

2008 年輕優秀物理學家獎

第一原理計算科學在過渡金屬氧化物及奈米 相關系統上之應用

文/ 鄭弘泰

一、前言



1998 年諾貝爾化學獎頒給了美國加州大學聖塔巴巴拉分校物理系 Walter Kohn 教授和西北大學化學系 John Pople 教授，不但肯定他們對科學的卓著貢獻，也確認了第一原理 (first principles)

計算科學的重要性。目前第一原理理論計算已成為科學家探討各類材料如半導體、金屬氧化物等之新穎性質及研發新材料不可或缺的工具，近年來隨著人類文明進入奈米尺度，更成為研究奈米結構之一大利器。

所謂第一原理計算科學主要建構在 Walter Kohn 等人發展的密度泛函理論(density functional theory)上。上世紀初量子力學的出現，提供了電子之間的運

動和交互作用的定律。所以理論上，給定一塊固體的化學成分 (原子量)，人們就可以藉由求解 Schrödinger 波動方程計算這個體系的波函數，並進而決定這塊固體的性質。換句話說，此類計算是”從頭開始”。可是，這個 Schrödinger 波動方程式對於多電子體系卻變成極為複雜以致於無法解決。直到 1964, 1965 年 Kohn 等人提出密度泛函理論[1]：一個多粒子體系的粒子密度函數可以經由解一個簡單的單粒子波動方程獲得，而大大簡化了量子力學探討材料物性所涉及的複雜數學問題。

本文將以筆者近年的工作來介紹密度泛函理論計算這個科學研究的好幫手可以做些什麼。至於密度泛函理論本身，在物理雙月刊 27 卷 4 期已有專刊詳細介紹，本文不再贅述。

近年來筆者的研究主題主要集中在過渡金屬氧化物如磁鐵礦 (Fe_3O_4) 及 perovskite ruthenate SrRuO_3 之電荷序(charge ordering)與軌道序(orbital ordering)等尖端基礎物理，以及奈米相關系統如碳球(C_{60})單層模在 Cu(111)表面及 W(111) 單原子針尖之新穎電子結構(electronic structure)。後二者並非強關聯系統，我們使用密度泛函理論家族中的侷域密度近似(local-density approximation: LDA)，然而前二者屬於強

鄭弘泰

中央研究院物理研究所

e-mail: jeng@phys.sinica.edu.tw

關聯(strongly correlated)系統, 因其電子雲分布相對侷域化, 須以 LDA+晶格點上庫倫斥能(on-site Coulomb repulsion) U (LDA+ U)方法[2] 來處理. 通過第一原理理論計算, 我們發現在低溫下磁鐵礦的 Fe-3d 電子形成 t_2g 電荷軌道序 (charge-orbital ordering), 使得六十多年前發現的 Verwey 金屬-絕緣體相變這個最古典的電荷序問題可以得到合理的解釋。我們也發現在 SrRuO₃ 材料中亦藏有軌道序的現象, 並與其金屬-絕緣體相變一樣為強關聯效應所引發. 另一方面, 我們也發現在 Co₀/Cu(111)上, 實驗測得巨大電荷轉移與表面重構有密切關聯, 而 W(111) 單原子針尖場發射能譜中之額外譜峰則是來自針尖原子的侷域態 (localized state). 茲分述如下。

二、磁鐵礦 Fe₃O₄

磁鐵礦 (Fe₃O₄) 真的是個非常獨特, 非常有趣的材料, 它是人類最早發現也最早學會使用的磁性物質. 上個世紀以來科學家開始運用現代科學方法對磁鐵礦作詳細研究, 最重要的發現首推 1940 年代 Verwey 發現在溫度 120K 時, Fe₃O₄ 的電阻升高兩個數量級而由導電材料變成絕緣體, 這個金屬-絕緣相變 (metal-insulator transition) 即稱為 Verwey 相變。Verwey 認為這個金屬-絕緣相變是個電荷有序-無序相變 (charge order-disorder transition), 然而 60 多年來, 實驗與理論物理科學家一直無法證實磁鐵礦低溫相中之電荷是否有序排列而有無數爭論, 因此磁鐵礦之 Verwey 相變機制可說是個世紀之謎。另外物理學家亦發現 Fe₃O₄ 高溫相是個半金屬 (half-metal): 自旋向上及自旋向下兩種電子只有一種能導電。這種半金屬性質更可運用到近十年來非常熱門的自旋電子學 (spintronics) 中, 而使最近數年對磁鐵礦之研究蓬勃發展。

最近幾年我們發現在 Fe₃O₄ 低溫相中不但有電荷有序排列的現象, 更有軌域有序排列的現象, 而且後者更有穩定前者之作用[3], 這方面的內容筆者已詳述

於物理雙月刊 27 卷 4 期 p587 文中, 本文不再贅述。在此筆者想要介紹另一個有關 Fe₃O₄ 之謎: 在 Verwey 相變時, entropy 的變化是多少?

半個多世紀以前 (1956) 固態物理大師 P.W.Anderson 提出在 Fe₃O₄ 中, 每一個 B-site 共角四面體 (corner-sharing tetrahedron) 必須包含兩個 2 價鐵及兩個 3 價鐵以降低總靜電能 (electrostatic energy) (圖 1). 此即為多年來大家廣泛接受的 Anderson 條件[4]. 據此, Anderson 計算了在 Verwey 相變時, entropy 的變化應該是 $R \ln(3/2)/\text{mol Fe}_3\text{O}_4$. 然而在 1985 年比熱量測實驗中[5], 卻給出 Verwey 相變前後 entropy 變化為 $R \ln 2/\text{mol Fe}_3\text{O}_4$. 與 Anderson 計算所得相差甚多. 在前文中 (物理雙月刊 27 卷 4 期 p587) 筆者已說明 Anderson 條件其實並不成立, 在乘除 Anderson 條件後, 跟據所發現的每一個 B-site 共角四面體包含三個 2 價鐵及一個 3 價鐵或是一個 2 價鐵及三個 3 價鐵, 我們重複了 Anderson 的 entropy 變化計算, 令人驚訝的是, 我們竟得到了與實驗[5]完全吻合的結果: $R \ln 2/\text{mol Fe}_3\text{O}_4$ [6]。

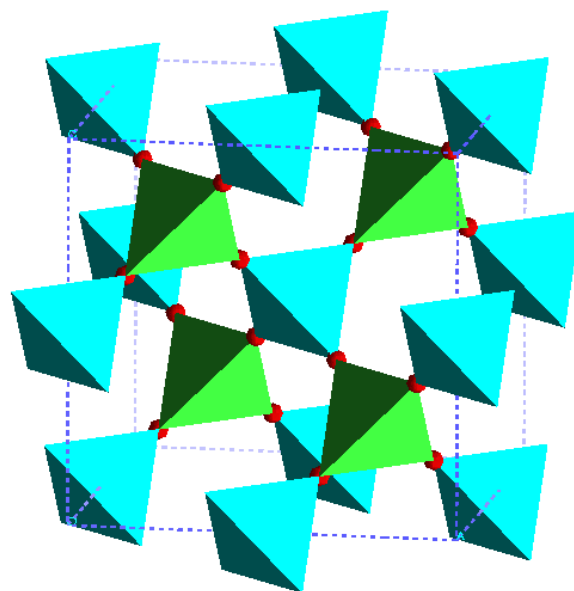


圖 1. 磁鐵礦高溫相立方尖晶石結構, 紅球代表 B-site 鐵, 藍綠色為 B-site 共角四面體。

三、Perovskite Ruthenate SrRuO_3

SrRuO_3 這個家族也是很有意思，其中 Sr_2RuO_4 被發現在 $T_c \sim 1\text{K}$ 時進入超導態[7]，若將 Sr 用 Ca 取代，則變成反鐵磁 Mott-Hubbard 絕緣體，而 SrRuO_3 是 4d 過渡金屬氧化物中之唯一具有磁性的導電材料，若將 Sr 用 Ca 取代，則其磁性與導電性皆被破壞，若將 Ru 用 Ti 取代，則在約取代一半時發生金屬-絕緣相變。 SrRuO_3 中 Ru 為 4d 過渡金屬，因為 Ru-4d 軌域並不像 3d 軌域那麼侷域化(localized)，一般認為 SrRuO_3 並非強關聯系統，較早的理論計算皆未將強關聯效應考慮進來，以致所得能譜與實驗量測不符，但隨著近年實驗的進展，有越來越多的實驗證據顯示， SrRuO_3 中之強關聯效應不能忽略，必須包含在理論計算當中。因此我們運用 LDA+U 方法研究其電子結構。

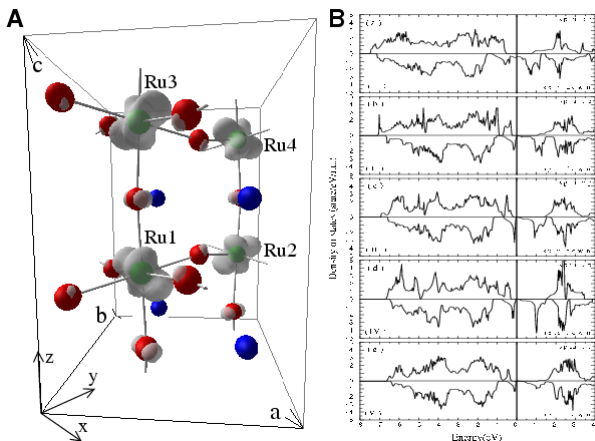


圖 2. (A) SrRuO_3 perovskite 結構及軌道序，紅，藍，綠球代表 O, Sr, 及 Ru 原子，灰色代表 Ru- t_{2g} 自旋向下電子雲。(B) $\text{SrRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 之狀態密度及金屬-絕緣相變。

我們發現 SrRuO_3 具有軌域有序排列的現象(圖 2)，在晶格中的 4 個 Ru^{4+} 離子之 4d- t_{2g} 自旋向上軌域皆完全填滿，而自旋向下軌域僅填有一顆電子，有趣的是，這一顆電子在不同的 Ru^{4+} 離子佔據不同的 t_{2g} 軌域，如圖 2A，在 Ru1 及 Ru3，電子佔據 t_{2g} 之 d_{xy} 及 d_{xz} 軌域，而在 Ru2 及 Ru4，電子則佔據 t_{2g} 之 d_{xy} 及 d_{yz} 軌域，這兩組 Ru 離子之電子雲前者不含 d_{yz} ，後者不含 d_{xz} ，形成圖 2A 之軌道序。這個軌道序

與其晶格中的 Jahn-Teller 扭曲有極為密切的關係，且這兩個緊密結合的現象皆由強關聯效應所導引而出[8]。

圖 2B 為 $\text{SrRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 之狀態密度(density of state)，由上而下為不同之參雜量(x)，在低取代時(上圖)，狀態密度在費米能處不為零，為金屬態，但隨著 x 提升(中圖)，在費米能處狀態密度即隨之下降，及至高參雜時(下圖)，在費米能處產生能隙(gap)，而形成絕緣態，此計算所得金屬-絕緣相變與實驗量測相當吻合，我們也發現此金屬-絕緣相變亦與強關聯效應有密切的關係[9]。

四. $\text{C}_{60}/\text{Cu}(111)$

銅(111)是個相當平坦的表面，已被廣泛研究，並經常被當做基材以研究表面吸附與成長之現象，在以往的研究中並未發現有趣的表面重構(surface reconstruction)現象。碳球(C_{60})自從被發現在參雜鉀時可具有超導現象($T_c \sim 19\text{K}$)[10]後，曾成為熱門研究對象，然而近年來已逐漸冷卻。是故碳球單層膜(monolayer)在銅(111)表面上這樣的系統似乎已無新奇之處。然而這幾年，在同步輻射中心崔古鼎教授以同步光源詳細調查 photo emission spectroscopy (PES) 下，發現銅表面具有巨大之電荷轉移至碳球單層膜現象(~ 3 電子/碳球)，台大凝態中心白偉武教授的 scanning tunneling microscopy (STM)量測亦發現此系統有表面重構現象，我們認為 PES 所測量得到巨大之電荷轉移應與 STM 所發現之表面重構現象有關。在硬球假定(hard ball assumption)下我們建構了此系統之表面重構模型：每一個碳球挖掉 7 個銅原子，並下沉一層銅的深度如圖 3A。

根據此重構模型，我們用第一原理計算其電子結構，發現其巨大之電荷轉移確與表面重構現象有密切關聯。圖 3B 為計算所得之表面重構前(紅線)及表面重構後(藍線)碳球之狀態密度。在表面重構前，整個 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)幾乎皆

在費米能之上，即代表僅有少數電荷由銅表面轉移至碳球單層膜，估計小於一個電子/碳球，此與其他發表之工作相符，卻與崔教授所發現之巨大電荷轉移不符。然而在表面重構後，整個 LUMO 能帶往費米能漂移，大約半個 LUMO 能帶已移到費米能以下形成半填滿之 LUMO 能帶。因為一個 LUMO 能帶能容納 6 個電子，是故半個 LUMO 能帶相當於 3 個電子，亦即有~3 電子/碳球由銅表面轉移至碳球單層膜，此結果與崔教授所發現之巨大電荷轉移相符，亦與白教授的 scanning tunneling spectroscopy (STS) 量測結果一致。

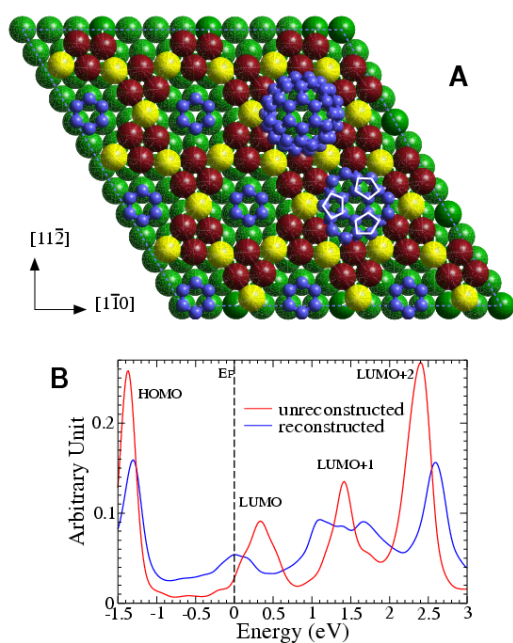


圖 3. (A) C60/Cu(111) 表面重構模型，藍球代表碳原子，紅球及黃球代表銅表層重構原子，綠球代表下層銅原子，白色指出碳球五環位置。(B) 狀態密度，能帶漂移，及電荷轉移。紅線為表面重構前，藍線為表面重構後。

五. W(111) 單原子針尖

基於探測針尖品質為 STM 量測之關鍵因素，中研院黃英碩與郭鴻禧教授研發出簡易製作 W(111) 單原子針尖之方法，此單原子針尖擁有良好之三面金字塔形結構(圖 4A)，且為熱穩定態，為 STM 之理想針尖，並已找到簡單製備的方法[11]。預期將對未來

STM 研究有深遠影響。因此，單一原子針尖的電子結構之研究具有急迫的重要性。日本 Oshima 教授量測此針尖之 field emission spectroscopy (FES) 譜，發現其與一般 W 針尖不同，在費米能下約 0.7eV 處具有一額外譜峰。一般的 W 針尖並不具有這個額外譜峰。因此這個額外譜峰的來源即成為我們想解開的謎。

我們用第一原理計算此針尖之電子結構，發現此特殊之 FES 譜與 W(111) 單原子針尖結構有密切關聯。在一般的 W 針尖上，以原子的角度而言，針尖尺寸是相當大的，因此一般的 W 針尖其實較接近表面狀態，然而 W 單原子針尖由於針尖只有一個原子，此針尖原子其實處於類原子尺度下，而在類原子尺度下，能帶寬度 (bandwidth) 隨著電子雲的侷域化而變窄，進而形成針尖原子的侷域態(localized state)如圖 4B。此針尖原子的侷域態即為 Oshima 教授之 FES 譜上額外譜峰的來源。我們也發現此譜峰的能量位置與金字塔內部原子轉移到針尖原子的電荷量有關，但與所加電場之關聯並不大。

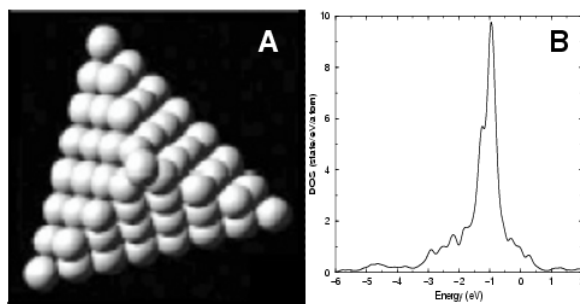


圖 4. (A) W(111) 單原子針尖結構。(B) 針尖原子狀態密度。

六、結語

近年來，由於高速的計算機，先進的數值方法和量子理論，計算科學正邁入一個全新的時代。在這個新時代裡，使用第一原理量子力學的計算方法可以進行大規模且真實，可與實驗結果相比較的研究，不管是對於其他理論研究或是實驗量測，皆有極大的參考價值，有志這方面研究的朋友，歡迎加入我們的行列。

參考文獻

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [2] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B 52, R5467 (1995).
- [3] Horng-Tay Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, Phys. Rev. Lett. 93, 156403 (2004).
- [4] P. W. Anderson, Phys. Rev. 102, 1008 (1956).
- [5] J. P. Shepherd, J. W. Koenitzer, R. Aragón, C. J. Sandberg, and J. M. Honig, Phys. Rev. B 31, 1107 (1985).
- [6] Horng-Tay Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, Phys. Rev. B 74, 195115 (2006).
- [7] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, Nature 372, 532 (1994).
- [8] Horng-Tay Jeng, Shi-Hsin Lin, and Chen-Shiung Hsue, Phys. Rev. Lett. 97, 67002 (2006).
- [9] Pao-An Lin, Horng-Tay Jeng, and Chen-Shiung Hsue, Phys. Rev. B 77, 085118 (2008).
- [10] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, Nature 350, 600 (1991).
- [11] H. S. Kuo, I. S. Hwang, T. Y. Fu, J. Y. Wu, C. C. Chang, and T. T. Tsong, Nano Letters 4, 2379 (2004).