

以第一原理理論計算模擬新穎材料 有趣的電子結構與電磁特性

張泰榕 陳鵬仁 王德賢 黃彥哲 黃鴻隆 洪聖雄 陳錦軒 鄭弘泰
清華大學物理學系

摘 要：

固體材料在人類的歷史中扮演著非常重要的角色，從洪荒時代使用石頭、木材，皮革，到了數千年前進步到使用銅器、鐵器。數百年前大量使用煤、鋼的工業革命更把人類的科技文明帶到了另外一個境界。二十世紀電子產業盛行，半導體成了科技材料的主流，無論手機還是電腦、都和半導體產業的發展息息相關。那二十一世紀呢？是高溫超導體，巨磁阻材料，半金屬（half-metal）材料，多鐵（multiferroic）材料，石墨烯（graphene）等二維材料，還是拓樸材料較有潛力？而在這些發現的新材料中，哪些能帶給自旋電子學（spintronics）重要發展？本文將介紹這些新興材料中有趣的物理特性，以及如何運用第一原理密度泛函理論計算模擬來揭開這些新穎材料的電子結構與電磁特性。

一、前言

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：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。本文將略過密度泛函理論本身，直接介紹第一原理計算這個科學研究的好幫手可以讓我們知道在拓樸，熱電，超導，拓樸超導，以及磁性與二維材料中有些什麼有趣的現象。

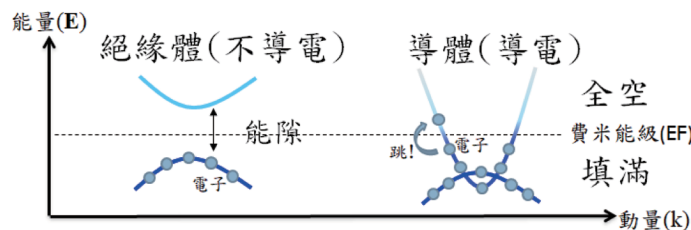
1. 拓樸材料（張泰榕）

能帶理論（band theory）是描述固態物質相變最具代表性的物理理論，其優點在於圖像簡單卻能精準描述各種固態物質相。例如半導體，這個古典物理無法清楚定義的物質相，直到能帶理論的出現科學家們才有適當的語言去理解這種材料的物理性質。根據量子力學，單原子的能量是呈現階梯狀的離散分佈，如將大量原子集合起來形成固體材料，此時離散的能階將會互相連接形成連續的帶狀分佈，稱為能帶結構（band structure

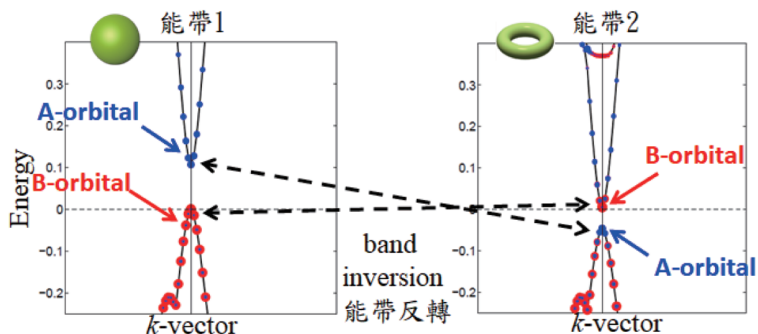
)。按照能帶理論，電子可以佔據能帶，被填滿的部分稱為價帶，電子在這區間無法隨意移動。反之未填滿且電子可以自由移動的部分稱為導帶。電子填滿的最高能階稱為費米能級 (Fermi energy, E_F)。因此當價帶與導帶被能隙 (energy gap) 所分開，電子因無法輕易在價帶上移動形成電流，稱為絕緣體 (圖一左)。另一種情況下，費米能級通過導帶，此時電子可以自由移動，這種材料則稱為導體 (圖一右)。由上述簡單的例子可以看出，藉由能帶理論簡單且實用的圖像，可以幫助我們輕易的了解材料的本質。

隨著時代演進，科學家們也陸續注意傳統能帶理論的一些不足之處。例如量子霍爾效應的物理解釋。這衍伸出一個經典的問題，是不是所有絕緣體 (在拓樸結構上) 都是相同的？數學上我們根據物體中「洞」的

數目來進行拓樸分類。一個最有名的例子，咖啡杯和甜甜圈在拓樸上是相同的。物理學家將此觀念運用到能帶理論，辨別絕緣體能帶上的「洞」，對其進行拓樸分類。舉例來說，由圖二可以看出能帶 1 與能帶 2 非常相像，依照傳統能帶理論它們沒有本質上的差別，但實際上它們的拓樸分類卻是完全不同的。假設能帶 1 與能帶 2 皆為雙元素所組成的材料且元素種類相同。如果仔細分析能帶上的波函數，可以發現能帶 1 的導帶與價帶分別由 A 元素與 B 元素所貢獻。反觀能帶 2，雖然大部分價帶皆由 B 元素所貢獻，但在某一個點卻顯現出 A 元素的特性。因為 B 元素無法連續變化成 A 元素，這現象就好比在價帶上打了一個「洞」。由於「洞」數目的不同，能帶 1 與能帶 2 分別對應不同



圖一 左圖為絕緣體能帶，右圖為導體能帶。藍線為能帶，灰點為電子。



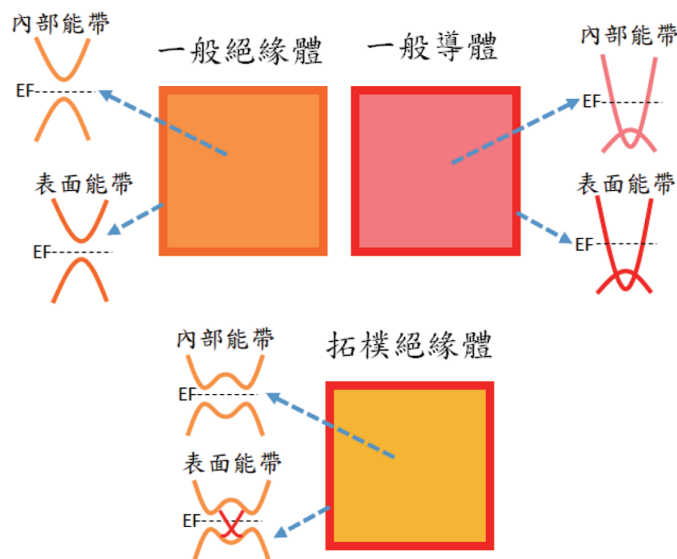
圖二 左圖為一般絕緣體，右圖為拓樸絕緣體。藍點與紅點分別為 A 元素與 B 元素在能帶上的投影。虛線箭頭標示能帶反轉。

的拓樸分類。更仔細觀察可以發現能帶 1 變化到能帶 2 的過程中，A 元素由導帶移到價帶反之 B 元素則由價帶移到導帶，一部分的導帶與價帶交換了它們的原子軌域，此特殊現象稱為能帶反轉 (band inversion)^[1]。如今我們了解到能帶反轉促使價帶與導帶交換軌域特性，使得能帶產生額外的「洞」，進而引發拓樸相變。為了區別傳統絕緣體與這種帶有「洞」的絕緣體，物理學家們將其稱為「拓樸絕緣體」。

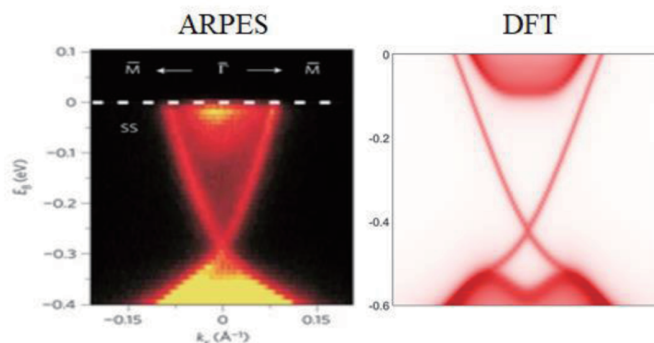
在傳統能帶理論的觀點中絕緣體材料無論內部還是表面皆不導電，反之導體則是內部與表面皆可導電。拓樸絕緣體和上述兩種物質態完全不同，它的內部如一般絕緣體不導電，但材料表面卻保證可以導電（圖三）。傳統材料中絕緣體和導體是互為水火的存在，無法共存、完全不同的兩種物質態，但拓樸絕緣體卻能同時擁有這兩種特性。因為這罕見的物理性質，拓樸材料吸引了不只物理領域甚至材料科學領域的關注。

Bi_2Se_3 是最知名的拓樸絕緣體。早期它是研究熱電性質的熱門材料，2009 年理論學家預測 Bi_2Se_3 具有能帶反轉特性，很快的，光譜實驗也觀測到表面導電的拓樸態。 Bi_2Se_3 搖身一變由熱電材料變成拓樸絕緣體^[2]！圖四左為角分辨光電子能譜學 (ARPES) 的實驗數據，清楚顯示出有兩條線性光譜訊號從 -0.3 eV 處一路向上延伸至費米能級。對比理論模擬預測（圖四右）可以清楚辨認出實驗所觀測到的這兩條線性光譜訊號就是 Bi_2Se_3 的拓樸導電表面態。

上述說明已明確顯示出良好的能帶理論模擬不只能回答實驗觀察現象更有機會提前預測新類型拓樸材料。密度泛函理論 (density functional theory, DFT) 架構下的第一原理材料模擬被認為是當前計算能帶結構的最佳方法。原則上在決定晶格結構、原子種類與原子位置之後，即可快速地獲得各種能帶結構訊息。這些結果可用於判斷能帶反轉或是拓樸表面導電態等物理性質。藉由第一



圖三 上圖為一般絕緣體與一般導體。傳統絕緣體無論材料內部或是材料表面皆不導電，反之傳統導體無論材料內部或是表面皆導電。下圖為拓樸絕緣體，其內部如同絕緣體不導電，但表面卻如同導體可以傳導電子。



圖四 Bi_2Se_3 能帶結構。左圖為 ARPES 實驗數據，右圖為第一原理計算模擬。

原理模擬可靠的預測能力，科學家們開始嘗試不同架構下拓樸材料應用的可能性。例如近期研究預測金屬/拓樸絕緣體所形成的異質結構有望推進包括自旋電流控制與自旋電晶體在內等自旋電子學相關發展^[3]。另外也有研究指出，磁性拓樸絕緣體是一個良好的平台來實現非耗散電流或是特殊的磁電耦合效應^[4]，相關成果不只可用於改善電流傳輸甚至能用於產生量子計算中的量子位元。

1982 年物理學家第一次將拓樸概念引入材料科學內，2008 年實現第一個拓樸材料。之後這 10 多年間拓樸相關領域飛速發展，因而 2016 年的諾貝爾物理獎頒給拓樸相關研究。希望透過此篇介紹，能讓讀者對拓樸材料有了初步的了解。

II. 拓樸奈米材料的優異熱電特性（王德賢）

熱電元件為一種可以將熱能與電能直接轉換的元件，其既可以用於發電也可用於冷卻。熱電元件為固態元件，其具有體積小、無震動、無噪音、堅固耐用、零廢氣排放等優點，所以不論在太空、軍事和民生的應用都有巨大的潛力。雖然近年來熱電元件的應用越來越廣泛，但由於能源轉換效率低下，至今仍然無法普遍地應用在日常生活中。

造成熱電元件低能源轉換效率的主要原

因是至今人們仍無法找到好的熱電材料。一個材料是否為好的熱電材料可以用其 zT 值來判斷，其定義為 $zT = \sigma S^2 / \kappa$ 。其中 σ 為電導率、 S 為席貝克係數、 κ 為熱導率，其包含聲子的供獻 κ_L 與電子的供獻 κ_e 。一般而言 zT 值越高，能源轉換效率就越好。因此理想的熱電材料須要同時是電的導體、熱的絕緣體且具有大的席貝克係數。熱電能源的轉換效率若要能和傳統的發電或是致冷技術相提並論， zT 值至少要大於 4^[5]。然而目前仍未有人們公認具有 zT 大於 3 的材料^[6,7,8]。

為何提升材料的 zT 值那麼困難？根本原因是熱電參數並非獨立的。當我們優化其中一個參數，往往同時會造成其它參數的劣化^[6]。舉例來說，Wiedemann-Franz law 告訴我們在給定溫度下，電導率 σ 與電子熱導率 κ_e 的比值為一定值 $R_{WF} = 3e^2 / \pi^2 k_B^2 T$ 。所以一般材料無法同時具有高電導率和低電子熱導率。此外雖然我們可藉由提高載子濃度來增加電導率，但載子濃度的增加往往會降低席貝克係數的值。這些熱電參數間的關聯性普遍地存在於傳統材料中使 zT 值很難有明顯的突破。

在我們最近的研究中，我們的理論顯示拓樸奈米材料會展現與傳統材料定性不同的熱電行為，藉此達到極高的 zT 值^[8,9]。以二維拓樸絕緣體單層 ZrTe_5 為例，其晶體結構

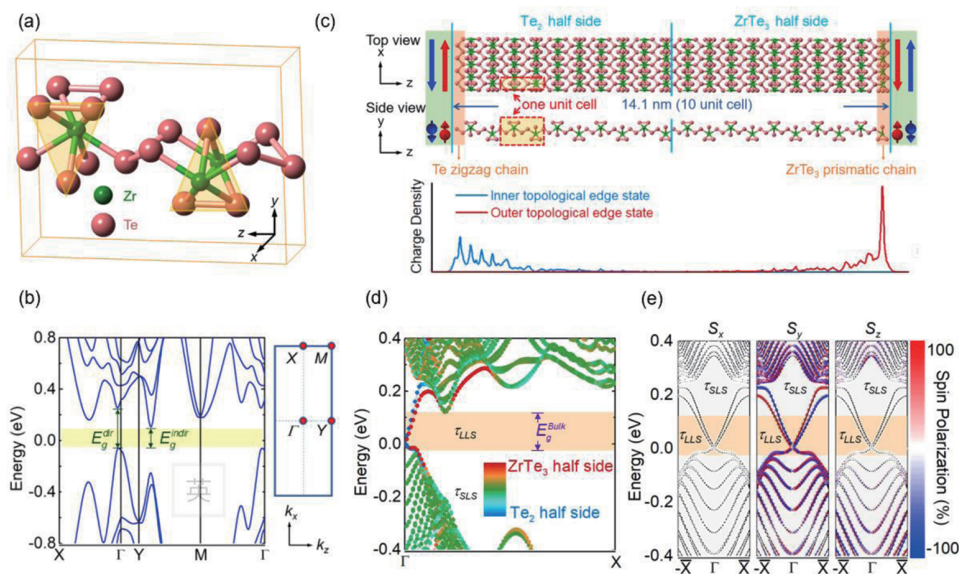
和能帶如圖五 a, b 所示。由於 ZrTe_5 在 Γ 點附近能帶會反轉並且有大的直接能隙 ($E_g^{\text{dir}} \approx 0.3 \text{ eV}$)，其在奈米帶的兩側會形成一維的拓樸邊緣態。反應在能帶結構上就是在塊材能隙中會有線性的狄拉克錐 (圖五(d))。相對於塊材態，這些在塊材能隙 (E_g^{Bulk}) 中的一維拓樸邊緣態幾乎不受到散射。原因是奈米帶的兩側的拓樸邊緣態在空間上是分離的 (圖五(c))，其幾乎無法從一側散射到另一側。此外同一側往前與往後行進的電子具有相反的自旋極化 (圖五(e))，因此非磁性的散射是不允許的。塊材能隙間的拓樸邊緣態與塊材態截然不同的電子散射行為會造成與傳統材料截然不同的熱電行為進而展現極高的 zT 值。

席貝克係數會正比於費米能階 E_f 與微分電導能量平均值 $\langle E \rangle$ 的差。以高濃度 N 型摻雜的拓樸絕緣體的奈米帶為例，即使費米能階較導帶邊緣 (E_c) 高，由於能隙中的拓樸邊緣帶的載子幾乎不受散射， $\langle E \rangle$ 可

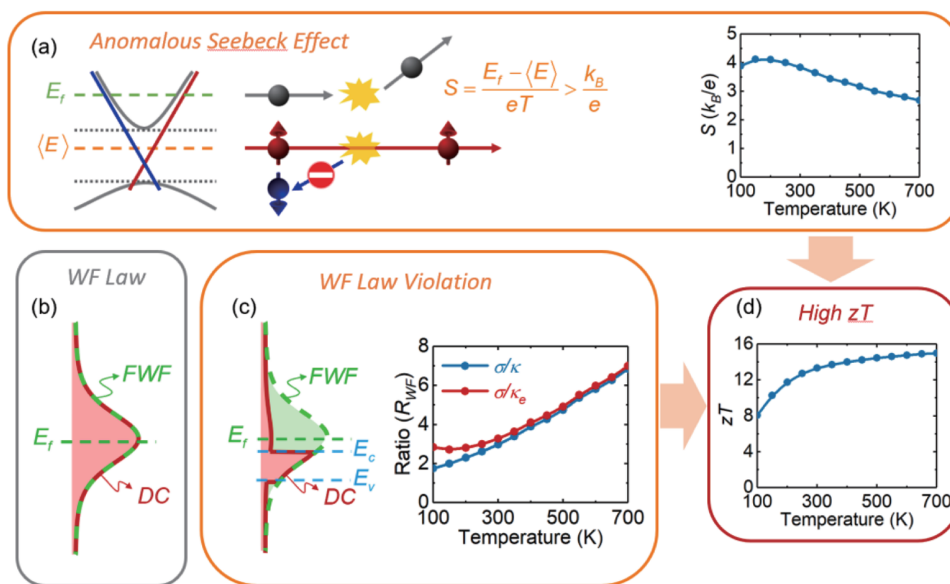
以落在能隙中造成大的席貝克係數，且其值為正，與傳統 N 型半導體反號 (圖六(a))。

由於不同能量電子間的交換可傳遞熱流，若我們能把傳導電子侷限在狹窄的能量區間將會抑制電子熱導使得電導與電子熱導的比值 σ/κ_e 突破 Wiedemann-Franz law 的限制。一般金屬的態密度和電子散射率在費米能階附近幾乎是常數，其微分電導 (DC) 與 Fermi window function (FWF) 相似 (圖六(b))。對於拓樸絕緣體的奈米帶，由於其能隙中的拓樸邊緣態幾乎不受散射，微分電導幾乎被侷限在能隙中 (圖六(c))。此時 σ/κ_e 可以比 Wiedemann-Franz law 所預測的值 R_{WF} 大數倍。

由於拓樸絕緣體奈米結構與傳統不同的熱電行為，其具有大的席貝克係數且其 σ/κ_e 較 Wiedemann-Franz law 的值大數倍，我們預期其 zT 很有可能大於 10 (圖六(d))。如果經實驗證實，將會對將來人類能源使用效率帶來深遠的影響。



圖五 單層 ZrTe_5 晶體與電子結構圖。(a) 薄膜晶體結構與(b) 電子結構。(c) 奈帶晶體結構、能隙中拓樸邊緣態的電荷分佈與(d, e) 電子結構。(d) 中的顏色表示 $\text{Te}_2/\text{ZrTe}_3$ 半邊原子供獻電荷的比例。(e) 中的顏色表示自旋極化。



圖六 拓模奈米結構熱電傳輸機制示意圖及不同溫度下的熱電參數。(a) 反常席貝克效應 (b) 一般金屬和 (c) 拓模奈米結構的 Fermi window function (FWF) 即微分電導 (DC)。前者 DC 與 FWF 形狀幾乎相同並遵守 WF law，後者 DC 侷限在較小能量區間使得其 σ/κ_e 遠大於 WF law 預測的值 (d) zT 值。

III. 超導材料 (陳鵬仁)

聲子 (phonons) 是晶格振盪的量子化描述。所有晶格隨時隨地都處於振盪的狀態，即使是在絕對零度時 (測不準原理告訴我們原子不能夠處於完全靜止的狀態)。晶格振盪可以利用簡單的彈簧模型來了解它的行為。在一維的彈簧系統中，其運動模式可以用 $F = -kx$ 來描述，其中 k 為彈簧係數或力常數 (force constant)。而在三維系統裡，力常數不再是一個數字，而是一組 3×3 的張量 $C_{st}^{\alpha\beta}$ (s, t 為原子標號， α, β 代表卡式座標分量)，然而在習慣上，我們仍稱之為力常數。舉例來說， C_{12}^{yz} 即表示當原子 1 往 y 方向振動及原子 2 往 z 方向振動時之力常數，用來描數這個情況下的受力情形。力常數可用下列式子描述：

$$C_{st}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha \partial u_t^\beta},$$

其中 u_s^α 為原子 s 沿著 α 方向的單位位移。由於晶格在空間中具有週期性或平移對稱性，因此通常會選擇在倒數空間來探討。而倒數空間的力常數可寫成：

$$C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}).$$

而求解下列 secular equation 則可得到振盪頻率：

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}) \right| = 0.$$

值得注意的是，這個式子的特徵值為 ω^2 ，如果求得的 ω^2 為一負值，則代表這一個聲子在波數 $\mathbf{q}$ 時的振盪是不穩定的。(振盪行為可由 $Ae^{i\omega t}$ 來描述，當 $\omega^2 < 0$ ，則表示此振盪的“相位” $i\omega t$ 為一實數，此為 damped oscillation，而非來回振盪的模式。意即原子不

會回到原本的平衡位置，而是位移到另一個能量更低的位置）。因此，一旦 $\omega t^2 < 0$ 的情形出現，則代表此為一不穩定的晶格。

目前計算聲子的方法有兩種：一是所謂的 frozen phonon 方法。這是一個比較直觀的方法。將聲子的振盪模態想像為晶格位移，然後計算在此位移下的系統總能。根據能量 - 位移圖我們可以得知這個振盪模態的能量。另一種則是利用多體微擾理論 (many-body perturbation theory)^[10]來計算聲子行為。首先必須根據材料的結構及對稱性得知晶格振盪模態（此時僅知其約略的振盪行為，真正的振幅及頻率須靠後續的計算得知）。由於晶格振盪時，會帶動周圍電子重新調整其密度分佈，相當於對電子行為產生一個微擾的效果。因此，可利用微擾理論來計算分析其詳細的行為。

而聲子的計算除了幫助我們了解晶格的振盪行為外，也可以進一步分析一些與聲子有關的物理現象，其中一個就是超導。目前所知道的超導材料可根據其機制簡單地分為兩種：一是由電聲交互作用 (electron-phonon interactions) 所造成的，而另一種則是經由電子與其他玻色子 (bosons) 交互作用所造成。電聲交互作用是指晶格振盪時對電子結構造成的影響。晶格振盪時所產生的聲子具有量化的能量及振動模態。當某個（或某些）聲子的能量及振盪模式對費米能階附近的能帶造成較大的擾動時，這些電子可能會因“不堪其擾”而產生超導相變：電子兩兩配對形成庫柏對 (Cooper pairs) 並且激發到費米能階以上的能量態。電子一旦形成庫柏對之後將不再受聲子影響，且彼此之間產生一個束縛能。如果這些庫柏對的束縛能總合大於其在能帶上的激發能，則系統會達到一個總能較低的相，即超導相。

在上述這類超導材料裡，聲子扮演著一個中介的角色。然而，聲子並非是唯一可以造成超導的中介者。物理學家們發現其他玻

色子也可以扮演中介超導的角色。近年來發現的一些高溫超導（銅氧化物及鐵基超導）就屬於這類。然而，這些並非經由聲子所造成的超導理論仍未發展完善，依舊欠缺詳細的理論基礎。反之，電聲交互作用所造成的超導理論則已發展完善。Bardeen、Cooper、Schrieffer 三位物理學家提出的 BCS 理論^[10]已成功地解釋所有這類超導的行為。因此，目前對於超導材料的理論預測僅限於此類 BCS-超導。

電聲交互作用的探討則必須透過多體微擾理論的方法來計算電聲交互作用常數 λ ：

$$\lambda_{qv} = \frac{1}{\pi N_F} \frac{\Pi_{qv}''}{\omega_{qv}^2},$$

其中 N_F 為費米能階的態密度， ω_{qv} 及 Π_{qv}'' 為第 v 個振盪模態的聲子在波數 q 時的振盪頻率及 linewidth（一個用來表示交互作用強度的物理量）。

$$\Pi_{qv}'' = \pi \omega_{qv} \sum_{m,k} w_k |g_{kn,k+qm}^v|^2 \delta(\epsilon_{nk}) \delta(\epsilon_{mk+q}),$$

其中 w_k 為此 k 點的權重。而 dynamical matrix：

$$g_{kn,k+qm}^v = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{qv}^2} \right)^2 \left\langle \psi_{kn} \left| \frac{dV_{scf}}{du_{qv}} (\mathbf{e}_{qv}) \right| \psi_{k+qm} \right\rangle$$

描述系統在 u_{qv} 的位移之下，其位能如何變化。而總電聲交互作用常數則為 $\lambda = \sum_{qv} w_q \lambda_{qv}$ 。有了總電聲交互作用常數之後，BCS-超導的相變溫度則可以利用一經驗公式 McMillan formula 來預估：

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.20} \exp \left[\frac{-1.04 (1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda)} \right]$$

其中

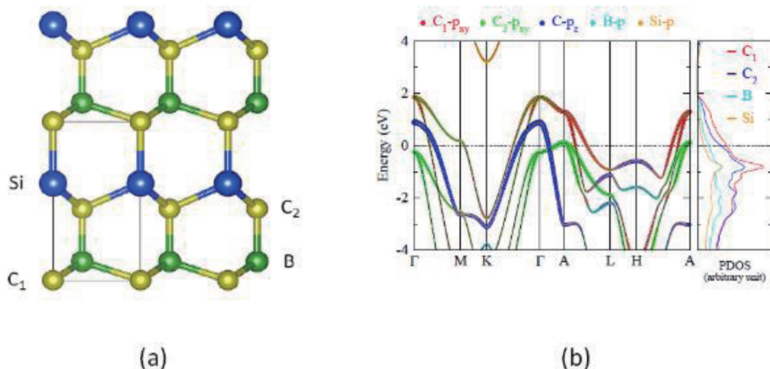
$$\omega_{\text{ln}} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int d\omega \frac{\ln(\omega)}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \right]$$

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2} \int_{\text{BZ}} d\omega \lambda_{\text{qv}} \omega_{\text{qv}} \delta(\omega - \omega_{\text{qv}})。$$

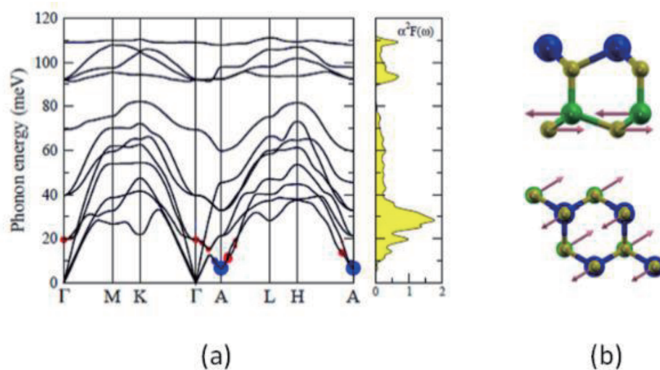
如前所述，電聲交互作用的計算必須使用微擾多體理論的方法。目前，Quantum Espresso^[12]以及 ABINIT^[13]這兩個套裝軟體裡已經有完善的聲子及電聲交互作用的計算程式。

利用上述方法，一個新材料BSiC₂被預測為具有高相變溫度（~75 K）的超導體^[14]。圖七為BSiC₂的晶格結構及能帶圖。首

先，我們可以發現費米能階附近的態密度很高，這是形成超導的一個重要條件。接下來經由聲子的計算可得到 BSiC₂的聲子頻譜圖，如圖八(a) 所示。由於沒有 $\omega^2 < 0$ 的情況出現，代表 BSiC₂可形成一個穩定的晶格。而聲子頻譜圖上的紅（藍）點大小代表 λ_{qv} 的大小，其中 λ_{qv} 最強的聲子振盪模式則如圖八(b) 所示。電聲交互作用計算所得到的 $\lambda = 2.41$ ，超導相變溫度為 73.6 K，超越目前所有已知 BCS-超導的相變溫度。此理論預測結果提供了實驗學者一個重要的研究方向，一旦BSiC₂成功被合成，將會是超導界一個重要的里程碑。



圖七 (a)BSiC₂的晶格結構，灰色框代表單位晶胞。(b)BSiC₂的能帶圖及態密度。不同原子軌域的貢獻以顏色作區分。



圖八 (a) BSiC₂的聲子頻譜圖。紅點大小代表 λ_{qv} 的大小，由於有些 λ_{qv} 非常大，為了不影響視覺，我們將其縮小三倍並以藍點表示。(b) λ_{qv} 最大時所對應的聲子振盪模式。

IV. 高壓氫超導材料（陳錦軒）

一、超導體

20 世紀初期，人們發現金屬在低溫下電阻會完全消失，此現象被命名為超導體。其後，BCS 理論被提出，兩個自旋及動量相反的電子形成一對庫柏對（Cooper pair），而為了對抗電子之間的電荷斥力，中間由聲子形成交互作用，稱為電聲子交互作用（electron-phonon coupling, EPC），而實驗可經由同位素效應驗證聲子會影響超導現象。

二、固態金屬氫

1968 年，Ashcroft 由 BCS 理論猜想如果氫壓縮至固體可成為金屬及超導體，而且超導臨界溫度可達室溫等級^[15]。根據 BCS 理論，弱電聲子交互作用下的超導臨界溫度（superconductivity transition Temperature, T_c ）

$$T_c = 0.85\theta_D \exp\left(\frac{-1}{N_0V}\right)$$

其中 θ_D 為德拜溫度、 N_0 為在費米能附近的態密度、 V 為 EPC 交互作用力大小。其中 θ_D 與聲子態密度（phonon density of state）正相關，對於氫原子構成的凝態系統最為合適。

時間來到 21 世紀，由於計算機的高速發展，人們對於複雜多體系統有更多更深入的研究。由蒙地卡羅方法（monte Carlo method）及遺傳演算法（genetic algorithm）預測固體金屬氫的結構。如圖九，在 1 TPa（107 大氣壓力）下，存在一個穩定四方晶系（tetragonal, space group #141, i41/amd）相^[16]。同時使用第一原理 DFT（density function theory）與 DFPT（density function perturbation theory）方法計算電子能帶、聲子

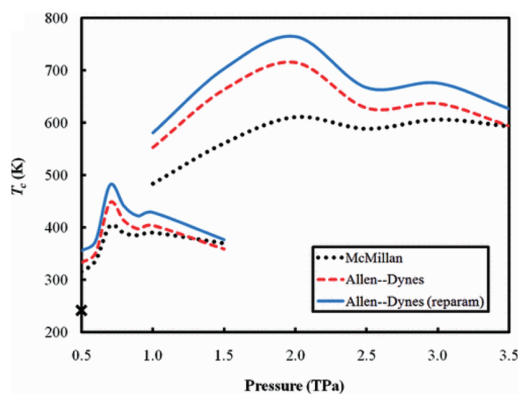
能帶。電聲子交互作用^[17]。發現此材料電聲子較交互作用強於以往發現的 BCS 超導體，而原本的 BCS 臨界溫度也須修正成

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.20} \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right)$$

其中 ω_{ln} 為聲子頻率的對數平均數、 λ 為 EPC 交互作用力大小、 μ^* 為電子庫倫斥力^[18]。依此公式計算出固體金屬氫臨界溫度可達室溫以上（圖十）。此結果引起了高壓物理實驗團隊的興趣，其後有實驗團隊發表合成出固態金屬氫，然而該團隊並沒有測量超導現象，該實驗也需更多實驗測量檢驗^[19]。



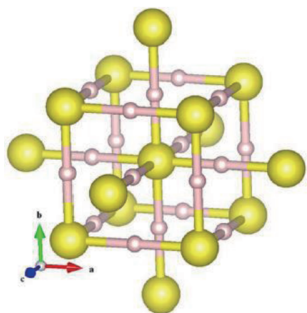
圖九 四方晶系（tetragonal, space group #141, i41/amd）固態氫結構。



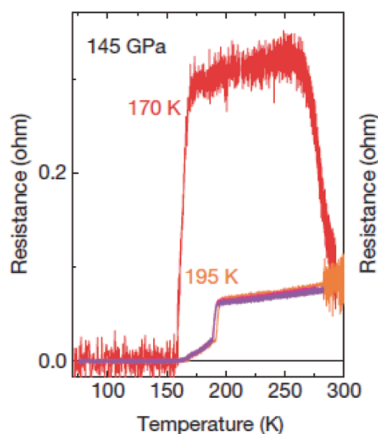
圖十 第一原理計算純氫壓力超導相圖。

三、硫氫化合物

對於固態金屬氫而言，合成需要極大的壓力，這造成實驗極大的困難。或許我們可以合成出在單位晶胞中氫元素相對多的化合物，即 XH_n ($n > 1$)，希望可以降低合成所需的壓力而不降低臨界溫度。硫氫化物 H_3S 依照相同方法計算出在壓力 200 GPa 底下存在穩定相，體心立方晶格 (bcc, space group #229, Im-3m) (圖十一)，第一原理計算出臨界溫度約為 200 K^[20]。這大大降低了相對固態金屬氫所需壓力。隔年實驗成功合成本材料並在理論預測的壓力下量測到與理論相符的超導溫度，這是首次實驗驗證第一原理計算高壓下超導的計算的準確性，而結果表明兩者非常吻合 (圖十二)^[21]。



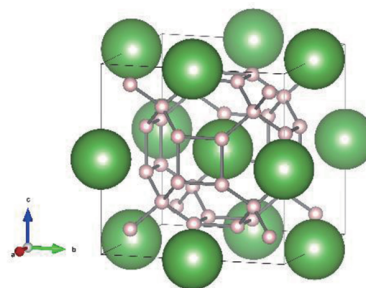
圖十一 體心立方 (bcc, space group #229, Im-3m) H_3S 結構。



圖十二 H_3S 超導實驗圖，圖中兩線分別為兩種實驗方法。

四、鑷氫化合物

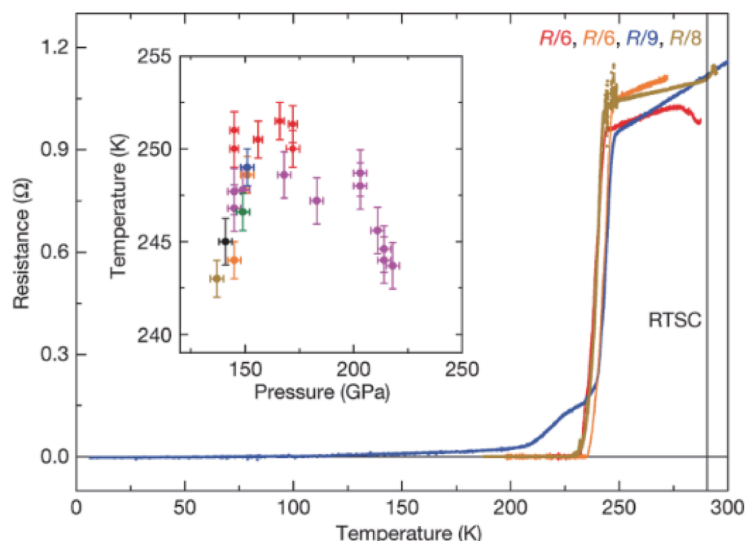
有了以上經驗，各式氫的化合物在高壓下的第一原理計算相繼發表，高壓氫化合物大部分都有超導現象，但臨界溫度鮮少超過 200 K。直到鑷氫化物 LaH_{10} 被發表 (fcc, space group #225 Fm-3m)^[22] (圖十三)，在 200 GPa 下計算超導臨界溫度有 303 K，其後實驗在 170 GPa 下合成出 fcc 結構物也量測到超導溫度 250 K^[23] (圖十四)。此結果表明在多氫化合物中，氫原子容易排成牢籠結構包圍重原子形成穩定結構，而氫-氫鍵主導系統超導現象而重原子不貢獻超導。這類系統保護了金屬純氫超導特性又因加入了重原子而降低了維持系統穩定性所需的壓力。



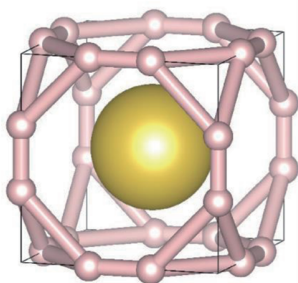
圖十三 面心立方 (fcc, space group #225 Fm-3m) LaH_{10} 結構。

五、鈉氫化合物

上述研究讓 BCS 超導的溫度屢創新高，但系統穩定壓力離常壓還有一段距離。是否可能在以多氫牢籠結構以保護臨界溫度的基礎上尋找在常壓或接近常壓的材料就成了下一個問題。簡單立方結構 NaH_6 (圖十五) 可以在 50 GPa 底下有 180 K 的超導溫度，與上述材料相比壓力僅需 1/4，或許在加入更多的研究後常溫常壓超導體將被發現。



圖十四 LaH10 超導實驗圖，大圖為溫度電阻圖，兩圖中各顏色分別代表樣品在不同壓力之下，壓力值如插圖所示，插圖為樣品所在的壓力與超導臨界溫度。



圖十五 簡單立方 NaH₆結構。

V. 拓撲超導體（黃彥哲）

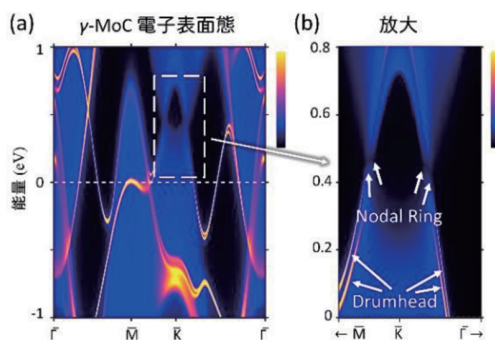
拓撲超導體（topological superconductor）除了有和一般超導體類似的以古柏對（Cooper pair）傳輸的零電阻電流與超導能隙（superconductivity bandgap）之外，還額外存在著一個隱藏的物理量，我們稱這個物理量為「對稱性保護的拓撲序」（symmetry protected topological order）。與拓撲絕緣體（topological insulator）類似，這個隱藏的物理量會使拓撲超導體的表面或邊緣有著被對稱性保護的表面態（surface state

）。目前拓撲超導體沒有強烈的實驗證據被直接觀測到，但有許多理論與間接的實驗觀測，一般相信拓撲超導體和p-波超導體（p-wave superconductor）有很強的關聯，或者可能存在於拓撲絕緣體與超導體共存相。

馬約拉納粒子（Majorana particle）是在二十世紀初由理論粒子物理學家預測的粒子，其反粒子即是自身，但卻帶有半整數（half-integer）自旋的特性。有些文獻稱之為馬約拉納費米子（Majorana fermion），但這種說法有時候並不正確，因為這種粒子在二維表現出任意子（anyon）而非費米子的特性。一般認為馬約拉納粒子可以寄宿在拓撲超導體邊緣或缺陷的馬約拉納零模（Majorana zero mode）之上。由於任意子和拓撲超導體相關的特性，使得馬約拉納零模被認為是實現量子電腦的最佳候選者之一。

在碳化與氮化過渡金屬大家族中許多化合物都具有超導的特性。如果可以從中找到具有拓撲性質的材料，便可以給出拓撲超導體的候選者，從而預言可能實現馬約拉納粒

子的方法。在碳化過度金屬之中， γ -碳化鉬（ γ -MoC）有著和碳化鎢相同的六角形晶格結構，在之前這材料從未被發現過有超導性質，不過有研究表明這材料可能存在著拓撲的電子結構，因此我們從這個材料出發。基於密度泛函理論（density functional theory, DFT）的第一原理（ab-initio）方法計算這個材料的塊材電子態，投影到原子座標的基底之後進行疊代運算，以模擬這個材料切出一個表面時的表面態，其結果如圖十六(a)。我們可以發現，在這個材料中，圍繞著 K 點有一個明顯的表面態延伸而出（其中黃色的部分），並跨越了費米能階（Fermi level）。我們並進一步把這一部分放大進行計算，見圖十六(b)。可以發現有兩組鼓膜狀的（Drumhead）表面態自此延伸而出。在進一步驗證拓撲不變量之後，可以驗這確實是一個拓撲表面態。



圖十六 γ -MoC 的電子表面態(a)利用第一原理結果投影到原子軌域基底並疊代所得的電子表面態。(b)圖(a)的局部放大。

結合艾倫伯格理論（Eilenberg theory）與密度泛函微擾理論（density functional perturbation theory, DFPT），便可以用第一原理的方式得到超導相變溫度。這裡我們研究 γ -碳化鉬在不同參雜的時候，超導相變溫

度的變化。我們發現，當改變參雜濃度時， γ -MoC 裡的電子與聲子交互作用也隨著變強，並且最終相變溫度會上升到 9 K 左右（圖十七），這是之前未曾在這個材料裡被觀測到的。

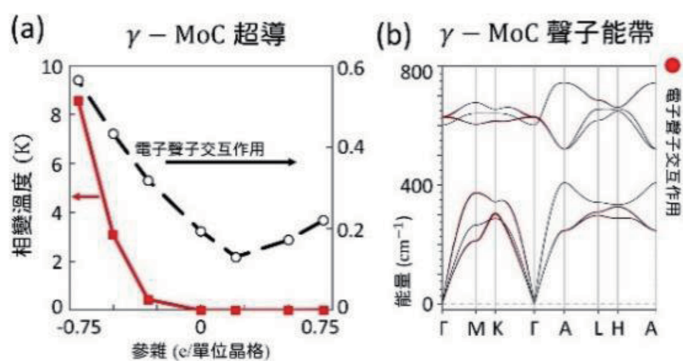
在碳化過度金屬這個家族之中，我們研究了 γ -碳化鉬這個材料的電子拓撲相與超導相變，我們預言了這個材料具有拓撲相，並且也預言了這個材料在施加參雜的時候會出現超導相變。這個結果暗示 γ -碳化鉬也是可以作為拓撲超導體、馬約拉納粒子、量子電腦等研究的材料之一。

VI. 二維磁性材料與電荷密度波（洪聖雄）

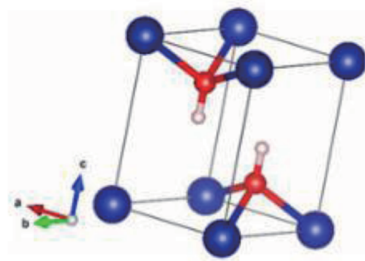
近二十年來，從石墨烯至過度金屬硫族化合物，層與層之間以凡德瓦作用力為主的二維材料備受全世界科學家矚目^[24-25]。其中磁性二維材料可能帶給自旋電子（spintronics）重要進展^[26]。根據Mermin-Wagner定理，長程磁序（long-range magnetic order）會因為熱擾動（thermal fluctuation）而無法存在於二維材料^[27]。然而磁性二維材料 FeX_2 （ $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ）、 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 、 CrX_3 （ $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ）已經於實驗上被合成出來^[28-30]。從第一原理計算得知其鐵磁態能量低，較反鐵磁序穩定，同時聲子能譜（phonon dispersion）計算也確認其穩定性^[31]，配合海森堡模型（Heisenberg model），以及蒙地卡羅（Monte-Carlo）計算也可以估算其居禮溫度。因此我們認為可能存在另一種機制使得磁性材料能於二維材料中存在。

有一些金屬氫氧化物具有六角晶格結構（hexagonal layered）與 CdI_2 的結構相似，如圖十八。由第一原理計算得到能帶圖可知其為磁性半導體，有著非直接能系約 0.08 eV（圖十九）。

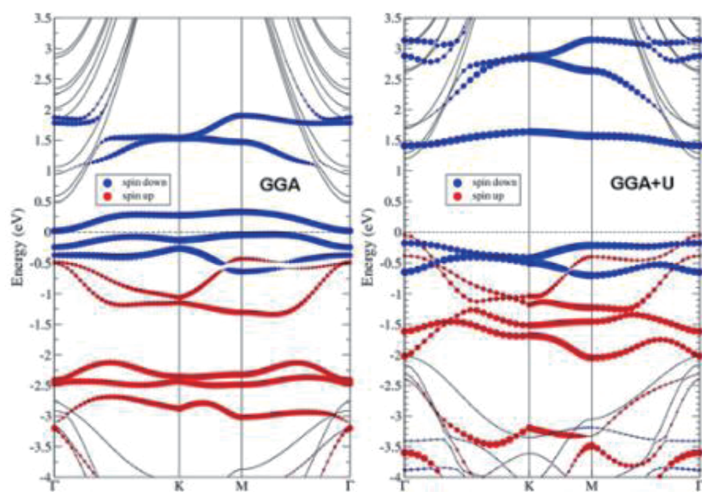
CrGeTe_3 單層的結構如圖二十，具有六角形晶格結構。Cr 在晶格上排成正六邊形如同石墨烯的碳一般。進一步計算幾個鐵磁



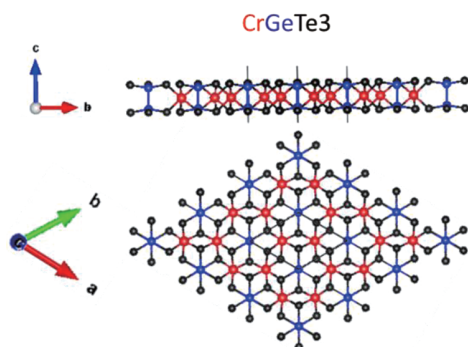
圖十七 用密度泛函微擾理論與艾倫伯格理論計算超導相變溫度 (a) 超導相變溫度與電子聲子交互作用隨著參雜濃度的變化 (b) 密度泛函微擾理論所得到的聲子能帶圖，其中的紅點代表每個聲子能帶對電子聲子交互作用的貢獻。



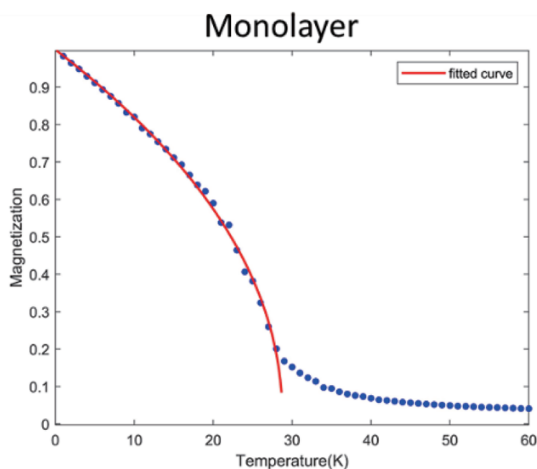
圖十八 T-phase $M(OH)_2$ 結構圖，藍色的為金屬 M，紅色為氧原子，白色為氫原子。



圖十九 單層 $Co(OH)_2$ 的能帶圖（考慮自旋軌道效應 spin-orbit coupling）。GGA+U, $U = 7.8\text{eV}$ 於 Co 的 d 軌域上。紅色與藍色分別表示自旋向上與自旋向下。



圖二十 CrGeTe₃ 單層的結構。紅色為鉻原子，藍色為鉬，黑色為碲。



圖二十一 磁性與溫度關係。

態與反鐵磁態的能量關係，得到海森堡模型中的交換參數（exchange parameter J ） J_1 、 J_2 、 J_3 分別為 6.1016 meV、-0.3858 meV、0.3606 meV。再由蒙地卡羅計算磁性與溫度的關係（如圖二十一）且得居禮溫度（Curie temperature）為 28.79 K（圖二十一）。

德國理論物理學家皮爾斯（Peierls）預測由於電子與聲子交互作用而導致晶格不穩定，系統的基態不同於正常對稱性下晶格中原子的位置，而有更大的週期性結構形成所謂的電荷密度波（charge density wave）。而在很多材料中，發現不少具有電荷密度波的現象，且與聲子能譜（phonon dispersion）

中的康恩異常效應（Kohn anomaly effect）有密切的相關^[32-33]。TMD材料中有不少具有CDW結構的性質。有與電子摻雜導致超導體與CDW的相變，亦有TMD的電荷密度波與電子電洞效應有關^[34-35]。

T-phase VSe₂ 單層材料已在實驗上量出具有 $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ 的CDW晶格。我們透過DFT計算聲子能帶，找出高對稱點上有數個康恩效應（圖二十二）。設T-phase VSe₂ 單位晶格的晶格向量（lattice vector）為 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ ，倒空間晶格向量（reciprocal lattice）為 $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ ，則 $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ 的CDW晶格向量為 $\mathbf{a}_1^{\text{CDW}} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ ， $\mathbf{a}_2^{\text{CDW}} = 3\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2$ ，對應的倒晶格向量

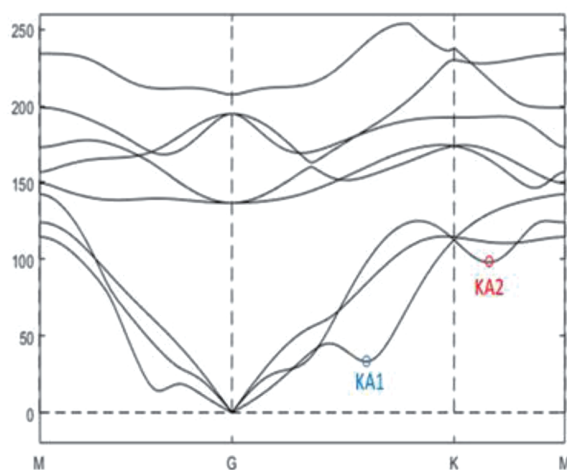
為 $b_1^{\text{CDW}} = -\frac{3}{5} b_1 - \frac{2}{5} b_2$, $b_2^{\text{CDW}} = -\frac{1}{5} b_1 + \frac{1}{5} b_2$ 。
於聲子能帶中兩個康恩異常效應的點相似，如圖二十二。

VII. 磁性氧化物（黃鴻隆）

過渡金屬氧化物具有豐富的物理性質，如電性、磁性和傳輸性等。這些物理性質大都來自於晶體中的價電子具有軌域、電荷、自旋和晶格等自由度相關聯，探討價電子軌域對稱性是研究電子強關聯物理性質的重要途徑之一。以鈣鈦礦結構而言，其中的軌道有序（OO）與磁性和晶格有密切相關^[36]。軌道有序通常出現於侷域 3d 電子系統中，由於 3d 電子和氧的 2p 電子具有很強的雜化作用，因此會伴隨著明顯的 Jahn-Teller 畸變^[37]。在鈦酸鹽^[38,39]、釩酸^[40-43]和磁鐵礦^[44-46]中發現了 3d- t_{2g} OO。同時還提出了相對巡遊的鈦酸 SrRuO_3 ^[47] 和 Ca_2RuO_4 ^[48,49] 具有 4d- t_{2g} OO。最近，通過使用高精度亞原子解析 STM^[50] 研究的重費米子化合物 Ce-CoIn_5 ，在鈷終止表面上觀察到第一張真實

空間軌道有序圖像。隨著該實驗的成功，強烈鼓勵我們進行 OO 方面的研究。為此我們將目光專注於層狀鈦礦結構，其中鈦酸鹽具有許多有趣的性質，例如反超導電性、費米液體行為、大的電子比熱和重費米子行為等^[51-56]。

鈣鈦礦層狀結構 Sr_2RuO_4 是第一個被發現的無銅超導體^[51]。一般認為，該超導狀態具有自旋三重態^[57-59]，並可能具有手性 p 波態^[60]。這使 Sr_2RuO_4 成為內稟拓撲超導體的潛在候選者^[61]，儘管在不同的實驗之間仍存有爭論^[62]。此外， Sr_2RuO_4 中的 p 波超導性與準二維鐵磁性^[58]，鐵磁自旋漲落的交換^[59, 63] 或自旋和軌道的強動量糾纏密切相關。之前結合 ARPES 和 ab-initio 研究^[64] 提出了表面鐵磁性。另外也有研究報導其具有表面反鐵磁狀態^[59]。綜上所述，我們使用密度泛函理論研究了 Sr_2RuO_4 的基本性質，包括磁性、軌道有序和強關聯性。我們發現 Sr_2RuO_4 表現出幾乎簡併的鐵磁半金屬基態和反鐵磁態，這為實驗觀察到的自旋漲落提供了合理的解釋。



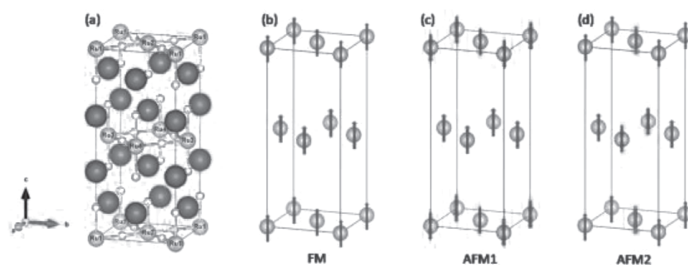
圖二十二 T-phase 單層 VSe_2 的聲子能帶。KA1 所對應的點為 $-\frac{1}{5} b_1 + \frac{1}{5} b_2$ ，KA2 所對應的點為 $\frac{3}{5} b_1 + \frac{2}{5} b_2$ ，其中 b_1, b_2 為倒空間晶格（reciprocal lattice）

圖二十三(a)展示了四方鈣鈦礦結構 Sr_2RuO_4 (I4/mmm)，其可能的磁性結構如圖二十三 (b-d)，分別為鐵磁 (FM)、反鐵磁 (AFM1, AFM2)。這裡我們進行強關聯 (+U) 效應及自旋軌道耦合 (SOC) 效應對於晶格及磁性結構的影響，得出結論有三：(I) SOC 效應對晶格結構及磁性不具有明顯影響；(II) 同一 U 值下，各種磁結構及無磁結構 (NM) 在晶格優化後的晶格結構幾乎相同；(III) 不同 U 值下，僅稍微改變晶格常數的大小，而不影響晶格對稱性。因此，本文僅就 LDA+U, $U = 3.5 \text{ eV}$ 和 $J = 0.6 \text{ eV}$ 的情況來探討說明其磁性和電子性質。

考慮各個磁組態的穩定性，無論是否有考慮 SOC 效應，各個磁態的相對穩定性由高到低分別為 FM、AFM1、AFM2 和 NM，其中 AFM1、AFM2 和 NM 總能約比 FM 基態高約 4、60 和 150 meV/f.u.。因此我們應該可以視 AFM1 為 FM 的簡併態。這一微小差異實際上表明 FM 基態在熱力學方面並不是很穩定，因此在有限溫度下容易產生自旋漲落而形成 AFM 磁態。根據海森堡模型就不同的自旋組態總能可以得出交換參數 J 值。進一步通過平均場近似估算出 Sr_2RuO_4 的居里溫度： $T_c = 2JS^2/(3k_B) \approx 15 \text{ K}$ 。由於平均場近似通常會高估 T_c 值，意味著在比

15 K 低得多的溫度下應該有強烈的自旋漲落。此一結果可為實驗所觀測到鐵磁自旋漲落及表面反鐵磁態行為提供合理解釋^[59]。

為了確定 Sr_2RuO_4 中的軌道有序狀態，我們分析了塊材結構下各個磁組態的軌域投影態密度 (orbital-projected density of state, PDOS)。如圖二十四所示，將 Ru 離子的 4d 電子投影在 RuO_6 八面體的局部坐標 (xyz) 下，其中 z 軸指向晶體的 c 軸，而 x 和 y 軸分別指向晶體的 [110] 和 [1-10] 方向。圖二十四 (a) 顯示 NM 的 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{xz} 在費米能附近彼此混合，因此不具有 OO 特性。FM (圖二十四(b)) 和 AFM1 (圖二十四(c)) 的 PDOS 非常相似：自旋向上通道在費米能級上打開了約 0.5 eV 的能隙，其中三個 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{xz} 能帶完全佔據在費米能級 (-2.5 ~ 0.0 eV) 以下。而在自旋向下通道中，這三個能帶則跨越了費米能級，其中在費米能級以下 (-0.5 ~ 0.0 eV) 的 PDOS 主要由 d_{xz} 和 d_{yz} 軌道組成，而 d_{xy} 軌道的貢獻則被明顯抑制了。這是 d_{xz} - d_{yz} 軌道有序形成的明顯標誌。圖二十四(d) AFM2 的 PDOS 則顯示了不同的圖象，其中費米能級 [-0.5, 0.0] eV 附近的自旋向上和向下的 PDOS 都由 d_{xz} 和 d_{yz} 軌道所貢獻。結果除了 NM 外，所有考慮的磁組態在費米能級附近都表現出 OO 行為。先前 Sr_2RuO_4 的光導率和反射率的測量



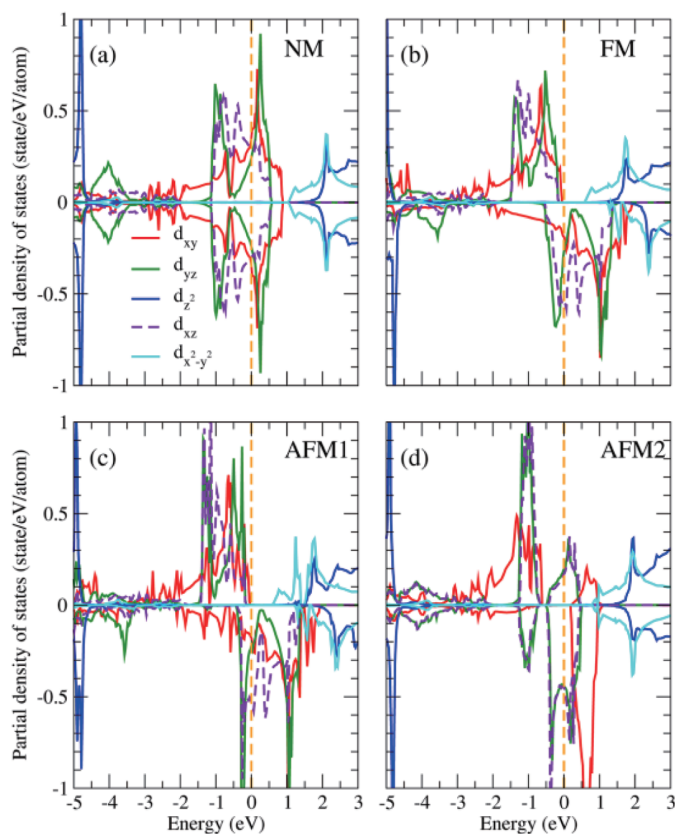
圖二十三 (a) Sr_2RuO_4 的晶格結構，其中綠、灰和紅色球分別表示 Sr、Ru 和 O 原子；(b-d) 分別表示鐵磁 (FM)、反鐵磁 1 (AFM1) 和反鐵磁 2 (AFM2) 之組態。

結果表明在室溫下，平面內和平面外光譜之間存在很強的各向異性^[65]，這可能源於本研究中所發現的軌道有序效應。

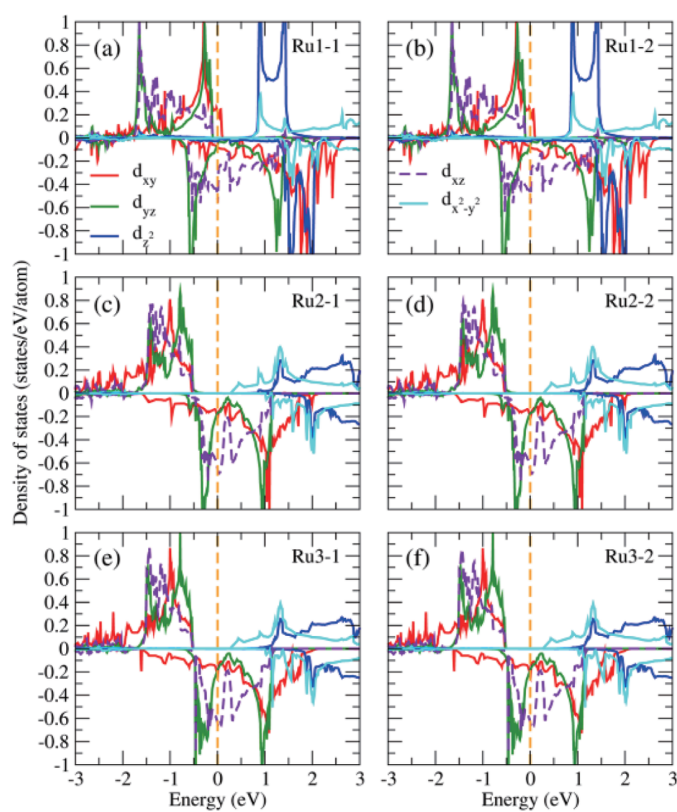
進一步為了瞭解表面效應對 Sr_2RuO_4 的影響，我們分別進行了以 RuO_2 和 SrO 為終止表面的Slab計算。在此我們僅介紹 RuO_2 為終止表面的計算結果如圖二十五和圖二十六所示。Slab表面 Ru 離子（圖二十五(a,b)）的PDOS與塊材結構的PDOS（圖二十四(b)）明顯不同。這與表面 RuO_2 層向外位移（0.21 Å）有關聯，一個未佔據的自旋向上 e_g 能帶（即 d_{z^2} 軌道）在能量上大大地降低了 ~ 1.3 eV且帶寬縮小了 ~ 1.5 eV。如此異常的能帶能量和寬度的下降是由於 RuO_6 八面體在表面處失去了最頂端的氧原子，破

壞了八面體的對稱性所導致。此外，表面層的 Ru 離子，其自旋向下 d_{xy} 軌道的PDOS（圖二十五(a,b)）在費米能級以下被明顯抑制了。這是由於缺少最頂端的氧原子後， d_{xz} 和 d_{yz} 軌道與氧離子的庫倫排斥力因而縮小了，所以表面 Ru 離子的電子組態偏好於 d_{xz} 和 d_{yz} 軌道。圖二十六(a,b)可清楚看出slab結構也和塊材結構一樣具有明顯的軌道有序。

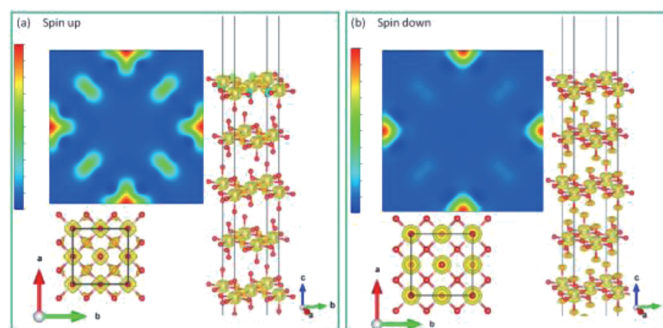
我們已注意到，通過高精度亞原子解析STM實驗^[50]觀察到 CeCoIn_5 表面在真實空間形成OO的證據，希望不久的將來可以通過類似的測量直接觀測到 Sr_2RuO_4 塊材和表面的OO行為。



圖二十四 Sr_2RuO_4 在 (a) 無磁、(b) 鐵磁、(c) 反鐵磁和 (d) 反鐵磁組態 Ru 的PDOS。



圖二十五 具有 RuO_2 終止表面的 Sr_2RuO_4 slab 中 Ru 離子的 PDOS。Ru1、Ru2 和 Ru3 分別表示第一（表面）、第二和第三層 RuO_2 ，而左右欄則分屬每層中的兩個 Ru 離子。



圖二十六 具有 RuO_2 終止表面的 Sr_2RuO_4 slab 中 Ru 離子的 OO。紅色和灰色球分別是 O 和 Ru 離子。

結語

現代科技突飛猛進，廣泛運用各種新穎材料，而這些新穎材料優良電磁特性的背景物理知識則可以運用第一原理理論計算模擬的方式獲得。在這個電腦計算速度大幅提升的時代，有效運用超級電腦先行模擬，掌握關鍵知識再進行實體實驗，將會大大節省所需經費，也加快研發速度。本文介紹了如何運用第一原理密度泛函理論計算模擬來揭開一些新穎材料如拓樸，熱電，超導，拓樸超導，以及磁性與二維材料有趣的電子結構與電磁特性。這些新興材料將在未來產業中扮演重要角色。

參考資料：

1. Fu, Liang, and Charles L. Kane., Topological insulators with inversion symmetry, *Physical Review B*, 76, 045302 (2007).
2. Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D., Wray, L., Pal, A., Lin, H., Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface, *Nature physics*, 5, 398, (2009).
3. Chang, Ching-Hao, Tay-Rong Chang, and Horng-Tay Jeng., Newtype large Rashba splitting in quantum well states induced by spin chirality in metal/topological insulator heterostructures, *NPG Asia Materials*, 8, e332 (2016).
4. Hu, C., Ding, L., Gordon, K. N., Ghosh, B., Tien, H. J., Realization of an intrinsic ferromagnetic topological state in $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$, *Science advances*, 6, eaba 4275, (2020).
5. He, J. & Tritt, T. M. Advances in Thermoelectric Materials Research: Looking Back and Moving Forward, *Science*, 357, 1369 (2017).
6. Zhu, T. et al, Compromise and Synergy in High-Efficiency Thermoelectric Materials, *Adv. Mater.*, 29, 1605884 (2017).
7. Beretta, D. et al, Thermoelectrics: From History, a Window to the Future, *Mater. Sci. Eng., R*, 1009.1000 (2018).
8. Wang, Te-Hsien. & Jeng, Horng-Tay Topological Insulator Nanoribbons-a New Paradigm for High Thermoelectric Performance, *Nano Energy*, 66, 104092 (2019).
9. Wang, Te-Hsien. & Jeng, Horng-Tay, Strongly Enhanced Thermoelectric Performance over a Wide Temperature Range in Topological Insulator Thin Films, *Energy Mater.*, 1, 5646 (2018).
10. Baroni, Stefano, et al. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory." *Reviews of Modern Physics*, 73, 515 (2001).
11. Bardeen, John, Leon N. Cooper, and John Robert Schrieffer. "Theory of superconductivity." *Physical review*, 108, 1175 (1957).
12. <https://www.quantum-espresso.org/>
13. <https://www.abinit.org/>
14. Chen, Peng-Jen, and Horng-Tay Jeng. "Ambient-pressure high-temperature superconductivity in stoichiometric hydrogen-free covalent compound BSiC_2 ." *New Journal of Physics*, 22, 033046 (2020).
15. N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.*, 21, 1748
16. McMahon, J. M., & Ceperley, D. M., Ground-state structures of atomic metallic hydrogen, *Physical review letters*, 106, 165302 (2011).
17. McMahon, J. M., & Ceperley, D. M, High-temperature superconductivity in atomic metallic hydrogen, *Physical Review B*, 84, 144515 (2011).

18. Allen, P. B., & Dynes, R. C., Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed, *Physical Review B*, 12, 905, (1975).
19. Dias, R. P., & Silvera, I. F., Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen. *Science*, 355, 715 (2017).
20. Duan, D., Liu, Y., Tian, F., Li, D., Huang, X., Zhao, Z., Cui, T., Pressure-induced metallization of dense (H₂S)₂H₂ with high-T_c superconductivity, *Scientific reports*, 4, 6968 (2014).
21. Drozdov, A. P., Eremets, M. I., Troyan, I. A., Ksenofontov, V., & Shylin, S. I., Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system, *Nature*, 525, 73 (2015).
22. Peng, F., Sun, Y., Pickard, C. J., Needs, R. J., Wu, Q., & Ma, Y., Hydrogen clathrate structures in rare earth hydrides at high pressures: possible route to room-temperature superconductivity, *Physical review letters*, 119, 107001 (2017).
23. Drozdov, A. P., Kong, P. P., Minkov, V. S., Besedin, S. P., Kuzovnikov, M. A., Mozaffari, S., & Greenberg, E., Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*, 569, 528 (2019).
24. Han, W., Kawakami, R., Gmitra, M. et al., Graphene spintronics, *Nature Nanotech*, 9, 794 (2014).
25. Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A., Single-Layer MoS₂ Transistors, *Nat. Nanotechnol.*, 6, 147 (2011).
26. Jungwirth, T., Marti, X., Wadley, P. et al., Antiferromagnetic spintronics, *Nature Nanotech*, 11, 231 (2016).
27. Mermin, N. D. & Wagner, H., Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 1133 (1966).
28. Michael Ashton, Dorde Gluhovic, Susan B. Sinnott, Jing Guo, Derek A. Stewart, and Richard G. Hennig., Two-Dimensional Intrinsic Half-Metals With Large Spin Gaps, *Nano Letters* (2017).
29. Gong, C., Li, L., Li, Z. et al., Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals, *Nature* 546, 265 (2017).
30. Huang, B., Clark, G., Navarro-Moratalla, E. et al., Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit, *Nature* 546, 270 (2017).
31. Wei-Bing Zhang, Qian Qu, Peng Zhua, Chi-Hang Lam, Robust intrinsic ferromagnetism and half semiconductivity in stable two-dimensional single-layer chromium trihalides, *issue 49*, 12337 (2015)
32. Kenan Zhang, Xiaoyu Liu, Haoxiong Zhang, Ke Deng, Mingzhe Yan, Wei Yao, Mingtian Zheng, Eike F. Schwier, Kenya Shimada, Jonathan D. Denlinger, Yang Wu, Wenhui Duan, and Shuyun Zhou, Evidence for a Quasi-One-Dimensional Charge Density Wave in CuTe by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 121, 206402 (2018).
33. Amy Y. Liu, Electron-phonon coupling in compressed 1T-TaS₂: Stability and superconductivity from first principles., *Phys. Rev. B*, 79, 220515(R) (2009).
34. Chuan Chen, Bahadur Singh, Hsin Lin, and Vitor M. Pereira, Reproduction of the Charge Density Wave Phase Diagram in 1T-TiSe₂ Exposes its Excitonic Character,

- Phys. Rev. Lett., 121, 226602 (2018).
35. Maxime Leroux, Ion Errea, Mathieu Le Tacon, Sofia-Michaela Souliou, Gaston Garbarino, Laurent Cario, Alexey Bosak, Francesco Mauri, Matteo Calandra, and Pierre Rodière, Strong anharmonicity induces quantum melting of charge density wave in 2H-NbSe₂ under pressure., Phys. Rev. B, 92, 140303 (2015)
 36. Goodenough, J. B., Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃., Phys. Rev. 100, 564 (1955).
 37. Tokura, Y. & Nagaosa, N. Orbital, Physics in Transition Metal Oxides., Science, 288, 462 (2000).
 38. Hemberger, J. et al., Evidence for Jahn-Teller Distortions at the Antiferromagnetic Transition in LaTiO₃., Phys. Rev. Lett. 91, 66403 (2003).
 39. Khaliullin, G. Orbital Order and Fluctuations in Mott Insulator, Prog. Theor. Phys. Suppl., 160, 155 (2005).
 40. Blake, G. R. et al., Transition between Orbital Orderings in YVO₃., Phys. Rev. Lett., 87, 245501 (2001).
 41. Fujioka, J., Miyasaka, S. & Tokura, Y., Orbital disordering and the metal-insulator transition with hole doping in perovskite type vanadium oxides., Phys. Rev. B, 72, 024460 (2005).
 42. Khaliullin, G., Horsch, P. & Oleś, A. M., Spin Order due to Orbital Fluctuations: Cubic Vanadates., Phys. Rev. Lett., 86, 3879 (2001).
 43. Khaliullin, G., Horsch, P. & Oleś, A. M., Theory of optical spectral weights in Mott insulators with orbital degrees of freedom., Phys. Rev. B, 70, 195103 (2004).
 44. Jeng, H. T., Guo, G. Y. & Huang, D. J., Charge-Orbital Ordering and Verwey Transition in Magnetite., Phys. Rev. Lett., 93, 156403 (2004).
 45. Piekarczyk, P., Parlinski, K. & Oleś, A. M., Mechanism of the Verwey Transition in Magnetite., Phys. Rev. Lett., 97, 156402 (2006).
 46. Piekarczyk, P., Parlinski, K. & Oleś, A. M., Origin of the Verwey transition in magnetite: Group theory, electronic structure, and lattice dynamics study., Phys. Rev. B, 76, 165124 (2007).
 47. Jeng, H. T., Lin, S. H. & Hsue, C. S., Orbital Ordering and Jahn-Teller Distortion in Perovskite Ruthenate SrRuO₃., Phys. Rev. Lett., 97, 067002 (2006).
 48. Hotta, T. & Dagotto, E., Prediction of Orbital Ordering in Single-Layered Ruthenates., Phys. Rev. Lett., 88, 017201 (2001).
 49. Jung, H. T. et al., Change of Electronic Structure in Ca₂RuO₄ Induced by Orbital Ordering., Phys. Rev. Lett., 91, 056403 (2003).
 50. Kim, H. et al., Atomic-scale visualization of surface-assisted orbital order., Sci. Adv., 3, eaao0362 (2017).
 51. Maeno, Y. et al., Superconductivity in a layered perovskite without copper., Nature, 372, 532 (1994).
 52. Mackenzie, P. A. & Maeno, Y., The superconductivity of Sr₂RuO₄ and the physics of spin-triplet pairing., Rev. Mod. Phys., 75, 657 (2003).
 53. Maeno, Y. et al., Two-Dimensional Fermi Liquid Behavior of the Superconductor Sr₂RuO₄. J., Phys. Soc., Japan 66, 1405 (1997).
 54. Nakatsuji, S. et al., Heavy-Mass Fermi Liquid near a Ferromagnetic Instability in

- Layered Ruthenates., Phys. Rev. Lett., 90, 137202 (2003).
55. Cuoco, M., Forte, F. & Noce, C., Probing spin-orbital-lattice correlations in 4d4 systems., Phys. Rev. B, 73, 094428 (2006).
 56. Cuoco, M., Forte, F. & Noce, C., Interplay of Coulomb interactions and c-axis octahedra distortions in single-layer ruthenates., Phys. Rev. B, 74, 195124 (2006).
 57. Rice, T. M. & Sigrist, M., Sr_2RuO_4 : an electronic analogue of 3He ?, J. Phys., Condens. Matter 7, L643 (1995).
 58. Ishida, K. et al., Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 identified by 170 K Knight shift., Nature 396, 658 (1998).
 59. Matzdorf, R. et al., Ferromagnetism Stabilized by Lattice Distortion at the Surface of the p-Wave Superconductor Sr_2RuO_4 ., Science, 289, 746 (2000).
 60. Kallin, C. & Berlinsky, J., Chiral superconductors., Rep. Prog. Phys., 79, 054502 (2016).
 61. Sato, M. & Ando, Y., Topological superconductors: a review., Rep. Prog. Phys., 80, 076501 (2017).
 62. Mackenzie, A. P., Scaffidi, T., Hicks, C. W. & Maeno, Y., Even odder after twenty-three years: the superconducting order parameter puzzle of Sr_2RuO_4 ., npj Quantum Mater, 2, 40 (2017).
 63. Luo, Y. et al., Normal State 170 K NMR Studies of Sr_2RuO_4 under Uniaxial Stress. , Phys. Rev. X, 9, 021044 (2019).
 64. Damascelli, A. et al., Fermi Surface, Surface States, and Surface Reconstruction in Sr_2RuO_4 ., Phys. Rev. Lett., 85, 5194 (2000).
 65. Katsufuji, T., Kasai, M. & Tokura, Y., In-Plane and Out-of-Plane Optical Spectra of Sr_2RuO_4 ., Phys. Rev. Lett., 76, 126 (1996).

化工學會角色與目標

• 多蓋平台，交流經驗，活絡會務，分享會員。

• 化工學會網站

<http://www.twiche.org.tw>

求才、求職、培訓、研討會、競賽資訊。

• 化工會誌網站(英文)

<https://www.journals.elsevier.com/journal-of-the-taiwan-institute-of-chemical-engineers>

請多上網搜取最新資訊