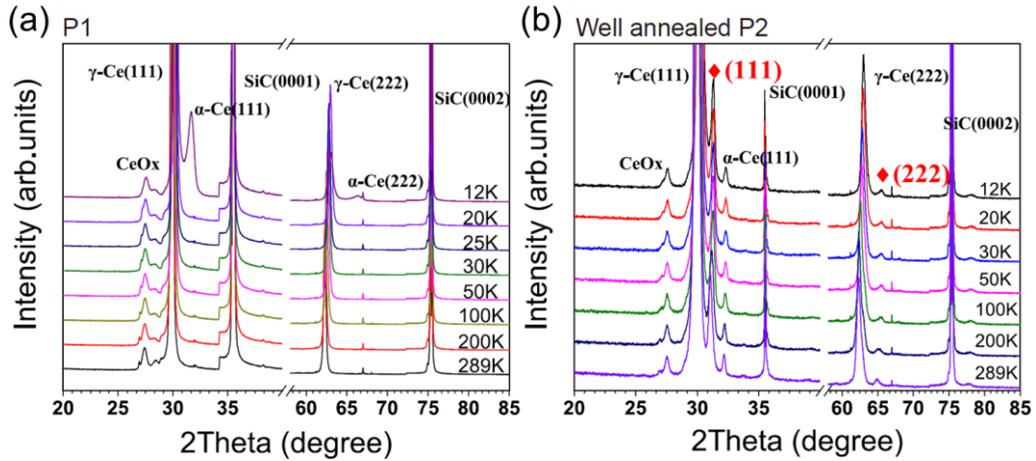


图 3.5 变温 XRD 测量谱图。(a) 对应于 P1 相的测量结果，(b) 对应于 P2 相的测量结果。

3.4 实验结果分析与讨论

3.4.1 轨道选择的 $4f$ 电子带宽调控

如上文所述，通过 MBE 生长以及连续的热处理，我们成功的制备了 P0、P1 和 P2 这几种不同相的 Ce 金属膜，其大范围的电子结构、电子态密度曲线以及 RHEED 衍射图谱总结在图 3.6 中。从图 3.6 (a) 中，我们可以看到对于 P0 相的膜，其 $4f$ 电子能带表现为三条平坦无色散的能带结构，从能量分布曲线上也可以看到相应的信号，这可以利用单杂质安德森模型 (Single-impurity Anderson model) 来解释，其中 -2.2 eV 为下 Hubbard 能带，对应 $4f^0$ 电子态；费米面附近以及 -0.25 eV 的弱电子态密度分别对应于 $4f_{5/2}^1$ 和 $4f_{7/2}^1$ 的近藤共振峰；另外在 -0.9 eV 存在一条比较弥散的平带可能来自于 Ce 的 $5d$ 电子态。在这一结构下， $4f$ 电子由于晶格的无序性而未形成周期性结构，其在金属膜中以费米海中的磁性杂质的形式存在。

通过对 P0 相薄膜热处理，可以首先得到 P1 相的 Ce 金属膜，其电子能带结构表现出明显的动量依赖的色散关系，这与此前报道过的 γ 相的能带结构相一致。相比于 P0 相，P1 相的下 Hubbard 能带会移动到 -1.9 eV，表明此时 f 电子相对更加巡游，其 $4f_{5/2}^1$ 和 $4f_{7/2}^1$ 近藤共振峰具有更高的强度且

与 $5d$ 电子能带具有明显的杂化行为，费米面附近的准粒子能带在杂化作用下形成倒“U”形的能带结构和大的有效质量，其费米面附近准粒子色散的精细测量结果如图 3.7(a)所示，这一电子结构可利用周期性安德森模型下的 $c-f$ (导带电子- f 电子) 杂化图像来描述，其具体的结果和分析将在下一小节详述。

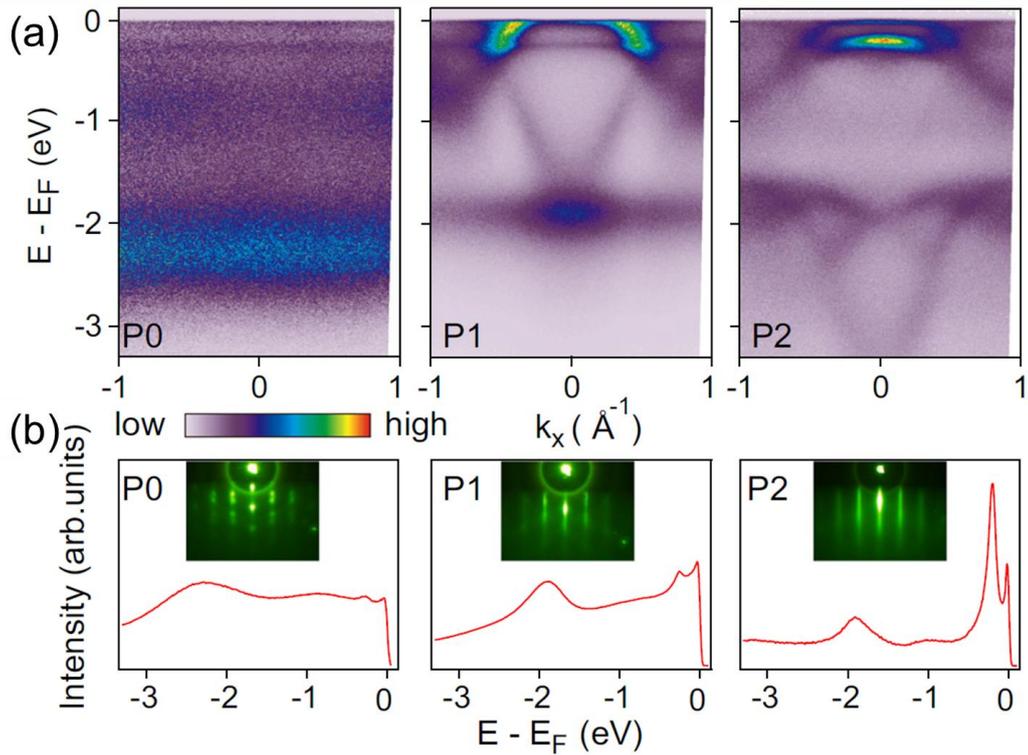


图 3.6 (a) P0, P1 和 P2 相 Ce 金属膜的 ARPES 能谱, (b) 相对应结构的 RHEED 衍射图谱和积分能量分布曲线。

对 P1 相的 Ce 膜进一步热处理会得到另一个此前从未报道过的 Ce 金属膜结构相(P2)。相比于前两个相，P2 相的 ARPES 能谱能带更加清晰，表明电子在其中的散射较小，从而证明薄膜表面结晶质量极高，这也与 RHEED 衍射反映的情况一致。从 P2 相的 ARPES 能谱可以发现其下 Hubbard 能带在大概 -1.8eV ，此时能带具有明显的色散性和更大的能带宽度；这说明在这个相中局域电子在格点之间的直接跃迁通道可能突然被打开；与此同时，费米面附近的准粒子能带色散性也表现出明显的差异；这种具有明显色散的准粒子能带体现了 f 电子具有极强的巡游性，但是其能带显然不能利用简

单的周期性安德森模型的 $c-f$ 杂化图像来解释，其更类似于带宽调制的 Mott-Hubbard 类型的退局域化图像。

3.4.2 P1→P2 准粒子色散演变和 DFT 计算

为了更加清晰的比较 P1 和 P2 的差异，我们对薄膜费米面附近的能带结构进行了高精度测量，其沿着 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 的费米面附近的电子能带如图 3.7 所示。从图中可以看出在两个方向上 P1 和 P2 相的电子结构都存在明显的差别，其中 P1 相的准粒子谱强度主要集中在费米面附近的平带上；而 P2 相则在 -0.2eV 处表现出明显的色散型的能带结构。

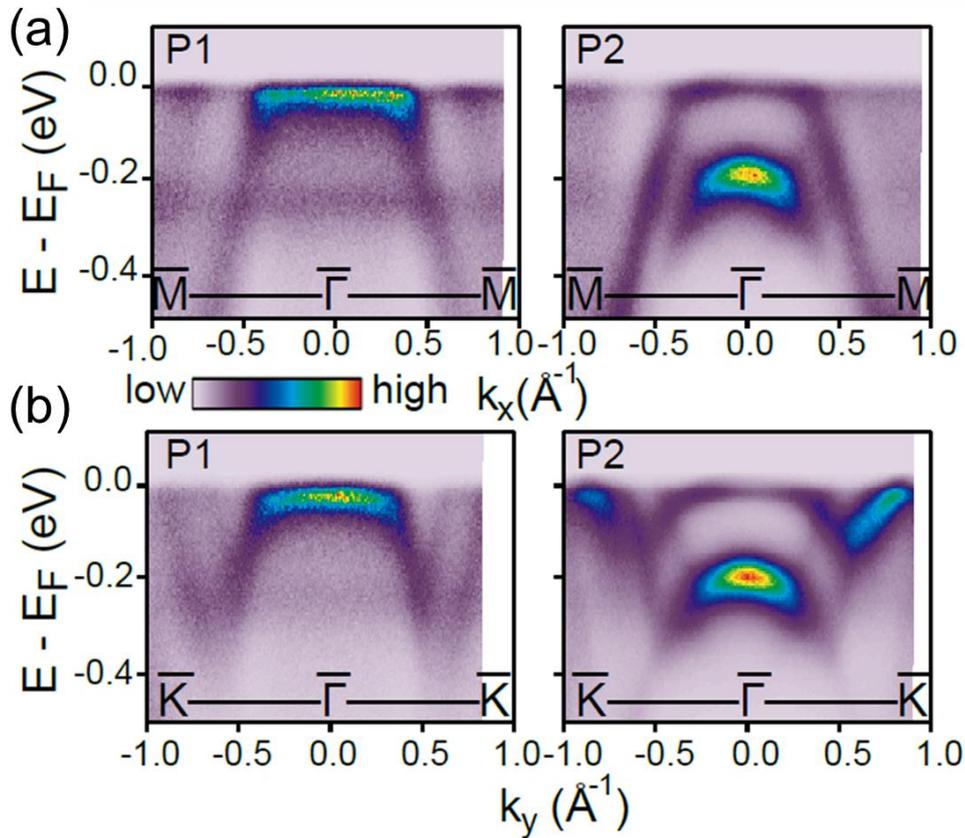


图 3.7 (a, b) P1 相和 P2 相分别沿着 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向在费米面附近的电子结构。

通过对 P1 相和 P2 相 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向的电子结构与计算结果的对比，从图 3.8(a) 可以看出对于 P1 相中的准粒子电子能带结构可以由周期性安德森模型来描述，其中远离费米面的部分的电子结构可以由局域 $4f$ 电子的密度泛

函数能带计算来描述,如图 3.8(c),在这种假设下,4*f*电子被处理成芯电子,不参与电子结构和费米面。靠近费米能级的倒“U”形的能带结构主要由多体近藤相互作用导致的近藤共振峰与穿过费米面的空穴型导带电子能带进行 *c-f* 杂化所形成,简单的拟合其杂化的能带结构如图 3.8(c)所示(其中杂化强度 $V=70\text{meV}$,来自于最近的文献报道^[151])。其中绿色虚线代表了杂化后的电子结构示意图,费米能级之下的部分即为图 3.8(a)左侧中所观测到的倒“U”形能带。

当 Ce 金属膜转变成 P2 相时,其能带结构和电子色散相比于 P1 相都会产生显著变化。首先,其位于 Γ 点的费米能级以下 0.2 eV 的平带变成具有明显色散的空穴型能带,如图 3.8(a)右侧所示。由于局域 4*f*电子计算在此能带动量范围内不存在任何电子态,所以这个空穴型的电子结构最有可能来自于 Ce 的 4*f*电子轨道;且费米能级附近呈现明显的具有“W”形状色散的准粒子能带也不能由 P1 相中的周期性安德森模型所描述的 *c-f* 电子杂化图像来解释。当对比基于巡游*f*电子进行能带计算时,其电子结构与实验测量结果符合良好且其 Γ 点附近的电子态密度都源于*f*电子,如图 3.8(a, c)右侧所示,因此这种具有明显色散的准粒子能带表明 P2 相的 4*f*电子退局域可能是由 Mott-Hubbard 类型的退局域化机制所导致的。

为了进一步揭示费米面附近的电子谱函数,我们将 50K 测量的 ARPES 谱除以分辨率卷积费米-狄拉克分布函数(RC-FDD),如图 3.8(b)所示,选取 50K 的原因是为了在保持能谱质量的前提下尽量大的复现出费米面之上的电子色散。图中呈现出了 P1 和 P2 这两个相 4*f*准粒子能带的不同结构:P1 中的 4*f*电子能带非常平坦,正如周期性安德森模型所预期的那样,准粒子能带仅在与导带杂化时显示轻微弯曲;相比之下,P2 中的 4*f*带表现出明显较大的色散,结构非常清晰,表明 P2 相中的 4*f*电子可能巡游性更强。更令人惊讶的是,观察到的 P2 相的 4*f*带可以很好地用 DFT 的“巡游 4*f*电子”计算来描述,如图 3.8(c)所示,其中 4*f*电子与其它传导电子一样被考虑成价电子,且实验结果与计算结果吻合较好,表明 P2 中的 4*f*电子在费米面附近演变成相干的能带类型的准粒子。轨道分析进一步证实,费米面附近($\bar{\Gamma}$ 点附近)的准粒子带几乎完全来自于 4*f*轨道;而在远离费米面中心的较大

面内动量的准粒子能带显示出与导带电子能带杂化的迹象，反映了近藤杂化效应在 P2 相中可能是共同存在的。

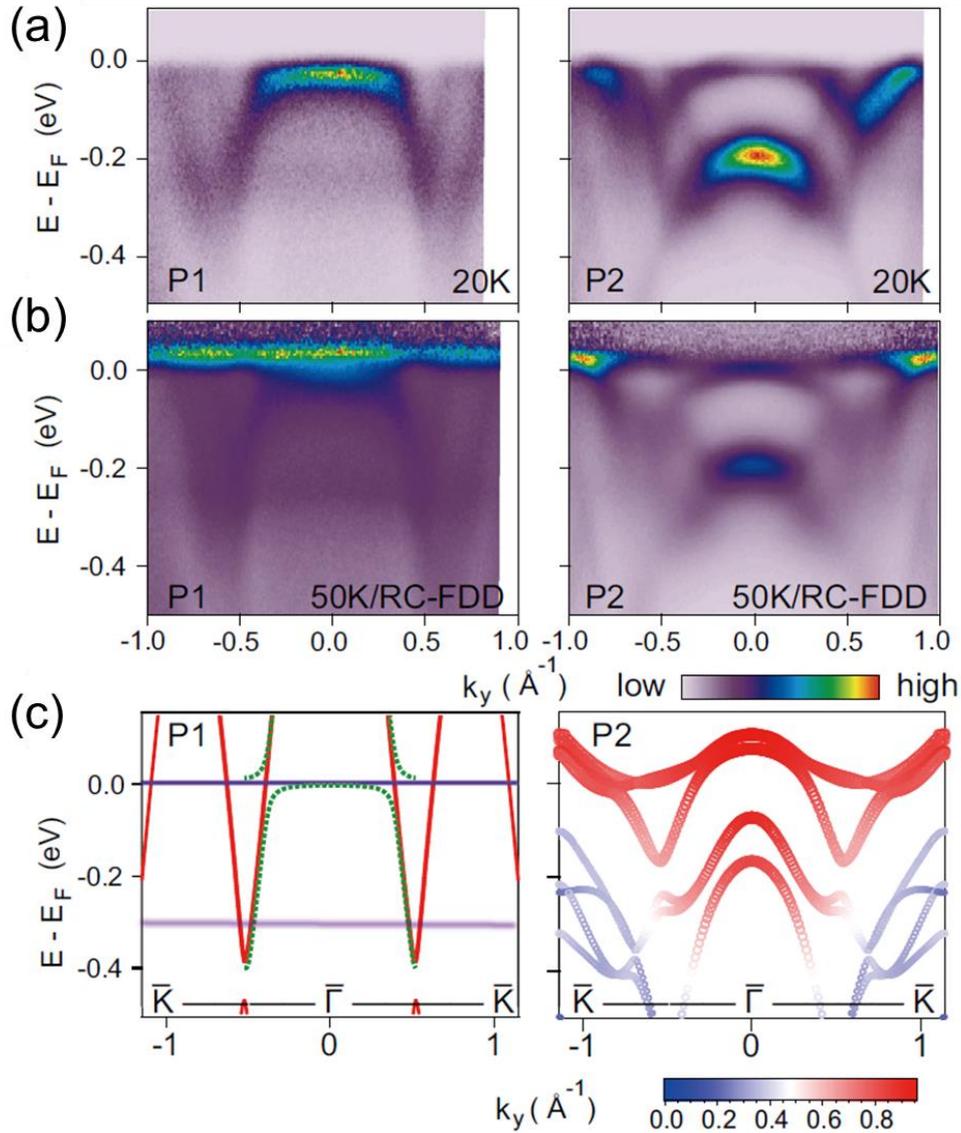


图 3.8 费米面附近的 P1 和 P2 相的准粒子色散。(a) P1(左)和 P2(右)沿 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向在 20K 测量的 ARPES 能谱。(b) 在 50 K 测量的沿 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向的 ARPES 光谱除以 RC-FDD 的谱函数, 其中 P1(左)和 P2(右)。(c) 沿 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 的能带结构计算, 与 P1(左)和 P2(右)的实验数据进行比较。在左图中, 红色曲线是基于局域 4f 电子的 DFT 计算得出的导带电子能带色散, $E=0$ 和 $E=-0.25$ eV 处的紫色线表示 SIAM 的近藤共振峰; 它们杂化形成了实验观察到的倒“U”形能带。其中绿虚线曲线为基于 PAM 杂化方法模拟的杂化后的能带色散。右边的面板显示了巡游 4f 电子的计算结果, 其中条带的颜色表示了 4f 轨道的贡献, 贡献比例如底部所示。

从 $4f$ 电子的近藤杂化模型(P1)到莫特退局域化模型(P2)的转变导致了费米面(FSSs)的巨大变化,如图 3.4 所示。由于重的准粒子能带的平直性, P1 相的 FS 表现为以 $\bar{\Gamma}$ 点为中心的具有 $4f$ 特征的空穴,强度在半径为 $\sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ 的范围延伸,费米面在以 \bar{M} 点为中心的椭圆口袋也存在 $4f$ 电子态密度。相比之下, P2 相的费米面主要为在 $\bar{\Gamma}$ 点存在一个空穴口袋和沿 $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} 方向由“W”形能带形成大的三角口袋。不同的费米面形状突出了 $4f$ 电子参与 FS 的不同方式: P1 相在费米面附近通过 $c-f$ 杂化形成重电子能带,而 P2 相则形成了用 DFT 很好的解释的相干能带类型的准粒子。对于远离费米面的部分, P1 相的等能面以导带能带贡献为主,显示出以 $\bar{\Gamma}$ 为中心的空穴口袋和以 \bar{M} 为中心的电子口袋; P2 相的远离费米面的轮廓与 P1 相似,只是 \bar{M} 处的电子口袋更圆,且在布里渊区中心约 -0.2 eV 处产生了一个额外的强度极高的尖锐 $4f$ 电子能带,这与通常电子强度集中在费米面附近的近藤物理相比,再次说明了在 Mott 机制中的准粒子带跨越了一个更大的能量窗口。

3.4.3 结构起源和电子结构温度演变

为了进一步探究 P1 和 P2 电子结构变化的起源,我们对样品进行了变温 XRD 测量和结构优化计算去研究其晶体结构弛豫信息和随着温度演化的规律。其中变温 XRD 的数据如图 3.5 中所示,结构优化的计算结果如图 3.10(a)所示。

首先,在 P1 变温 XRD 数据中我们通过估算低温下 α 相的衍射强度发现只有约 1% 的薄膜在 $\sim 12 \text{ K}$ 时转变为 α 相,如图 3.5(a),这与早先相图中预期的块体 Ce 在 $\sim 150 \text{ K}$ 时的 γ - α 转变有很大的不同。值得注意的是在此前外延 Ce 薄膜中也有类似的抑制 γ - α 转变的报道,其在低温下 α 相的百分比由于不同的生长条件而不同^[151]。通过对 XRD 结果的对比,可见 P1 和 P2 之间明显的结构差别在于:对于退火良好的 P2 样品其 $\sim 31^\circ$ 和 $\sim 65^\circ$ 会出现额外的衍射峰,并在整个温度范围内除了展示出类似于 γ 相的轻微连续的热效应

偏移外基本保持不变(图 3.5 b)。这表明 P2 中存在未经报道的结构相，其层间距比 γ 块体小约 3.5%。虽然这个衍射峰强度很小，与占主导地位的 γ 相比只占约~2%，但是进一步控制退火条件可以增加其百分比，如图 3.9。

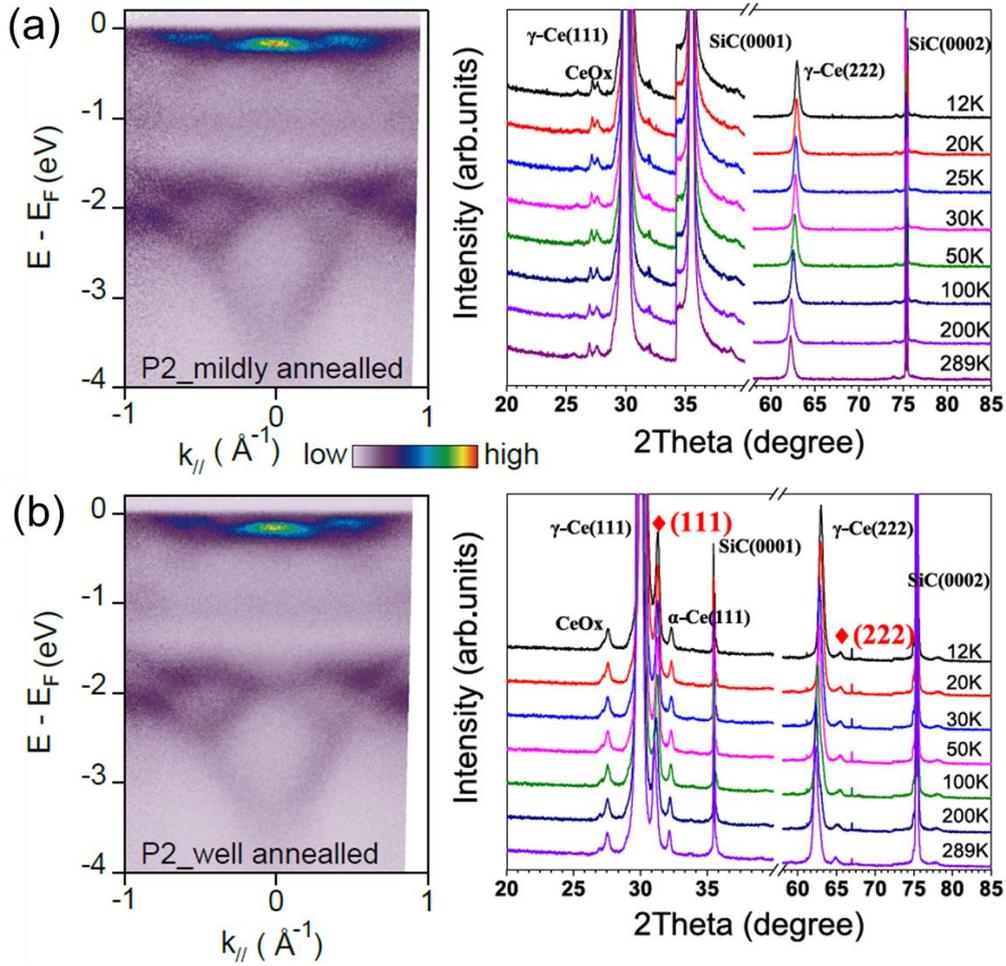


图 3.9 不同处理时间的 P2 相 200nm 厚的 Ce 膜的变温 XRD 衍射图。(a) 退火到能谱上刚出现 P2 能带结构的 Ce 膜的变温 XRD 谱；(b)长时间退火的 P2 相的 XRD。相应的样品测量前都经过 ARPES 表征如左侧的谱图所示。

图 3.9 中展示了两块退火程度不同的样品的 XRD 测试结果。其中第一块样品退火到刚刚出现 P2 相的 RHEED 衍射图案，而第二块则退火到相近的温度并保持一段时间，两块退完火的样品都通过 ARPES 来检测其能带结构然后测量其变温 XRD。虽然两块样品的 ARPES 能带测量结果相似，但其 XRD 衍射谱图表现出明显的差异。由于 ARPES 为表面敏感技术，而 XRD 结果表征为块体性质，这表明 P2 相最先在样品表面形成，并随着热处

理逐渐向内部传播。由于 P2 相中新出现的衍射峰的晶格常数不对应于任何已知 Ce 的块体结构，因此最有可能的形式是在表面的亚稳相，这一亚稳态结构随着进步的退火向内部扩张。事实上，由于原子键的改变和相应的能量最小化原理，表面结构可能与块体不同。这种亚稳态表面结构通常需要超过一定的热能阈值(即温度)来克服局部的运动势垒，从而可能导致层间间距减小。

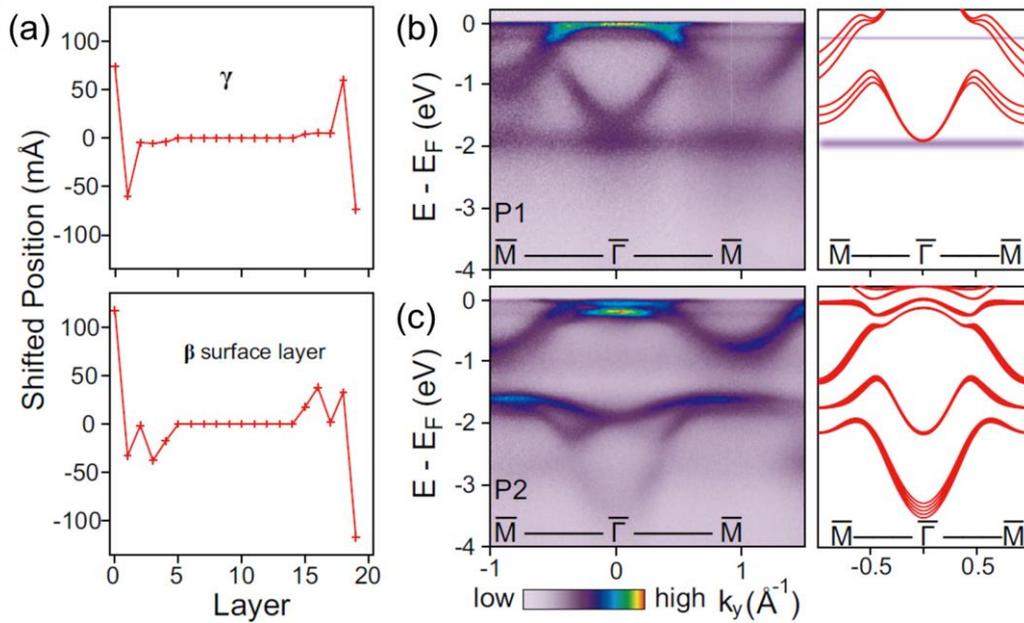


图 3.10 P1 和 P2 的结果优化计算于电子结构对比。(a) 20 层 Ce 原子 Slab(表面为 γ 或 β 相)的结构弛豫 DFT 计算，其内层固定为块状 γ 相。移位的位置指沿着 c 方向位置相对于预期的体积值。(b, c) P1 (b)和 P2 (c)沿 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 的 ARPES 实验结果(左)与 DFT 能带结构计算(右)的比较。在 P1 计算中，在 -1.9 eV ， -0.25 eV 和 0 eV 处的青色线表示下 Hubbard 带， $4f_{7/2}^1$ 和 $4f_{5/2}^1$ 近藤共振峰。

为了验证在 Ce 薄膜中是否存在层间距减小的亚稳态表面结构，我们对一个独立的 γ 相 slab 进行了结构弛豫计算，如图 3.10 (a)。计算结果表明，最外层 Ce 双分子层的层间距比块体 γ 减少了约 0.13 \AA ，即约 4.4%。其表面结构的亚稳态还可能涉及层堆积顺序的改变，特别是六方密堆积(hcp) β 相是 Ce 的另一种可能的低温相，它仅在层堆积顺序(ABC 为 γ ， ABAC 为 β)上与 γ 相不同。考虑 ABAC 堆积的计算表明层间距同样减少了约 4.7%，说

明材料表面弛豫是一个普遍现象。通过表面原子层弛豫，材料的表面能更低(图 3.10 a)。相比于 P1 而言，P2 退火温度更高，原子能更大概率克服势垒，因此在 P2 中更容易形成层间距的减小的亚稳态结构。更小的层间距使得 Ce 原子在垂直于平面方向的相互作用增强，从而在结构上为莫特类型的 $4f$ 电子退局域化机制产生提供了可能的条件，如图 3.11 所示。

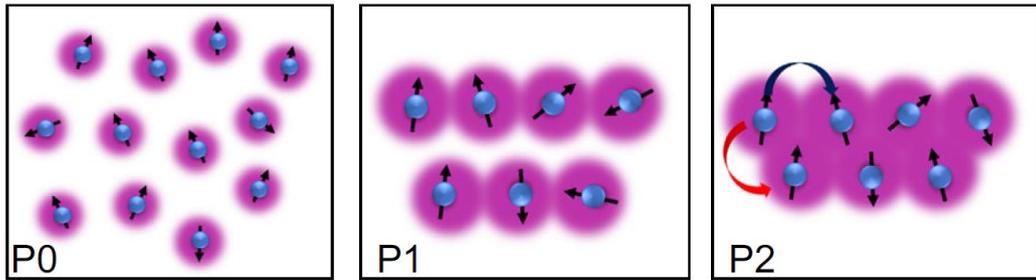


图 3.11 不同相中电子相互作用的卡通图。随着退火条件改变，材料逐渐从无序的 P0 相到有序的 P1 相，再转变成层间距离减小的 P2 相，其相应的电子相互作用强度也逐渐增强。

为了进一步研究 P1 相和 P2 相的区别，我们对两种不同的相的 Ce 金属膜进行了变温测量。众所周知，近藤效应是一个温度依赖的实验，其准粒子强度具有极强的温度依赖性。通过变温测量，从 ARPES 能谱上可以看出 P1 相中费米面附近的准粒子近藤共振峰存在着明显的温度依赖关系，如图 3.12 (a, b) 所示，其中 P1 的能量分布曲线 (EDC) 随着温度降低，多体近藤相互作用所导致准粒子峰强度存在明显的增强。这与近藤相互作用的理论预期相一致，是重费米子材料的典型特征，已在许多材料体系中得到验证。然而对于 P2 相的 Ce 膜，其温度演化曲线表现明显的不同，如图 3.12 (b, c, d)。其几个典型的准粒子特征峰未见明显的强度变化但存在轻微的结合能位置变化，尤其是 -0.2eV 和费米面附近的 F2 和 F1 从 300K 到 20K 移动了大约 40meV ，但与之相对的是 -1.8eV 左右的下 Hubbard 能带几乎没有明显的移动。这个与温度相关的能带移动是与 P1 相的强度演变的一个明显的区别，其体现了电子结构的在近藤物理框架下和莫特框架下的差别。利用传统的 Luttinger 理论来分析，这个移动虽然小，但是不可以被忽略的能带移动表明 $4f$ 电子和导带电子之间存在一个小的电子转移^[69]。对于一个典型的近藤

体系材料，例如 Ce-115 体系和 P1 相，其 Ce 原子总是接近+3 价，其随温度降低几乎没有明显变化，因此 P2 可能对应一个比传统近藤模型更巡游的 4*f* 电子系统；但是由于其下哈伯德能带依然远离费米面且没有明显变化，所以也不能用强混合价态理论来解释这一现象。

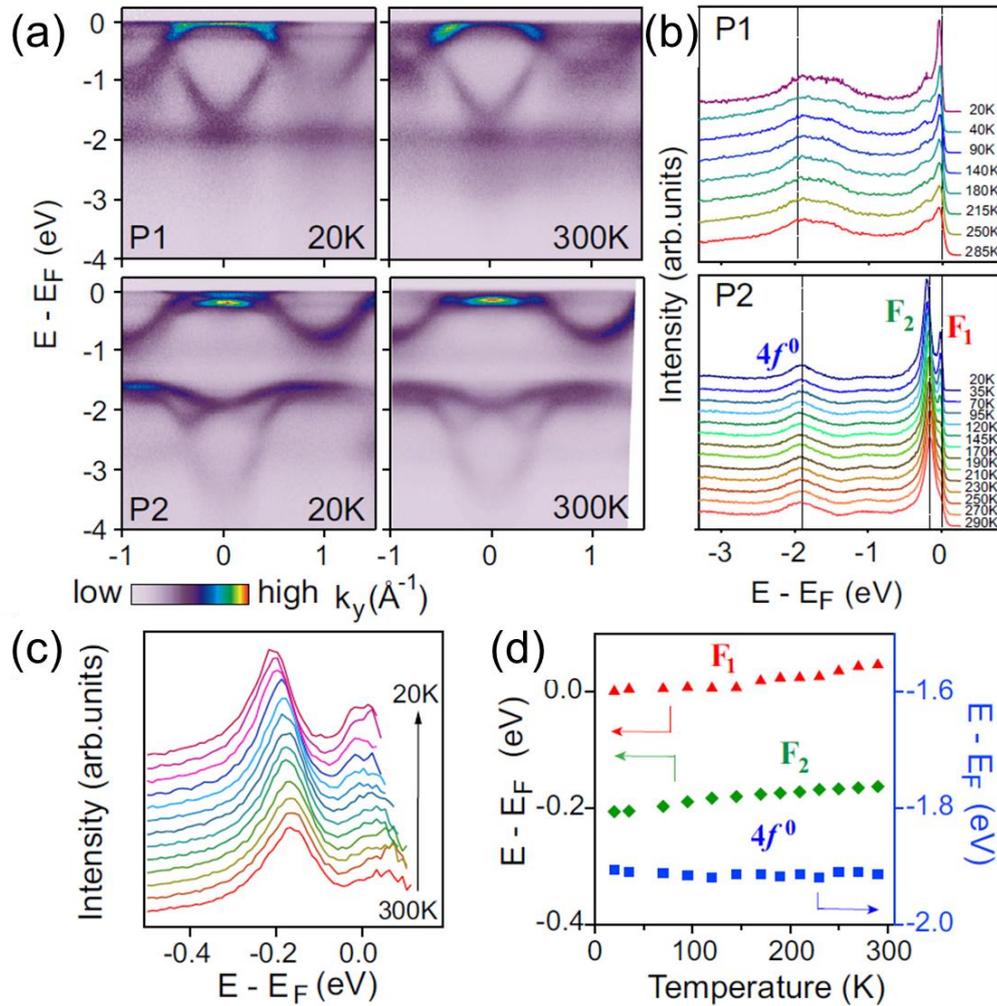


图 3.12 (a) P1 和 P2 分别在高温和低温下的 ARPES 能谱；(b) P1 和 P2 的温度演化 Γ 点附近的能量分布曲线；(c) P2 相除掉 RC-FDD 的温度依赖的能量分布曲线；(d) P2 相能量分布曲线随温度演化过程中的峰位变化。

此外，通过 P2 相的变温能量分布曲线我们可以看到准粒子位置 F_2 虽然存在一个小的能量移动，但是其强度从 300K 到 20K 依然保持相似， F_1 也保持着类似的行为，如图 3.12 (c)。这个准粒子的温度演变也是区分其偏离近藤杂化行为，而接近莫特类型退局域化行为的一个关键实验依据。

3.5 结果讨论

虽然我们的实验结构显示了在密堆积 Ce 膜中带宽控制的 $4f$ 电子退局域化机制是可能存在的，但是这里仍然有一些有意思的问题是值得关注和进一步研究的。

首先，对于 P2 来说，其下 Hubbard 能带的带宽大约 0.5eV ，这个小的带宽如何导致电子结构的巨大变化依然是值得将来进一步研究的；其次我们在 P2 的谱中仍然可以看到弱的近藤共振峰，这表明近藤效应在这一体系中仍然存在。虽然近藤信号不强，其可能来自于没有完全转换的 P1 相残留，但也存在着是两种机制协同作用的可能性，因此还有待于进一步研究。

其次，在本文中所研究的 Ce 金属膜相对较厚，其更接近于厚膜或者块体的性质。通常的理解下当厚度减薄后可能会对其物性和多体效应产生影响，因此去探究其维度效应的影响是未来值得研究的方向。但是由于薄膜的生长和测量(包括原位和非原位)相对较难，所以在解析其结构和输运性质等方面目前的实验室条件还不够成熟，因此需要将来进一步提升实验条件后再尝试，如结合原位测量的 STM 实验等来探测其晶体结构和电子行为相关的对应关系。

此外，本文中观察到的 $4f$ 电子的轨道选择退局域化与多轨道的钇氧化物中提出的轨道选择性的 Mott 跃迁(OSMT)有一些相似之处^[152, 153]。(1): 与 $4d$ 电子相比， $4f$ 电子具有更强的局域化倾向(U 相对较大，带宽较小)。(2): 钇氧化物的 OSMT 中涉及到的 d_{xy} 和 d_{xz}/d_{yz} 轨道由于不同的波函数对称性而不能杂化，但 Ce 中的 $4f$ 电子和传导电子表现出明显的杂化，即近藤杂化，这很可能与带宽调控的 Mott 物理相配合。

最后，Ce 膜中带宽控制的轨道选择的退局域化很可能是由于材料表面层间距减小引起的，这个结论尽管得到了我们的非原位 XRD 测量和 DFT 计算的支持，但仍然需要更多的原位研究来了解详细的信息，例如表面 X 射线散射。理论上，表面层间距的减小降低了晶体的对称性(从 fcc 到 hcp)，从而改变了晶体场的劈裂和能带展宽。晶体场效应的改变可能会进一步影响近藤屏蔽和带宽控制退局域化。未来需要更多的研究来解析与晶体场相

关的准粒子能带中的精细结构。最后，这种表面相的体积占比能稳定到体积敏感的 XRD 和输运测量等实验方法的可观测范围内，或将为未来研究与 4f 电子 Mott 物理相关的物理性质提供新的机会。

3.6 本章小结

在本章中总结了关于在 Ce 金属膜中观测到由带宽调控的轨道选择的 4f 电子退局域化机制的研究，本章节的内容主要可以分为以下几点：

- 1、通过利用 MBE 技术成功制备了高质量的 Ce 金属膜，对 Ce 膜进行连续的退火热处理并在这一过程发现 Ce 膜中存在几个不同的相，包括之前研究较多的 γ 相(P1)以及之前未被报道过的相(P2)，其在 ARPES 能谱上呈现出明显不同电子结构；
- 2、利用 ARPES 原位测量了三个相的能带色散和费米面结构，探究了其电子结构的演变过程，给出了两种结构下的 Ce 膜的电子结构的直接的 ARPES 能谱；能带结构上展示了其 4f 电子带宽、准粒子色散和费米面形状都存在明显区别，其中 P1 可以比较好的由局域 4f 电子计算结合 $c-f$ 杂化的周期性安德森模型来描述；但是 P2 的电子结构具有较强色散，明显与周期性安德森模型框架不符，而与巡游 4f 电子计算吻合，这表明 P2 相更接近于由带宽调控的 Mott-Hubbard 机制所导致的退局域化图景；
- 3、利用 DFT 计算和原位变温 XRD 测量确定材料的结构信息和随温度的演变，发现 P2 相的 XRD 图相比于 P1 相出现了新的衍射峰，且在变温时基本不变；表明 P2 相对应于 c 方向层间距更小新结构相；DFT 计算结构优化也表明材料会有表面 c 方向的结构压缩，与 XRD 实验相一致。这给出了材料的带宽变化可能是起源于 c 方向距离减小从而导致电子相互作用增强的实验和计算证据；
- 4、探测了两种相中的电子结构的温度演化，两种情况下的温度依赖演化呈现出的明显差异。其中 P1 相的能谱对应于典型的高近藤温度的重费米子行为，其准粒子峰强度随温度降低有明显增强，但是能量位置和色散基本保持不变；对于 P2 相其高温和低温存在差异，准粒子峰强基本不

变但是能量位置存在明显的温度依赖，与经典近藤模型所描述的情形具有明显差异，表明其是一种新的退局域化机制；

5、讨论了关于实验中还存在的一些问题和进一步需要研究的方向。

因此，本实验为探索在重费米子材料中的 $4f$ 电子行为提供了一个极好的研究平台，其材料结构和电子色散可以较好的由生长过程的热处理来调控，同时也提供了一种新的 $4f$ 电子退局域化行为的视角和理解方法，对于其它重费米子材料的电子结构和物理性质的研究与理解具有重要的借鉴意义。

第四章 镧系金属 Yb 薄膜中电子行为研究

4.1 实验背景

在重费米子材料中最具有代表性的两类材料就是 Ce 基和 Yb 基重费米子材料，这两类材料中几乎包含了所有重费米子的物态信息和各类新奇的量子现象，例如量子相变与量子临界现象、非常规超导、奇异金属行为、混合价态以及磁性阻挫现象等，因而相关化合物的研究受到广泛的关注^[17]。而其中作为局域磁矩(4f 电子)来源的 Ce 和 Yb 金属元素的物性研究也吸引了广泛的关注，例如 Ce 金属单质中存在的 γ - α 一阶同构的结构相变一直是研究的热点，但是由于研究 Ce 金属的实验条件要求较高，所以对一般实验设备难以满足要求^[142]。

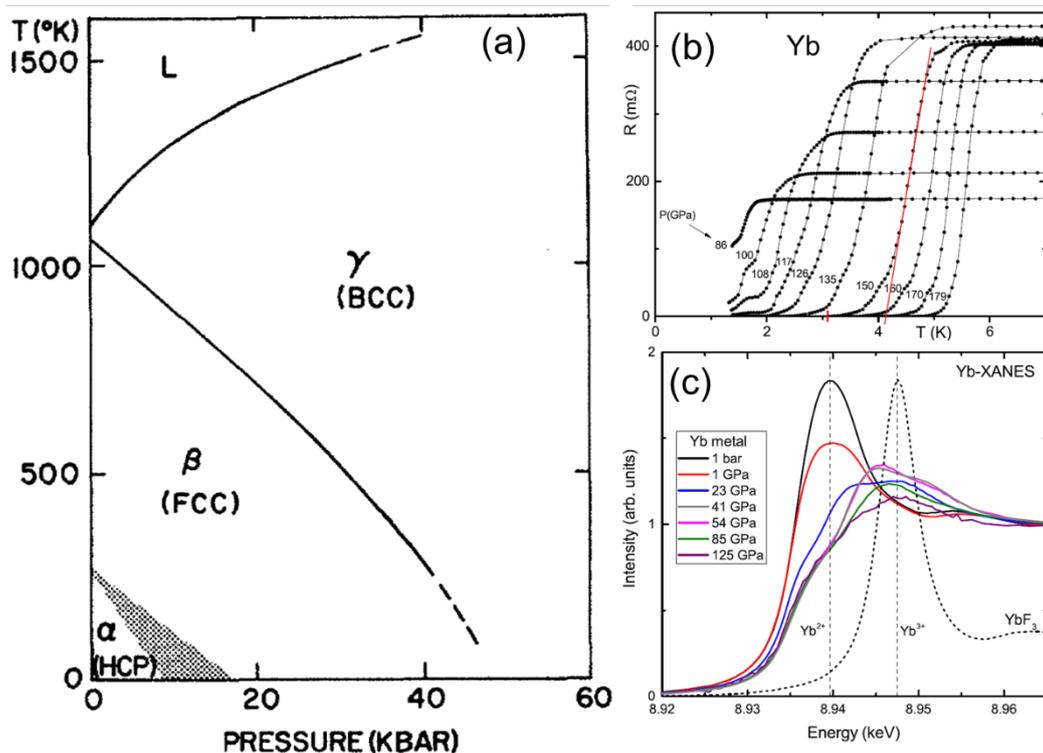


图 4.1 (a) 金属 Yb 单质的温度-压力相图，引自^[154]；(b) Yb 金属在压力下的超导转变电阻曲线；(c) 不同压力下 Yb 的 X 射线吸收谱变化；引自^[155]。

与 Ce 金属相比，Yb 金属的化学活性相对较弱，且元素蒸发温度相对

较低，这为实验上研究其性质提供了可能性；其次，Yb 金属的电子构型正好与 Ce 相互补，其中 Ce^{3+} 含有一个 $4f$ 电子而 Yb^{3+} 含有一个 $4f$ 空穴，故在实验上具有一定的对照性^[156]，且其结构相图也表现出随温度和压力便于调控的特征，如图 4.1 (a)所示^[154]，因此也有部分实验来将其与 Ce 中的 γ - α 相变进行对比^[156]。此外，在此前的研究中发现 Yb 元素单质在压力下存在超导转变，超导转变温度最高大约为 6K，如图 4.1 (b)；其 X 射线吸收谱(XAS)表明材料在压力下存在着价态变化，如图 4.1 (c)，说明 Yb 的 $4f$ 电子很可能参与超导转变^[155]，因此这为研究 f 电子与超导的关系提供了一个契机。考虑到压力效应主要效果在于减小材料的原子间距，从而增强其原子间相互作用强度；但是对于块材来说，利用压力改变晶格常数通常需要将材料放置在压力包中，且其调控能力是有限的，此外压力包也会限制其它测量。实验上另一种调节晶格参数的方法是将材料制备成薄膜，然后利用其与衬底的相互作用来实现晶格常数的调控，由于薄膜材料体积相对较小，所以相对容易实现，这一方法在传统的半导体材料体系异质结和量子阱中被广泛使用。此外在薄膜体系中材料的物性也会被衬底的性质所影响，其中最典型的体系如单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ 体系^[80, 81]；在这一体系中广泛认为衬底的声子与薄膜电子的界面电声耦合是提高其超导转变温度的关键；尤其是对于本身声子强度不够的金属薄膜材料，引入衬底的声子或许是一个诱导新奇量子现象的一个可行之法。

实际上电声耦合效应一直是凝聚态物理中一个很重要的研究课题，其在传统的 BCS 超导体中是形成超导库珀电子对的关键、同时也会诱导电荷密度波(CDW)等新奇的物理现象。但是对于薄膜体系中的界面电声子耦合的研究是比较少的，在目前的研究中最具有代表性的就是薛琪坤老师组报道的单层 $\text{FeSe}/\text{STO}(001)$ 体系，在这个系统中 FeSe 的超导转变温度由块体材料的大约 8K 提升到在单层膜中的~60K，甚至原位输运测试报道了存在超过 100K 的超导转变温度^[79-81]。其中 ARPES 以及其它相关实验发现其能带结构存在与 STO 衬底声子能量尺度相符合的能带下移，理论结算表明这一现象可能来自于 FeSe 的电子与衬底的声子产生了界面的电子-声子耦合，从而导致了材料的转变温度提高了近一个数量级^[93, 157]。因此，这一研究也

为我们探究 Yb 的电子行为和超导机理提供了一个可能的思路，是否能够利用材料在薄膜情况下与衬底的相互作用在常压下诱导出超导转变？最后，部分理论工作表明如果 Yb 的 $4f$ 电子保持完全局域的特性，其可能与碱土金属一样存在元素拓扑的可能性，这也将是目前研究的一个热点^[158]，可能对探究材料的新奇物性和运用前景是非常重要的。

因此，基于以上考虑，我们利用 MBE 技术生长了 Yb 金属薄膜，并对 Yb 元素的金属薄膜展开了电子结构的测量与研究。

4.2 薄膜生长

金属 Yb 薄膜的生长采用 MBE 生长的方式来实现，衬底选择为石墨 (HOPG)。首先通过机械剥离来得到新鲜的解离面，然后利用高温加热退火处理衬底，来去除掉吸附在衬底上的一些杂质和气体。处理完的衬底可以利用反射式高能电子衍射(RHEED)，角分辨光电子能谱(ARPES)和扫描电子显微镜(STM)来确定形貌和样品质量，其中 RHEED 谱图如图 4.2 (a)所示，STM 形貌如图 4.3 (a)所示。

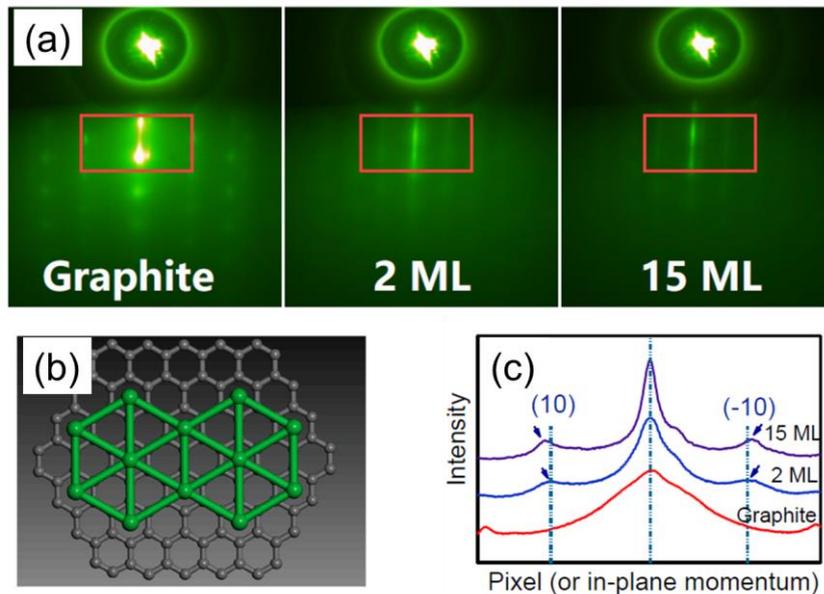


图 4.2 (a)石墨衬底，2 层 Yb 膜和 15 层 Yb 膜的 RHEED 衍射图谱；(b) Yb 薄膜相对于石墨衬底可能的的外延关系；(c) 图(a)中所标识红色矩形框范围内的强度积分曲线，以显示衍射峰的位置随薄膜厚度的变化。

将高温退火后的衬底降至室温，然后打开源炉挡板，开始沉积薄膜。沉积速率在生长前利用石英晶振检测器(QCM)进行校准，典型的沉积速率约为 1-2ML/min，典型的薄膜生长的真空度由 7×10^{-11} mbar 基础真空上升到 3×10^{-9} mbar。在生长过程中可以利用 RHEED 来实时监控薄膜的质量和生长情况，从衍射谱图随时间的演化我们可以看到随着 Yb 薄膜的生长厚度增加，其 RHEED 图谱上很快出现了一个新的衍射条纹，这也可以从图 4.2 (c)的强度积分曲线上明显看到新的(1 0)和($\bar{1}$ 0)衍射峰出现，这两个衍射峰是在衬底 HOPG 的衍射图案上所没有的，通过晶格结构和 RHEED 衍射峰的对比，Yb 薄膜可能相对于衬底呈 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 并旋转 30° 的方式来生长，如图 4.2(b)所示。通过抓取不同厚度时的 RHEED 的图谱，然后分析其衍射峰的位置和强度，可以得到薄膜的生长行为和晶格结构变化。其中在 0ML, 2ML 和 15ML 的衍射峰如图 4.2 (c)所示，将在后文详细说明。

4.3 电子结构测量和 DFT 计算

4.3.1 ARPES 电子结构测量

ARPES 测量采用原位测量方式进行，将生长完成的 Yb 金属薄膜直接在高真空环境中传送到 ARPES 测量腔，以减小传输过程中的样品氧化。ARPES 测量在低温下进行，低温环境由闭循环的氦压缩制冷机提供，典型的温度低于 20K。实验过程中采用的光源为配置光栅单色仪的 VUV-5k 氦灯，光子能量分别为 He-I (21.2eV)和 He-II (40.8eV)，典型的能量和动量分辨率为 15meV 和 0.01\AA^{-1} 。ARPES 测量腔的基础真空为 7.6×10^{-11} mbar，打开氦灯后真空度变为 2.6×10^{-10} mbar。通过对不同的厚度的薄膜进行不同光子能量的测量，我们可以得到材料的能量动量色散关系，从而直接与理论计算比较。

4.3.2 低温 STM 测量

所有的 STM 实验都在 Nano-X 工作站的商用 STM 系统(Unisoku-1300)中进行。样品生长按照上述类似的方法在制备腔中通过 MBE 生长，生长完

成后立即原位转移到 STM 腔体进行测量。STM 测量采用钨(W)针尖, 测量前用电子束溅射对电化学腐蚀的钨针尖进行处理, 并在银岛上进行预先校正。文中所有的形貌图像都是在 4.7 K 的恒流模式下测量的, dI/dV 谱图采用标准的锁相技术在 4.7 K 下测量, 其频率为 983 Hz。

4.3.3 DFT 计算

电子结构计算采用基于投影叠加平面波(包括自旋轨道耦合)的 DFT 方法进行, 该方法在 Vienna *ab initio* simulation package(VASP)中实现。采用的能量为 400 eV 和一个 $15 \times 15 \times 8$ 的网格, 将体积计算收敛到 1 meV/原子。从 Yb 体相图可以看出, 稳定的低温结构具有六角密堆积(hcp)结构, 在 DFT 计算中采用了这种结构。通过计算, 我们发现基于完全局域的 4f 电子的计算结果与实验测量保持基本一致。

4.4 结果与讨论

4.4.1 Magic thickness 生长模式

通过对薄膜生长的测量和表征, 我们发现 Yb 金属薄膜在低膜厚的情况下存在一个优先形成的厚度。当沉积少量 Yb 原子时, Yb 金属首先呈现出岛状生长模式, 如图 4.3 (b)。通过对图 4.3 (b)中岛的高度值和高度分布进行统计分析, 我们可以看到其大部分的岛高度都为约 1.25 nm, 如图 4.3 (f), 这一高度对应于大约为 4 层 Yb 原子; 对大范围 Yb 岛的高度值统计分析表明材料最低的厚度为 4 个原子层, 之后高度值呈现为连续分布, 如图 4.3 (g)所示, 其中高度为 0 的峰来自于未覆盖的衬底信号, 1.5ML 的小峰来自于未成岛的小团簇的统计平均高度值。当进一步增加沉积量时, 具有四个原子层高度的 Yb 岛将连接形成更大的岛, 然后以层状生长模式往更高的厚度生长, 如图 4.3 (c, d)所示。其中随着 Yb 膜的覆盖度增加, 岛的尺寸逐渐增大并可通过 STM 直接观测到层状生长的原子层台阶; 部分未覆盖的部分可能与 HOPG 衬底的边界或者缺陷等相关, 导致 Yb 膜在这些区域无法外延生长形成大面积的有序膜。

这种具有优先生长厚度的模式我们在许多其它的测量上也看到了对应的信号。首先，从 RHEED 的(1 0)衍射峰的强度随厚度演化曲线来看，我们发现其强度变化斜率在 4 个原子层厚度附近呈现出一个明显的转变，如图 4.3 (e)。从经典的 RHEED 理论来看，其衍射峰强度与材料的表面平整度和有序性有关。通过测量我们发现 4 个计量原子层厚度前的强度增加较快，此后呈现缓慢增加行为，表明此处的生长模式发生了转变。其次，通过 ARPES 的测量结果来看，在沉积的平均计量厚度小于 4ML 时，其 ARPES 能谱中能带的数量和位置表现出几乎完全一样，仅仅只有谱的强度发生改变，如图 4.4 (a)，当厚度超过 4ML 之后，其费米面会附近出现一个重的电子能带，并随着厚度向下移动。这种能谱随着厚度的演变表明材料在计量厚度为 4ML 以下时为厚度不变的岛，增加沉积量只增大覆盖度；当达到一定的覆盖度之后才继续往上生长，从而诱导出来费米面附件的重电子能带，这也与 RHEED 和 STM 测量的结果相吻合。

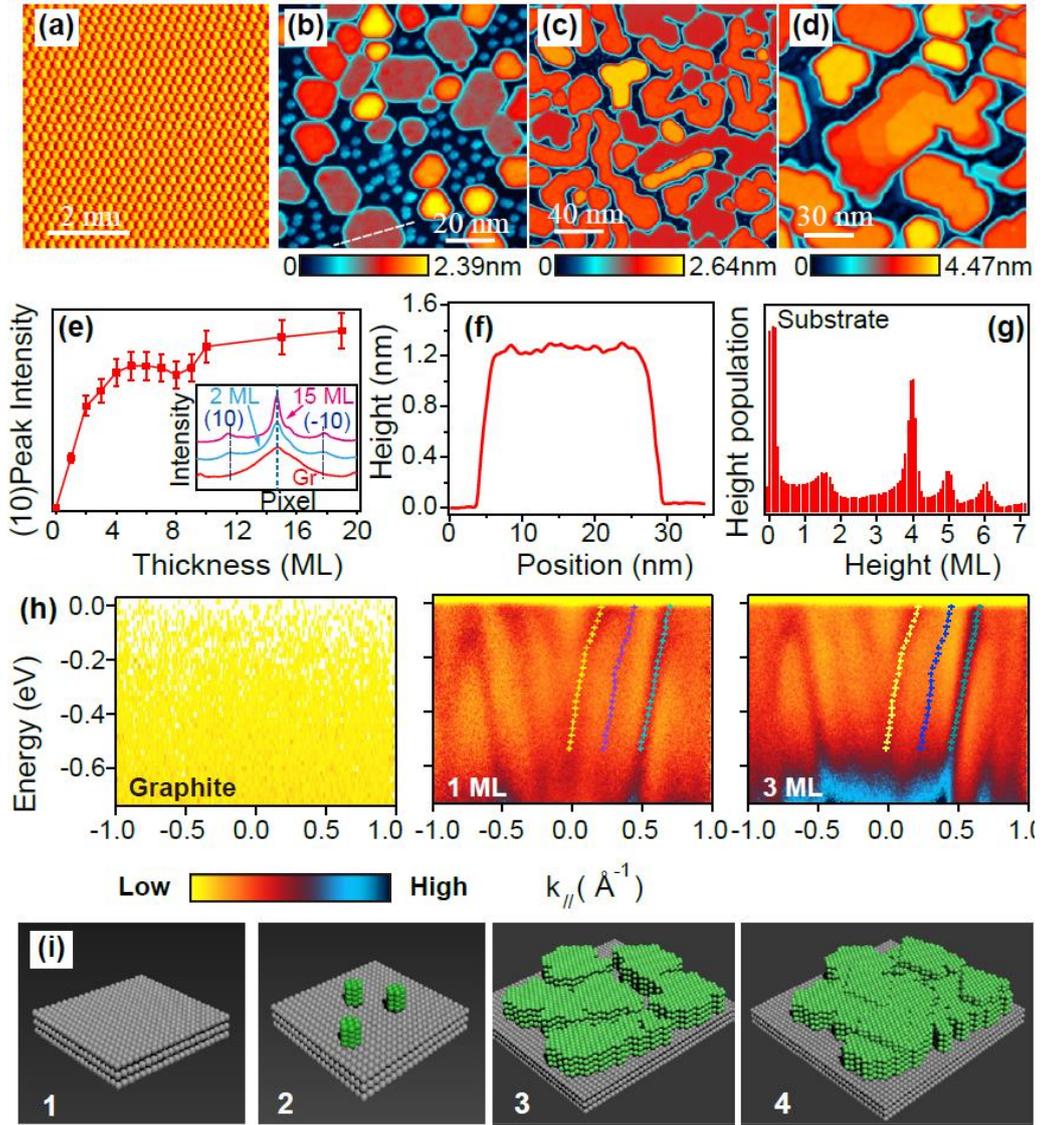


图 4.3 薄膜的生长和优先生长厚度岛的形成过程。(a) - (d)干净石墨衬底(a)和 Yb 薄膜的 STM 图像:2.5 MLs (b)、6 MLs (c)和 9.5 MLs (d); (e) RHEED 的(1,0)峰值强度作为薄膜覆盖函数的演变曲线,显示了 4MLs 计量厚度附近的斜率变化,插图是 RHEED 强度的线切面,表明可能在 2 MLs 和 15 MLs 之间有微小的晶格变化,与图 4.2 (b)相同; (f) 为图 4.3(b)沿虚线的 4 MLs 优先生长厚度岛的剖面高度; (g) 图 4.3(b)中岛高度值统计分布; (h)衬底和计量覆盖度为 1 ML 和 3 ML 的 Yb 薄膜的 ARPES 能谱; (i) 卡通示意图说明薄膜生长的不同阶段(阶段 1-4)。

通过综合 ARPES、STM 和 RHEED 的测量结果,我们总结出在 Yb/HOPG 体系的生长过程中材料首先会趋向于形成四个原子层厚度的岛,

然后相同厚度的岛联合成大范围的膜，在超过四个原子层厚度时，采用层状生长模式，如图 4.3 (i)所示。这一生长规律与 Pb 薄膜生长在 Si(111)衬底上所呈现的行为相似，其优先生长厚度被称为“magic thickness”，主要与材料的能量随厚度的演变有关，界面和材料的相互作用在其中起到很重要的作用^[159, 160]。在本实验中，我也观测到了在 Yb 金属也存在这种“Magic thickness”生长模式，并给出了相应的实验证据。

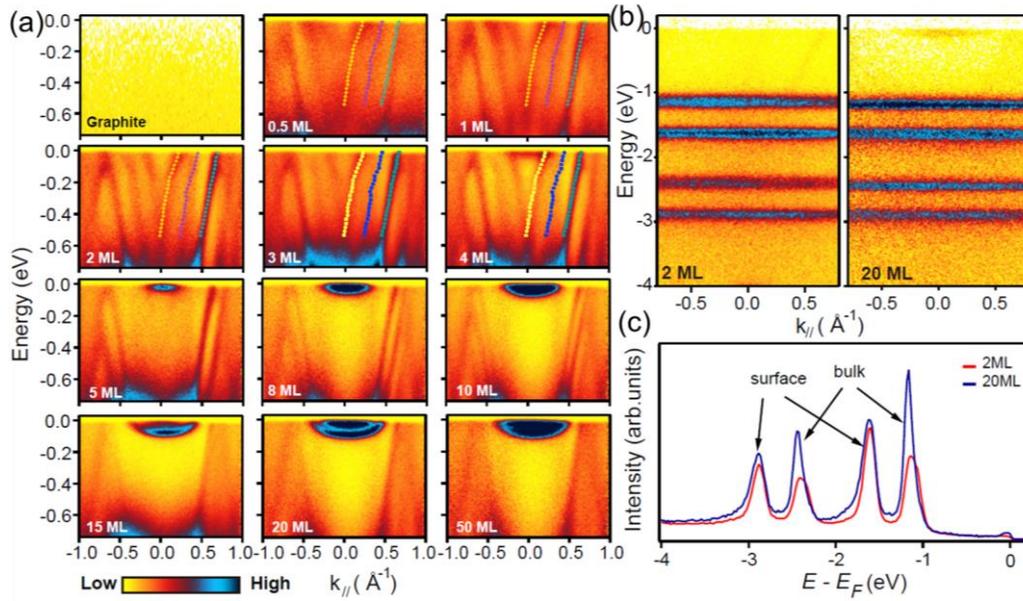


图 4.4 (a) 不同计量厚度的 Yb 膜的 ARPES 能谱演化，图中的彩色曲线为提取的量子阱能带色散；(b, c) 低厚度和高厚度 Yb 金属膜的大能量范围的 ARPES 能谱及相应的能量分布曲线。

如图 4.4 (a)所示，对于不同计量厚度的 Yb 薄膜沉积在石墨后的 ARPES 能谱可以看到在 4 ML 以下，量子阱态子能带的位置没有变化，只有谱强度增加随着厚度增加，彩色的标记是提取的 4ML 优先生长厚度的量子阱态的色散，这表明在低覆盖度下的薄膜厚度无增加只有覆盖度增大，其来源于生长四原子层的优先生长厚度的特殊生长模式。(b, c) Magic-height 岛(2 ML 计量厚度)和体相(20 ML)的宽能量范围的 ARPES 能谱(b)和积分的能量分布曲线(EDCs, c)。这些结果揭示了两组 4f 电子 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 的自旋轨道分裂为 ~ 1.2 eV，根据之前对 Yb 基化合物的研究，在较高(较低)能量下的特征峰

来自于体态(表面)的 $4f$ 电子。由于所有的 $4f$ 能量范围都被完全占据且远离费米面，对应于两个薄膜的电子组态为 $4f^{14}$ ，因此，涉及 $4f^{13}$ 电子组态的有效价态波动或不稳定性在当前情况下是无关系的，且理论预期 $4f^{13}$ 电子构型的 Yb 离子在 -6 eV 至 -12 eV 之间会有多个特征峰，但在此系统没有观察到。Magic-thickness 的 $4f$ 特征峰的位置比厚膜的 $4f$ 特征峰能量略高，这可能是由于在低覆盖情况下，通过界面的少量电荷转移引起的。

4.4.2 Yb 薄膜中的量子阱态

在对薄膜进行 ARPES 电子结构测量时，我们首先可以观测到在薄膜中存在明显的量子阱电子态(QWS)。从图 4.3 (h)和图 4.4 (a)可以看出，在所测量的能量动量范围内衬底未展现出任何可观测的电子态，当沉积 Yb 金属后，可以在 ARPES 能谱上看到具有类似抛物线型的电子口袋，并表现出分离的特性，说明这些能带完全是来自于 Yb 金属膜的信号。通过改变光子能量，其色散未发生变化，如图 4.5 所示，这表明能带具有二维性，所以可以推断其属于来自于 Yb 的 s 电子的形成的量子阱态。最外层巡游的 s 电子的波函数受到衬底界面和真空层的势垒限制，其只能在 Yb 金属膜内传播，可用波尔-索墨菲量子化条件来描述^[90]：

$$2k_z(E)Nt + \varphi_s + \varphi_i = 2\pi n \quad (4.1)$$

其中 $k_z(E)$ 是垂直方向的动量；N、t 分别是薄膜的层数和每层的厚度； φ_s 和 φ_i 分别是电子波函数在界面和表面的相位改变，n 是子能带的量子数。其中材料的层数 N 和子能带数量直接相关。从 ARPES 实验数据可以发现在低于 4ML 时，材料能谱子能带数量不变，所以表明在计量厚度 4ML 之下材料的实际厚度没有改变，这也证明了 Yb 具有 4ML 的优先生长厚度。当沉积量继续增加时，可以明显观测到量子阱子能带会靠得更近，这是源于薄膜层数增加导致子能带的数目增加。

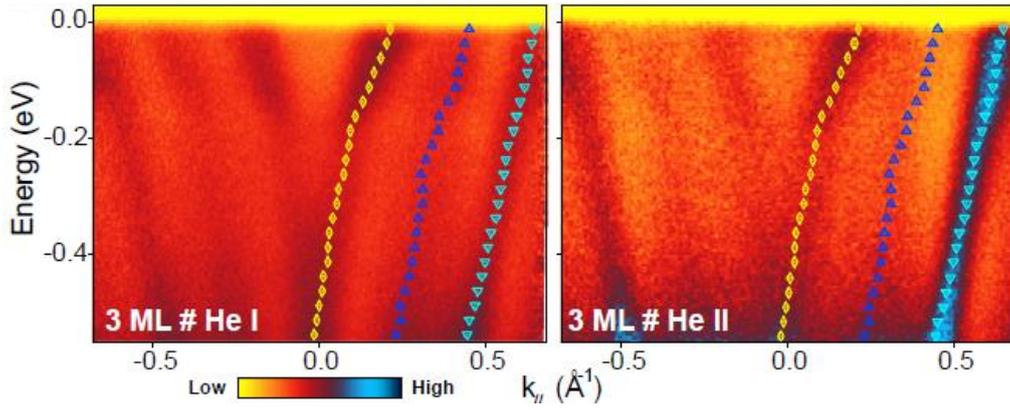


图 4.5 计量厚度为 3ML 的 Yb 薄膜在 He-I (21.2eV)和 He-II (40.8eV)光子能量的 ARPES 能谱，彩色标记是提取出来的色散曲线，表明在不同光子能量下色散相同，体现了能带结构具有二维性。

4.4.3 厚度导致的 Lifshitz 转变

在对不同厚度的 Yb 膜进行原位的 ARPES 能谱测量时，我们发现随着沉积量的增加，当厚度超过 4 个原子层后，薄膜的量子阱能带底部开始随着厚度增加而逐渐下移，同时材料的费米面附近出现重电子能带，如图 4.4 (a)和图 4.6 (a-b)所示。

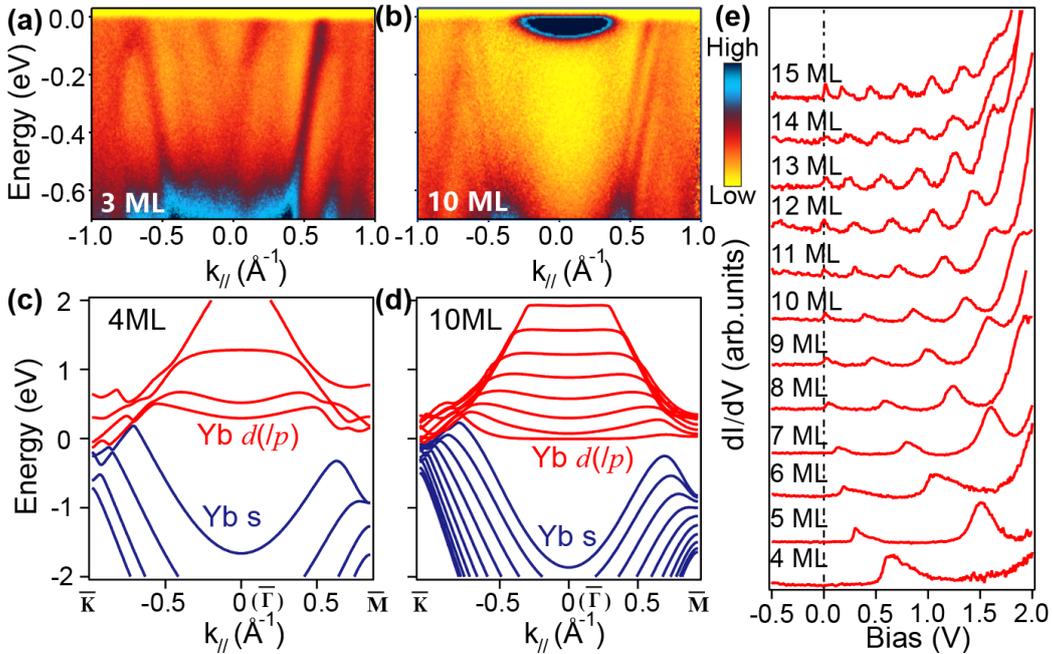


图 4.6 厚度导致的 Yb 薄膜的 Lifshitz 转变。(a)和(b) 3ML 计量厚度薄膜(实际厚度

为 4ML)和 10ML 厚度薄膜的 ARPES 能谱；在(a)中显示了 3ML 的数据，由于不可避免的不均匀性，数据中包含了少量来自高厚度薄膜的信号；(c)和(d) Slab 计算得到的 4ML(c)和 10ML (d)薄膜沿两个高对称方向的能带结构；(e) 从 STM 测量得到的不同厚度 Yb 薄膜的 dI/dV 曲线。

从 DFT 计算结果对比可以发现这个能带的位置来自于 Yb 的未填充的 $5d$ (或 $5p$)电子能带，其在膜厚增加时逐渐向下移动到达费米面，从而导致了这一费米面的 Lifshitz 转变。通过对材料的 RHEED 图谱分析，我们发现薄膜在低膜厚和高膜厚时的衍射峰的位置存在偏移，如图 4.1 (b)，这一偏移对应于动量空间大约 5%的波矢的扩大，其反映了实空间晶格常数减小；这表明在低膜厚时，薄膜受到衬底较强的拉伸应力，随着厚度增加而被弛豫减小。通过计算不同晶格常数的下的薄膜的电子能带结构可以发现当薄膜晶格常数减小时，材料的量子阱态能带表现出整体下移的趋势，且费米面附近出现了 $5d$ (/5p)电子能带的态密度，如图 4.7 所示，虽然电子的色散具有微小的区别，这可能与材料的 d 电子之间的库伦关联和能带重整化效应有关。

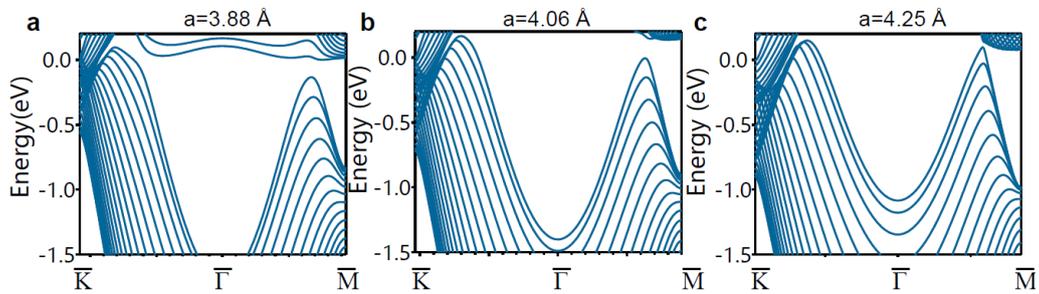


图 4.7 Yb 在不同晶格常数下的电子结构。通过计算可以看到随着晶格常数减小，材料的量子阱态表现出整体下移的趋势，且费米面附近出现了 $5d$ (/5p)电子态密度。

当厚度超过 4ML 时，从 ARPES 能谱可以看出费米面附近的态密度表现出重电子能带的性质，通过对比 STM 测量结果可以发现其来自于 Yb 未占据的 $5d$ (/5p)电子量子阱态的带底，随着厚度增减其逐渐接近费米面，然后穿过费米面，如图 4.6(e)。对费米面精细结构测量的能谱进行能量分布曲线和动量分布曲线分析可以提取色散的能量-动量关系，通过拟合可得到能

带的有效质量约为 $19m_e$ ，如图 4.8 所示。这个比自由电子大得多的有效质量也表明材料中可能存在一定的关联效应，这也解释了 DFT 计算和实际测量能带存在一定差异和偏离的原因。

通过结合 ARPES 能谱和 STM 的测量结果，我们在这一体系中观测到了厚度依赖的 Lifshitz 转变，其对应着 Yb 的 $5d$ (或 $5p$) 电子的量子阱态。由于材料费米面附近的电子结构与材料的各种输运性质和新奇物理现象相关联，所以这一厚度依赖的费米面结构的 Lifshitz 转变可能对材料未来的实际应用产生重要意义。最近还有部分实验表明这一费米面附近的电子态会形成狄拉克类型的线节点拓扑能带^[158]，这也表明材料可能具有更多有趣的物理现象值得未来去进一步探究。

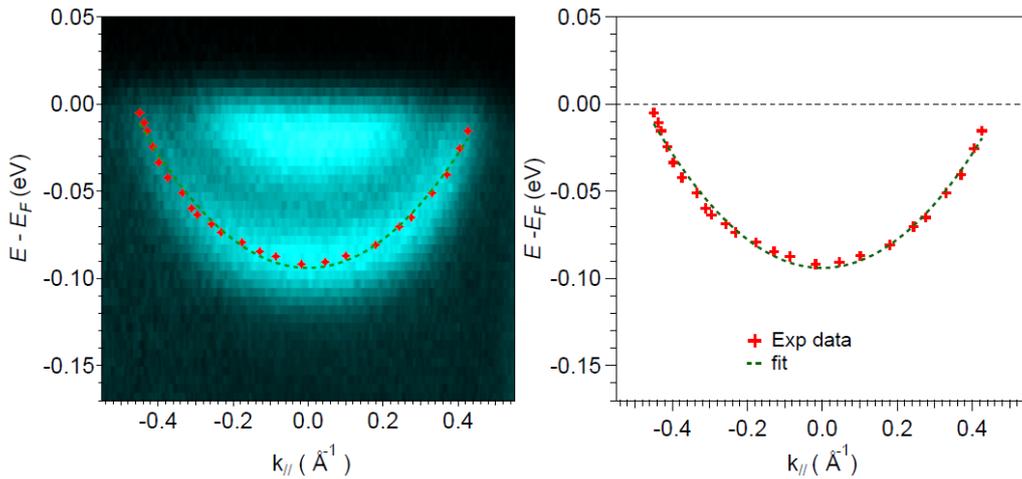


图 4.8 提取的 20ML 厚 Yb 膜 ARPES 谱中的重电子带和有效质量拟合曲线。左侧图像是图 4.4 所示的 20ML 数据的费米面附近放大视图，红色标记对应于从能量分布曲线和动量分布曲线中提取曲线的峰值位置，绿色的虚线曲线是使用近自由电子模型拟合的能带色散，其中有效值 $m_e^* = 18.76 m_e$ 。

4.4.4 能带扭曲和界面电声耦合

对于一般的材料进行维度调控时，一般在低膜厚最可能观测到一些新奇的物理现象；首要原因是在低膜厚下的电子波函数与材料界面相关性强，与界面或表面相关的作用会得到加强；其次在低膜厚时，界面的相互作用容易对材料的性质产生影响，例如对于单层 FeSe 生长在 STO 衬底上时，只

有在厚度较低时能观测到 FeSe 的 shake-off 能带，这说明 FeSe 只有在低膜厚时才能受到 STO 衬底声子的影响，从而导致仅在薄膜中才能观测到超导转变温度的提高^[93, 157]。

对于 Yb/石墨体系而言，当仔细观察 Yb 薄膜在低膜厚的量子阱态时可以发现量子阱态的能带在费米面附近出现一个明显的能带扭曲，如图 4.9 所示。基于对电子结构的分析，这种 ARPES 能谱上的电子能带扭曲一般源自于材料的电子与某种玻色子的耦合效应，此现象已经在铜氧化物高温超导体和石墨烯材料中广泛的被 ARPES 观测到了^[161, 162]。通常对其理解是材料中的电子与晶格声子产生了耦合，从而导致了电子能带的扭曲，其中能带扭曲的位置对应于玻色子的能量，这种现象也被认为与铜氧化物中的超导机理相关。

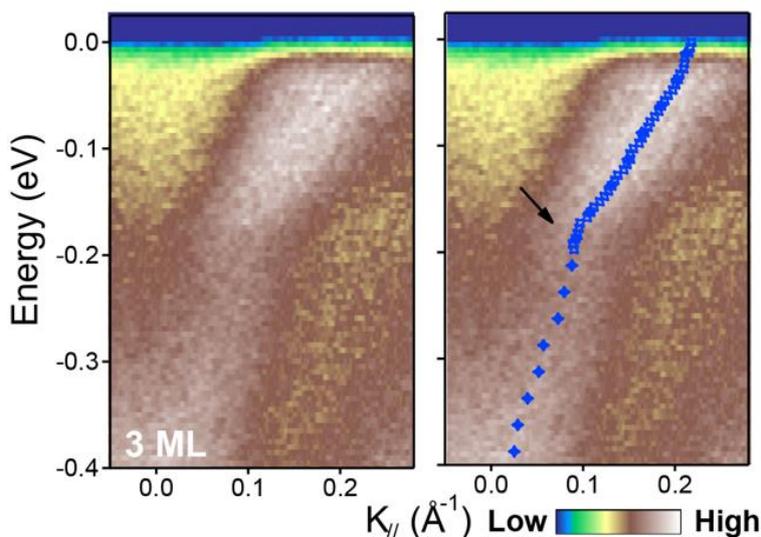


图 4.9 计量厚度为 3ML 的 Yb 薄膜 $\bar{\Gamma}$ 点附近的电子结构，蓝色标记曲线是提取出的电子能带色散曲线，黑色箭头标注了扭曲的位置。

考虑在 Yb 生长于石墨衬底这个系统，由于 Yb 本身是金属，所以其自身的声子强度一般较小^[163]，故排除了 Yb 自身的电子-声子耦合；相比而言，石墨衬底的声子一般较强，通过对比声子的能量模式，可以看到扭曲的位置也与石墨烯的光学声子能量相吻合^[164, 165]。因此在这个系统中，能带扭曲最可能的来源是 Yb 的电子和衬底石墨的声子之间的耦合。

从第一性原理计算来看，材料的电子-声子耦合的光电子能谱一般会产生两种谱型^[166]，当声子能量大于或与能带带宽类似时，其倾向于形成 **shake-off** 的能带，其与原始能带的间隔即为声子能量，如单层 FeSe/STO 系统中所观测到的情况；而当声子能量远小于能带带宽时，电声子耦合会使材料原始能带产生一个扭曲，扭曲所在位置即为声子能量，同时也会导致能带的重整化，通过对 ARPES 能谱的能量分布曲线和动量分布曲线分析可以提取出相应的信息，典型的材料体系如石墨烯和铜氧化物高温超导体等。但鉴于此前所报道电声耦合导致的能带扭曲都是材料自身的电子和声子相互作用所导致的，因此我们的实验提供了一个由界面电声子耦合导致能带色散扭曲的例子，考虑到 Yb 元素本身存在超导转变，所以本实验为探索界面超导提供了一个可能的平台。

通过对材料的电声耦合强度进行分析，首先可以从能带的 DEC 和 MDC 上提取出材料的能量-动量色散关系，如图 4.9 和图 4.10(a) 中彩色标记所示。通过拟合曲线可以得到费米面附近的色散信息，对比重整化之后电子的 $\left(\frac{d\varepsilon}{dk}\right)_{renormalized}$ 与未考虑电声耦合时原始能带的 $\left(\frac{d\varepsilon}{dk}\right)_{bare}$ ，将其带入下列公式中即可以得到相应能带中的电子-声子耦合强度值 λ ：

$$\lambda = \frac{\left(\frac{d\varepsilon}{dk}\right)_{bare}}{\left(\frac{d\varepsilon}{dk}\right)_{renormalized}} - 1 \quad (4.2)$$

其中参量 λ 越大则表示耦合越强，表现在 ARPES 能谱上为能带扭曲越明显。通过对不同的量子阱态子能带的分析，可以得到其中耦合强度的演化关系，其中量子阱态子能带标注成 (N, n) ， N 是膜的层数， n 是量子阱态的编号，如图 4.10 (a)。由于在计量厚度低于 3ML 时形成 “Magic thickness” (4ML) 的岛，所以 N 的最小值为 4。从能谱中可以发现对于不同的子能带 n 具有不同的电子-声子耦合强度，其中 (4,0)，(4,1) 的能带扭曲最明显，通过对色散实部进行分析，其最大值都位于费米面以下约 180meV，表明其中声子的能量约为 180meV；且对于 n 为 0, 1, 2 时，其耦合强度 λ 的值分别为 0.584, 0.376, 0.014，呈现出极强的能带依赖，如图 4.10 (b, c)，这可能与量子阱态波函数的分布情况有关。根据理论计算预言，当材料的电声子耦合强度超过一定阈值时就有可能在材料中诱导出超导转变，表明这一体

系中超导是可能存在的。

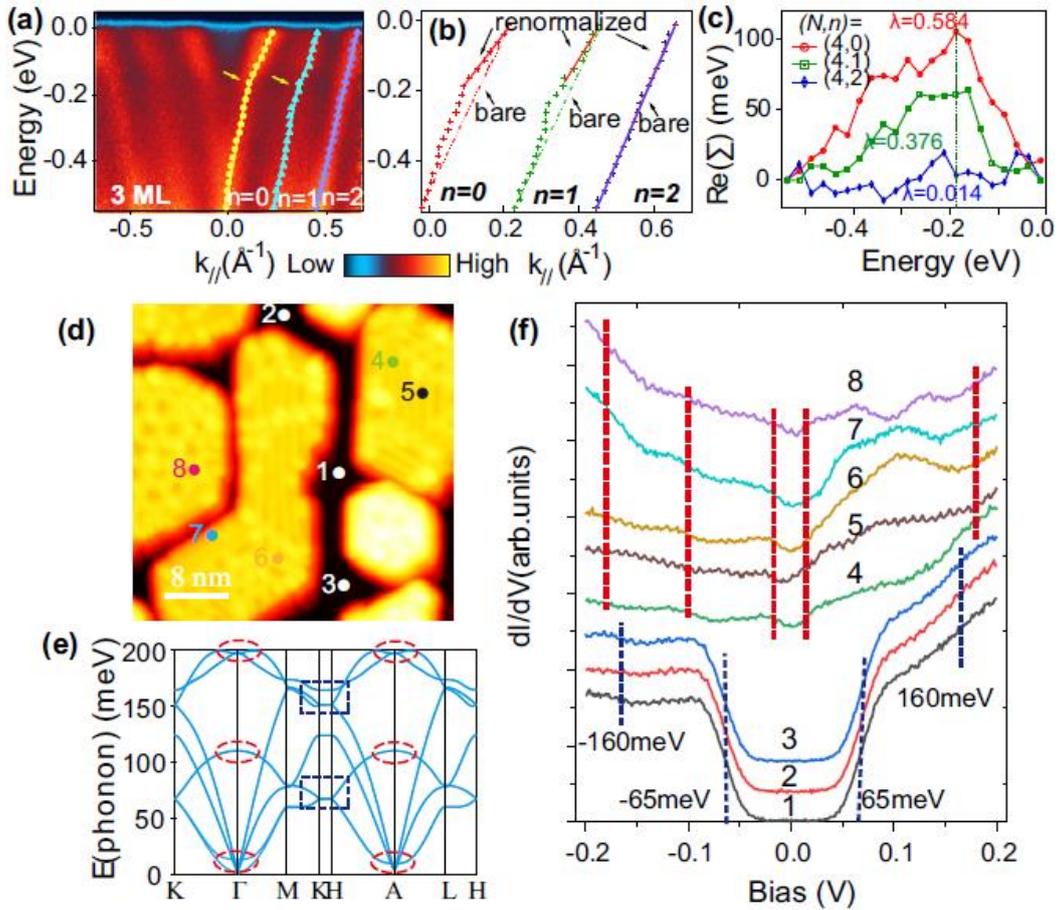


图 4.10 计量厚度 3ML 的 Yb 薄膜的能带色散扭结和 STM 隧穿谱。(a) Yb 薄膜在费米面附近的 ARPES 能谱；(b)提取的能带色散(彩色加号)和原始能带色散(虚线)；(c)提取 (N, n) 标记的每个 QWS 的自能实部和 λ 值；(d) 典型的 Yb 岛的 STM 图像；(e) 石墨的声子色散计算图关系，虚线椭圆形和矩形框分别表示声子对 4ML Yb 薄膜和石墨衬底的 STM 隧穿谱作用的能量模式；(f) 图 4.10 (d)中不同位置的 dI/dV 曲线: 1-3 位置在纯石墨衬底上, 4-8 号位置在 Yb 岛上, 垂直虚线表示由于声子导致的非弹性隧穿而产生的耦合特征。

为了进一步探测是否存在超导转变，我们选取了典型的一个低膜厚时的 Yb 岛进行 STM 测量，如图 4.10 (d-f)。在图中我们选取了不同的位置进行 dI/dV 隧穿谱测量，结果如图 4.10 (f)所示。其中 1-3 号位置为石墨衬底上的 dI/dV 隧穿谱，可以看到其费米面附近态密度极低，这是由于石墨仅存在 K 点的狄拉克能带所造成的，其中分别位于约 $\pm 65\text{meV}$ 和 $\pm 160\text{meV}$ 的曲线

扭曲对应了石墨中自身的声子模式^[135]，由于石墨仅在 K 点有能带穿过费米面，所以只能观测到 K 点附近的声子模式^[167]。当测量 Yb 岛上不同位置时，可以看到费米面附近电子态密度极大提高，表明这些电子态密度来自于 Yb 金属。通过对比 Yb 薄膜上不同位置的 dI/dV 谱，可以看出其在 $\pm 15\text{meV}$ ， $\pm 100\text{meV}$ 和 $\pm 180\text{meV}$ 附近都存在谱线的扭曲，这一能量位置与石墨的声子能谱计算的能带模式相吻合，对应了石墨的声子与 Yb 薄膜中的电子产生了耦合，从而形成了 dI/dV 曲线的扭曲。因此，STM 结果进一步说明我们在薄膜体系中观测到的量子阱态的能带扭曲是可能来源于界面电声子相互作用，并发现了其对于不同的能带具有不同的耦合强度。不幸的是在目前体系中尚未观测到费米面附近电子态密度降为“0”的超导能隙打开，这可能与岛的尺寸太小、样品中存在缺陷和测量温度不够低等因素有关，但未来仍然是一个值得继续研究和探索的问题。

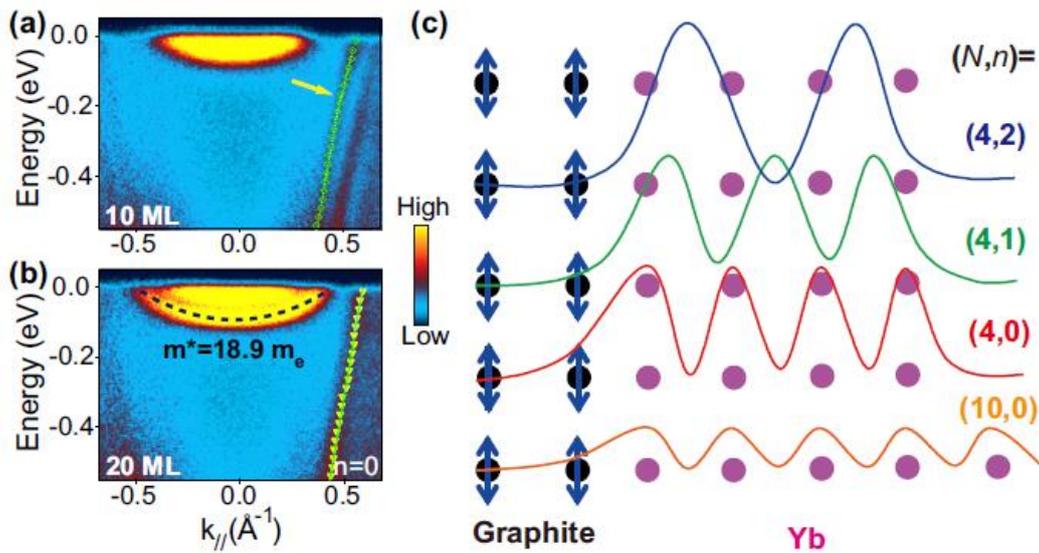


图 4.11 界面电声耦合强度 λ 对厚度 (N) 和子能带 (n) 的依赖关系。(a) 和 (b) 费米面附近 10-ML (a) 和 20-ML (b) 薄膜的 ARPES 能谱；提取并显示了 $n = 0$ 的 QWS 子能带的色散。黄色箭头表示 10 ML 薄膜可能出现的扭结；20ML 薄膜在费米面附近呈抛物线的重电子能带；(c) Yb/石墨界面附近不同 QWSs 的概率密度示意图，概率密度用曲线表示。

进一步我们分析了高膜厚时的量子阱态，通过对比可以看到在高膜厚

时量子阱态的能带显示出较小的能带扭曲的特性, 如图 4.11 (a, b)。其中 10ML 时存在可见的细微能带弯曲, 在 20ML 中量子阱态能带几乎直线穿过费米面, 表明在厚膜中衬底的声子难以对膜表面的电子结构产生影响。结合此前的理论研究, 界面的耦合强度与薄膜的电子波函数和衬底的相互作用紧密相关, 因此增大薄膜 N , 将导致垂直方向的每个原子层的归一化态密度减小, 从而导致其耦合强度呈 $1/N^2$ 关系减小^[168]; 对于一个给定的 N 时, 其量子阱态的每条子能带的波函数分布情况不同, 导致其波函数延伸到衬底的概率不同, 其中 $n = 0$ 的波函数与衬底交叠最多, 相互作用最强, 其分布概率随着 n 增大而减小, 如图 4.11 (c) 所示, 因此电声耦合强度 λ 显示出了能带 n 和厚度 N 的依赖性。考虑到对于通常的生长在石墨上的金属材料, 一般难以在薄膜的能带上看到界面电声相互作用, 这可能材料的电负性有关, 较强的电负性可能会增强其与衬底的相互作用。

4.5 本章小结和展望

在本章中我们讨论了关于在石墨衬底上生长 Yb 薄膜以及相关的电子结构和界面效应的研究, 主要可以总结成以下几点:

1: 通过 MBE 方法在石墨衬底制备出了 Yb 薄膜, 并观察到了具有 4ML 优先生长厚度 (“magic thickness”) 的新奇生长模式, 即薄膜先表现直接形成四个原子层厚度的岛, 然后转变成层状生长的生长模式, 并从 ARPES, RHEED 和 STM 测量结果上给出了实验证据。

2: 利用 ARPES 和 STM 原位测量了薄膜中的电子结构, 其中 Yb 的 $4f$ 电子保持局域的特征。

3: 测量了 Yb 薄膜电子结构随厚度的演化, 观测到了厚度导致的薄膜费米面的 Lifshitz 转变, 该转变将导致费米面附近形成重电子能带。通过 STM 和计算可以看出这一转变为 Yb 膜中未占据的量子阱态随着厚度增加逐渐传播到费米面所导致的。

4: 在低膜厚的薄膜中观测到了由界面电声子耦合导致的 Yb 薄膜的量子阱态子能带中的能带扭曲, 并利用 ARPES 和 STM 进行了仔细的探究。通过对数据分析发现其能带扭曲源于与衬底石墨的光学支声子相互耦合,

其耦合强度在不同的厚度的薄膜和同一厚度的不同量子阱子能带中表现出不一样的强度，这可能与薄膜中电子波函数的分布空间分布有关。通过对耦合强度的计算，发现其中低膜厚下的最大耦合强度 λ 可以达到 0.6 作用，超过理论预言可以诱导出超导的阈值，说明材料可能存在界面电声耦合诱导的超导行为。

综上，在石墨上生长 Yb 金属膜是一个良好的研究材料维度效应和界面相互作用的体系，其包含了量子阱态，厚度驱动的 Lifshitz 转变和界面电声耦合等新奇的物理现象。结合 Yb 本身是压力下的混合价态超导体，所以在这一薄膜系统中是否存在超导、界面电声子耦合对超导的影响等问题仍然是非常有趣且值得进一步研究的，后期可能需要生长更高质量的薄膜、进行更低温度的测量来优化和探索界面超导的可能性。

第五章 CeSi₂ 薄膜的生长和电子结构研究

5.1 实验背景

对材料进行维度调控是研究其电子行为的一个重要手段，通过人工改变材料的维度和尺寸，材料的电子行为、关联效应、集体激发以及量子基态都能得到有效的调控。但是对于重费米子材料体系的维度调控研究是稀少的，目前报道的材料主要为单元素金属薄膜，如 Ce、Yb 等，以及部分简单晶格体系，如 CeIn₃，Ce/YbCoIn₅，YbRh₂Si₂ 等^[98-100, 169, 170]。随着材料厚度的改变，材料的磁性基态、非费米液体行为、量子临界行为以及 Rashba 自旋轨道耦合等都有相应的变化和响应^[171]。但是通常利用 MBE 等方法外延生长重费米子材料是比较困难，这是由于重费米子材料大部分都是金属间化合物，其材料通常呈现出三维特性；此外元素的活性较强，界面存在很多悬挂键而导致总的能量较高，因此很难形成良好的异质界面。为了克服材料三维性这一问题，我们对于部分材料体系可通过以目标化合物所含元素为衬底，调控其它元素的沉积量进行表面化学反应来实现薄膜材料生长，通过这种方法可以制备厚度可控的相对高质量的重费米子单晶薄膜样品^[172]。

在本章节中主要利用上述方法成功的生长了 CeSi₂ 单晶薄膜并研究了 CeSi₂ 材料中的电子能带结构和电阻输运随着厚度的演变。CeSi₂ 材料是一个研究得较早的重费米子材料，其属于正交晶格 (I41/amd O2, #141)，晶格常数 $a=4.191 \text{ \AA}$ ， $c=13.949 \text{ \AA}$ ，其晶格结构和倒空间布里渊区如图 5.1 所示^[173]。CeSi₂ 单晶材料的近藤温度 T_K 约为 40K，相比于一般的重费米子材料其 T_K 偏高，表明 CeSi₂ 中存在较强的近藤效应^[174, 175]。

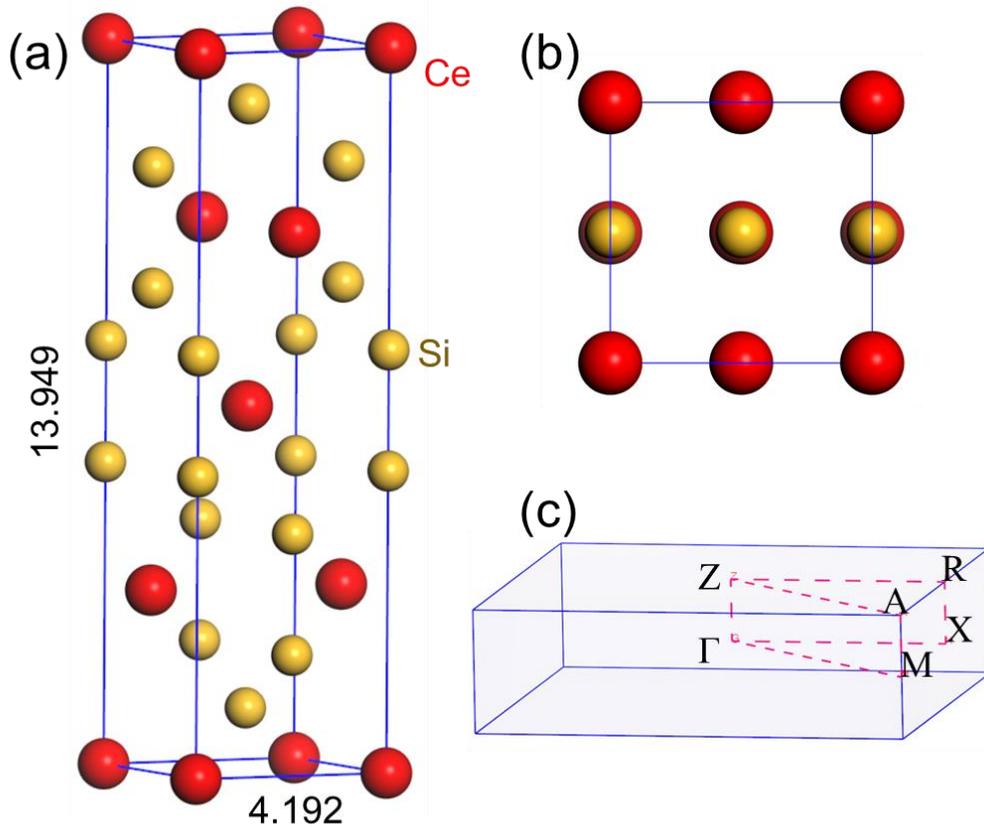


图 5.1 (a, b) CeSi₂的晶体结构和原子占位, (c) CeSi₂的布里渊区结构和高对称点。

早期的研究发现, 当在CeSi₂中引入 Si 的空位后, 材料 CeSi_x在一定范围内表现出低温铁磁相变, 铁磁转变温度 T_c 最高为 13K; 并随着 x 增大或者加压, 其铁磁性逐渐消失, 这表明CeSi_x是一个可能的铁磁量子临界点材料。图 5.2 (a, b)中展示 CeSi_{1.81}的原子磁矩随温度的演化和铁磁相变温度与压力的关系, 在这个空缺浓度下, 铁磁相变温度为 9.5K, 当加压时铁磁性逐渐被抑制并在 15 kbar 时完全消失, 图 5.2 (a)的插图中显示了在几个特征温度下材料的磁化曲线。当改变材料中 Si 原子空位浓度时, 材料的磁性基态也会发生改变, 铁磁序将会逐渐被压制, 相应的 Ce 原子的有效磁矩也发生变化, 如图 5.2 (c)所示。综上所述, CeSi_x不仅表现出典型的重费米子特征, 而且铁磁序能被 Si 原子空位浓度和外界压力调制, 其可能与铁磁量子临界现象具有密切的联系, 因此这是一个研究 RKKY 相互作用, 近藤效应和铁磁量子临界行为的候选材料。当结合重费米子材料的 Doniach 相图考虑, CeSi₂的磁性消失, 其可能对应于一个本征的量子临界材料^[176]。

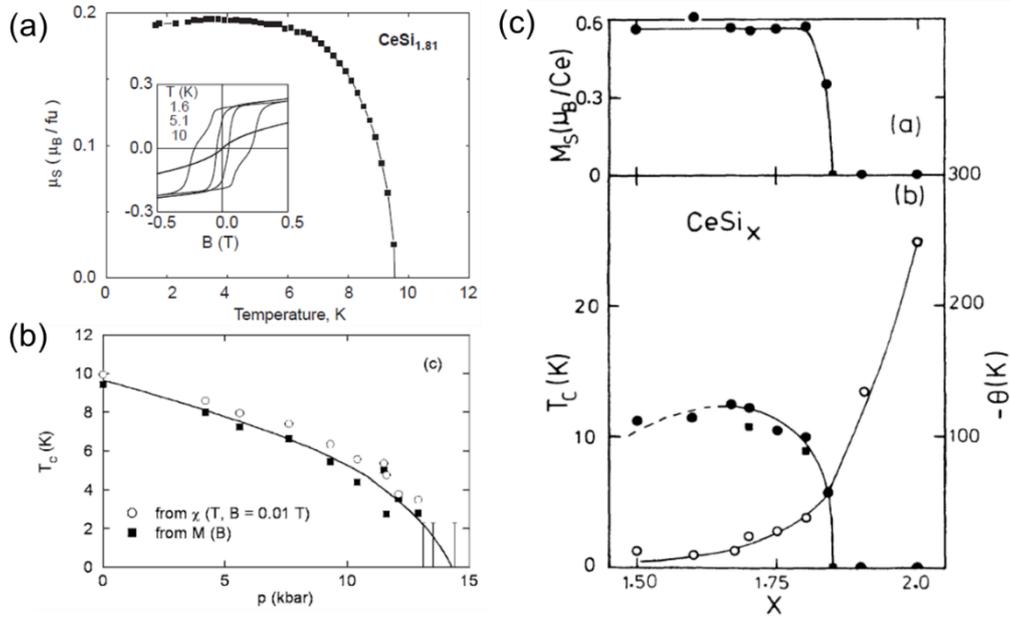


图 5.2 (a) CeSi_{1.81} 的有效磁矩随温度演化，插图为不同温度的磁化曲线，引自^[177]；
 (b) CeSi_{1.81} 中铁磁相变温度随着压力调控的相图，引自^[178]；(c) CeSi_x 材料家族的铁磁性随 Si 空位的演变相图，引自^[179]。

5.2 薄膜生长

CeSi₂ 薄膜制备在超高真空 MBE 系统中进行，衬底材料选为 Si(100) 单晶。首先通过给衬底直流加热几分钟，使其升温除掉表面吸附物和杂质。然后待衬底温度降至室温环境温度后可打开 Ce 源炉挡板直接沉积 Ce 原子到 Si(100) 表面，Ce 原子的蒸发沉积速率在生长前由石英晶振监测器(QCM)来测定，通过控制沉积时间可以控制 Ce 原子沉积量，将沉积完 Ce 原子的衬底加热使其反应形成 CeSi₂ 薄膜，薄膜的厚度可以由沉积的 Ce 原子量来计算确定。

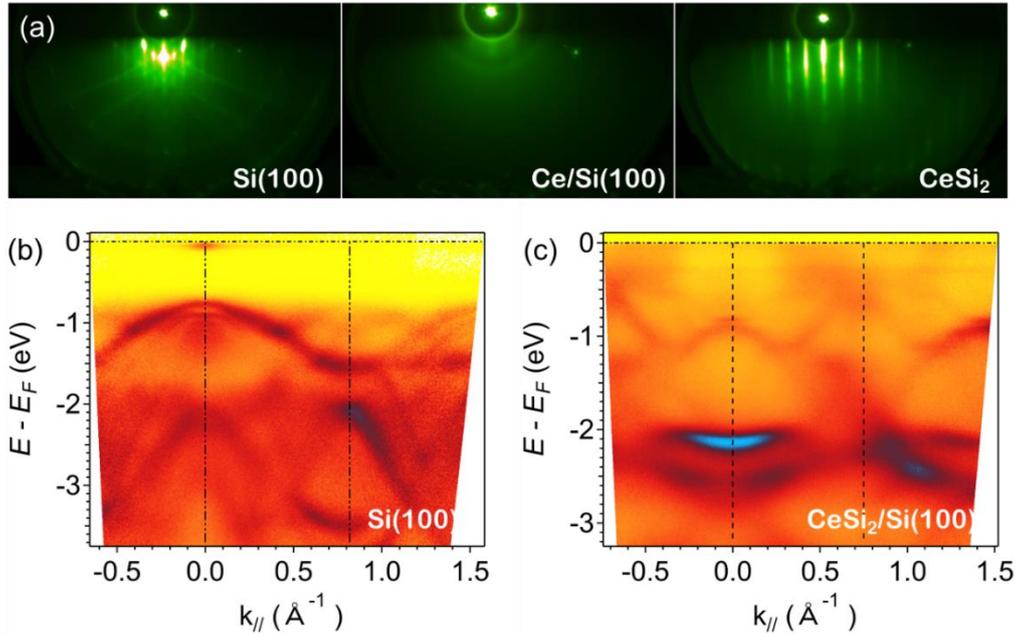


图 5.3 (a) 材料生长各阶段的 RHEED 图，从左往右依次是处理完的 Si(100)衬底，Ce 直接沉积形成的薄膜，加热形成的 CeSi₂薄膜；(b) Si(100)衬底的 ARPES 能谱；(c) CeSi₂的 ARPES 测量的电子结构；(b)和(c)中的虚线为依据块体晶格常数计算的动量空间布里渊区边界，便于与实验能带周期性比较。

薄膜生长各个阶段的典型 RHEED 的谱图如图 5.3 (a)所示，其中衬底 Si(100)的 RHEED 图案显示了明亮尖锐的衍射峰，表明了高质量的衬底表面，同时衬底的能带结构如图 5.3 (b)所示，由于需要保持导电性，因此 ARPES 能谱测量所使用的衬底为高掺杂的衬底；当沉积 Ce 原子后，由于未形成有序膜，其 RHEED 的衍射图如图 5.3 (a)中间谱图所示，此时衍射图没有明显衍射峰；当进一步对衬底进行升温退火处理，可以看到材料的 RHEED 图案逐渐变得清晰，直到可以看到清晰的一级和二级衍射峰则表明沉积的 Ce 原子已经与衬底的 Si 反应形成了高质量的 CeSi₂薄膜。CeSi₂的大范围电子结构如图 5.3 (c)所示，可以看出其电子结构显示出明显的金属性的费米截止；相比于 Si(100)衬底，CeSi₂薄膜可以发现其约 -2eV 存在 Ce 原子的下 Hubbard 能带，费米面附近存在 $4f_{7/2}^1$ 和 $4f_{5/2}^1$ 的 $4f$ 电子特征峰，图 5.3 (b, c)中的虚线分别标注了依据块体晶格常数计算所得的动量空间的布里渊边界位置，其与 ARPES 实验测量的电子能带结构的周期相一致，表明材料晶格结构与预

期一致。

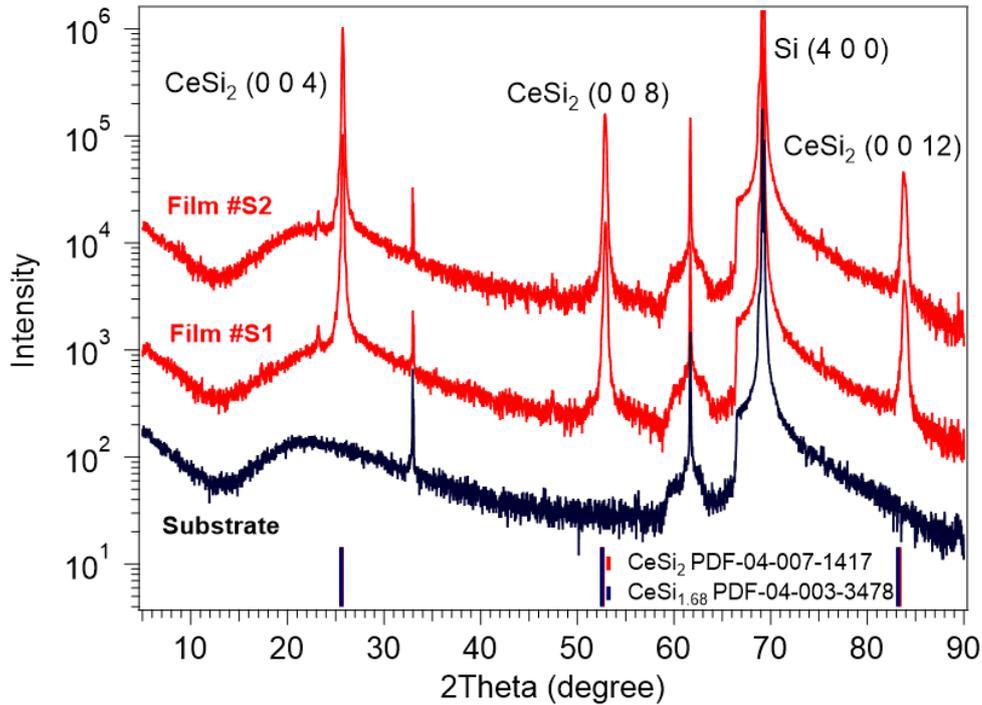


图 5.4 CeSi₂薄膜和衬底的 XRD 衍射图。

为了进一步确定材料的晶格结构信息，我们对衬底和多块不同的样品进行了 XRD 测量，其测量结果如图 5.4 所示。从图中可以看出，与衬底衍射峰相比，生长 CeSi₂ 薄膜后出现看到多个额外的 XRD 衍射峰，衍射峰强度高、峰宽非常小且无杂相，呈现出极好的单晶性。通过与标准的数据库衍射卡片对比，这些额外的衍射峰全部来自 CeSi₂ 同一晶向的衍射峰；且并无任何其它晶向和结构的杂峰。至此我们利用材料表面化学反应实现了高质量的单晶 CeSi₂ 薄膜生长在 Si(100) 衬底上，薄膜的电子结构周期性和 XRD 测量都表明材料与我们预期一致。

5.3 电子结构测量

5.3.1 费米面和基本能带结构测量

生长完成的薄膜被直接真空转移到 ARPES 测量腔进行电子能带结构测量，测量腔的基础真空度好于 7×10^{-11} mbar，打开氦灯后真空度略有升高，

约为 2.1×10^{-10} mbar，实验测量温度低于 20K，所用光子能量主要为 21.2eV(He I α)和 40.8eV(He II)。

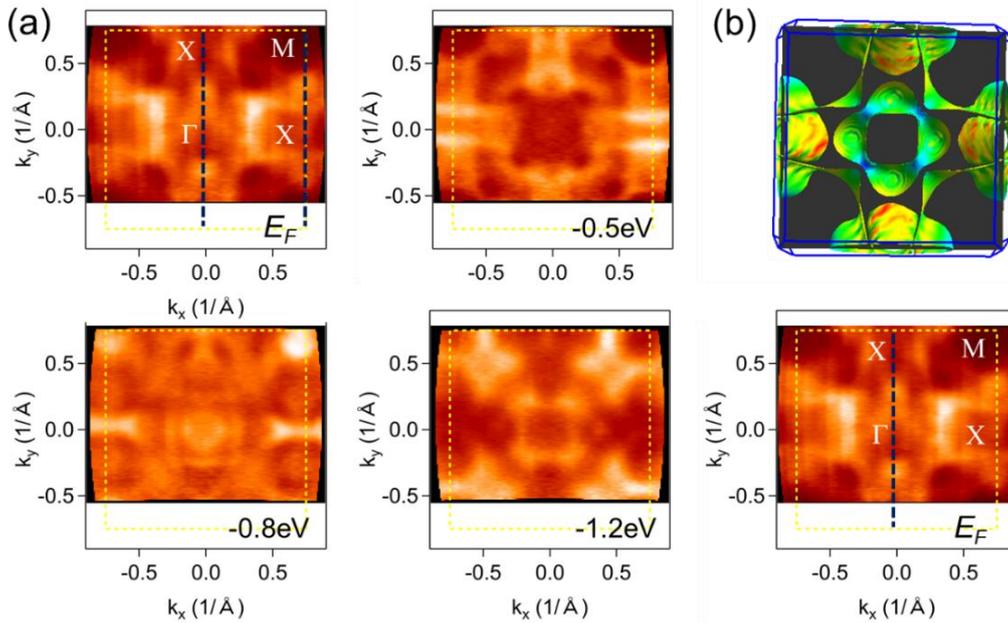


图 5.5 (a) CeSi₂的费米面和费米面之下 0.5eV、0.8eV、1.2eV 的等能面谱图，图中的黄色虚线为布里渊区边界；(b) 基于局域4f电子近似计算的费米面图与实验结果的比较。

CeSi₂的费米面和费米面之下的等能面谱图如图 5.5 (a)所示，此数据基于 He I α 光子能量测量所得。从图中可以看出材料的费米面呈现出明显的四重对称性，这与CeSi₂材料(001)面的晶格对称性相符合，且晶格周期性也匹配较好。从费米面谱图可以看出其费米面附近存在极强的电子态密度，表明材料整体呈现出金属性，等能面上某些特定的动量位置呈现出极强的态密度分布，如 X 点附近费米面以下 0.5eV 的平行的电子态密度，其可能与材料中存在的表面态带电子能带有关。图 5.5 (b)展示了基于局域4f电子假设的 DFT 计算费米面与 ARPES 实验测量费米面的对比，从对比结果可以看出，其大致的费米面形状和对称性与计算结果能极好的符合。这里选用局域的计算的第一点原因是由于在通常的重费米子材料中 4f 电子只对费米面附近小范围的电子能带产生影响，远离费米面的能带依然保持原先的色散；其次 He I 光子能量对4f电子的散射截面小，因此能带中f电子的比重小，

故可用局域的 $4f$ 电子计算来与实验结果对比。

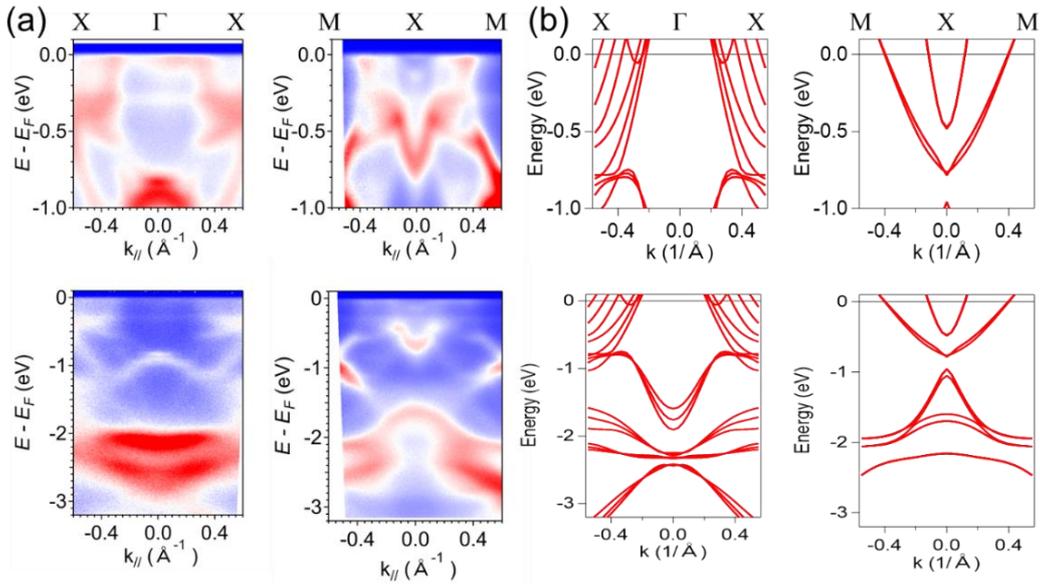


图 5.6 (a)沿着X- Γ -X和M-X-M的 ARPES 测量谱，其在K空间的位置如图 5.5 (a)中的蓝色虚线所示；(b) DFT 计算的沿着X- Γ -X和M-X-M的电子能带色散。

接下来对材料的特征性的高对称点电子能带色散进行了测量；如图 5.6 所示。从图 5.6 (a)中可知 Γ 点附近的电子结构主要由空穴能带构成， X 点附近的电子结构主要来自于电子口袋。在费米能级附近和费米面之下约 0.3eV 存在微弱平坦的电子能带，其来自于 Ce 的 $4f_{7/2}^1$ 和 $4f_{5/2}^1$ 特征峰，表明材料存在近藤效应，但是由于低光子能量下 $4f$ 电子光激发截面小的原因限制了其光谱强度。其中位于 Γ 点和 M 点 -1eV 处的强的电子态在块体计算上没有相应的能带，这部分能带可能来自于材料的表面态，且这部分信号具有极强的鲁棒性，几乎对于所有的样品都存在，因此我们进行了块体态和不同截止面的 Slab 计算，其中计算结果如图 5.7 所示，图中分别列出来沿着 X- Γ -X 和 M-X-M 的实验和计算的不同截止面的电子能带结构。从图中可以看出无论是局域还是巡游的 $4f$ 电子在 -1eV 左右都没有发现 Γ 点和 M 点的电子能带。而对于 CeSi_2 其沿着 $[100]$ 方向可能存在三种截止面，分别为 Si 1, Ce 和 Si 2，从计算结果可以看出仅仅在两类的 Si 截止面看到了在块体的带隙中存在类似表面电子态的信号，如图中 Si 1 和 Si 2 截止面的计算结果中

的红色箭头所指；这一表面态的色散虽然不能完全与实验测量的能带一一对应，但是其能量位置和能带类型大致符合，细节的电子结构可能与材料的具体的表面形貌和可能存在的关联效应无法在 DFT 中完全考虑有关，而且 Si 截止面也与我们实验测量中 Ce 信号弱这一特征相符合。因此我们认为在 -1 eV 位于 Γ 点和 M 点的电子能带极有可能是来自于 Si 截止面的表面电子态。

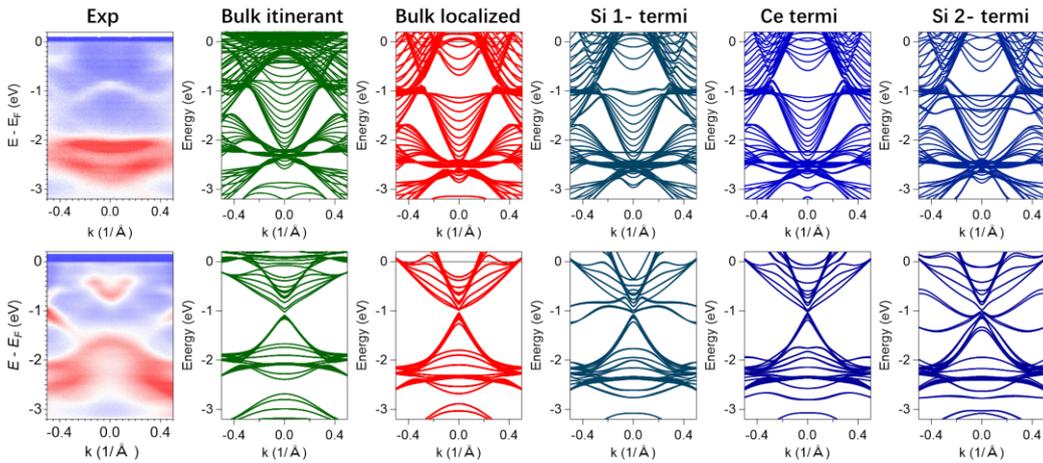


图 5.7 沿着 X- Γ -X 和 M-X-M 方向的实验和 DFT 计算的电子能带结构；计算分别列出了基于巡游和局域 4f 电子的块体能带计算结果和三种不同截止面的 Slab 计算结果。

5.3.2 厚度依赖的电子结构测量

为了探究其厚度依赖的电子新特性，我们生长了的一系列厚度不同的 CeSi₂ 薄膜样品，并测量了其电子结构；其大范围的电子能带结构如图 5.8 所示，所有的 ARPES 在 21.2eV 的光子能量下进行测量。从图中可以看出材料的整体能带结构表现出相似的电子色散，无明显厚度导致的结构相变；但是随着厚度增加电子能带色散变得越来越尖锐，这是由于材料在厚度较低的时候不可避免的会有材料的不均匀性，因此导致了光电子散射概率的增加。

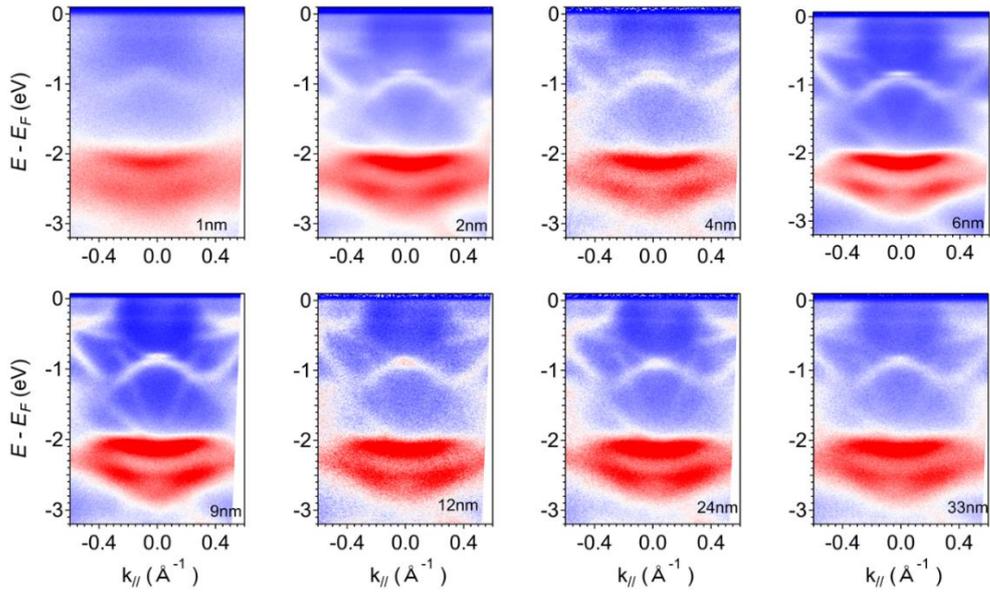


图 5.8 CeSi₂的电子结构随厚度的演化，测量光子能量为 21.2eV。

由于 He I 光子能量下 Ce 的 $4f$ 电子的散射截面较小，对于探测费米面附近的 $4f$ 电子行为比较困难，因此我们进行变光子能量的测量，图 5.9 比较了沿着 X- Γ -X 方向 He I 和 He II 两个不同光子能量下的电子结构区别。从图 5.9 中可见，材料在 He I(21.2eV)光子能量下，材料费米面附近电子态强度主要来自于空穴型的导带电子口袋，其 $4f$ 电子能带谱强较弱，这一现象同时也可以在大范围的能带测量图 5.9 (c)中得到证实；当光子能量变成 He II(40.8eV)时，可以发现大范围的电子能带基本保持一致；但其费米面附近明显存在 $4f$ 电子形成的平带，并显示出动量依赖的强度调制，如图 5.9 (b)所示，可以发现其平带的电子态强度主要在 Γ 点附近的空穴口袋之间，这是由于 f 电子能带与导带电子能带杂化的结果，可由周期性安德森模型来解释。

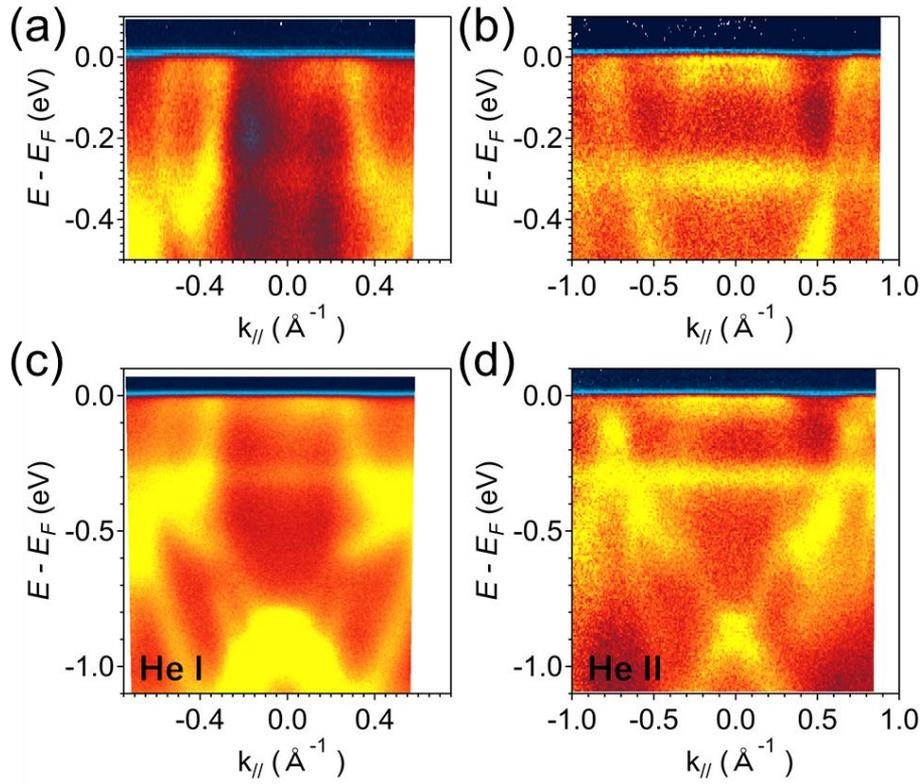


图 5.9 (a,b) He I 和 He II 测量的沿着 X- Γ -X 方向的费米面附近的 ARPES 谱; (c,d) He I 和 He II 测量的沿着 X- Γ -X 方向的大能量范围的 ARPES 谱。

基于 He II 光子能量，我们进行了厚度依赖的 ARPES 能谱测量来探究其 $4f$ 电子行为随着厚度的演变，如图 5.10 (a)。从图中可以看出材料的导带电子能带结构基本相同，表明材料的结构基本一致。当我们关注于其 $4f$ 电子态密度时，发现其费米面附近 $4f$ 电子态密度随厚度增加而降低，如图 5.10 (b, c) 所示。从物理上可以理解成当 $4f$ 电子在一个维度上被局域时，其电子关联性相应会在二维平面上衰减得更慢，其涨落强度和相干长度增加，因而更容易观测到 $4f$ 电子与导带电子的相互作用，这也是在之前 CeIn₃ 超晶格中更容易观测到量子临界现象和非费米液体行为的原因^[99]。

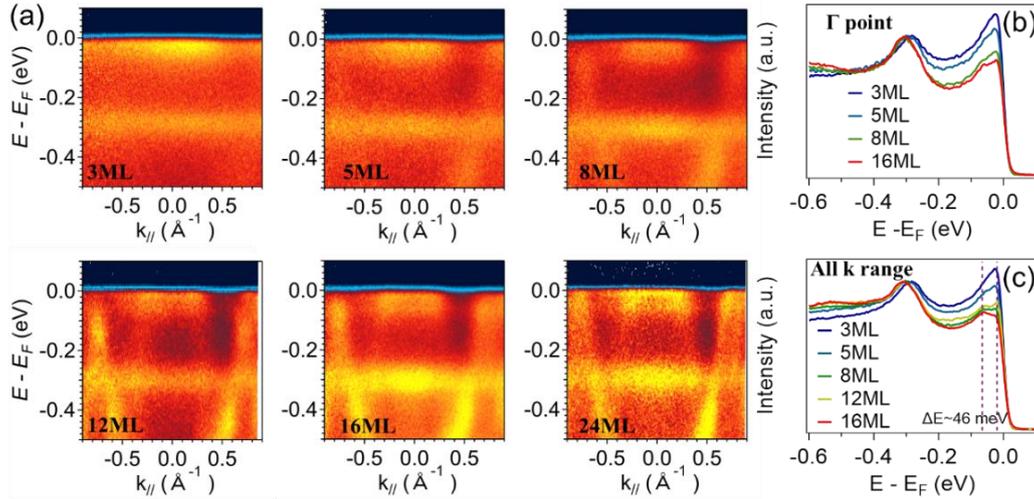


图 5.10 (a)厚度依赖的CeSi₂费米面附近的 ARPES 能谱；(b)积分 Γ 点附近的动量范围的能量分布曲线；(c)积分全部动量范围的能量分布曲线。

当我们仔细分析其能量分布曲线线形时，可由发现其 $4f_{5/2}^1$ 特征峰下存在一个卫星峰，其在厚膜情况中尤其明显，如图 5.10 (c)中虚线所示，其劈裂的能量差约为 46meV，这一现象可能与材料中存在的晶体场能级劈裂有关；劈裂形成的能级可直接在 ARPES 能谱上被观测到。回顾之前的 ARPES 对重费米子材料的研究工作，我们发现在 Si 截止面的CeRh₂Si₂也观测到了类似的能量劈裂，其能量差的数值也与本实验中报道的类似^[180]。进一步分析其厚度依赖的电子态密度分布时，如图 5.11 所示，可见材料的晶体场能级劈裂在低膜厚下变得相对较弱，同时其位于费米面以下约 0.3eV 的 $4f_{7/2}^1$ 的峰位存在一个明显的偏移，由于这一峰位与费米面附近 $4f_{5/2}^1$ 近藤共振峰的能量差反映了材料中的自旋轨道耦合强度的大小，这一变化表明材料的自旋轨道耦合和晶体场态在低维下会受到明显的调制，这可能与低维下的界面空间反演对称性破缺导致的晶体内有效势场的变化和量子涨落强度的改变相关，典型的例子如早期的Ce/YbCoIn₅超晶格中引入的 Rashba 自旋轨道。因此，CeSi₂也是一个探究重费米子材料维度调控下晶体场效应和自旋轨道耦合强度随维度演变的理想平台，也希望未来能有更多的实验和测量对其进一步探究。

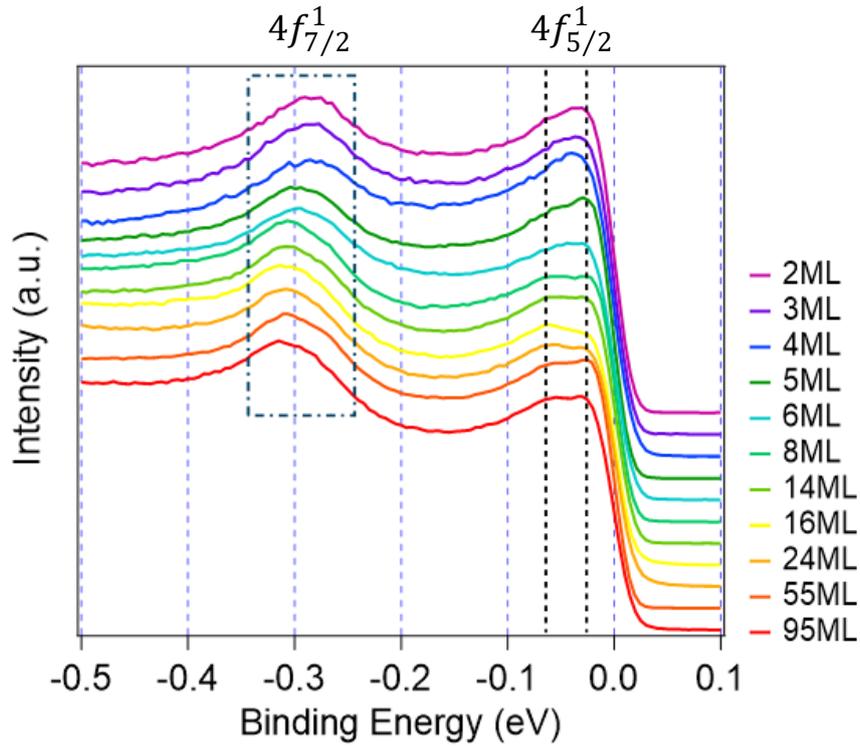


图 5.11 不同厚度CeSi₂膜费米面附近的能量分布曲线随厚度的演化图谱

5.3.3 CeSi₂ 薄膜中的非费米液体行为

对于CeSi₂材料一个重要研究兴趣是其与铁磁量子临界的关系。由于材料的铁磁性被 Si 原子空位浓度所完全压制，故 CeSi₂期望处于量子临界点附近，在这一区域内材料有希望能观测到量子临界点附近的新奇量子态，如非费米液体行为等。为此我们测量了不同样品的电阻曲线，如图 5.12 所示。从图 5.12 (a)中可见所有样品电阻曲线呈现金属性行为，由于输运测量的衬底采用非掺杂的 Si(100)衬底，因此衬底为宽禁带半导体，其衬底电阻应呈现电阻上升的绝缘体行为，但是实验测量的电阻曲线整体呈现电阻下掉的金属性，这表明测量的电阻信号全部来自CeSi₂导电通道；材料的剩余电阻随着厚度减小而增大，这可能与薄层材料中电子的散射增大相关。

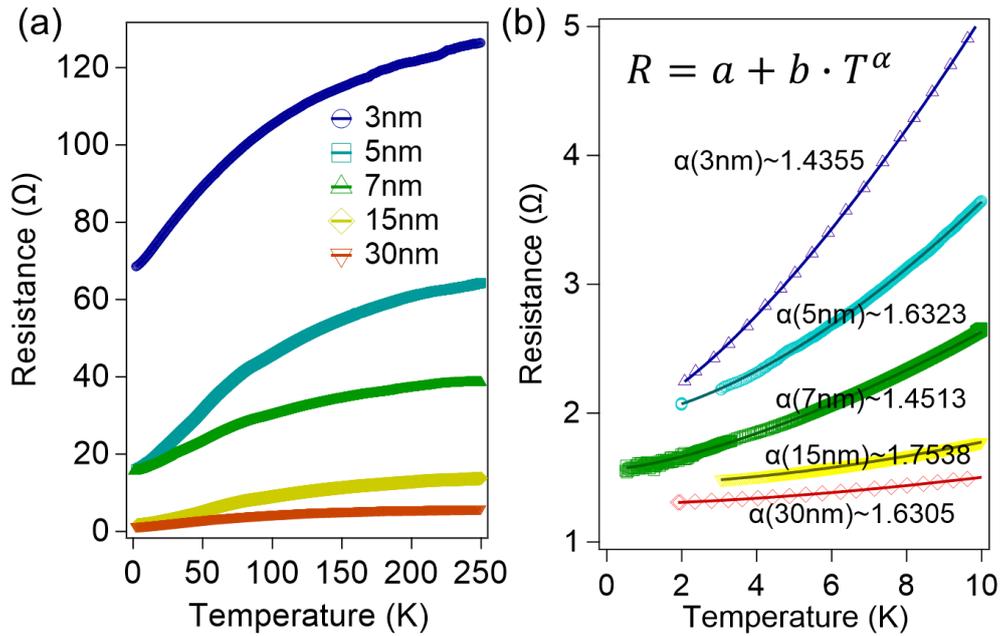


图 5.12 (a) 不同厚度的CeSi₂薄膜的电阻曲线；(b) 低温下的电阻曲线(为了显示在同一图内，电阻曲线经过平移)，图中的实线为拟合材料图中电阻公式所得的曲线，相应的电阻指数 α 如图中所标示。

从图 5.12 (a)的曲线的线性中可以看出其在约 70K 存在一个转折点，这可能与CeSi₂近藤相干温度相关，但还需要进一步的实验测量对比来确定。当我们对其低温电阻曲线拟合公式 $R = a + b \cdot T^\alpha$ 时，如图 5.12(b)，其电阻的温度指数 α 总是接近 1.5。在经典的费米液体理论框架下，电阻指数 α 应该为 2，因此 CeSi₂ 中电阻与温度的非平方温度依赖关系是表明材料中存在非费米液体行为的直接实验证据，这是一个有力的实验证据说明其可能对应于一个本征的靠近量子临界点的重费米子材料。结合此前关于量子临界点的理论研究，其电阻指数 α 接近 1.5 可能对应着一个自旋密度波类型(SDW)的量子临界点^[30,33]，但这一现象还需要后续的实验进一步验证。

此外，考虑到当存在 Si 原子空位时会存在铁磁转变，但在我们目前的实验厚度内(至少 60nm)，XRD 结果和电阻实验中尚未观测到 Si 空位的存在和磁性转变的信号，且 ARPES 能谱在实验所测量的厚度下，随着厚度增大没有展现出缺陷散射导致的电子能带色散变模糊的现象。但可以设想的是在薄膜的厚度增加时，由于衬底 Si 迁移到表面能力的限制会逐步在表面形

成 Si 空位而诱导出铁磁性，这也是未来值得进一步探究的方向，其或可为研究近藤效应和 RKKY 相互作用(磁有序)的竞争随着空位调节的演变提供直接的实验证据。

5.4 本章小结

在本章节中介绍了利用与衬底表面化学反应法来制备厚度可控的重费米子材料CeSi₂薄膜并探测其电子结构和输运性质随着维度调控演化的工作。具体可总结成以下几点：

1: 成功在 Si(100)衬底上制备了CeSi₂薄膜，并用 RHEED 和 XRD 来表征了薄膜，材料显示出良好的单晶性；

2: 利用原位 ARPES 测量了CeSi₂的费米面和高对称性方向的电子结构，在CeSi₂中观测到了明显的表面态，通过与块体和不同截止面的 Slab 计算结果对比，表明材料最可能为 Si 截止面；

3: 探究了不同光子能量和不同厚度的CeSi₂薄膜的电子结构演变，观测到厚度依赖的4f电子态强度和费米面附近可能来自于晶体场效应的巨大能级劈裂，表明维度调控对4f电子的涨落强度具有明显影响；

4: 测量了不同的厚度CeSi₂薄膜的电阻输运性质，低温电阻曲线呈现出电阻指数 α 接近 1.5 的非费米液体行为，表明CeSi₂可能对应于一个本征的非费米液体基态；这可能对理解CeSi_x材料家族中的铁磁性和铁磁量子临界现象具有重要意义。

总而言之，CeSi₂是一个理想的厚度可控的薄膜重费米子研究平台，探索其电子行为或可为我们理解 RKKY 相互作用、近藤效应、量子临界行为、晶体场效应和关联物质体系的维度调控提供直接的谱学证据，对未来理解4f关联量子态具有重要借鉴意义。

第六章 铁磁量子临界材料 CeRh_6Ge_4 的电子结构研究

6.1 实验背景

在重费米子材料中，低温下的近藤效应和 RKKY 相互作用的竞争导致了材料具有丰富的磁性基态^[18]。其中近藤相互作用通过局域磁矩与巡游电子之间的反铁磁性耦合形成近藤单态；然而在 RKKY 相互作用中不同格点的局域磁矩以传导电子为媒介形成磁有序态。通常情况下，通过低温下的非热力学参量调控可以将材料的磁性压制，使材料的基态发生改变，从而发生量子相变并观测到量子临界点。在靠近相变点的区域通常可以观测到许多新奇的物理现象，如非常规超导，非费米液体行为等^[17]。

在此前关于量子临界的研究中，大部分重费米子材料所展现的量子临界都属于反铁磁类型，即为通过调节外部参数将低温反铁磁序压制从而产生量子相变并观测到量子临界点，例如 CeCu_2Si_2 、 CeCoIn_5 等^[17, 32, 181]。在实际的材料中关于铁磁量子临界材料的研究是非常稀少的，早期研究者希望在一些 d 电子或 $5f$ 电子铁磁材料中寻找铁磁量子临界点，但是在压制铁磁性的过程中其量子临界点往往会劈裂形成三重临界点或者铁磁序自动转变为自旋密度波或反铁磁序；仅在部分掺杂的样品或者具有无序性的样品中观测到了铁磁量子临界点的实验迹象。但是由于掺杂引入了无序效应，这对材料的理解引入了复杂性，同时也限制了电子结构以及其它测量。因此关于铁磁量子临界点的理解主要集中在理论预测上，早期的理论研究认为由于长程关联性，在纯净的巡游铁磁材料中铁磁量子临界点是不存在的^[51]。但是最近的实验报道了在单晶重费米子金属 CeRh_6Ge_4 材料中观测到了压力诱导的铁磁量子临界行为^[54]，这为铁磁量子临界行为的研究提供了新的机遇。

关于如何理解这个材料中铁磁量子临界起源，近藤效应和铁磁性之间的关系，铁磁量子临界和反铁磁量子临界的联系与区别都是值得关注的问题，而磁性起源本质上是与电子性质和交换作用相关的，所以理解材料的电子性质对材料研究的相关物性是非常重要的。这种准一维 $4f$ 电子的重费

米子材料此前也有过报道，例如 CeCo_2Ga_8 ^[182]，同时在这个材料中也观察到了量子临界点附近的非费米液体行为。最近的光电子能谱实验也表明在具有铁磁涨落的自旋三重态超导候选材料 UTe_2 中也观察观测到了由 U 和 Te 原子链导致的准一维的电子结构^[7, 183]。由于此前仅在 YbNi_4P_2 材料中通过 As 元素掺杂观测到了铁磁量子临界行为，但是化学掺杂不可避免的引入无序效应，阻碍了 ARPES 和量子振荡等电子结构测量，因此到目前为止关于准一维的铁磁量子临界重费米子材料的动量分辨的电子结构研究一直是缺乏的。

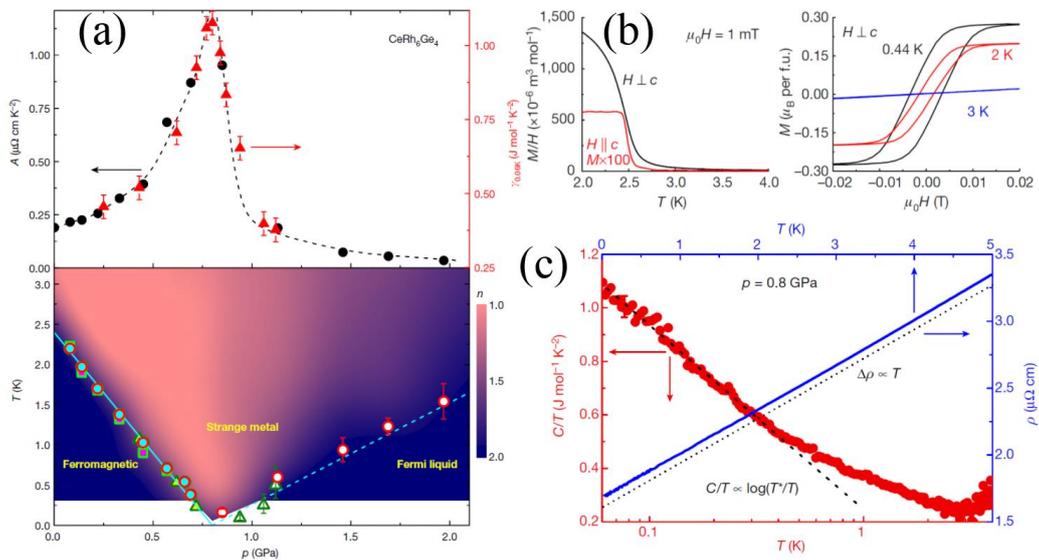


图 6.1 (a) CeRh_6Ge_4 的温度压力相图，其中环境压力下的铁磁转变居里温度为 2.5K 如图 6.1(b)所示，当压力增大时铁磁序被压制并在 0.8GPa 完全消失，铁磁转变之上为线性电阻的奇异金属行为并在比热上表现出 $\log(1/T)$ 行为，如图 6.1 (c) 中所示；引自^[54]。

相比于 YbNi_4P_2 材料， CeRh_6Ge_4 是一个高质量的单晶材料，避免了无序性等因素的影响，也为电子结构测量提供了可能性。 CeRh_6Ge_4 材料中的 Ce 原子呈现出准一维的结构，其在环境压力下的居里温度 (T_c) 大约为 2.5K，通过加压可以使铁磁性逐渐被抑制并在大约 0.8GPa 的压力下铁磁完全消失到达铁磁量子临界点^[54]。在这个材料中不仅观测到了压力诱导的铁磁量子临界点，还在量子临界区域观测到了电阻呈线性的奇异金属行为，如图

6.1(c)所示。根据理论研究显示材料的 $4f$ 电子在低温铁磁相下呈现出局域性质，这表明降温过程中将经历一个自发的近藤破坏，从而使得材料在铁磁相变时经历一个大费米面到小费米面的演变。但是材料的低温铁磁态的磁矩测量结果显示其有效磁矩仅仅为 $0.28 \mu_B/\text{Ce}$ ，这远小于高温局域的 Ce 原子有效磁矩 ($2.54 \mu_B/\text{Ce}$)，这说明材料即使在铁磁态下仍然会有近藤效应的动力学涨落。结合之前报道的在 YbNi_4P_2 材料中通过 As 元素掺杂观测到了铁磁量子临界行为^[53]，可以发现在两个系统中的 $4f$ 电子磁矩都是沿着链状排列的，即其局域 $4f$ 电子在沿着链的距离比链间的距离短得多，这种结构可能使得其链内的磁性交换相互作用占主导，理论上也有部分工作认为这种各向异性的相互作用是产生铁磁量子临界的关键^[184, 185]。

从本质上来看，材料的磁性是来源于电子之间的交换相互作用，因此为了研究其铁磁性起源和量子临界行为，我们利用高分辨的 ARPES 对 CeRh_4Ge_4 的电子结构和其随温度的演变进行了测量研究。

6.2 晶体结构和输运测量

CeRh_6Ge_4 具有六角晶格结构，属于 $\text{P-6m2}(\#187)$ 空间群，结构如图 6.2 (a) 和 6.3(a) 所示，其中 Ce 原子链沿 c 轴方向排列，与近邻原子 Rh1 和 Ge1 的距离分别为 3.147\AA 和 3.125\AA ；这一距离比其与同平面近邻原子 Rh2 和 Ge2 的距离小得多，表明 Ce 原子可能与 c 方向的原子具有更强的相互作用；此外其 Ce 原子的排布也呈现出明显的各向异性，其中 ac 面内 Ce 原子链间距约为 7.154\AA ，沿着 c 方向的 Ce 原子间距约为 3.855\AA ，因此可近似认为其构成了沿着 c 方向的 Ce 原子准一维结构，这一点也可以从材料的晶体形貌上明显看出。此外，角度依赖的磁化率测量可以看出其磁性也存在明显的各向异性，因此其独特的铁磁性的一个可能的起源被认为是与材料的准一维的晶格结构相关的。由于材料的各向异性主要来自于平行于 Ce 原子链和垂直于 Ce 原子链的方向，因此为了直接观测其电子结构在平行和垂直于 Ce 原子链方向的区别，在 ARPES 测量时应该使 Ce 原子链平行于解理面。为了实现这一测量，我们采取从侧面解理的方式。通过对解理材料的 Laue 测量可以发现其衍射图案呈现出清晰的点状图案，如图 6.2 (b)，这说明晶

体具有较高的质量；此外其衍射图案呈现出两重对称性，这与预期侧面解离的晶格对称性相符。

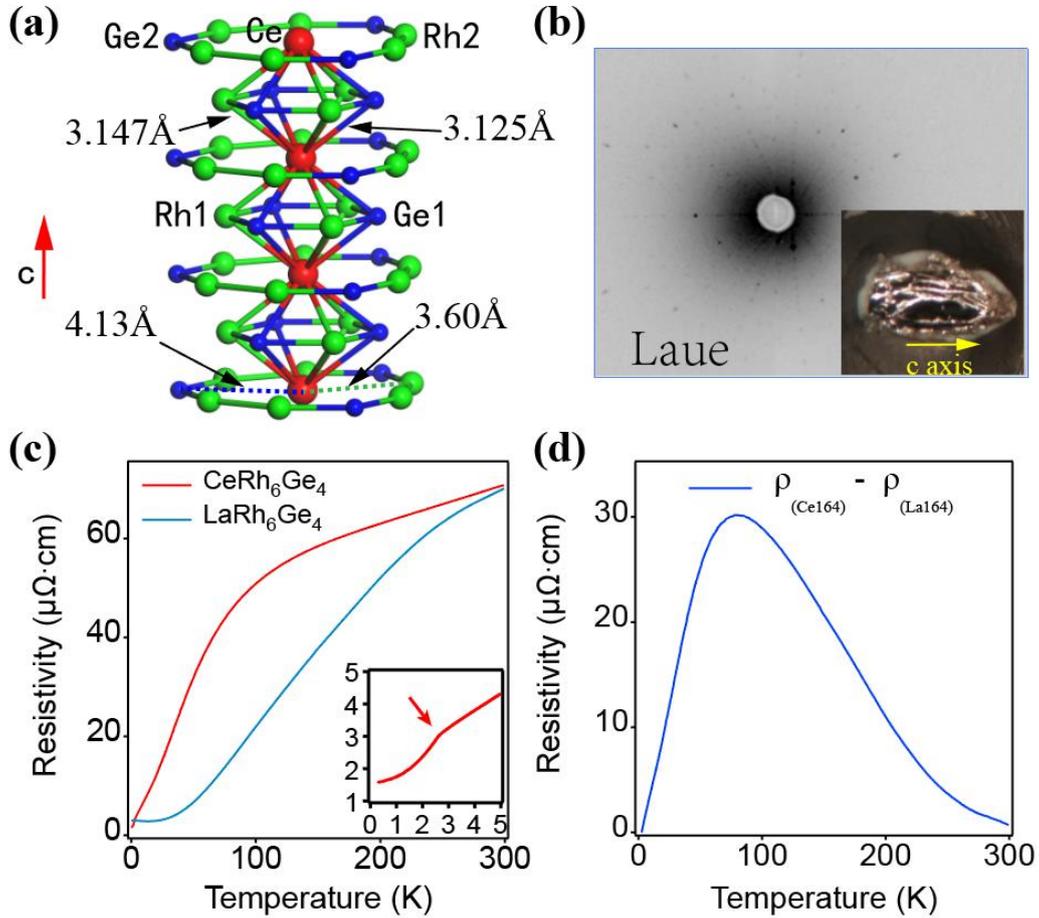


图 6.2 (a) CeRh_6Ge_4 晶体的原子排布和各个原子之间的间距；(b) 沿着 Ce 原子链解离的样品表面和其 Laue 衍射图谱；(c) CeRh_6Ge_4 和 LaRh_6Ge_4 的电阻曲线，其中插图图为低温下 CeRh_6Ge_4 的电阻行为，电阻上的低温扭曲来自于其磁性相变；(d) 将 CeRh_6Ge_4 的电阻减去 LaRh_6Ge_4 后的电阻曲线，体现了 CeRh_6Ge_4 中 $4f$ 电子对材料电阻的贡献和近藤杂化的温度。

通过对其电阻测量，可以发现其电阻随温度降低呈现出单调下降的金属行为，在低温下，温度约为 2.5K 时电阻存在明显的扭曲，这来源于材料的铁磁相变，如图 6.2 (c)。通过扣除不含 $4f$ 电子的同构材料 LaRh_6Ge_4 的电阻值后，可以观测到 CeRh_6Ge_4 中 $4f$ 电子行为导致的电阻变化，其电阻值随着温度先升高然后降低，呈现出明显的鼓包，如图 6.2 (d)。这一行为可由

重费米子材料中的 $4f$ 电子的近藤杂化作用来解释；其高温下的 $4f$ 电子保持局域的特征，部分 f 电子随着温度降低开始与巡游电子产生反铁磁近藤耦合，导致材料中存在较强的非相干的电子自旋反转散射，因此导致电阻呈对数增大；随着进一步降低温度，其 $4f$ 电子完全被导带电子屏蔽而进入近藤相干态，此时自旋散射消失电阻呈现出随温度下降的金属行为，电阻测量表明 CeRh_6Ge_4 具有较高的近藤温度。

6.3 实验结果

6.3.1 基本电子结构测量

由于材料的尺寸非常小，通常情况下直径不超过 1mm，且其原子间化学键较强，因此解离较困难。通过多次解离尝试，我们得到了较大的平坦解离面，如图 6.2 (b)所示。在这种解离模式下，材料的 Ce 原子链正好处于面内方向，图 6.3 (a)中的红色平面标注了解离面在晶体中的位置；依据解离面的位置，其相应的动量空间格矢如图 6.3 (b)，其中垂直于 Ce 原子链为 k_z 方向。

基于解离成功的样品，我们对其进行了 ARPES 的测量，主要的实验测量在美国劳伦斯伯克利国家实验室的先进光源(ALS)的 ARPES 线站进行。通过大能量尺度的芯能级扫描，可以观测到 Rh $4p$ ，Ce $4s$ ，Ge $3d$ 和 Ce $5p$ 等元素特征芯能级谱线，如图 6.3(c)；各个元素的芯能级特征峰都与数据库一一对应，表明样品的组分与预期一致；此外，从积分能量分布曲线可以看出 Ge 的 $3d$ 电子能级具有最强的电子态密度贡献，如图 6.3(c)插图，这表明解离面最可能是 Ge 原子截止面，与我们预期截止面的位置也相符。

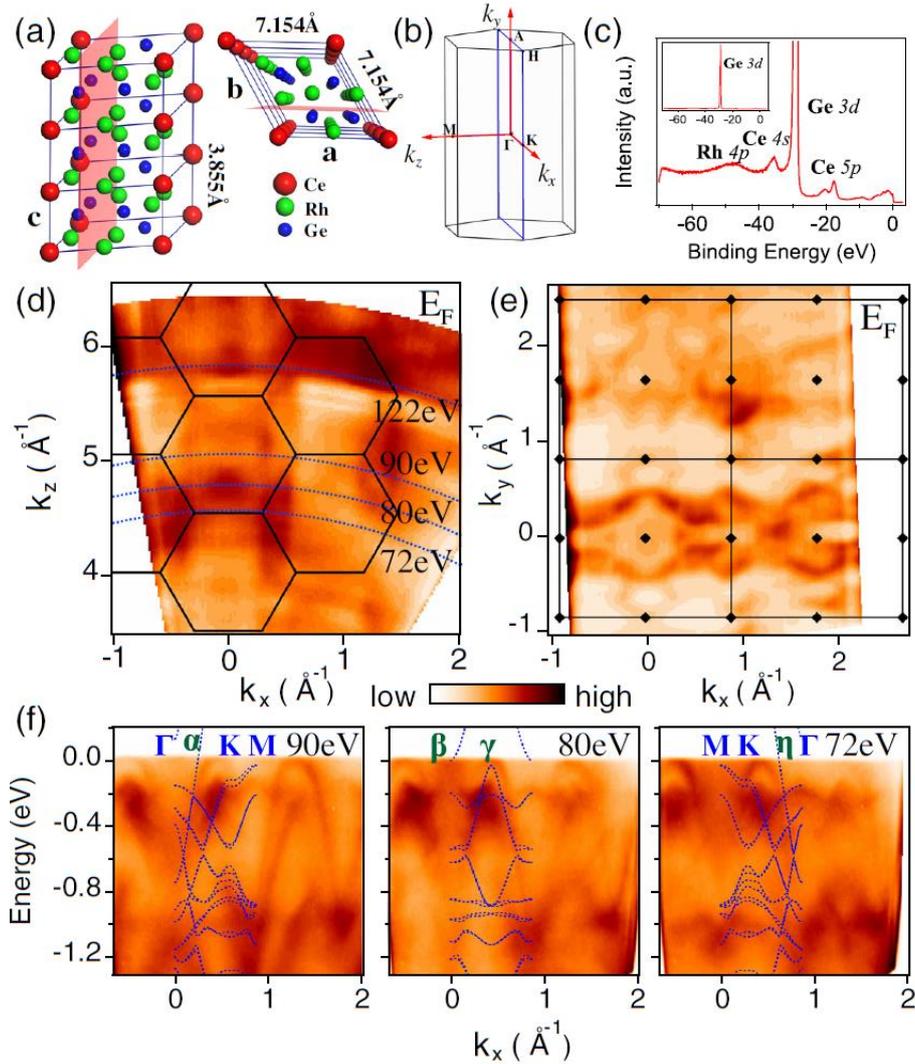


图 6.3 (a) CeRh_6Ge_4 的晶体结构，浅红色的平面表示可能的解理面；(b) 体布里渊区边界和本文定义的动量轴， k_z 沿 $[010]$ 方向定义；(c) 大能量范围的芯能级的扫描（插图显示了 Ge 芯能级的强度）；(d) 在 $k_z - k_x$ 费米面图，相应的光子能量范围为 30-150 eV，用于转换 k_z 的内电势为 ~ 12 eV；(e) 90 eV ($k_z \sim 0$) 时的 $k_y - k_x$ 费米面图，(d) 中的黑色六边形和 (e) 中的方形表示体布里渊区边界，(e) 中的黑色圆点表示高对称动量点；(f) 几个典型 k_z 值的能量-动量色散，蓝色虚线代表第一个布里渊区中局域的 $4f$ 计算能带，并标记了高对称动量点 (Γ, K, M) 和穿越费米面的 ($\alpha, \beta, \gamma, \eta$) 能带。

通过改变光子能量和扫描角度，我们对材料的三维费米面形状测量进行了表征，如图 6.3(d, e)。可以看出沿着垂直表面方向的费米面电子结构随着光子能量改变呈现明显的周期性结构且与块体周期性相符，其如图 6.3

(d); 转换成 $k_z - k_x$ 费米面时所用的内电势(inner potential)为 12eV, 这是一个典型的金属性材料内势值。图中标注了几个典型的垂直方向波矢所对应的光子能量, 其中 72eV, 80eV, 90eV 分别对应着 k_z 为 0, $0.25b^*$ 和 $0.5b^*$; b^* 规定为沿着 k_z 方向的动量空间格矢, 对应于图 6.3(b) 中 ΓM 方向。其中 122eV 为 Ce 的共振能量, 通过估算, 其 k_z 值与 80eV 相差正好约一个周期, 可以直接来比较 4f 电子在能带上的贡献。从图 6.3 (d) 中可见材料在 90eV ($k_z \sim 0$; ΓK 所在平面) 光子能量的 $k_y - k_x$ 费米面测量中存在波浪形的电子分布, 其周期性与块体的周期性相一致。

图 6.3 (f) 中展示上述几个典型能量的电子结构与能带计算的比较; 图中的蓝色虚线为基于局域 4f 电子近似的密度泛函能带计算结果, 可以看见导带电子结构基本能与 ARPES 实验测量能带色散相对应, 其中能量和色散的部分差异可能来自于材料的关联效应导致的能带重整化和实验测量中由于不确定性原理导致的 k_z 展宽效应, 这两个效应在计算普通 DFT 计算时无法被准确的考虑。从图中我们可以看到材料穿越费米面的能带主要来包括 ($\alpha, \beta, \gamma, \eta$) 四条能带。

为了仔细研究 4f 电子对能带的影响, 我们利用了 Ce 的共振能量(122eV) 来进行共振 ARPES 测量。通过对比共振能量(122eV) 和非共振能量(90eV, 114eV) 下的电子能谱和动量积分的电子态密度分布曲线, 可以明显发现共振能量下在 -2.7eV, -0.3eV 以及费米面附近存在加强的电子态密度峰, 其分别对应 $4f^0$, $4f_{7/2}^1$ 和 $4f_{5/2}^1$ 的 4f 电子特征峰, 如图 6.4 (a) 所示, 这证明材料中的极强的近藤作用, 因而表明材料的 4f 电子在顺磁态下的巡游性极强, f 电子极大的参与了费米面的构成。

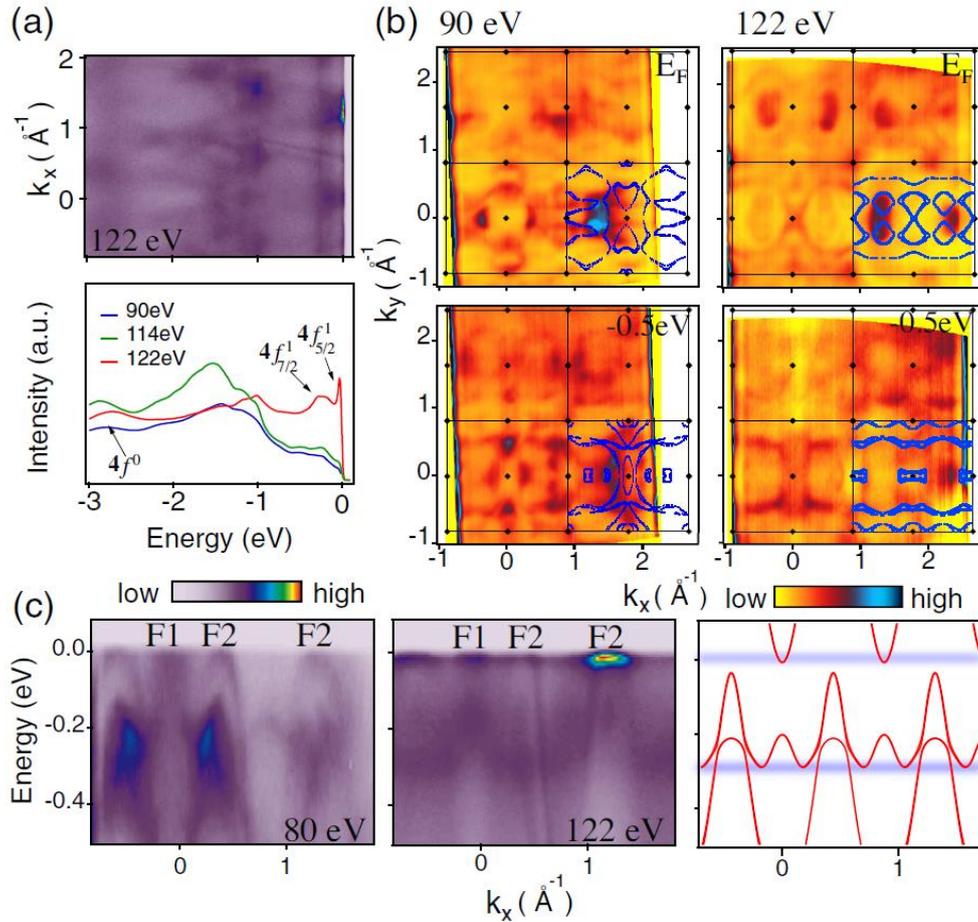


图 6.4 (a)大能量范围的共振 ARPES 谱和非共振与共振的积分光电子能谱的对比；(b) 90eV 和 122eV 下费米面附近和费米面之下 0.5eV 的等能面谱图，图中的蓝线为 DFT 计算的费米面形状；(c) k_z 值相差正好约一个周期的非共振与共振的 ARPES 能谱对比，右侧为导带电子和 4f 电子能带的示意图。

共振和非共振能量下的费米面和费米面之下 0.5eV 的等能面如图 6.4 (b) 所示，其中蓝色虚线为一个周期内基于局域的 4f 电子假设下相应的费米面以及 -0.5eV 处等能面的计算能带结构，可以与实验测量直接相对比。共振和非共振能量在同一 k_z 值下的费米面附近的精细电子结构如图 6.4 (c) 所示。由于 k_z 相差正好一个周期，因此根据周期性原理其导带电子能带在理论上应该相同，仅仅存在 4f 电子贡献的差异。从图中可见在非共振能量(80eV)下，材料在一个周期内穿过费米面的能带主要包括一个电子口袋 F1($k_x \sim 0 \text{ \AA}^{-1}$) 和一个空穴口袋 F2($k_x \sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$)，其中右侧的 F2($k_x \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$) 是

位于下一周期的等效点，导带电子和 $4f$ 电子能带的示意图如图 6.4 (c)最右侧所示。通过对比，可以看出共振能量下材料存在明显的能带杂化且其 $4f$ 电子能带呈现出清晰的色散性，这一能带结构可以由式(1.2)和式(1.4)的周期性安德森模型(PAM)来描述。

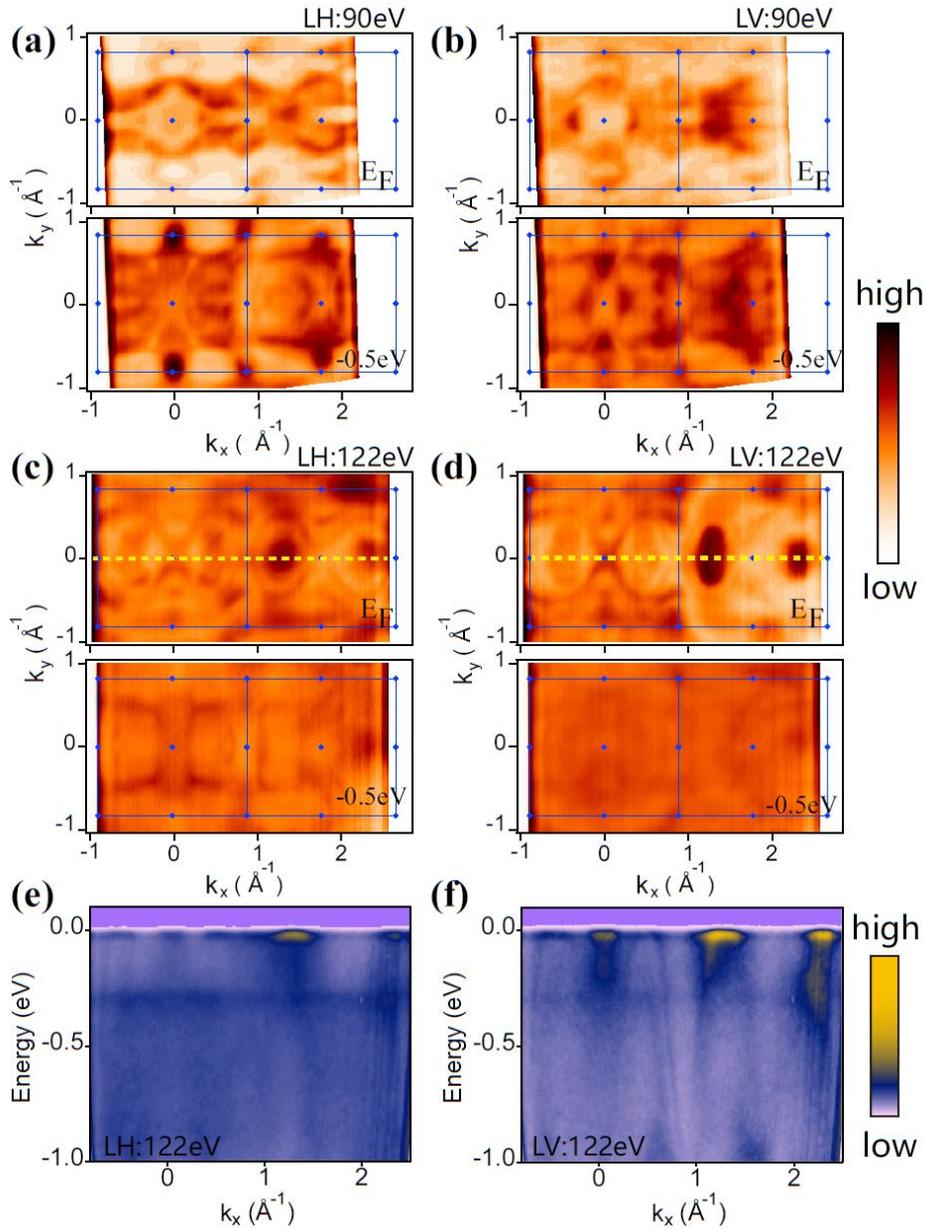


图 6.5 不同极化入射光下的等能面和电子能带结构。(a-d) 90eV 和 122eV 的光子能量下的 LH 和 LV 的费米面和费米面以下 0.5eV 的等能面图谱；(e, f) 122eV 光子能量下 LV 和 LH 极化光的费米面附近的精细电子结构。

当改变入射光电子的极化状态后，材料的电子结构会显示出一些不同，

这与材料中电子波函数的对称性和跃迁矩阵元效应相关。其在不同偏振光下的共振和非共振的费米面以及费米面之下 0.5eV 的等能面能谱如图 6.5 (a-d) 所示。其中费米面附近 $4f$ 电子能带在不同的偏振光的电子结构如图 6.5 (e, f) 所示, 在 LV 偏振下费米附近的准粒子能带具有更高的强度, 类似的现象在 CeIrIn_5 材料中也被报道过^[186]。虽然光谱强度具有光子偏振的依赖性, 表明材料的电子能带具有一定的轨道选择性, 但其整体的能带结构基本一致; 由于在入射光为 LV 极化时的材料电子能带结构更清晰, 因此我们后续分析主要基于 LV 极化的实验数据来进行。

6.3.2 能带依赖的温度演化

重费米子材料的一个典型特征是其准粒子谱强度具有极强的温度依赖性, 这一点可以从电阻等输运性质和 AREPS 的准粒子谱强度随温度的演变来探测, 其反应了近藤效应随着温度的演化关系。为了理解在这一独特铁磁量子临界材料中的 $4f$ 电子近藤相互作用随温度的演化, 我们测量其变温 ARPES 能谱, 实验测量温度最低约为 7K , 最高超过 120K , 图 6.6 (a) 分别展示其在 7K 和 120K 下的共振 ARPES 能谱。从 ARPES 能谱上可见低温下其具有极强的近藤杂化, $4f$ 电子表现出周期调制和色散型的能带结构, 这表明在铁磁温度之上其 $4f$ 电子是巡游性很强的。我们分别选取了两个有特征的能带交叉点 F1 和 F2 来研究其温度依赖行为。当升高温度时, 两个不同动量位置的准粒子峰即使在高于 120K 仍然未完全消失, 表明材料的近藤相互作用起始温度高于 120K , 根据电阻输运可以看出其近藤相干温度约为 80K , 说明光电子能谱技术即使在电阻输运显示的相干温度之上仍然可以探测到近藤相互作用的信号, 这一现象也在此前关于 CeCoIn_5 等反铁磁量子临界重费米子材料的实验中被报道过^[72]。

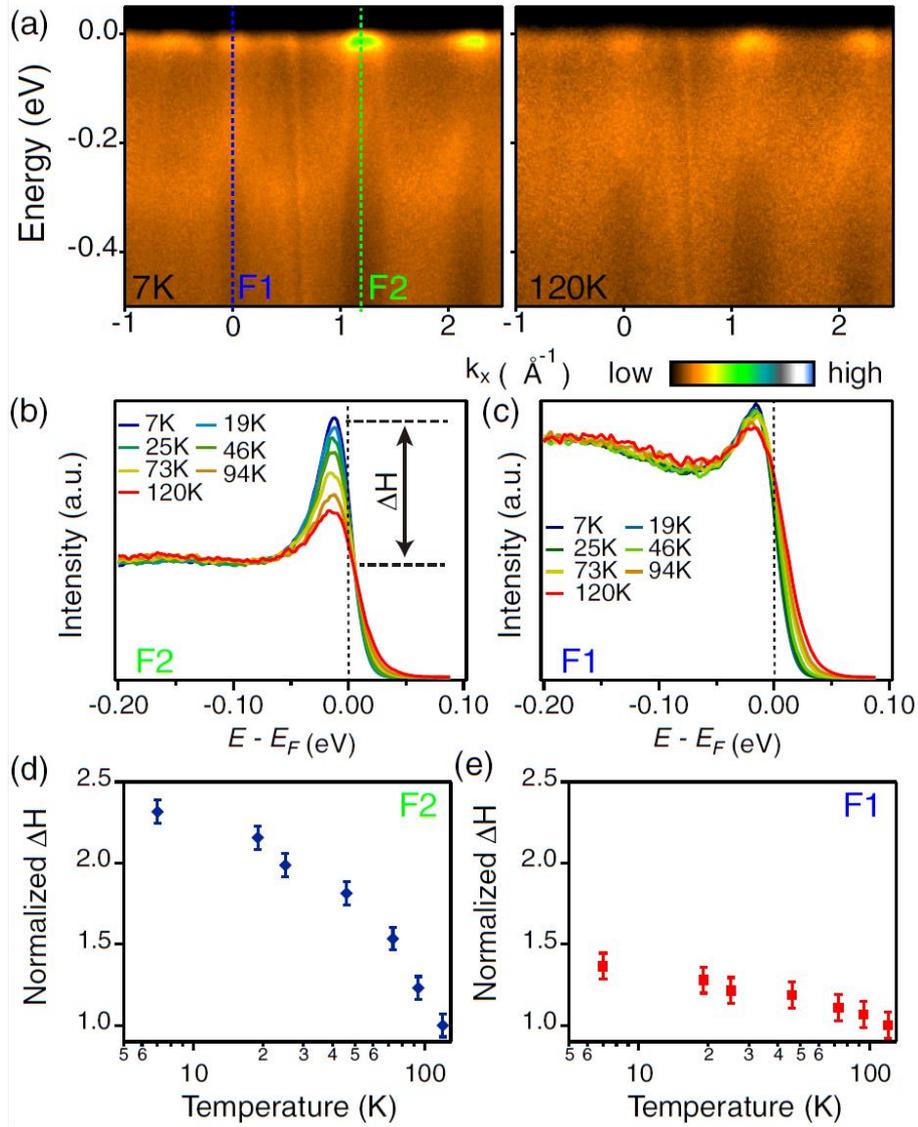


图 6.6(a)光子能量为 122eV 的低温(7K)和高温(120K)ARPES 能谱；(b,c) 分别在 F2 和 F1 动量处的能量分布曲线的温度演化，其动量位置如图 6.6 (a)中虚线所标示；(d, e) F2 和 F1 处减去背底强度后的准粒子峰强度(ΔH)的温度演化图，其强度以 120K 的值为标准做了归一化处理。

通过对比 F1, F2 两个动量点扣除背底后的准粒子峰高 ΔH 的温度演变，如图 6.6 (b-e)，从图中可以直观地看到其中 F2 的强度变化更大，其 120K 的峰高约为低温的 60%，而 F1 处的强度变化则小得多；这表明两点的近藤杂化强度不同。进一步将 ARPES 谱图除以仪器分辨率卷积的费米狄拉克函数可得到材料的光谱函数，通过分析材料的准粒子强度随温度的演变，可见

其中几个等效 F2 点表现出相似的行为，其准粒子的高度 ΔH 和积分强度随温度升高都呈现近似对数降低的重费米子杂化行为，如图 6.7 (b-d, g, h)所示。

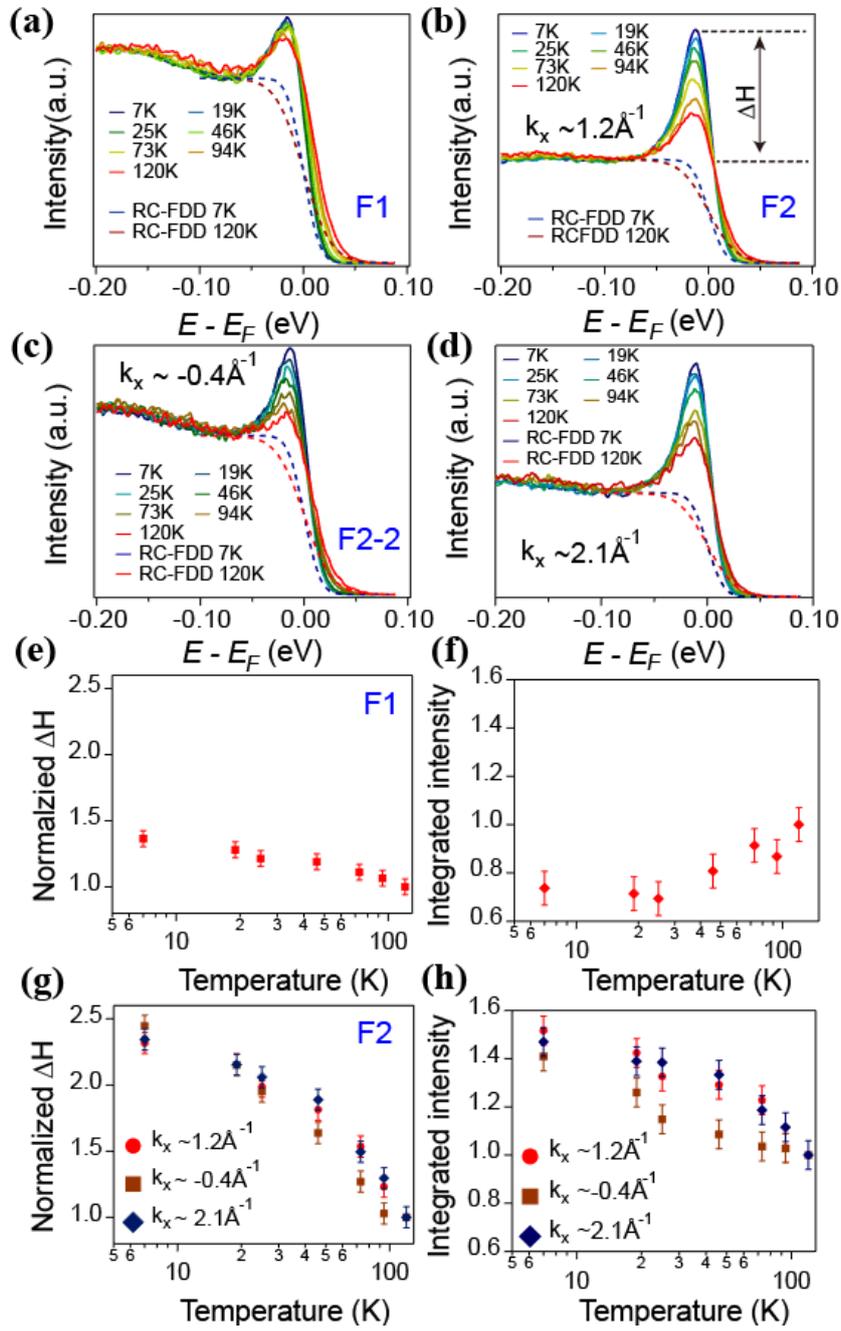


图 6.7 (a-d) F1 和三个等效 F2 点(-0.4 \AA^{-1} , 1.2 \AA^{-1} , 2.1 \AA^{-1})的能量分布曲线，其中虚线分别为 7K 和 120K 分辨率卷积的费米狄拉克函数；(e, f) 扣除背底后的准粒子峰高度和积分强度两种方法得到的 F1 处的温度演化；(g, h) 扣除背底后的准粒子峰高度和积分强度两种方法得到的 F2 处的温度演化。

但是对于 F1 点两种方式处理的结果具有一定的差异性，图 6.7 (a, e, f)。通过仔细分析和模拟，这一现象出现可能与材料具体的能带结构、晶体场效应以及有限温度激发相关，通过与能带计算对比可知 F1 处为电子口袋带底形成的杂化，F2 为空穴口袋带顶部形成的杂化，如图 6.4 (c)，在考虑有限温度和晶体场效应影响下，电子口袋的带底电子更容易热激发到费米能级之上的小范围内。通过将高温 ARPES 谱除以仪器分辨率卷积的费米狄拉克函数后可以一定范围内得到费米面之上的能带，其如图 6.8 (a)所示，F1 点费米能级可见电子型能带底部，F2 为空穴口袋的能带顶部，这一差异也可以从能量分布曲线上得到证实如图 6.8 (b)。通过拟合不同温度下的电子口袋随温度演化的能量分布曲线，可以发现不仅准粒子峰强随温度升高而降低的重费米子行为，而且其峰位也有一定的变化，如图 6.8 (c)；这与其电子型的能带结构和晶体场劈裂的子能级相关。通过模拟 F1 点在两种处理方法下的温度演变可以得到与实验类似的结果，如图 6.8 (d)。

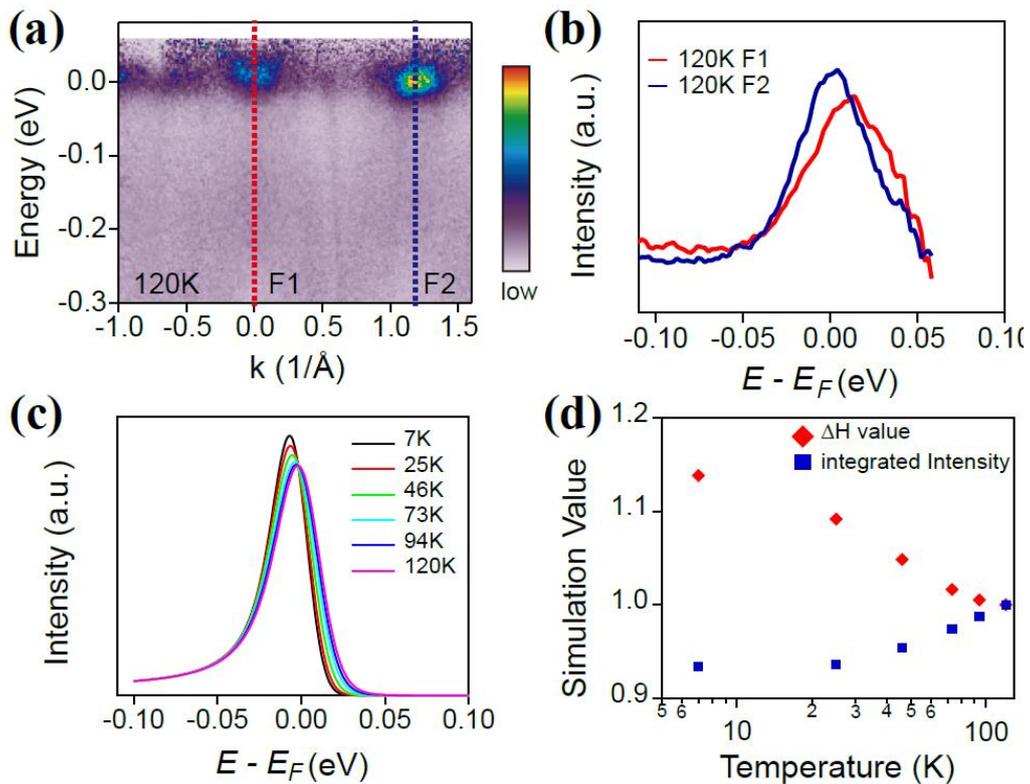


图 6.8 (a, b) 120K 的 ARPES 谱除以仪器分辨率卷积的费米狄拉克函数的谱图和 F1, F2 的能量分布曲线；(c, d) 拟合的温度依赖的 F1 处的能量分布曲线和两种方法得到准粒子强度的温度演化。

因此，结合 ARPES 实验测量和计算模拟，材料的电子结构可总结如图 6.9(a, b)，其中图 6.9(a) 为低温下的共振 ARPES 能谱，F1, F2 分别为上文中所示的电子口袋和空穴口袋与 $4f$ 电子形成的能带杂化，其杂化示意图如图 6.9(b) 中所示。对于无导带能带杂化的位置 S1 的峰强度演化如图 6.9(c) 所示，其显示了较小的变化，其中 F1、F2、S1 三个位置强度演变的对比如图 6.9(d)，其中 F1 显示了最弱的温度依赖，这可能由于特殊的电子结构和晶体场效应的影响，导致了其具有动量依赖的 $4f$ 电子杂化行为。

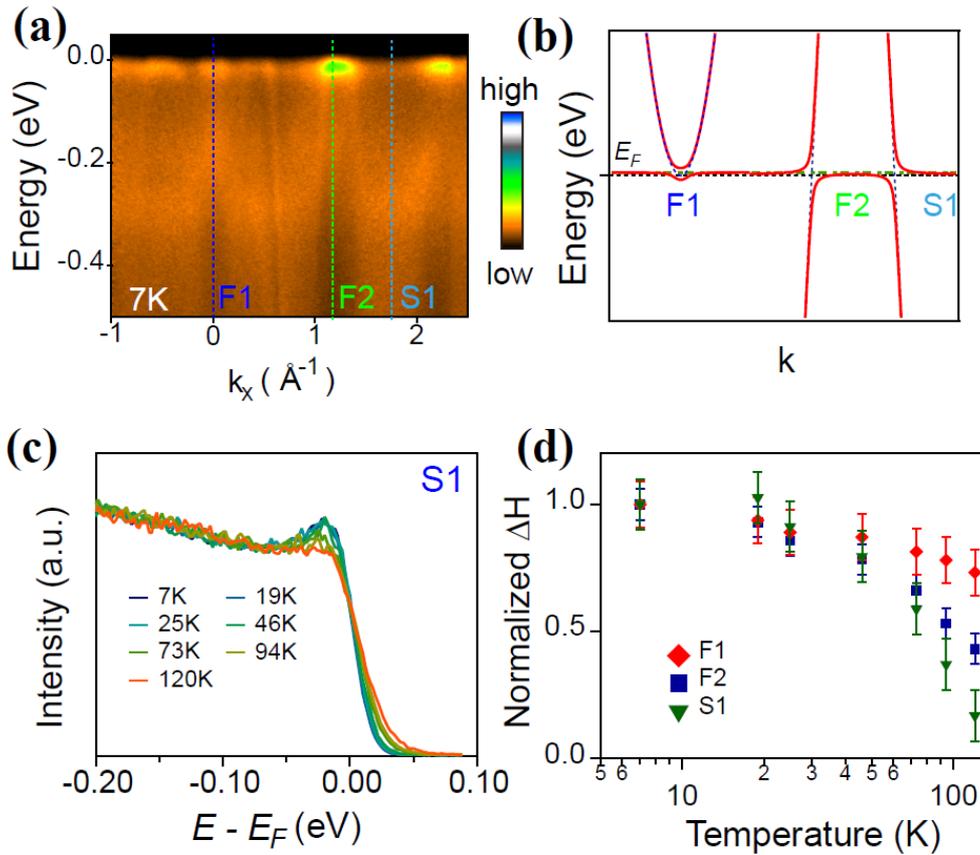


图 6.9 (a) 7K 下的共振 ARPES 谱；(b) 基于周期性安德森模型的能带杂化示意图；(c) S1 点随温度变化的能量分布曲线；(d) 低温归一化后 F1, F2 和 S1 点扣除背底后谱峰高度的温度演化。

6.3.3 各向异性的 $c-f$ 杂化

关于 CeRh_6Ge_4 材料的研究另一个重要研究兴趣就是探究其铁磁序和量子临界的起源。鉴于此前的理论讨论，部分观点认为其各向异性的结构是

关键，而如果铁磁性与结构的准一维性有关，那理论上应该可以从 $4f$ 电子的电子结构上得到一些反映和体现。基于这个观点我们选择其中 $4f$ 电子信号较强的 F2 点分别仔细分析了其垂直 Ce 原子链(图 6.10 (a))和平行于 Ce 原子链波矢方向(图 6.10 (b))的能带结构。其中垂直方向的准粒子色散比较平直，而平行于 Ce 原子链的能带显示出一个明显的倒“U”形能带，靠近费米能级的位置可以看到明显的态密度缺失和能带弯曲，如图 6.10 (b)中的白色箭头所示，这可能与两个方向的杂化能隙的大小有关。

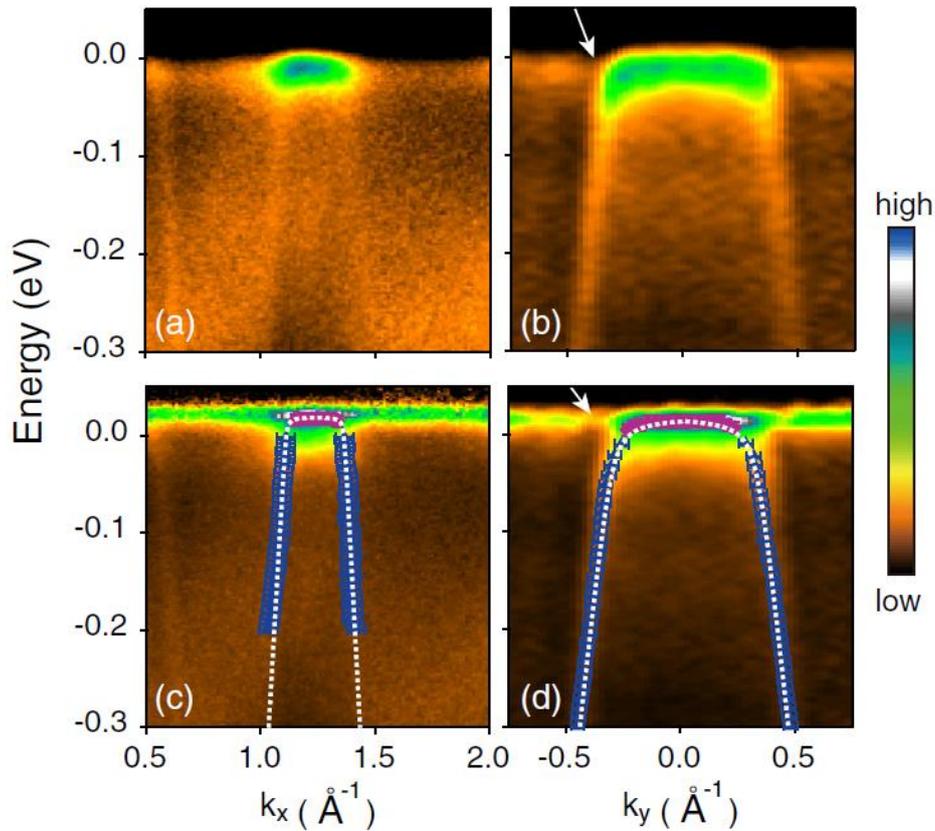


图 6.10 (a, b)在 F2 点垂直和平行于 Ce 原子链方向的共振 ARPES 能谱；(c, d) 分别为(a, b)除以分辨率卷积的费米狄拉克函数后的谱图，图中的蓝色和紫色点分别为拟合 MDC 和 EDC 曲线提取出的能带色散，白色虚线为基于周期性安德森模型拟合得到的能带的 $E_-(k)$ 部分。

通过将 ARPES 谱除以分辨率卷积的费米狄拉克函数后可以得到沿着两个方向的谱函数，如图 6.10 (c, d)。利用能量分布曲线和动量分布曲线拟合可以分别提取出费米面附近准粒子能带和远离费米面的导带电子的能带色

散，如图 6.10 (c, b)中的蓝色和紫色点线所示；依据周期性安德森模型，其直接来自于下式中杂化后费米面以下的电子结构 $E_-(\mathbf{k})$ ：

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\bar{\epsilon}_f + \epsilon_d(\mathbf{k}) \pm \sqrt{(\bar{\epsilon}_f - \epsilon_d(\mathbf{k}))^2 + 4|V_{\mathbf{k}}|^2}}{2}$$

利用提取的能带色散可以与上式的周期性安德森模型进行拟合，其中 $\bar{\epsilon}_f$ 为 Ce 准粒子共振能级处的平带， $\epsilon_d(\mathbf{k})$ 为导带电子能带。通过拟合可得到其沿着垂直方向的杂化强度 V_{k_x} 约为 20meV，而沿着平行方向的杂化强度 V_{k_y} 约为 62meV，其中沿着平行方向的不确定度约为 $\pm 10\text{meV}$ ，垂直方向由于能带的弯曲更小，其不确定度稍大。依据拟合所得的下半部分杂化后能带 $E_-(\mathbf{k})$ 如图中白色虚线所示，其中平行方向的电子色散在费米面附近表现出比垂直方向更大的能带弯曲，甚至能直接能在 ARPES 能谱上看到杂化能隙的打开。

由于 V 的拟合值具有一定的不确定度，为了进一步比较和确认其杂化强度的各向异性，我们画出了分别沿着垂直和平行方向不同杂化强度的电子能带，如图 6.11 所示。其中垂直方向的杂化曲线分别选取 V 为 20meV，40meV 和 62meV 时的杂化能带，可以看出当 V 为 40meV 时的计算结果已经明显偏离了实验测量值；相比而言，平行 Ce 原子链的方向靠近费米面的能带弯曲相比于垂直方向更加明显，杂化强度明显可见大于 40meV，因此即使杂化强度的数值具有一点点的不确定性，但是材料中的杂化强度的各向异性这个结论还是可靠的。

结合材料的原子占位，我们认为这一各向异性的杂化强度 V 是与材料的 Ce 原子周围原子分布有关的。从图 6.2 (a)可见沿着 c 方向的 Ce 原子链与最近邻的 Rh1 和 Ge1 原子构成沿着准一维原子链，相比而言 Ce 原子周围同平面的 Rh2 和 Ge2 原子与中心 Ce 原子则具有更远的原子间距；因此其 4f 电子晶体势场基态的电荷主要在沿着 c 轴方向，这导致了沿着 c 轴方向具有更强的 c-f 杂化强度。此外，根据 RKKY 相互作用的图像，不同格点的局域磁矩之间以导带电子为媒介形成磁有序，原子间距则影响相互作用强度，因此结构的各向异性自然而言的与 RKKY 相互作用的各向异性相关，

这可能是导致其磁性各向异性的原因。另外有部分理论文章认为非中心对称结构中的自旋轨道耦合是造成其铁磁性的原因^[187]。但是对于重费米子体系，其 $4f$ 电子自旋轨道耦合通常都是很强的，可以看到自旋轨道耦合形成的 $4f_{5/2}^1$ 和 $4f_{7/2}^1$ 电子能带；而对于 CeRh_6Ge_4 中非磁性原子的自旋轨道耦合导致的能带劈裂在我们实验的分辨率内没有明显的体现，因此这一方面还需要跟多的实验和理论工作去证实。

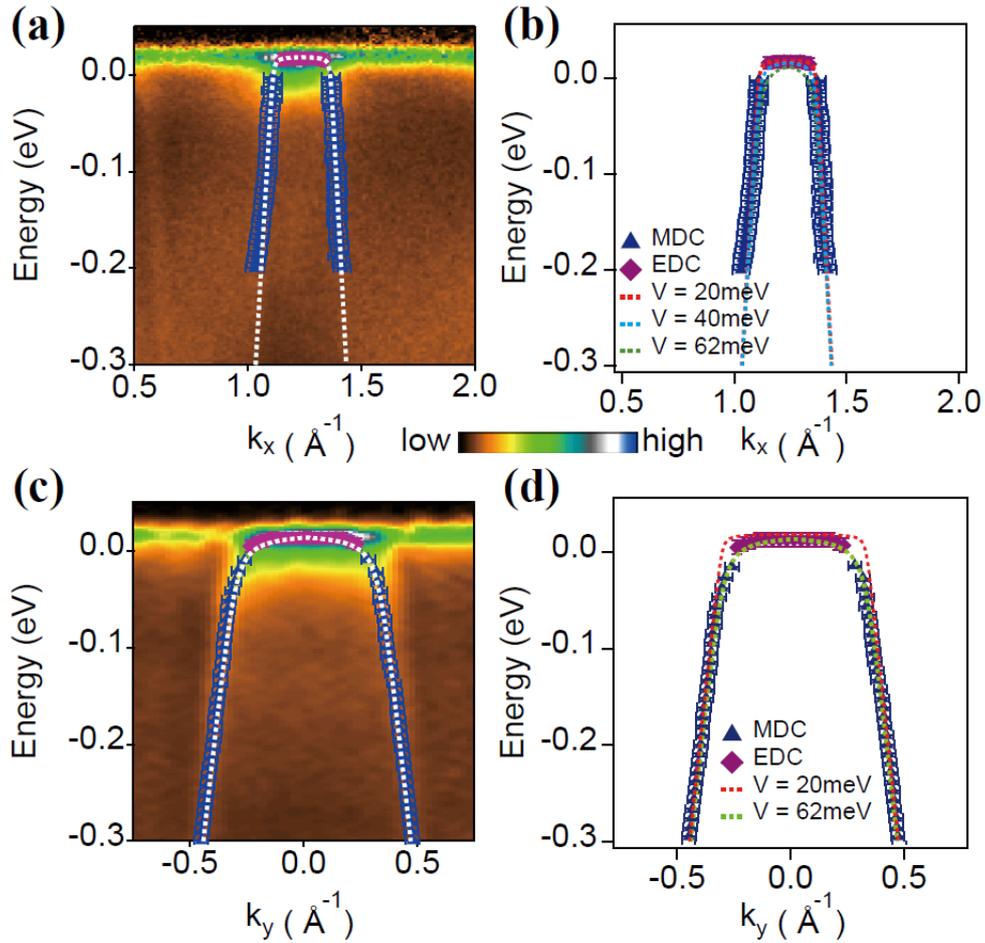


图 6.11 (a)垂直于 Ce 原子链方向的谱函数以及提取的电子色散和拟合得到的 $E_-(\mathbf{k})$ 部分能带；(b)基于不同杂化强度(20meV, 40meV 和 62meV)所得到的 $E_-(\mathbf{k})$ 曲线与实验值的对比；(c)平行于 Ce 原子链方向的谱函数以及提取的电子色散和拟合得到的 $E_-(\mathbf{k})$ 部分能带；(d)基于不同杂化强度(20meV 和 62meV)所得到的 $E_-(\mathbf{k})$ 曲线与实验值的对比。

6.4 本章小结与讨论

在本章中介绍了铁磁量子临界重费米子金属 CeRh_6Ge_4 的电子结构研究。通过高分辨的共振 ARPES 测量和变温实验并结合理论计算，在 CeRh_6Ge_4 中观测到了在铁磁相变温度之上的电子结构随温度的演变以及 $4f$ 电子近藤杂化各向异性的行为，其可归纳为以下几条：

- 1、通过共振 ARPES 测量，观测到了材料能带存在明显的电子杂化行为，其源自于 $4f$ 电子的近藤效应，表明材料在铁磁相变之上存在极强的近藤杂化和巡游性较强的 $4f$ 电子；通过变温实验可以发现这一现象发生起始温度高于 120K，超过电阻实验的近藤相干温度(80K)，这与 CeCoIn_5 等反铁磁量子临界材料中观测的现象类似；
- 2、在变温 ARPES 能谱上观测到了 $4f$ 电子准粒子峰强度的温度演化具有动量依赖；其中电子型的能带交叉和空穴型的能带交叉的准粒子杂化峰强的温度演变显示出明显的差异性，其可能与材料特殊的能带结构和晶体场效应相关；
- 3、其 $4f$ 电子杂化强度具有明显的各向异性，通过拟合周期性安德森模型，其中平行于 Ce 原子链方向的杂化强度比垂直方向的杂化强度高出两倍。这一明显的杂化强度各向异性可能与其独特的准一维结构中的原子占位和原子距离以及独特的晶体场激发相关；这可能是导致其铁磁序和磁性各向异性的因素；

此外，在这材料中仍然还有一些值得研究的问题，例如早期理论模型和近期量子振荡测量都认为其在铁磁区域下 $4f$ 电子是趋向于局域的^[188]，但是 ARPES 测量表明材料在铁磁态之上具有非常强的近藤相互作用，且材料低温有效磁矩非常小，因此材料在铁磁相的局域和巡游性还需要更多实验探究，其是否存在铁磁相变附近的 $4f$ 电子巡游-局域转变仍然是一个值得研究的问题，另外对于反铁磁量子临界中理论预言的“小费米面”到“大费米面”的变化是否在这一铁磁量子临界材料中存在也是一个值得未来研究的问题。

总而言之，通过 ARPES 测量，我们报道了铁磁量子临界金属 CeRh_6Ge_4 的电子结构和温度演化的电子能谱，其可以直接与反铁磁量子临界对比；

同时观测到了动量空间中的各向异性的 c - f 杂化，可能与铁磁量子临界现象相关。这一工作为后期理解铁磁量子临界起源和其关联电子行为提供了谱学实验依据。

总结与展望

本论文中主要利用分子束外延薄膜生长与角分辨光电子能谱实验方法研究了几个典型镧系金属薄膜和合金的电子结构，包括金属 Ce、Yb 以及稀土金属硅化物 CeSi₂ 等。此外还利用同步辐射光源研究了铁磁量子临界重费米子材料 CeRh₆Ge₄ 的电子结构。其具体可以总结成以下几个部分：

1. 利用 MBE 技术和连续退火处理成功制备了高质量的单晶 Ce 金属膜，其中包括此前研究较多的 P1 相(γ 相)和此前从未报道过的晶体层间距缩小的 P2 相，并结合 ARPES 和 XRD 对薄膜的电子结构和晶体结构进行了测量。其中 P1 相的电子结构呈现明显近藤杂化行为，包括 $4f^0$ 平带、倒“U”形的准粒子色散以及对数依赖的准粒子强度的温度演化，这些都可以利用近藤图像下的周期性安德森模型来描述；相对而言，P2 相中远离费米面的 $4f^0$ 能带和费米面附近的准粒子能带都呈现出更加色散的 $4f$ 电子结构，这种 $4f$ 能带表明 P2 相中的 $4f$ 电子具有更大的电子带宽和更强的巡游性，但这一电子退局域化的机制明显偏离周期性安德森模型所描述的近藤杂化的物理图像；结合 XRD 测量结果，我们认为 P2 相中的巡游 $4f$ 电子主要来源于带宽调制下的退局域化（即 Mott 物理），其由 P2 亚稳态相中较小的层间距所驱动。这项实验为 $4f$ 电子退局域化研究提供了新的谱学证据和视角，也呼吁未来更多的 STM 等原位实验来进行研究，进一步解析其结构和电子行为。
2. 利用 MBE 技术结合 ARPES 和 STM 对 Yb 金属膜的电子结构进行了研究。在薄膜生长过程中观测到了 4 个原子层厚度优先生长的生长模式，同时体系中存在厚度驱动的费米面 Lifshitz 转变；在低膜厚的金属量子阱态中观测到了由界面电声子相互作用导致的电子能带扭曲，最大的耦合强度达到 0.6。由于此前关于电声子耦合导致的能带扭曲(如铜氧化物和石墨烯等)主要来自材料自身的电声子耦合，而在 Yb/graphite 体系中看到的能带扭曲来自跨越界面的电声子耦合，此现象在其它体系中鲜有报道，结合 Yb 金属是压力下的混价超导体，因此在界面电声相互作用影响下，其超导性质可能进一步改变(类似于单层 FeSe 生长在

SrTiO₃上)。但是由于薄膜的质量和尺寸效应限制而暂未发现超导转变，未来值得进一步研究和探索。

3. 利用高真空 MBE 和原位 ARPES 测量研究了重费米子 CeSi₂ 薄膜的电子结构和输运性质。在这个工作中实现了厚度可控的高质量重费米子单晶薄膜生长，并用 XRD 表征了材料的晶体结构，这是为数不多的几个可利用 MBE 来实现维度调控的多元素重费米子材料。通过电子结构测量发现材料中存在明显的近藤杂化行为和可能来自晶体场效应的能级劈裂；在电阻上看到了材料低温下正比于 $T^{1.5}$ 的非费米液体行为，结合早期研究和 Doniach 相图考虑，其可能对应于一个本征的非费米液体基态。因此这个体系可能是研究维度调控下的 $4f$ 电子态和非费米液体行为的理想体系。

最后，利用高分辨的同步辐射 ARPES 研究了新发现的准一维铁磁量子临界重费米子材料 CeRh₆Ge₄ 的电子结构，并结合共振 ARPES 和变温测量表征了其能量/动量空间的电子结构和温度依赖关系。在这一材料中，铁磁转变之上观测到了较强的近藤杂化行为且其起始温度明显高于电阻输运所显示的近藤相干温度；其中不同类型能带杂化的温度依赖显示出了明显的差异性，可能与其能带结构和材料的晶体场激发相关。此外，材料导带电子与 f 电子杂化强度呈现出极强的各向异性，其平行于 Ce 原子链方向的杂化强度是垂直方向的三倍；这一明显的 c - f 杂化各向异性可能与其各向异性的铁磁性和量子临界相关。未来值得进一步研究其铁磁态下的电子结构和靠近量子临界点的准粒子态，这对理解铁磁量子临界现象和奇异金属行为的起源与微观机理具有重要意义。

综上所述，在本论文主要利用 ARPES 和 MBE 等实验技术研究几个具有代表性的重费米子材料薄膜和单晶的电子结构，这些工作为从根本上理解重费米子体系中的电子关联效应和丰富量子现象的微观机理提供了谱学基础。从目前的研究现状来看，虽然重费米子材料关联电子态的研究已经取得了许多重要的进展；但是由于重费米子体系的特征在于能量尺度低和可调控性强，因此仍然有许多值得进一步挖掘的问题，比如关联拓扑态、近藤效应和 RKKY 相互作用竞争在电子结构上的体现、多极序、超导电子

态、阻挫效应等。而要想理解这些新奇的基态电子结构和演变，未来还需要在许多方面进一步提升：1、进一步降低实验测量温度和提高能量分辨率，如果 ARPES 测量温度能在 mK 温区高效稳定运行，将可对许多重费米子材料的超导态、磁性态、重费米液体态进行直接电子结构测量，对理解其中的 Kondo 和 RKKY 竞争、非常规超导配对、非费米液体行为等提供直接的谱学证据；2、发展新型的原位调控技术，例如单向压、原位掺杂等，这样可对样品进行原位调控下的电子结构测量，直接探测其电子结构随外界参量调控的响应；3、结合维度调控等方法来研究其电子性质，通过维度效应调控材料量子涨落，从而探究其量子基态演化规律。

参考文献

- [1] Singh D J, Blaha P, Schwarz K, et al. Electronic structure and heavy-fermion behavior in LiV_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 1999, 60(24): 16359-16363.
- [2] Varma C M. Mixed-valence compounds [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1976, 48(2): 219-238.
- [3] Flouquet J, Lasjaunias J C, Peyrard J, et al. Low - temperature properties of CeAl_3 [J]. *Journal of Applied Physics*, 1982, 53(3): 2127-2130.
- [4] Fisk Z, Otf H R, Rice T M, et al. Heavy-electron metals [J]. *Nature*, 1986, 320: 124-129.
- [5] Brodale G E, Fisher R A, Phillips N E, et al. Pressure Dependence of the Low-Temperature Specific Heat of the Heavy-Fermion Compound CeAl_3 [J]. *Phys Rev Lett*, 1986, 56(4): 390-393.
- [6] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, et al. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu_2Si_2 [J]. *Phys Rev Lett*, 1979, 43(25): 1892-1896.
- [7] Ran S, Saha S R, Liu I L, et al. Expansion of the high field-boosted superconductivity in UTe_2 under pressure [J]. *npj Quantum Materials*, 2021, 6(1): 75.
- [8] Ran S, Liu I L, Eo Y S, et al. Extreme magnetic field-boosted superconductivity [J]. *Nature Physics*, 2019, 15(12): 1250-1254.
- [9] Ran S, Eckberg C, Ding Q-P, et al. Nearly ferromagnetic spin-triplet superconductivity [J]. *Science*, 2019, 365: 684–687.
- [10] Khim S, Landaeta J F, Banda J, et al. Field-induced transition within the superconducting state of CeRh_2As_2 [J]. *Science*, 2021, 373: 1012–1016.
- [11] Zhao H, Zhang J, Lyu M, et al. Quantum-critical phase from frustrated magnetism in a strongly correlated metal [J]. *Nature Physics*, 2019, 15(12): 1261-1266.

- [12] Li G, Xiang Z, Yu F, et al. Two-dimensional Fermi surfaces in Kondo insulator SmB_6 [J]. *Science*, 2014, 346(6214): 1208-1212.
- [13] Li L, Sun K, Kurdak C, et al. Emergent mystery in the Kondo insulator samarium hexaboride [J]. *Nature Reviews Physics*, 2020, 2(9): 463-479.
- [14] Palstra T T M, Menovsky A A, van den Berg J, et al. Superconducting and Magnetic Transitions in the Heavy-Fermion System URu_2Si_2 [J]. *Phys Rev Lett*, 1985, 55(24): 2727-2730.
- [15] Mydosh J A, Oppeneer P M. Colloquium: Hidden order, superconductivity, and magnetism: The unsolved case of URu_2Si_2 [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(4): 1301-1322.
- [16] Moore K T, van der Laan G. Nature of the 5f states in actinide metals [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 235-298.
- [17] Weng Z F, Smidman M, Jiao L, et al. Multiple quantum phase transitions and superconductivity in Ce-based heavy fermions [J]. *Rep Prog Phys*, 2016, 79(9): 094503.
- [18] Doniach S. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism [J]. *Physica B+C*, 1977, 91: 231-234.
- [19] Hewson A C. *The Kondo Problem to Heavy Fermions* [M]. Cambridge University Press, 1993.
- [20] Sarachik M P, Corenzwit E, Longinotti L D. Resistivity of Mo-Nb and Mo-Re Alloys Containing 1% Fe [J]. *Phys Rev*, 1964, 135(4A): A1041-A1045.
- [21] Anderson P W. Localized Magnetic States in Metals [J]. *Physical Review*, 1961, 124(1): 41-53.
- [22] Kondo J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys [J]. *Progress of Theoretical Physics*, 1964, 32(1): 37-49.
- [23] Andrei N, Furuya K, Lowenstein J H. Solution of the Kondo problem [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1983, 55(2): 331-402.
- [24] Ruderman M A, Kittel C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons [J]. *Physical Review*, 1954, 96(1): 99-

- 102.
- [25] Yosida K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys [J]. *Physical Review*, 1957, 106(5): 893-898.
- [26] Jullien R, Fields J N, Doniach S. Zero-temperature real-space renormalization-group method for a Kondo-lattice model Hamiltonian [J]. *Physical Review B*, 1977, 16(11): 4889-4900.
- [27] A T K. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model [J]. *Progress of Theoretical Physics*, 1956, 16(1): 45-57.
- [28] Si Q, Steglich F. Heavy fermions and quantum phase transitions [J]. *Science*, 2010, 329(5996): 1161-1166.
- [29] Coleman P. Heavy Fermions - electrons at the edge of magnetism [J]. *Arxiv*, cond-mat/0612006
- [30] Gegenwart P, Si Q, Steglich F. Quantum criticality in heavy-fermion metals [J]. *Nature Physics*, 2008, 4: 186-197.
- [31] Coleman P, Schofield A J. Quantum criticality [J]. *Nature*, 2005, 433(20): 226-229.
- [32] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M, et al. Observation of Two Distinct Superconducting Phases in CeCu_2Si_2 [J]. *Science*, 2003, 302(3653): 2104-2107.
- [33] Custers J, Gegenwart P, Wilhelm H, et al. The break-up of heavy electrons at a quantum critical point [J]. *Nature*, 2013, 424: 524-527.
- [34] Shang T, Baumbach R E, Gofryk K, et al. CeIrIn_5 : Superconductivity on a magnetic instability [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(4): 041101(R).
- [35] Pang G, Smidman M, Zhang J, et al. Fully gapped d-wave superconductivity in CeCu_2Si_2 [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115(21): 5343-5347.
- [36] Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J. What drives nematic order in iron-based superconductors? [J]. *Nature Physics*, 2014, 10(2): 97-104.
- [37] Basov D N, Chubukov A V. Manifesto for a higher T_c [J]. *Nature Physics*,

- 2011, 7(4): 272-276.
- [38] Zhou X, Lee W-S, Imada M, et al. High-temperature superconductivity [J]. Nature Reviews Physics, 2021, 3(7): 462-465.
- [39] Guo J, Zhou Y, Huang C, et al. Crossover from two-dimensional to three-dimensional superconducting states in bismuth-based cuprate superconductor [J]. Nature Physics, 2019, 16(3): 295-300.
- [40] Yuan J, Chen Q, Jiang K, et al. Scaling of the strange-metal scattering in unconventional superconductors [J]. Nature, 2022, 602: 431-436.
- [41] Aoki D, Huxley A, Ressouche E, et al. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhGe [J]. Nature, 2001, 413: 613-616.
- [42] Matsumoto Y, Nakatsuji S, Kuga K, et al. Quantum Criticality Without Tuning in the Mixed Valence Compound β -YbAlB₄ [J]. Science, 2011, 331: 316-319.
- [43] Kuga K, Karaki Y, Matsumoto Y, et al. Superconducting properties of the non-Fermi-liquid system β -YbAlB₄ [J]. Phys Rev Lett, 2008, 101(13): 137004.
- [44] Nakatsuji S, Kuga K, Machida Y, et al. Superconductivity and quantum criticality in the heavy-fermion system β -YbAlB₄ [J]. Nature Physics, 2008, 4(8): 603-607.
- [45] Wirth S, Steglich F. Exploring heavy fermions from macroscopic to microscopic length scales [J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(10): 16051
- [46] Peiderer C, Julian S R, Lonzarich G G. Non-Fermi-liquid nature of the normal state of itinerant-electron ferromagnets [J]. Nature, 2001, 414: 427-430.
- [47] Pfleiderer C, Böni P, Keller T, et al. Non-Fermi Liquid Metal Without Quantum Criticality [J]. Science, 2007, 316: 1871-1874.
- [48] Peiderer C, Uhlarz M, Hayden S M, et al. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in the d-band metal ZrZn₂ [J]. Nature, 2001, 412: 58-

- 61.
- [49] Saxena S S, Agarwal P, Ahilan K, et al. Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2 [J]. *Nature*, 2000, 406: 587-592.
- [50] Taufour V, Aoki D, Knebel G, et al. Tricritical point and wing structure in the itinerant ferromagnet UGe_2 [J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(21): 217201.
- [51] Brando M, Belitz D, Grosche F M, et al. Metallic quantum ferromagnets [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2016, 88(2): 025006.
- [52] Belitz D, Kirkpatrick T R, Vojta T. First Order Transitions and Multicritical Points in Weak Itinerant Ferromagnets [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(23): 4707-4710.
- [53] Steppke A, Kuchler R, Lausberg S, et al. Ferromagnetic quantum critical point in the heavy-fermion metal $\text{YbNi}_4(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)_2$ [J]. *Science*, 2013, 339(6122): 933-936.
- [54] Shen B, Zhang Y, Komijani Y, et al. Strange-metal behaviour in a pure ferromagnetic Kondo lattice [J]. *Nature*, 2020, 579: 51-55.
- [55] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Metal-insulator transitions [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1998, 70(4): 1039-1263.
- [56] Phillips P. Colloquium: Identifying the propagating charge modes in doped Mott insulators [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(2): 1719-1742.
- [57] Wang Y D, Yao W L, Xin Z M, et al. Band insulator to Mott insulator transition in $1T\text{-TaS}_2$ [J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 4215.
- [58] Sipos B, Kusmartseva A F, Akrap A, et al. From Mott state to superconductivity in $1T\text{-TaS}_2$ [J]. *Nat Mater*, 2008, 7(12): 960-965.
- [59] Allen J W. The Kondo Resonance in Electron Spectroscopy [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2005, 74(1): 34-48.
- [60] Coleman P. Local moment physics in heavy electron systems [Z]. *AIP Conference Proceedings*. 2002: 79-160.10.1063/1.1509142
- [61] Rice T M, Ueda K. Gutzwiller variational approximation to the heavy-fermion ground state of the periodic Anderson model [J]. *Phys Rev Lett*,

- 1985, 55(9): 995-998.
- [62] Sun P, Kotliar G. Extended dynamical mean field theory study of the periodic Anderson model [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(3): 037209.
- [63] A. N. Tahvildar-Zadeh, M. Jarrell, Freericks J K. Low-Temperature Coherence in the Periodic Anderson Model: Predictions for Photoemission of Heavy Fermions [J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(23): 5168-5171.
- [64] Schrieffer J R, Wolff P A. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians [J]. *Physical Review*, 1966, 149(2): 491-492.
- [65] Zamani F, Ribeiro P, Kirchner S. The functional integral formulation of the Schrieffer–Wolff transformation [J]. *New Journal of Physics*, 2016, 18(6): 063024.
- [66] Kirchner S, Paschen S, Chen Q, et al. Colloquium : Heavy-electron quantum criticality and single-particle spectroscopy [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2020, 92(1): 011002.
- [67] Denlinger J D, Gweon G-H, Allen J W, et al. Comparative study of the electronic structure of XRu_2Si_2 : probing the Anderson lattice [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2000, 117-118: 347–369.
- [68] Luttinger J M. Fermi Surface and Some Simple Equilibrium Properties of a System of Interacting Fermions [J]. *Physical Review*, 1960, 119(4): 1153-1163.
- [69] Martin R M. Fermi-Surface Sum Rule and its Consequences for Periodic Kondo and Mixed-Valence Systems [J]. *Physical Review Letters*, 1982, 48(5): 362-365.
- [70] Oshikawa M. Topological Approach to Luttinger’s Theorem and the Fermi Surface of a Kondo Lattice [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(15): 3370-3373.
- [71] Jang S, Denlinger J D, Allen J W, et al. Evolution of the Kondo lattice electronic structure above the transport coherence temperature [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(38): 23467-23476.

- [72] Chen Q Y, Xu D F, Niu X H, et al. Direct observation of how the heavy-fermion state develops in CeCoIn₅ [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(4): 045107
- [73] Xu N, Matt C E, Pomjakushina E, et al. Exotic Kondo crossover in a wide temperature region in the topological Kondo insulator SmB₆ revealed by high-resolution ARPES [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(8): 085148.
- [74] Miao L, Min C H, Xu Y, et al. Robust Surface States and Coherence Phenomena in Magnetically Alloyed SmB₆ [J]. *Phys Rev Lett*, 2021, 126(13): 136401.
- [75] Chang P-Y, Erten O, Coleman P. Möbius Kondo insulators [J]. *Nature Physics*, 2017, 13(8): 794-798.
- [76] Cao C, Zhi G X, Zhu J X. From Trivial Kondo Insulator Ce₃Pt₃Bi₄ to Topological Nodal-Line Semimetal Ce₃Pd₃Bi₄ [J]. *Phys Rev Lett*, 2020, 124(16): 166403.
- [77] Paschen S, Si Q. Quantum phases driven by strong correlations [J]. *Nature Reviews Physics*, 2020, 3(1): 9-26.
- [78] Ehm D, Hüfner S, Reinert F, et al. High-resolution photoemission study on low- T_K Ce systems: Kondo resonance, crystal field structures, and their temperature dependence [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(4): 045117.
- [79] Ge J F, Liu Z L, Liu C, et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃ [J]. *Nat Mater*, 2015, 14(3): 285-289.
- [80] Zhang W-H, Sun Y, Zhang J-S, et al. Direct Observation of High-Temperature Superconductivity in One-Unit-Cell FeSe Films [J]. *Chinese Physics Letters*, 2014, 31(1): 017401.
- [81] Wang Q-Y, Li Z, Zhang W-H, et al. Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO₃ [J]. *Chinese Physics Letters*, 2012, 29(3): 037402.
- [82] Zhang Y, Ugeda M M, Jin C, et al. Electronic Structure, Surface Doping, and Optical Response in Epitaxial WSe₂ Thin Films [J]. *Nano Lett*, 2016,

- 16(4): 2485–2491.
- [83] Jiang S, Shan J, Mak K F. Electric-field switching of two-dimensional van der Waals magnets [J]. *Nat Mater*, 2018, 17(5): 406-410.
- [84] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit [J]. *Nature*, 2017, 546: 270-273.
- [85] Liu C, Wang Y, Li H, et al. Robust axion insulator and Chern insulator phases in a two-dimensional antiferromagnetic topological insulator [J]. *Nat Mater*, 2020, 19(5): 522-527.
- [86] Deng Y, Yu Y, Shi M, et al. Quantum anomalous Hall effect in intrinsic magnetic topological insulator MnBi_2Te_4 [J]. *Science*, 2020, 367: 895–900.
- [87] Cao Y, Fatemi V, Demir A, et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices [J]. *Nature*, 2018, 556: 80-84.
- [88] Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices [J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 43-50.
- [89] Sheng F, Hua C, Cheng M, et al. Rashba valleys and quantum Hall states in few-layer black arsenic [J]. *Nature*, 2021, 593: 56-60.
- [90] Chiang T-C. Photoemission studies of quantum well states in thin films [J]. *Surface Science Reports*, 2000, 39: 181-235.
- [91] Liu Y, Paggel J J, Upton M H, et al. Quantized electronic structure and growth of Pb films on highly oriented pyrolytic graphite [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(23): 235437.
- [92] Speer N J, Tang S-J, Miller T, et al. Coherent Electronic Fringe Structure in Incommensurate Silver-Silicon Quantum Wells [J]. *Science*, 2006, 314(3): 804-806.
- [93] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, et al. Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T_c in FeSe films on SrTiO_3 [J]. *Nature*, 2014, 515: 245-248.
- [94] Lee D-H. What makes the T_c of FeSe/ SrTiO_3 so high? [J]. *Chinese Physics*

- B, 2015, 24(11): 117405.
- [95] Coleman P. The lowdown on heavy fermions [J]. *Science*, 2010, 327(5968): 969-970.
- [96] BONN D A. Are high-temperature superconductors exotic? [J]. *Nature Physics*, 2006, 2: 159-168.
- [97] Si Q, Yu R, Abrahams E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(4).
- [98] Shimozawa M, Goh S K, Shibauchi T, et al. From Kondo lattices to Kondo superlattices [J]. *Rep Prog Phys*, 2016, 79(7): 074503.
- [99] H. Shishido, T. Shibauchi, K. Yasu, et al. Tuning the Dimensionality of the heavy fermion compound CeIn₃ [J]. *Science*, 2010, 327: 980-983.
- [100] Goh S K, Mizukami Y, Shishido H, et al. Anomalous upper critical field in CeCoIn₅/YbCoIn₅ superlattices with a Rashba-type heavy Fermion interface [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(15): 157006.
- [101] Ishii T, Toda R, Hanaoka Y, et al. Tuning the Magnetic Quantum Criticality of Artificial Kondo Superlattices CeRhIn₅/YbRhIn₅ [J]. *Phys Rev Lett*, 2016, 116(20): 206401.
- [102] Chatterjee S, Ruf J P, Wei H I, et al. Lifshitz transition from valence fluctuations in YbAl₃ [J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 852.
- [103] Ashcroft N W, Mermin N D. *Solid State Physics* [M]. Saunders, 1976.
- [104] Sobota J A, He Y, Shen Z-X. Angle-resolved photoemission studies of quantum materials [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2021, 93(2): 025006.
- [105] Hertz H R. Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtetes auf die elektrische entladung [J]. *Ann Phys Chem*, 1887, 31: 8.
- [106] Einstein A. On a heuristic point of view concerning the production and transformation of light [J]. *Ann Phys*, 1905, 17: 177-197.
- [107] Damascelli A, Hussain Z, Shen Z-X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2003, 75(2): 473-541.

- [108] Damascelli A. Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES [J]. *Physica Scripta*, 2004, T109: 61–74.
- [109] Seah M P, Dench W A. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1979, 1(1): 1-11.
- [110] Hüfner S. Photoelectron spectroscopy: principles and applications [M]. Berlin: Springer, 1996.
- [111] Végh J. The analytical form of the Shirley-type background [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1988, 46: 411-417.
- [112] Hüfner S. Very High Resolution Photoelectron spectroscopy [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- [113] Liu G, Wang G, Zhu Y, et al. Development of a vacuum ultraviolet laser-based angle-resolved photoemission system with a superhigh energy resolution better than 1 meV [J]. *Rev Sci Instrum*, 2008, 79(2): 023105.
- [114] Liu S, Kotta E, Xu Y, et al. Fourier-based methods for removing mesh anomalies from ARPES [J]. *Arxiv*, 2021.
- [115] Sekiyama A, Iwasaki T, Matsuda K, et al. Probing bulk states of correlated electron systems by high-resolution resonance photoemission [J]. *Nature*, 2000, 403: 396-398.
- [116] Fujimori S. Band structures of 4f and 5f materials studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy [J]. *J Phys Condens Matter*, 2016, 28(15): 153002.
- [117] Im H J, Ito T, Kim H D, et al. Direct observation of dispersive Kondo resonance peaks in a heavy-fermion system [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(17): 176402.
- [118] Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: Topological insulators [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(4): 3045-3067.
- [119] Manchon A, Koo H C, Nitta J, et al. New perspectives for Rashba spin-orbit coupling [J]. *Nat Mater*, 2015, 14(9): 871-882.

- [120] Soumyanarayanan A, Reyren N, Fert A, et al. Emergent phenomena induced by spin-orbit coupling at surfaces and interfaces [J]. *Nature*, 2016, 539: 509-517.
- [121] Tusche C, Krasnyuk A, Kirschner J. Spin resolved bandstructure imaging with a high resolution momentum microscope [J]. *Ultramicroscopy*, 2015, 159 Pt 3: 520-529.
- [122] Chatterjee S. Heavy fermion thin films: progress and prospects [J]. *Electronic Structure*, 2021, 3(4): 043001.
- [123] Clarke S, Vvedensky D D. Origin of Reflection High-Energy Electron-Diffraction Intensity Oscillations during Molecular-Beam Epitaxy: A Computational Modeling Approach [J]. *Phys Rev Lett*, 1987, 58(21): 2335-2338.
- [124] Stroscio J A, Pierce D T, Dragoset R A. Homoepitaxial Growth of Iron and a Real Space View of Reflection-High-Energy-Electron Diffraction [J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 70(23): 3615-3618.
- [125] Maksym P A, Beeby J L. A theory of RHEED [J]. *Surface Science*, 1981, 110: 423-438.
- [126] Joyce B A, Neave J H, Dobson P J, et al. Analysis of reflection high-energy electron-diffraction data from reconstructed semiconductor surfaces [J]. *Physical Review B*, 1984, 29(2): 814-819.
- [127] Tang F, Parker T, Wang G C, et al. Surface texture evolution of polycrystalline and nanostructured films: RHEED surface pole figure analysis [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(23): R427-R439.
- [128] Kawasaki M, Takahashi K, Maeda T, et al. Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface [J]. *Science*, 1994, 266: 1540-1542.
- [129] Sun H Y, Mao Z W, Zhang T W, et al. Chemically specific termination control of oxide interfaces via layer-by-layer mean inner potential engineering [J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 2965.

- [130] Gel'mukhanov F, Odelius M, Polyutov S P, et al. Dynamics of resonant x-ray and Auger scattering [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2021, 93(3): 035001.
- [131] Ament L J P, van Veenendaal M, Devereaux T P, et al. Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(2): 705-767.
- [132] Bian K, Gerber C, Heinrich A J, et al. Scanning probe microscopy [J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, 1(1): 36.
- [133] Tersoff J, Hamann D R. Theory of the scanning tunneling microscope [J]. *Physical Review B*, 1985, 31(2): 805-813.
- [134] Fischer Ø, Kugler M, Maggio-Aprile I, et al. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2007, 79(1): 353-419.
- [135] Zhang Y, Brar V W, Wang F, et al. Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene [J]. *Nature Physics*, 2008, 4(8): 627-630.
- [136] Weller R A. An algorithm for computing linear four-point probe thickness correction factors [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(9): 3580-3586.
- [137] Becke A D. A new mixing of Hartree - Fock and local density - functional theories [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(2): 1372-1377.
- [138] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): B864-B871.
- [139] Kohn W, Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [140] Kotliar G, Savrasov S Y, Haule K, et al. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2006, 78(3): 865-951.
- [141] Wilson K G. The renormalization group: Critical phenomena and the

- Kondo problem [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1975, 47(4): 773-840.
- [142] Johansson B, Abrikosov I A, Alden M, et al. Calculated Phase Diagram for the γ - α Transition in Ce [J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 74(12): 2335-2338.
- [143] Krisch M, Farber D L, Xu R, et al. Phonons of the anomalous element cerium [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108(23): 9342-9345.
- [144] Burgardt P, Gschneidner K A, Koskenmaki D C, et al. Electrical resistivity and magnetic susceptibility of β -cerium from 2 to 300 K [J]. *Physical Review B*, 1976, 14(7): 2995-3006.
- [145] Held K, McMahan A K, Scalettar R T. Cerium volume collapse: results from the merger of dynamical mean-field theory and local density approximation [J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(27): 276404.
- [146] de' Medici L, Georges A, Kotliar G, et al. Mott transition and Kondo screening in f-electron metals [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(6): 066402.
- [147] Johansson B. The α - γ transition in cerium is a Mott transition [J]. *Philosophical Magazine*, 2006, 30(3): 469-482.
- [148] Casadei M, Ren X, Rinke P, et al. Density functional theory study of the α - γ phase transition in cerium: Role of electron correlation and f-orbital localization [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(7): 075153.
- [149] Eriksson O, Albers R C, Boring A M, et al. Surface electronic structure of Ce in the alpha and gamma phase [J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1991, 43(4): 3137-3142.
- [150] Chen Q Y, Feng W, Xie D H, et al. Localized to itinerant transition of f electrons in ordered Ce films on W(110) [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(15): 155155.
- [151] Zhu X-G, Liu Y, Zhao Y-W, et al. Kondo scenario of the γ - α phase transition in single crystalline cerium thin films [J]. *npj Quantum Materials*, 2020, 5(1): 47.
- [152] Sutter D, Fatuzzo C G, Moser S, et al. Hallmarks of Hund's coupling in the Mott insulator Ca_2RuO_4 [J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 15176.

- [153] Ricco S, Kim M, Tamai A, et al. In situ strain tuning of the metal-insulator-transition of Ca_2RuO_4 in angle-resolved photoemission experiments [J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 4535.
- [154] Kayser F X. Polymorphic Transformation in Ytterbium [J]. Phys Rev Lett, 1970, 25(10): 662-664.
- [155] Song J, Fabbris G, Bi W, et al. Pressure-Induced Superconductivity in Elemental Ytterbium Metal [J]. Phys Rev Lett, 2018, 121(3): 037004.
- [156] Weschke E, Grigoriev A Y, Schüßler-Langeheine C, et al. New Low-Temperature Phase of Yb Metal and its Relation to α -Ce [J]. Phys Rev Lett, 1999, 83(3): 584-587.
- [157] Peng R, Xu H C, Tan S Y, et al. Tuning the band structure and superconductivity in single-layer FeSe by interface engineering [J]. Nat Commun, 2014, 5: 5044.
- [158] Sheverdyaeva P M, Offi F, Gardonio S, et al. Topological properties and self-energy effects in elemental Yb [J]. Physical Review B, 2021, 104(19): 195138.
- [159] Hong H, Wei C M, Chou M Y, et al. Alternating layer and island growth of Pb on Si by spontaneous quantum phase separation [J]. Phys Rev Lett, 2003, 90(7): 076104.
- [160] Hupalo M, Yeh V, Berbil-Bautista L, et al. Uniform-height island growth of Pb on Si(111)-Pb($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) at low temperatures [J]. Physical Review B, 2001, 64(15): 155307.
- [161] Lanzara A, Bogdanov P V, Zhou X J, et al. Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors [J]. Nature, 2001, 412: 510-514.
- [162] Zhou S Y, Siegel D A, Fedorov A V, et al. Kohn anomaly and interplay of electron-electron and electron-phonon interactions in epitaxial graphene [J]. Physical Review B, 2008, 78(19): 193404.
- [163] Zhang X-J, Chen C-L. Phonon Dispersion in the Fcc Metals Ca, Sr and Yb

- [J]. *Journal of Low Temperature Physics*, 2012, 169(1-2): 40-50.
- [164] Liu Y, Zhang L, Brinkley M K, et al. Phonon-induced gaps in graphene and graphite observed by angle-resolved photoemission [J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(13): 136804.
- [165] Mohr M, Maultzsch J, Dobardžić E, et al. Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(3): 035439.
- [166] Giustino F. Electron-phonon interactions from first principles [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2017, 89(1): 015003.
- [167] Yin R, Zheng Y, Ma X, et al. Clarifying the intrinsic nature of the phonon-induced gaps of graphite in the spectra of scanning tunneling microscopy/spectroscopy [J]. *Physical Review B*, 2020, 102(11): 115410
- [168] Luh D A, Miller T, Paggel J J, et al. Large electron-phonon coupling at an interface [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(25 Pt 1): 256802.
- [169] Naritsuka M, Rosa P F S, Luo Y, et al. Tuning the Pairing Interaction in a d-Wave Superconductor by Paramagnons Injected through Interfaces [J]. *Phys Rev Lett*, 2018, 120(18): 187002.
- [170] Prochaska L, Li X, MacFarland D C, et al. Singular charge fluctuations at a magnetic quantum critical point [J]. *Science*, 2020, 367: 285–288.
- [171] Shimozawa M, Goh S K, Endo R, et al. Controllable Rashba spin-orbit interaction in artificially engineered superlattices involving the heavy-fermion superconductor CeCoIn₅ [J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 112(15): 156404.
- [172] Aoki H, Yata M, Isoda Y, et al. MBE growth of CeSi₂ thin films and their electrical transport properties [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1992, 104-107: 1905-1906.
- [173] Zacharlasen W H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VIII. Crystal structure studies of uranium silicides and of CeSi₂, NpSi₂, and PuSi₂ [J]. *Acta Cryst*, 1949, 2: 94-99.
- [174] Lee W H, Shelton R N, Dhar S K, et al. Competition between the Kondo

- effect and exchange interactions in the system CeSi_x [J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1987, 35(16): 8523-8527.
- [175] Patthey F, Schneider W, Baer Y, et al. High-temperature collapse of the Kondo resonance in CeSi_2 observed by photoemission [J]. *Phys Rev Lett*, 1987, 58(26): 2810-2813.
- [176] Sato N, Mori H, Yashima H, et al. Anisotropic Fermi-liquid behavior of the Ce-Si system [J]. *Solid State Communications*, 1984, 51(3): 139-142.
- [177] Souptel D, Behr G, Löser W, et al. $\text{CeSi}_{2-\delta}$ single crystals: growth features and properties [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 269(2-4): 606-616.
- [178] Drotziger S, Pfeleiderer C, Uhlarz M, et al. Suppression of ferromagnetism in $\text{CeSi}_{1.81}$ under temperature and pressure [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(21): 214413.
- [179] Shaheen S A, Schilling J S. Ferromagnetism of CeSi_x at ambient and high pressure [J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1987, 35(13): 6880-6887.
- [180] Patil S, Generalov A, Guttler M, et al. ARPES view on surface and bulk hybridization phenomena in the antiferromagnetic Kondo lattice CeRh_2Si_2 [J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 11029.
- [181] Sidorov V A, Nicklas M, Pagliuso P G, et al. Superconductivity and quantum criticality in CeCoIn_5 [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(15): 157004.
- [182] Wang L, Fu Z, Sun J, et al. Heavy fermion behavior in the quasi-one-dimensional Kondo lattice CeCo_2Ga_8 [J]. *npj Quantum Materials*, 2017, 2(1): 36.
- [183] Miao L, Liu S, Xu Y, et al. Low Energy Band Structure and Symmetries of UTe_2 from Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 2020, 124(7): 076401.
- [184] Krellner C, Lausberg S, Steppke A, et al. Ferromagnetic quantum criticality in the quasi-one-dimensional heavy fermion metal YbNi_4P_2 [J]. *New Journal of Physics*, 2011, 13(10): 103014.
- [185] Komijani Y, Coleman P. Model for a Ferromagnetic Quantum Critical

- Point in a 1D Kondo Lattice [J]. *Phys Rev Lett*, 2018, 120(15): 157206.
- [186] Chen Q Y, Wen C H P, Yao Q, et al. Tracing crystal-field splittings in the rare-earth-based intermetallic CeIrIn₅ [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(7): 075149.
- [187] Kirkpatrick T R, Belitz D. Ferromagnetic Quantum Critical Point in Noncentrosymmetric Systems [J]. *Phys Rev Lett*, 2020, 124(14): 147201.
- [188] Wang A, Du F, Zhang Y, et al. Localized 4f-electrons in the quantum critical heavy fermion ferromagnet CeRh₆Ge₄ [J]. *Science Bulletin*, 2021, 66(14): 1389-1394.

攻读博士期间发表的论文

- [1] **Yi Wu**, *et al.*, The non-fermi liquid behavior and dimensional tuning in heavy fermion thin film CeSi₂, *In preparation*.
- [2] **Y. Wu**, F. Yuan, P. Li, Z.-G. Xiao, H. Zheng, H. Yuan, C. Cao, Y.-F. Yang*, Bandwidth-control orbital-selective delocalization of 4f electrons in epitaxial Ce films, *Nature Communications* 12, 2520 (2021).
- [3] **Y. Wu**, Y. Zhang, F. Du, B. Shen, H. Zheng, Y. Fang, M. Smidman, C. Cao, F. Steglich, H. Yuan*, J. D. Denlinger, and Y. Liu*, Anisotropic c-f hybridization in the ferromagnetic quantum critical metal CeRh₆Ge₄, *Phys. Rev. Lett.* 126, 216406 (2021).
- [4] **Yi Wu**[#], Wenhao Zhang[#], Yuan Fang, Shuai Lu, Li Wang, Peng Li, Zhongzheng Wu, Zhiguang Xiao, Chao Cao, Xiaoxiong Wang, Fang-Sen Li, Yi Yin*, Tai-Chang Chiang, and Yang Liu*, Interfacial electron-phonon coupling and quantum confinement in ultrathin Yb films on graphite, *Phys. Rev. B.* 104, L161402 (2021).
- [5] Y. Li[#], **Y. Wu**[#], C. Xu[#], N. Liu, J. Ma, B. Lv, G. Yao, Y. Liu, H. Bai, X. Yang, L. Qiao, M. Li, L. Li, H. Xing, Y. Huang, J. Ma, M. Shi, C. Cao*, Y. Liu*, C. Liu, J. Jia, and Z.-A. Xu*, Anisotropic gapping of topological Weyl rings in the charge-density-wave superconductor In_xTaSe₂, *Sci. Bul.* 66, 243 (2021).
- [6] Z. Wu, Y. Fang, H. Su, W. Xie, P. Li, **Y. Wu**, Y. Huang, D. Shen, B. Thiagarajan, J. Adell, C. Cao, H. Yuan, F. Steglich, and Y. Liu*, Revealing the heavy quasiparticles in the heavy-fermion superconductor CeCu₂Si₂, *Phys. Rev. Lett.* 127, 067002 (2021).
- [7] P. Li, B. Lv, Y. Fang, W. Guo, Z. Wu, **Y. Wu**, C.-M. Cheng, D. Shen, Y. Nie, L. Petaccia, C. Cao*, Z.-A. Xu*, and Y. Liu*, Charge density wave and weak Kondo effect in a Dirac semimetal CeSbTe, *Sci. China. Phys. Mech. Astron.* 64, 237412 (2021).
- [8] Y. Fang, D. Wang, P. Li, H. Su, T. Le, **Y. Wu**, G.-W. Yang, H.-L. Zhang, Z.-

- G. Xiao, Y.-Q. Sun, Y.-Y. Hong, Y.-W. Xie, H.-H. Wang, C. Cao, X. Lu, H.-Q. Yuan, Y. Liu*, Growth, electronic structure and superconductivity of ultrathin epitaxial CoSi₂ films, *J. Phys.: Cond. Matter.* **33**, 155501 (2021).
- [9] W. Xie, **Y. Wu**, F. Du, A. Wang, H. Su, Y. Chen, Z. Y. Nie, S.-K. Mo, M. Smidman*, C. Cao, Y. Liu*, T. Takabatake, and H. Q. Yuan*, Magnetotransport and electronic structure of the antiferromagnetic semimetal YbAs, Magnetotransport and electronic structure of the antiferromagnetic semimetal YbAs, *Phys. Rev. B* **101**, 085132 (2020).
- [10] Peng Li, Zhongzheng Wu, Fan Wu, Chao Cao*, Chunyu Guo, **Yi Wu**, Yi Liu, Zhe Sun, Cheng-Maw Cheng, Deng-Sung Lin, Frank Steglich, Huiqiu Yuan*, Tai-Chang Chiang and Yang Liu*, Tunable Electronic Structure and Surface States in Rare Earth Mono-Bismuthides with Partially Filled f Shell, *Phys. Rev. B* **98**, 085103 (2018).