

固體材料中豐富多彩的相對論效應

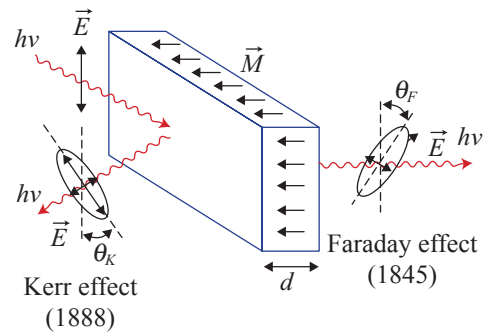
台灣大學物理系 郭光宇

一、前言

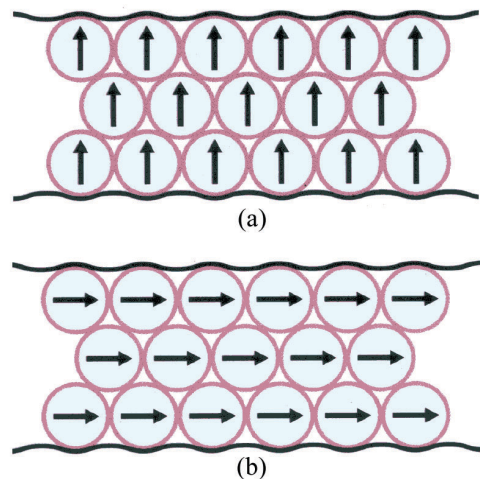
本文介紹一些有趣的固體的相對論效應如磁晶異向能 (magnetocrystalline anisotropy energy)，圓偏振光雙向色性(circular dichroism)，柯爾效應(Kerr effect)和自旋霍爾效應(spin Hall effect)，以及如何利用第一原理理論計算這些相對論效應，並報導筆者的一些相關研究成果。

100 年前，愛因斯坦發表了關於狹義相對論，電磁輻射和布朗運動等劃時代的論文，改變了整個物理學乃至整個科學的面貌。廣為人知的是愛因斯坦的狹義相對論及其奇異的預言，如在高速運動的物體上的時鐘變緩，導致著名的雙胞胎效應等。

大家日常生活中看到的大部分固體是處於靜止狀態或是作緩慢變化，所以許多讀者會以為愛因斯坦的狹義相對論和固體物理毫無相關。你這樣就錯了。相對論不但對多數固體的物性有較大的影響，尤其是那些含有重元素的材料，而且還會導致一些現象無法用其他理論來解釋。比如，金之所以顯示特有的金黃顏色是因為其外層（價）電子的相對論行為。假設你關掉相對論效應，金的顏色會變成銀白色，可能就不那麼貴重了。另一個著名的例子是大家熟悉的法拉第(Faraday)效應。1888 年，法拉第發現，當一束線偏振的光透射過一塊磁鐵時，透射光變成橢圓偏振且其主軸與原偏振方向成一定的夾角，這個夾角稱為法拉第旋轉角（見圖一）。數十年之后（1950 年代），人們才知道這個效應是由電子在磁鐵中的相對論運動而導致的。在固體物理中，重要的相對論效應還有磁晶異向能（見圖二），角動量磁矩，柯爾(Kerr)效應(1845)（見圖一）及 X 光吸收、螢光和光電發射等實驗中的線偏振和圓偏振磁光雙向色性。柯爾效應指的是被磁體表面反射的光的偏振方向的旋轉。雖然圓偏振磁 X 光雙向色性通常叫磁光效應，法拉第和柯爾效應也是磁光效應，因為他們倆也都是由於磁性材料



圖一 固體磁光效應示意圖



圖二 超薄磁薄膜的磁晶異向能示意圖。(a)垂直磁化，(b)平面磁化。這兩個不同磁化方向的能量之差便是磁晶異向能

對左旋和右旋的圓偏振光吸收率不同而引起的。

讀者自然會問這些有趣的相對論效應是怎樣出現的。大家知道一塊固體是由帶正電的原子核和帶負電的電子組成，原子核基本固定在晶格點陣上而電子則在原子核間運動。在原子核附近，電子感受到很強的核吸引力，而且原子核越大(或元素越重)，這個吸引力也越大。為了避免被原子核吸住，電子便繞著原子核做高速運動，這樣電子和原子核間的勢能便被電子的離心動能補償。這就是大家能在日常生活中看到許多固體的相對論效應的原因。

二、相對論效應之第一原理理論計算

第一原理材料理論計算目前主要仰賴于密度泛函理論[1]。在非相對論量子力學的架構上，密度泛函理論把複雜的固體的多電子問題簡化為求解一組等效的單電子的薛丁格—泡利(Schrödinger-Pauli)方程

$$\left[I \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right) + \sigma_z B_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1)$$

這組方程亦稱柯恩(Kohn)—沈(Sham)方程，其中 $v_{eff}(\vec{r})$ 和 $B_{eff}(\vec{r})$ 分別是固體中有效的單電子位能和有效磁場強度。這些單電子位能和磁場強度由自洽場方法決定，不含由實驗決定的經驗參數。

然而，理論探討前面所提到的固體的相對論效應，應該從相對論量子力學或量子電動力學出發。聽起來好像很難，很唬人。幸運的是，這種相對論密度泛函理論仍然可以把固體的多電子問題近似地簡化為求解一組自洽的單電子狄拉克(Dirac)方程[2]

$$[-i\hbar\alpha \cdot \nabla + (\beta - I)mc^2 + Iv_{eff}(\vec{r}) + \beta\sigma_z B_{eff}(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2)$$

這組方程亦稱柯恩—沈—狄拉克方程。解完此柯恩—沈—狄拉克方程，固體的物性如自旋和軌道磁矩、磁晶異向能便可算出。

在低能的情況下，狄拉克方程(2)可以對 $(1/c)^2$ (c 為光速) 作展開。因此，狄拉克方程可近似改寫成[3,4]

$$\begin{aligned} & \left[I \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right) + \sigma_z B_{eff}(\vec{r}) \right. \\ & - \frac{p^4}{8m^3 c^2} I + I \frac{e\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 v_{eff}(\vec{r}) \\ & \left. - \frac{e\hbar}{4m^2 c^2} \sigma \cdot (\nabla v_{eff}(\vec{r}) \times \vec{p}) \right] \psi_i(\vec{r}) \\ & = E_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3)$$

和薛丁格—泡利方程相比，這個方程多了三項(等式左邊第4, 5, 6項)，其中第4, 5相對論修正項稱為質量—速度(mass-velocity)和達爾文(Darwin)修正項。這兩項不會造成對稱破缺

(symmetry breaking)，僅會上下移動能帶位置。這兩項統稱純量(scalar)相對論修正，容易加進現成的能帶計算程式而且大體上不增加計算時間。因此，絕大部分能帶計算程式集如常用的WIEN2k和VASP都自動包含這兩個修正項。第6項則叫做自旋—軌道耦合(spin-orbit coupling)項，它會引起新的對稱破缺，破壞能帶的簡併，尤其在磁性固體中，自旋—軌道耦合項會造成時間反演對稱(time-reversal symmetry)破缺，從而帶來眾多的奇妙的相對論效應，如法拉第旋轉，柯爾效應，軌道角動量磁矩等。讀者不難由方程式(3)看出，有電位梯度(亦電場)的地方，運動的電子就會感受到一種等效的磁場，就會出現自旋—軌道耦合項。加進自旋—軌道耦合項會導致能帶本征方程的維數加倍，從而使計算時間增加約八倍。因此通常能帶計算不加自旋—軌道耦合項。

在1980年代末和1990年代初，筆者和合作伙伴們，發展相對論電子理論方法和計算程式[5]，亦是求解在靜電磁場中單電子狄拉克方程(2)。我們亦用這套程式來計算鐵和鈷多層薄膜的磁晶異向能[6]、線偏振和圓偏振的X光吸收的磁雙向色性[7]及磁光效應[8]等。筆者也發展了自旋極化的相對論多次散射理論方法用於計算X光螢光雙向色性和角分辨X光電能譜的雙向色性[9]。目前，自旋霍爾效應正在引起世界各國學者熱烈討論和研究。最近，筆者亦率先使用第一原理相對論密度泛函理論，探討半導體內的自旋霍爾效應[10]。下面進一步介紹四個較重要的固體相對論效應：磁晶異向能，雙向色性光電子能譜，柯爾磁光效應和自旋霍爾效應，以及相關的第一原理理論計算結果。

三、磁晶異向能

近二十年來，奈米磁多層薄膜材料備受人們重視和研究。這些人造材料不但顯示許多新穎的物理特性，而且有重要的應用。例如，這些材料已用於製造電腦的高密度記錄媒體和儲存器件。在這些應用中，磁薄膜通常需要有所謂的垂直磁化(見圖二)。所以這些材料的磁晶異向能量便是一個重要的物性參數。許多材料科學家花費大量的精力尋找及製備具有垂直磁化的薄膜。因此，筆者和合作伙伴們的研究工作不但在

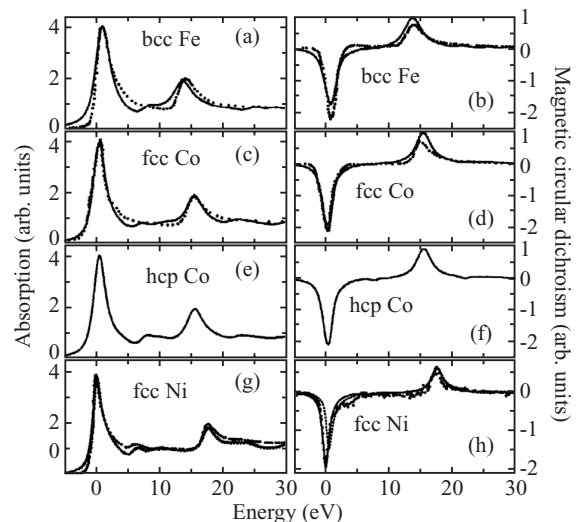
於探討垂直磁化的微觀緣由，而且希望預言那些具有垂直磁化的多層薄膜材料。

磁晶異向能是指給定固體的兩個不同磁化方向的能量之差(圖二)。換句話說，磁晶異向能是把固體的磁化從一個方向轉到另一個方向所需的能量。它是一塊磁性固體兩個最重要的磁參數之一。磁晶異向能決定在低溫下固體的自發磁化方向和磁矯頑力(coercivity)。所以，磁晶異向能的大小決定一塊磁鐵是軟磁或硬磁，喇叭後面的永久磁鐵是硬磁。磁晶異向能主要來源於電子相對論相互作用(自旋-軌道耦合)。因此，沒有相對論效應就沒有永久磁鐵和喇叭，也就沒有音響。這可謂固體的相對論效應是“聽得著”的。

和電子的庫倫相互作用能相比，磁晶各向異性能顯得非常小(1~100 μeV /atom)，而且以第一性原理出發計算磁晶異向能需要基於相對論量子力學的理論，所以長期以來定量預言實際材料的磁晶異向能對理論科學家是一個挑戰。直到1980年代末，1990年代初，隨著自旋極化的相對論的能帶計算的發展和高速電腦的出現，定量計算材料的磁晶異向能才成為可能。

筆者和合作伙伴們算是世界上率先計算磁多層薄膜的磁晶異向能的研究組之一[5,6]。我們的計算結果表明數個原子層厚的鐵薄膜的磁晶異向能有兩項貢獻。一項是來自磁偶極子的相互作用，總是喜歡平面磁化。另一項是來自電子能帶結構的異向性。這個異向性是由電子自旋-軌道耦合所引起。這項喜歡垂直磁化。在超薄鐵薄膜中(五個鐵原子層或更薄)，第二項的貢獻大於第一項的貢獻。所以，磁化方向會垂直於原子層平面(垂直磁化)[6]。可是磁偶極子相互作用能隨著薄膜原子層數的增加而增長。電子能帶異向能主要由表面和介面原子產生，因而基本上不隨厚度增加而變化。結果對較厚的鐵薄膜，磁化方向會從垂直磁化轉向平面磁化[6]。

筆者也計算了鈷和鎳的磁性固體和多層薄膜的磁晶異向能和磁致伸縮係數等性質[11-12]。這些計算結果也相當有趣。例如，我們最近預言在鐵和金所組成的超晶格和多層薄膜中磁異向能會隨著鐵層的厚度作震盪，而且這些震盪可能是由鐵層中 d -電子量子井能級(quantum well states)規則躍過費米(Fermi)能階造成的[13]。



圖三 鐵，鈷和鎳的 $L_{2,3}$ X光吸收能譜(右邊)和磁圓偏振雙向色性能譜(右邊): 理論(實線)和實驗(圓圈)比較[9]

四、雙向色性光電子能譜

1980年以來，人們陸續在世界各地(包括新竹)建造了數十個同步輻射光源，這些同步輻射光源不但光子能量和偏振方向可調，而且強度比普通實驗室自然光源強千百萬倍。這給科學家提供了難得的研究機會和強而有力的實驗手段。比如，自1980年代末以來，科學家利用同步輻射X光的圓偏振特性做磁X光雙向色性實驗；運用同步輻射X光的高亮度做X光磁散射實驗。結果發現這些實驗不但很有趣，而且可以提供關於固體磁性的奧秘[14]。也難怪，陳建德院士稱同步輻射光源為“神燈”。

磁光雙向色性是指磁性固體對不同線偏振或圓偏振的入射光有不同的吸收率。例如，圓偏振磁雙色性是指左旋和右旋偏振光的吸收率之差。以微觀角度看，只有當固體中電子自旋極化(磁化)和相對論效應(自旋-軌道耦合)同時存在造成時間反演對稱破缺時，不同圓偏振光的吸收率才會不同。因此，固體的磁X光雙向色性的理論計算必須架構在相對論量子力學基礎上。

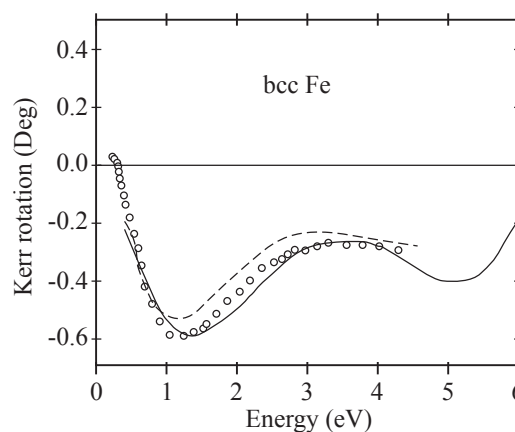
筆者過去的理論工作是對這些激動人心的實驗的回應。圖三是鐵，鈷和鎳的 $L_{2,3}$ X光吸收能譜和磁圓偏振雙向色性能譜的理論計算與實驗結果比較。由圖可見，理論計算和實驗結果有較好的吻合。這說明我們的相對論電子理論和方法是相當成功的。

中子自旋翻轉散射是傳統的測量固體磁結構和磁矩的方法。而同步輻射 X 光磁散射和吸收實驗提供了新的測量固體磁性的手段。中子散射測量固體中原子的總磁矩。而 X 光磁彈性散射可分別測量固體中原子的自旋磁矩和軌道角動量磁矩[15]。這是一個重要的優點。更重要的是，應用新發現的總和定理(sum rules)，X 光吸收磁圓偏振雙向色性可測量特定元素的原子在某固體中的自旋磁矩和軌道角動量磁矩[16]。X 光磁雙向色性總和定理是從簡單的原子模型推導而來，其對固體的適用性有待分析。筆者和合作伙伴計算了大量的磁性材料的自旋磁矩、軌道角動量磁矩、以及 X 光吸收磁雙向色性能譜，進而分析檢驗這些總和定理的適用範圍[8]。筆者還從相對論電子多次散射理論出發，再次導出總和定理，並且推展了總和定理，導出磁 X 光雙向色性能譜和電子自旋和角動量態密度的關係式。這些關係式顯示，磁 X 光雙向色性實驗直接提供了關於固體中自旋極化的相對論的能帶結構訊息[17]。

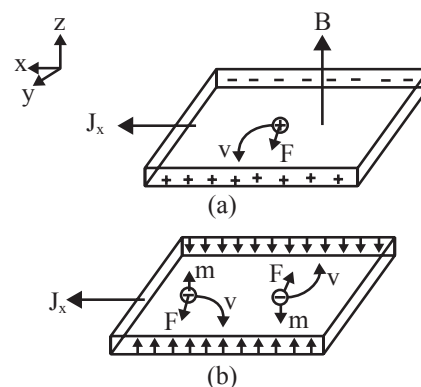
五、柯爾磁光效應

柯爾磁光效應對固體的自旋相關的電子能帶結構相當敏感。因此柯爾磁光效應是一種獨特的研究磁性材料中電子行為的實驗方法。近幾年來，許多有趣的現象是透過柯爾磁光效應實驗發現的。例如，磁多層薄膜中量子局域化效應(quantum confinement)。另外，具有柯爾效應的材料有許多重要應用。比如，當今資訊技術和電腦工業的高度發展對儲存媒體(例如硬碟)記錄密度的需求越來越高。目前一種滿足此種要求的辦法是利用柯爾效應研發製造磁光記錄硬碟和光碟。

人們早在 1950 年代就已定性理解柯爾磁光現象的微觀起因[18]。可是，因為柯爾效應涉及許多的價帶和導帶之間的光電子躍遷，定量解釋固體柯爾磁光能譜當時仍是極為困難的。數值計算固體相對論的電子能帶結構和光電子躍遷矩陣元必不可少。因此，可靠的理論計算柯爾磁光效应在 1990 年後才在文獻上出現。筆者和合作伙伴是首批做這類計算的研究人員之一[8]。我們理論工作的目的不但要解釋已觀察到的柯爾磁光效應，而且想提供實驗科學家找尋較大柯爾效



圖四 鐵的柯爾旋轉角能譜。理論(實線)和實驗(虛線和圓圈)比較[8]。橫座標是光子能量



圖五 霍爾效應示意圖：(a)傳統霍爾效應；(b)自旋霍爾效應

應材料的理論指針。圖四比較鐵的柯爾旋轉角的能譜的理論計算和實驗結果[9]，顯示理論和實驗吻合的很好。筆者和合作同仁進而計算許多鐵和鈷磁多層薄膜的柯爾磁光效應，並做系統分析。結果我們發現了幾個決定柯爾效應大小的物理因素。比如，由鉑和磁元素(如鐵和鈷)組成的磁多層薄膜會有較大的柯爾效應[8]。

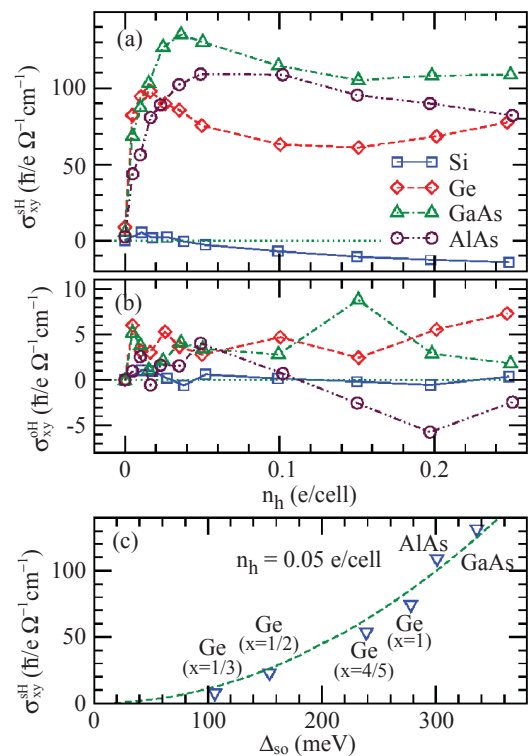
六、自旋霍爾效應

相對論不但能改變磁性固體的物性，而且也會影響非磁性材料的特性。最典型的例子當然是前言所提到的金的顏色。另一個重要的例子是當前各國學者熱烈討論和研究的自旋霍爾效應。大家都知道(或普通物理老師都教過)，若在通電流的導體上外加橫向磁場，電荷載流子在勞倫茲(Lorentz)力的作用下會往垂直於電流方向的兩邊偏移，造成導體兩側有電壓降(如圖5(a)所

示)。這個 1879 年發現的現象叫做霍爾(Hall)效應，以紀念它的發現者 Edwin Hall。霍爾效應不但十分有趣也十分有用。例如，人們常用它來測量半導體的電荷載流子的種類（電子或電洞）及其密度。

在 1970 年代初，兩位蘇俄學者 Dyakonov 和 Perel 提出自旋霍爾效應[20]。他們說即使沒有外加磁場，由於相對論自旋—軌道耦合效應，自旋向上的載流子受雜質散射後會往一邊偏移而自旋向下的載流子會往另一邊偏移，形成自旋流（如圖六(b)所示）。這種現象稱自旋霍爾效應。最近，Murakami 等人[20]和 Sinova 等人[21]分別提出在純半導體中或二維自由電子系統中，由於相對論對能帶的影響，也會出現自旋霍爾效應。這種自旋霍爾效應，稱內在自旋霍爾效應(intrinsic spin Hall effect)，以便和 Dyakonov 和 Perel 的自旋霍爾效應區隔，後者被稱為外在自旋霍爾效應(extrinsic spin Hall effect)。和傳統霍爾效應及量子霍爾效應不同，自旋霍爾效應不會造成橫向電壓降，而且無需外加磁場。也就是說，人們可利用自旋霍爾效應在非磁性材料如半導體，無外加磁場的情況下，產生自旋流。因此，在自旋電子學熱的今天，自旋霍爾效應最近兩年引起世界各地學者爭先恐後的熱烈研究。

然而，Murakami 等人[20]和 Sinova 等人[21]的理論預言受到相當強烈的質疑。例如，王和張[22]論證從自旋對稱性考慮，Murakami 等人所用的 Luttinger 能帶模型不可能出現自旋流。另外，張和楊[23]則證明在二維自由電子氣模型裡還存在軌道角動量(orbital angular momentum)霍爾流，而它正好和 Sinova 等人預言的自旋霍爾流完全抵消。所以，實際的半導體塊材是否存在內在自旋霍爾效應呢？自旋流是否會被軌道角動量流抵消呢？這些基本問題尚待澄清。最近，我們率先利用第一原理方法探討半導體塊材的自旋霍爾效應。第一原理方法有諸多的優點。例如，對任何半導體材料，它可以給出定量的能帶結構，而不依賴往往是過度簡化的能帶模型如 Luttinger 模型和二維自由電子模型。結果，我們發現，電洞型半導體如鍺，砷化鎵和砷化鋁有可觀的自旋霍爾電導率（見圖六），說明實際半導體（超越 Luttinger 模型）存在自旋霍爾效應。另外，軌道角動量霍爾電導率比自旋電導率至少



圖六 半導體 Si, Ge, GaAs 和 AlAs 的自旋(a)和軌道(b)霍爾電導率隨電洞密度的變化[10]。自旋霍爾電導率隨價帶自旋-軌道劈裂的變化(c)

小一個數量級，亦即自旋霍爾效應不會完全被軌道角動量霍爾效應抵消。同時，我們還發現，可以利用半導體多層膜介面的應變(strain)來操控自旋霍爾效應。最後，我們也預言在半導體中存在交流的自旋霍爾效應。

參考文獻

- [1] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [2] A. H. MacDonald and S. H. Vosko, *J. Phys. C*, **12**, 2977.
- [3] G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, California (1967).
- [4] P. Strange, *Relativistic Quantum Mechanics*, Cambridge U. Press (1998).
- [5] G.Y. Guo, W.M. Temmerman and H. Ebert, *Physica B*, **172**, 61 (1991).
- [6] G.Y. Guo, W.M. Temmerman and H. Ebert, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107**, 1772 (1992).

- [7] G.Y. Guo, H. Ebert, W.M. Temmerman and P. J. Durham, *Phys. Rev. B*, **50**, 3861 (1994).
- [8] G.Y. Guo and H. Ebert, *Phys. Rev. B*, **51**, 12633 (1995).
- [9] G.Y. Guo, *Phys. Rev. B*, **55**, 11619 (1997).
- [10] G. Y. Guo, Y. Yao and Q. Niu, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 226601 (2005).
- [11] G.Y. Guo, *J. Magn. Magn. Mater.*, **176**, 97 (1998).
- [12] G.Y. Guo, D.J. Roberts and G.A. Gehring, *Phys. Rev. B*, **59**, 14466 (1999).
- [13] G.Y. Guo, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **11**, 4329 (1999).
- [14] H. Ebert and G. Schütz (eds.), *Spin-orbit Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*, Springer-Verlag, Heidelberg (1996).
- [15] S. P. Collins, D. Laundry and G. Y. Guo, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **5**, L639 (1993).
- [16] C.T. Chen, Y.U. Idzerda, H.-J. Lin, N.V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G.H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 152 (1995).
- [17] G.Y. Guo, *Phys. Rev. B*, **57**, 10295 (1998).
- [18] P.N. Argyres, *Phys. Rev.*, **97**, 334 (1955).
- [19] M. I. Dyakonov and V. I. Perel, *Sov. Phys. JETP*, **33**, 467 (1971); *Phys. Lett. A*, **35**, 459 (1971).
- [20] S. Murakami, N. Nagaosa and S.-C. Zhang, *Science*, **301**, 1348 (2003).
- [21] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N.A. Sinitsyn, T. Jungwirth and A.H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 46602 (2004).
- [22] X. Wang and X.-G. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.*, **288**, 297 (2005).
- [23] S. Zhang and Z. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 66602 (2005).