

## 布洛赫电子输运理论

易之为书也不可远，为道也屡迁，变动不居，周流六虚，上下无常，刚柔相易，不可为典要，唯变所适。

— 《周易-系辞下》

电子在外场下的运动很大程度上决定了固体材料在外加电磁场下的响应，因此理解电子的运动规律是了解材料物性的关键。在外场的作用下，电子可以传递电荷能量和自旋，可以在实验上探测，这样的现象称为输运现象。本章的目的是基于能带理论，建立理解电子输运现象的微观理论，称为输运理论。通常输运理论有两条理论路径。第一条路径是结合电子的微观准经典运动方程和宏观玻尔兹曼方程，计算宏观响应。然而，有一些现象中电子的量子效应非常重要，如干涉，则需要采用量子力学方法建立输运理论，例如基于格林函数方法或者密度矩阵等的理论方法。

本章主要介绍第一条方案。我们将首先推导布洛赫电子在外场下的运动方程，然后结合玻尔兹曼方程建立输运理论。

## 4.1 布洛赫电子动力学

首先考察自由电子的动力学。对于处于  $|\mathbf{k}\rangle$  的电子，具有能量  $\epsilon_{\mathbf{k}}^0$ ，动量为  $\hbar\mathbf{k}$ 。如果施加势  $V(\mathbf{r})$ ，我们尝试计算一下电子的位置和动量的动力学方程。

$$\begin{aligned}\frac{d\langle\mathbf{r}\rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar}\langle[\mathbf{r}, \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})]\rangle \\ &= \frac{\langle\mathbf{p}\rangle}{m}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d\langle\mathbf{p}\rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar}\langle[\mathbf{p}, \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})]\rangle \\ &= -\langle\nabla V(\mathbf{r})\rangle.\end{aligned}$$

那么如果考虑一个波包，在实空间的质心位于  $\mathbf{r}$ ，倒空间的质心位于  $\mathbf{k}$ ，那么其运动方程为

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^0, \\ \hbar\dot{\mathbf{k}} &= \mathbf{F}(\mathbf{r}),\end{aligned}\tag{4.1}$$

其中  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}^0 = \hbar\mathbf{k}/m$  是自由电子的群速， $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  是外场对电子施加的力。

4.1 布洛赫电子动力学 . . .	1
§1. 有效质量理论 . . . . .	2
§2. 运动方程 . . . . .	5
4.2 布洛赫电子的半经典运动 . . . . .	7
§1. 恒定电场 . . . . .	8
§2. 恒定磁场 . . . . .	10
§3. 量子振荡 . . . . .	13
4.3 半经典输运理论 . . . . .	14
§1. 玻尔兹曼方程 . . . . .	14
§2. 电导率 . . . . .	17
§3. 反常霍尔效应 . . . . .	19
§4. 电子介导的热输运 . . . . .	22

对于能带上的布洛赫电子, 其运动似乎也会服从类似的原则. 然而, 对于自由电子,  $\hbar\mathbf{k}$  确实是动量, 所以上面的方程二是容易被接受的. 但是晶格准动量是否服从类似的加速原理, 则是需要仔细考量的. 另一方面, 晶格势也会给电子的运动速度带来非同寻常的修正. 事实上, 对布洛赫电子建立类似的运动方程并不简单. 我们需要深入了解晶格的出现是如何深刻改变电子的运动规律的. 为此, 我们将首先建立外场下布洛赫电子的简化哈密顿量, 然后在此基础上建立运动方程.

## §1. 有效质量理论

设无相互作用的晶体哈密顿量为  $H$ , 施加外势能  $V(\mathbf{r})$ . 电子的波函数演化满足薛定谔方程

$$i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = (H + V)|\psi(t)\rangle. \quad (4.2)$$

可以用正交完备的布洛赫态展开电子的波函数

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{nk} f_{nk}(t)|\psi_{nk}\rangle. \quad (4.3)$$

我们采用原胞内归一化条件

$$\begin{aligned} \langle\psi_{nk}|\psi_{n'k'}\rangle_{\text{全空间}} &= N_c \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ \langle u_{nk}|u_{n'k'}\rangle_{\text{晶胞}} &= \delta_{nn'}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

那么薛定谔方程可以写为展开系数的方程

$$i\hbar\partial_t f_{nk} = \varepsilon_{nk} f_{nk} + \frac{1}{N_c} \sum_{n'k'} \langle\psi_{nk}|V|\psi_{n'k'}\rangle f_{n'k'}. \quad (4.5)$$

我们要求外势在空间上缓慢变化, 这称为有效质量近似. 也就是说其傅里叶分量

$$V(\mathbf{q}) = \int d^3r e^{-\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

仅在小  $q$  时有可观的强度, 当  $q$  大于典型的倒格矢长度时可以忽略不计. 考察外势场的矩阵元

$$\begin{aligned} \langle\psi_{nk}|V|\psi_{n'k'}\rangle &= \int_{\text{全空间}} d^3r u_{nk}^*(\mathbf{r}) u_{n'k'}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{GG'} u_{nk}^*(G) u_{n'k'}(G') \int_{\text{全空间}} d^3r V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+G-G')\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{GG'} u_{nk}^*(G) u_{n'k'}(G') V(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+G-G'). \end{aligned}$$

如果外场并不强, 或者电子的有效运动时间不长, 我们期望仅靠近  $\mathbf{k}$  的  $\mathbf{k}'$  在展开 (4.5) 中有可观的贡献.  $|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|$  比较小, 根据有效质量近似有

$$|V(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+G)| \ll |V(\mathbf{k}-\mathbf{k}')| \quad (G \neq 0). \quad (4.7)$$

也就是说外势造成的跨越布里渊区的散射 (Umklapp 过程) 可以忽略不计. 因此

$$\begin{aligned}\langle \psi_{nk} | V | \psi_{n'k'} \rangle &\approx \sum_{\mathbf{G}} u_{nk}^*(\mathbf{G}) u_{n'k'}(\mathbf{G}) V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \\ &= \frac{1}{v} \langle u_{nk} | u_{n'k'} \rangle V(\mathbf{k} - \mathbf{k}').\end{aligned}$$

代入 (4.5) 有

$$i\hbar \partial_t f_{nk} = \varepsilon_{nk} f_{nk} + \sum_{n'} \int [d\mathbf{k}'] V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle u_{nk} | u_{n'k'} \rangle f_{n'k'}. \quad (4.8)$$

已经假设电子在  $\mathbf{k}$  空间的运动不会太远, 那么对  $\langle u_{nk} | u_{n'k'} \rangle$  泰勒展开, 保留到第一阶

$$\langle u_{nk} | u_{n'k'} \rangle = \delta_{nn'} + i\mathbf{A}_{nn'}(\mathbf{k}') \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}').$$

引入换元  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  得到

$$i\hbar \partial_t f_{nk} = \varepsilon_{nk} f_{nk} + \sum_{n'} \int [dq'] V(\mathbf{q}) [\delta_{nn'} + i\mathbf{A}_{nn'}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{q}] f_{n'k-q}.$$

引入傅立叶变换

$$f_{nk}(t) = \int d^d r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_n(\mathbf{r}, t). \quad (4.9)$$

注意到对于解析函数  $g(\mathbf{k})$  和  $f(\mathbf{k})$  有如下等式

$$g(\mathbf{k})f(\mathbf{k}) = \int d^d r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} g(-i\nabla)f(\mathbf{r}),$$

可以得到

$$i\hbar \partial_t f_n(\mathbf{r}) = [\varepsilon_n(-i\nabla) + V(\mathbf{r})] f_n(\mathbf{r}) + \nabla V(\mathbf{r}) \cdot \sum_{n'} \mathbf{A}_{nn'}(-i\nabla) f_{n'}(\mathbf{r}). \quad (4.10)$$

因此, 在布洛赫表象下, 在外加电场下的电子哈密顿量写作<sup>1</sup>

$$H_{nn'}(-i\nabla, \mathbf{r}) = [\varepsilon_n(-i\nabla) + V(\mathbf{r})] \delta_{nn'} + \nabla V(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_{nn'}(-i\nabla). \quad (4.11)$$

以上哈密顿量的求解依旧非常复杂. 注意到上式中第一项只跟能带  $n$  有关, 不会耦合不同的能带. 如果也忽略掉第二项中能带间的耦合, 可得外场下第  $n$  条能带的哈密顿量,

$$H_n(-i\nabla, \mathbf{r}) = \varepsilon_n(-i\nabla) + V(\mathbf{r}) + \nabla V(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_n(-i\nabla), \quad (4.12)$$

其中  $\mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = \mathbf{A}_{nn'}(\mathbf{k})$ . 这个形式的哈密顿量的问题是  $\mathbf{A}_n(\mathbf{k})$  不具有规范不变性:

$$|u_{nk}\rangle \mapsto e^{i\chi_n(\mathbf{k})} |u_{nk}\rangle : \quad \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) - \partial_{\mathbf{k}} \chi_n(\mathbf{k}). \quad (4.13)$$

事实上, 这一项对应的是电极化和外加电场的耦合, 在  $\mathbf{k}$  求和下不变, 因为周期规范要求  $\chi_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \chi_n(\mathbf{k})$ .

1: 这个形式并不完整, 完整的表达式需要展开到  $\mathbf{k}$  和  $\mathbf{k}'$  的二阶, 此时会多一个跟晶体各向异性有关的项.

以下仅讨论能带  $n$  的电子动力学, 将进一步省略能带指标  $n$ . 如果进一步将  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  在带底附近展开, 令  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}_0} + \frac{\hbar^2}{2} [m_*^{-1}]_{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta, \quad (4.14)$$

其中引入有效质量张量  $m_*$

$$[m_*^{-1}]_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}. \quad (4.15)$$

对于与电场有关的项, 我们可以选取一个特定的规范变换

$$\chi(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} A_{\alpha}(\mathbf{k}_0) q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left( \frac{\partial A_{\alpha}}{\partial k_{\beta}} \right)_{\mathbf{k}_0} q_{\alpha} q_{\beta},$$

可以将电极化的贡献写为局域规范不变的形式.

$$\begin{aligned} A_{\alpha}(\mathbf{q}) &\approx A_{\alpha}(\mathbf{k}_0) + \sum_{\beta} \left( \frac{\partial A_{\alpha}}{\partial k_{\beta}} \right)_{\mathbf{k}_0} q_{\beta} \\ &\mapsto -\frac{1}{2} \sum_{\beta} \left[ \partial_{\alpha} A_{\beta}(\mathbf{k}_0) - \partial_{\beta} A_{\alpha}(\mathbf{k}_0) \right] q_{\beta} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{\gamma}(\mathbf{k}_0) q_{\beta} \\ &= \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}_0) \times \mathbf{q} \end{aligned}$$

## 2: Berry curvature

其中, 我们引入了贝利曲率<sup>2</sup>

$$\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}). \quad (4.16)$$

简单起见, 设  $\mathbf{k}_0 = \Gamma$ , 且具有立方对称性, 则有效质量可以视作标量. 省略能带指标, 则得到单带有效质量哈密顿量<sup>3</sup>

$$H = \frac{p^2}{2m_*} + V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\hbar} \nabla V(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{p}. \quad (4.17)$$

这里的  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  为动量算符, 而  $m_*$  和  $\boldsymbol{\Omega}$  在  $\mathbf{k}_0$  处取值. 必须注意, 这里的  $V(\mathbf{r})$  是外加的电势,  $\frac{1}{2\hbar} \nabla V$  则是对应的外加电场. 可以看到, 能带的贝利曲率会带来如同相对论效应引起的自旋轨道耦合<sup>4</sup>项, 虽然我们的理论中并未引入相对论效应. 这一项在考虑电子的运动时, 会带来全新的效应.

3: 见Luttinger and Kohn. *Phys. Rev.* 97, 869 (1955). 完整的二阶有效质量理论见C.-K. Li, Q. Niu, and JF. *Phys. Rev. A* 98, 041603(R) (2018).

## 4: spin-orbit coupling

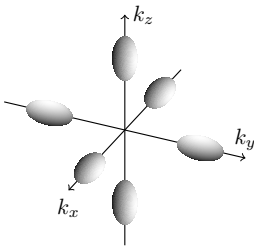


图 4.1: 电子掺杂后硅的六个电子口袋的费米面示意图.

半导体物性往往是由带边附近的特征所决定, 所以有效质量理论在讨论半导体物性时特别有用. 例如最重要的半导体单质硅的能带结构中, 导带具有两个简并的能带极小点. 当掺杂少量的电子时, 这些电子会在这些能谷附近形成电子口袋, 如图4.1所示. 注意硅的能谷处于金刚石结构立方晶胞的  $b_1$  轴上,  $\mathbf{k}_0 = [0, 0, \pm k]^T, [0, \pm k, 0]^T, [\pm k, 0, 0]^T$  具有四重旋转对称性, 因此此处的有效质量对角, 横向的对角元相等, 轴向质量不同. 因此, 在  $\mathbf{k}_0$  处的有效质量哈密顿

量为

$$H = \frac{p_{\perp}^2}{2m_{\perp}} + \frac{p_{\parallel}^2}{2m_{\parallel}} + V(\mathbf{r}).$$

由于金刚石结构具有中心反演, 单质硅具有时间反演对称性, 因此  $\Omega(\mathbf{k}) = 0$ , 不会有能带贝利曲率的贡献.

另一个典型的半导体是砷化镓 GaAs, 具有在  $\Gamma$  点的直接能隙, 在  $\Gamma$  点附近的能带如图所示. 由于砷化镓中的元素比较重, 具有较强的自旋轨道耦合, 空间反演对称性破缺会带来进一步的能带劈裂. 价带的顶部会劈裂为重空穴和轻空穴带, 和由自旋轨道耦合劈开的次高价带. 这样的能带也可以通过有效质量理论进行描述. 实际上, 有效质量理论通过  $\mathbf{k}_0$  点的对称性就可以确定, 只涉及少量的参数, 可以通过高级的电子结构计算或者实验测量拟合. 有效质量模型可以被用到半导体器件模拟中.

再次提醒, 此处的有效质量理论推导过程略粗暴, 比如能带的脱耦是随意的, 更严谨的做法可以通过近简并微扰论对能带解耦.<sup>5</sup>

## §2. 运动方程

我们将基于有效哈密顿量 (4.12) 导出均匀电场  $\mathbf{E}$  下的运动方程. 有效哈密顿量写作

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{p}/\hbar) + V(\mathbf{r}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{p}/\hbar). \quad (4.18)$$

这里的  $V(\mathbf{r}) = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$  是产生电场的外加电势. 考虑薛定谔方程

$$i\hbar\partial_t|\psi\rangle = (H_0 + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r})|\psi\rangle,$$

如果对波函数做规范变换  $|\psi\rangle = \exp(i\chi)|\tilde{\psi}\rangle$ , 我们发现

$$i\hbar\partial_t|\tilde{\psi}\rangle = (e^{-i\chi}H_0e^{i\chi} + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} + \hbar\dot{\chi})|\tilde{\psi}\rangle,$$

可见如果  $\dot{\chi} = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}/\hbar$ , 我们得到新的薛定谔方程中可以消除势能项, 对应哈密顿量

$$\tilde{H} = e^{-ie\mathbf{a}\cdot\mathbf{r}/\hbar}H_0e^{ie\mathbf{a}\cdot\mathbf{r}/\hbar}, \quad (4.19)$$

其中  $\mathbf{a}$  为产生电场的矢势:

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{a}}{\partial t}. \quad (4.20)$$

这就是说, 通过规范变换有效哈密顿量 (4.18) 可以写为

$$\tilde{H} = \varepsilon((\mathbf{p} + e\mathbf{a})/\hbar) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{A}((\mathbf{p} + e\mathbf{a})/\hbar). \quad (4.21)$$

变换后的哈密顿量是平移不变的, 有平面波解对应规范不变波矢

$$\mathbf{k} = \mathbf{q} + \frac{e}{\hbar}\mathbf{a}(t). \quad (4.22)$$

立刻可以得到  $\mathbf{k}$  的运动方程

$$\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar}\mathbf{E}. \quad (4.23)$$

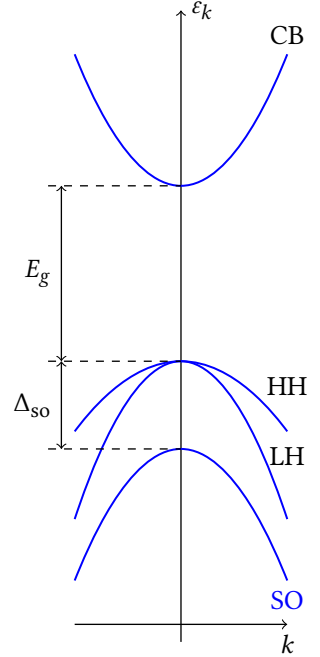


图 4.2: 砷化镓在能隙附近的能带. CB: 导带; LH: 轻空穴带; HH: 重空穴带; SO: 旋轨耦合带;  $E_g$ : 能隙;  $\Delta_{so}$ : 自旋轨道耦合劈裂.

5: 参考 *Spin-orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*. Roland Winkler (Springer, 2003).

为了计算电子的运动速度, 先做进一步规范变换

$$\tilde{H}_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.24)$$

得到速度算符

$$\hat{v}_{\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{\partial \tilde{H}_{\mathbf{k}}}{\hbar \partial k_{\alpha}} \quad (4.25)$$

因此, 平均速度为

$$\langle \hat{v}_{\alpha} \rangle(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \langle \partial \tilde{H}_{\mathbf{k}} / \partial k_{\alpha} \rangle = v_{\alpha}(\mathbf{k}) - \sum_{\beta} \dot{k}_{\beta} \frac{\partial A_{\beta}(\mathbf{k})}{\partial k_{\alpha}}, \quad (4.26)$$

其中第一项  $\mathbf{v}(\mathbf{k})$  即是原本布洛赫电子由于能带色散所带来的群速.

不幸的是, 到这里只是故事的一半. 在布洛赫表象下, 物理的位置算符为  $\mathbf{r} = i\partial_{\mathbf{k}} + \mathbf{A}(\mathbf{k})$ , 作用在包络函数  $f_{\mathbf{k}}$  上

$$\begin{aligned} [i\partial_{\mathbf{k}} + \mathbf{A}(\mathbf{k})]f_{\mathbf{k}} &= [i\partial_{\mathbf{k}} + \mathbf{A}(\mathbf{k})] \int d^d x f(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \\ &= \int d^d x f(\mathbf{x}) [\mathbf{x} + \mathbf{A}(i\nabla)] e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \\ &= \int d^d x e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} [\mathbf{x} + \mathbf{A}(-i\nabla)] f(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

算符  $\mathbf{x}$  的运动速度正是上面计算的速度. 而  $\mathbf{A}(-i\nabla)$  带来的速度为

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{k}(t) | A_{\alpha}(-i\nabla) | \mathbf{k}(t) \rangle &= \frac{dA_{\alpha}(\mathbf{k}(t))}{dt} \\ &= \frac{\partial A_{\alpha}(\mathbf{k})}{\partial k_{\beta}} \dot{k}_{\beta}. \end{aligned}$$

加进 (4.26) 得到

$$\dot{r}_{\alpha}(\mathbf{k}) = v_{\alpha}(\mathbf{k}) - \dot{k}_{\beta} \left[ \frac{\partial A_{\beta}(\mathbf{k})}{\partial k_{\alpha}} - \frac{\partial A_{\alpha}(\mathbf{k})}{\partial k_{\beta}} \right]$$

因此, 我们得到均匀电场下布洛赫电子的运动方程

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v}_{\mathbf{k}} - \dot{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}), \\ \hbar \dot{\mathbf{k}} &= -e\mathbf{E} - e\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

在以上第二式中我们顺手加入了电子感受到的外加磁场的洛伦兹力. 虽然符合直觉, 但是这一项的导出也并不简单. 这是因为磁场的加入会破坏平移对称性, 上面的推导过程推广的磁场的情形会变得异常复杂. 这里给出一个半经典的糊弄式推导. 将方程 (4.18) 中的  $\mathbf{p}/\hbar$  直接写为算符  $\mathbf{k}$ , 并将其降级为经典动力学变量

$$\tilde{H}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k}) + V(\mathbf{r}) + \nabla V \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}). \quad (4.28)$$

做勒让德变换, 引入矢势  $\mathcal{A}(\mathbf{r})$  描述磁场, 并将受力  $-\nabla V$  替换为  $\hbar \dot{\mathbf{k}}$ , 可以得到

电磁拉氏量

$$L = \hbar \mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{r}} - \varepsilon(\mathbf{k}) - V(\mathbf{r}) + \hbar \dot{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}) - e \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{A}(\mathbf{r}), \quad (4.29)$$

其欧拉-拉格朗日方程即上面的运动方程 (4.27).<sup>6</sup>

相比于自由电子, 能带电子的运动方程 (4.27) 非常相似, 但是多出来一个新的项, 跟能带电子的速度多出一项, 被称为反常速度<sup>7</sup>. 比如只施加电场的情况下, 反常速度显然是垂直于电场方向的, 因此即便没有磁场, 反常速度项也可能产生霍尔效应, 这被称为反常霍尔效应<sup>8</sup>.

反常速度来自于能带的贝利曲率, 是  $\mathbf{k}$  空间中贝利联络的旋度, 因此可以将贝利曲率和贝利联络视作  $\mathbf{k}$  空间的磁场和矢势. 现在来考察一下这两个量的基本性质. 在规范变换下,

$$|u_{\mathbf{k}}\rangle \mapsto \exp[i\chi(\mathbf{k})]|u_{\mathbf{k}}\rangle : \quad \mathbf{A}(\mathbf{k}) \mapsto \mathbf{A}(\mathbf{k}) - \partial_{\mathbf{k}}\chi(\mathbf{k}), \quad (4.30)$$

其中  $\chi(\mathbf{k})$  为可微周期函数. 所以贝利联络不是规范不变量. 然而, 贝利曲率是贝利联络的 ( $\mathbf{k}$  空间) 旋度, 因为梯度的旋度为零, 因此贝利曲率是规范不变量.

注意到规范变换下,  $\mathbf{A}(\mathbf{k})$  只会增加一个梯度项, 那么  $\mathbf{A}(\mathbf{k})$  在一个封闭路径上的积分为规范不变量. 事实上, 由斯托克斯定理<sup>9</sup>, 并且封闭路径可以写作一个有限曲面  $\Sigma$  的边界曲线  $\partial\Sigma$ , 我们有

$$\gamma = \oint_{\partial\Sigma} d\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}) = \int_{\Sigma} d\sigma \cdot \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}), \quad (4.31)$$

$\gamma$  被称为环绕路径  $\partial\Sigma$  的贝利相位. 这与带电粒子在磁场中经过环形路径所得到的阿哈罗诺夫-波姆相位<sup>10</sup>非常相似, 除了两点重要区别: 这里的路径是在  $\mathbf{k}$  空间, 贝利相位并不需要粒子带电.  $\gamma$  也确实反映了电子在环路上运动获得的规范不变的相位, 具有可观测的物理效应.

## 4.2 布洛赫电子的半经典运动

类似于自由电子的运动方程 (4.1), 布洛赫电子的半经典运动方程 (4.27) 描述的是能带上的波包态的运动, 可以用经典的运动方程描述. 这要求相比于波包的尺度, 外加电磁势在空间上缓慢变化,<sup>11</sup>

$$\begin{aligned} eEa &\ll \frac{E_{\text{gap}}^2}{\varepsilon_{\text{F}}}, \\ \hbar\omega_c &\ll \frac{E_{\text{gap}}^2}{\varepsilon_{\text{F}}}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

而晶体的晶格势的信息都包含在  $\varepsilon(\mathbf{k})$  和  $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})$  里. 因此, 这样的理论称为半经典理论, 或者准经典理论. 从半经典运动方程到宏观响应, 我们还需要进一步考虑宏观数量的电子的统计规律和散射的影响. 在进一步建立半经典理论和宏观响应的关系之前, 我们先来考察布洛赫电子 (或者说波包) 在恒定电场或磁场下的运动.

6: 系统的半经典动力学推导见 Chang, M.-C. and Q. Niu. *Phys. Rev. B* 53, 7010 (1996).

7: anomalous velocity

8: anomalous Hall effect

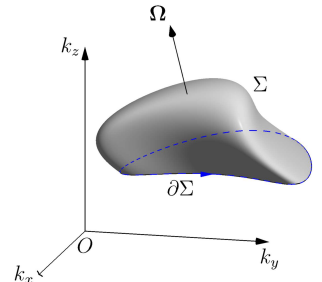


图 4.3: 斯托克斯定理.

9: Stokes' theorem

10: Aharonov-Bohm's phase

11: (12.8) and (12.9) in AM.



## §1. 恒定电场

在恒定的电场下, 准动量匀速增加

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} t.$$

那么电子的运动速度为

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{v}_{\mathbf{k}(t)} + \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \times \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}(t)).$$

显然, 上式第二项会带来相对于电场的横向运动. 本小节设体系的贝利曲率为零, 只考虑第一项也就是群速的作用. 此时, 电子的加速度为

$$\ddot{r}_\alpha = \frac{\partial v_\alpha}{\partial k_\beta} \dot{k}_\beta = \sum_\beta [m_*^{-1}]_{\alpha\beta} (-eE_\beta) \quad (4.33)$$

可见有效质量在电子的运动中确实形式上如同牛顿力学中的质量,  $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$ .

然而, 有效质量张量并不总是正定的. 由于  $m_*$  是对称张量, 可以通过正交变换对角化. 对于三维的情形

$$M^T m_*^{-1} M = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_3} \end{bmatrix} \quad (4.34)$$

$m_i, i = 1, 2, 3$  是沿着三个 (局域) 主轴方向的有效质量. 那么电子能量的二阶展开可以写为

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_i}. \quad (4.35)$$

如果  $m_i$  同号, 那么附近的电子等能面为椭球面<sup>12</sup>, 如图4.1所示的硅的六个能谷. 然而, 如果三个质量不同号, 例如  $m_1, m_2 > 0, m_3 < 0$ , 等能面则会成为双曲面<sup>13</sup>. 这样的费米面往往出现在费米面和布拉格面 (布里渊区边界) 相交的地方, 例如贵金属 (铜, 银, 金) 的费米面在布里渊区的一些面上出现“脖子”<sup>14</sup>. 在脖子处的电子运动跟经典力学的期望非常不同. 由 (4.33), 如果电场方向的质量为正, 电子会沿着外力的方向加速, 但是在负质量的方向上电子会背向外力的方向加速. 这样的奇特运动可以这样理解: 在外力作用下飞向布拉格面的电子会受到布拉格反射, 因而更加倾向于发生背散射. 如果外力方向上质量趋于无穷, 电子则不会加速, 这会在所谓平带<sup>15</sup>上.

如果电场足够大, 而电子的散射可以被忽略, 那么电子可以在恒定电场驱动下在布里渊区的中持续前行. 那么在到空间, 电子会穿越整个布里渊区, 而在正空间电子会做往复运动, 形成交流电. 这样的现象称为布洛赫振荡<sup>16</sup>. 简单估算一下, 取典型的电场 1 V/cm, 那么

$$\dot{k} \sim \frac{1e}{6.582 \times 10^{-14} \text{ eV}\cdot\text{s}} \times 100 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1} \sim 1.5 \times 10^{17} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

电子的弛豫时间取  $10^{-14}$  s, 那么电子能穿过的到空间距离只有  $1500 \text{ m}^{-1} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ \AA}^{-1}$ , 这只是典型晶体布里渊区的微不足道的一部分.<sup>17</sup> 后来人们在

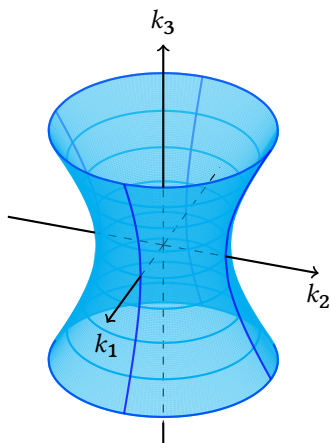


图 4.4: 单叶双曲等能面.

- 12: ellipsoidal surface
- 13: hyperboloidal surface
- 14: necking
- 15: flat band
- 16: Bloch oscillaton

17: 这也印证了我们推导有效质量理论和运动方程时引入的假设  $\mathbf{k} \sim \mathbf{k}'$  在物理上是合理的.



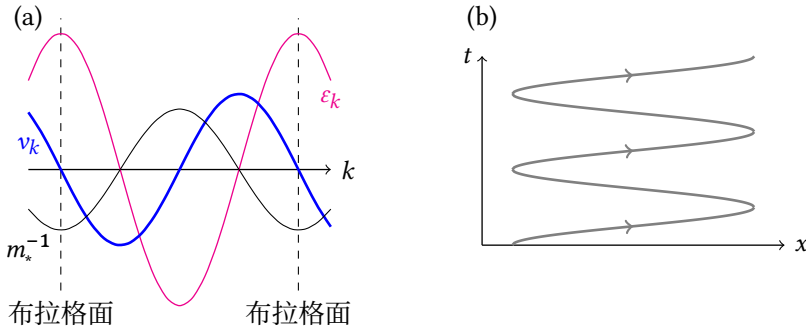


图 4.5: 布洛赫振荡.

具有较大晶格长度的体系中观测到了布洛赫振荡, 如半导体超晶格和光晶格上的冷原子.<sup>18</sup>

此时可以正式引入“空穴”<sup>19</sup>的概念. 虽然在讨论能带结构时已经提前用到了空穴口袋这个词, 空穴实际上是一个动理学概念. 先考虑一条完全填充的能带, 并施加电场. 按照半经典电子动力学, 能带上所有的电子都会按其群速在实空间运动, 并在电场的驱动下做布洛赫振荡 (如果不考虑散射). 无论是否考虑散射, 电子在能带上的布居数不会发生改变, 因此总的电流和基态一样, 必然为零. 因此, 满带<sup>20</sup>在电场的作用下不能传导电流或者热流<sup>21,22</sup>

18: 近期实验如: *Phys. Rev. Lett.* 120, 213201 (2018).

19: hole

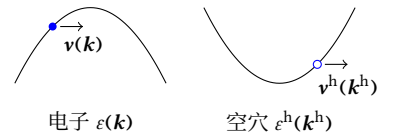
20: filled band

21: 可能会有这样的疑问: 在外电场的驱动下电子按各自的群速运动, 或者在不均匀的电场下不同位置的波包受力不同, 会不会造成积分测度的改变. 事实上, 电场下的半经典运动是哈密顿动力学, 因此刘维尔定理保证其相空间  $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  的相密度守恒.

22: 如果考虑贝利曲率所带来的反常速度贡献, 这个结论就不完全对了.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{j} &= -2e \int_{\text{BZ}} [\mathrm{d}\mathbf{k}] \mathbf{v}(\mathbf{k}) = 0, \\
 \mathbf{j}_Q &= 2 \int_{\text{BZ}} [\mathrm{d}\mathbf{k}] \varepsilon(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) = 0.
 \end{aligned}
 \tag{4.36}$$

如果从一个满带中取走一个电子, 会发生什么呢? 将能带上缺失的电子称为空穴. 原本填充的能带的总晶格动量为 0, 取走一个在  $\mathbf{k}$  的电子, 则总的晶格动量为  $-\hbar\mathbf{k}$ . 相比于满带的能量, 少一个电子的能带的总能量为  $-\varepsilon_{\mathbf{k}}$ . 显然, 空穴的群速度与原本电子是一样的. 而在  $\mathbf{k}$  空间的运动速度跟原本的电子反号,  $\mathbf{k}^h = -\mathbf{k}$ . 这也就是说, 空穴感受到的外力如同是一个带单位正电荷  $+e$  的粒子. 考虑如下有效质量展开



$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_*} |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|^2, \quad m_* < 0.$$

那么空穴的加速度为

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}^h &= \frac{\mathrm{d}\mathbf{v}^h(\mathbf{k}^h)}{\mathrm{d}t} \\
 &= \frac{\partial \mathbf{v}^h(\mathbf{k}^h)}{\partial k_i^h} \frac{\mathrm{d}k_i^h}{\mathrm{d}t} \\
 &= \frac{+e}{|m_*|} \mathbf{E}.
 \end{aligned}$$

所以空穴在电磁场中的加速度对应了一个带有正电荷和正质量的粒子. 总结

起来, 能带上的空穴变换为

$$\begin{aligned}
 \hbar \mathbf{k}^h &= -\hbar \mathbf{k}, \\
 \varepsilon^h(\mathbf{k}^h) &= -\varepsilon(\mathbf{k}), \\
 \mathbf{v}^h(\mathbf{k}^h) &= \mathbf{v}(\mathbf{k}), \\
 Q^h &= +e, \\
 m_*^h &= |m_*|.
 \end{aligned}
 \tag{4.37}$$

因此, 对于能带中最大值点附近有少量未占据态的情形, 使用空穴来描述电子的响应, 非常方便. 此处的载流子为带有正电荷的空穴, 具有正的 (有效质量), 外场下的加速服从牛顿定律. 利用空穴的概念可以非常自然地理解为什么在一些金属体系中会出现正的霍尔系数, 解决了德鲁达理论中的一个疑问.

## §2. 恒定磁场

现在考虑对一个能带电子施加均匀恒定磁场  $\mathbf{B}$ , 无外加电场. 简单起见, 我们设  $\Omega_{\mathbf{k}}$  为零. 电子的运动方程为

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{r}} &= \mathbf{v}_{\mathbf{k}}, \\
 \dot{\mathbf{k}} &= -\frac{e}{\hbar} \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}.
 \end{aligned}
 \tag{4.38}$$

考察

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \cdot \dot{\mathbf{k}} = 0.$$

另一方面,  $\mathbf{B} \cdot (\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) = 0$ , 因此在均匀恒定磁场下的布洛赫电子有两个运动常数<sup>23</sup>:  $\varepsilon$  和  $k_{//} = \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{B}}$ . 因此, 电子在等能面 ( $\varepsilon = \text{常数}$ ) 上沿着垂直于磁场的轨迹运动.

23: constant of motion

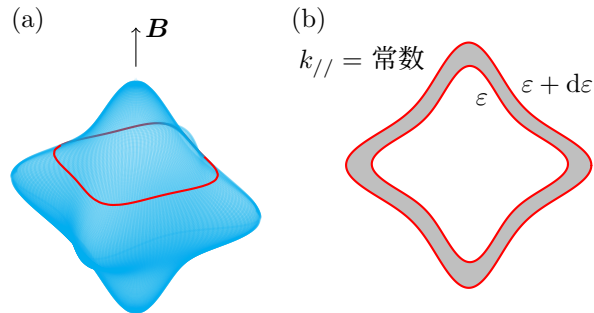


图 4.6: 磁场下  $\mathbf{k}$  空间封闭轨道上的半经典运动.

能带的等能面有各种各样的形状, 可以是封闭的曲面 (口袋), 也可能是连续、周期地穿过布里渊区. 那么等能面的切片 (intersection, 该用哪个词?) 也可以有不同的形态. 如果等能面是封闭的, 切片可能是环形封闭的等高线; 如果等能面是开放的周期曲面, 切片可能是开放的 (延伸到到空间不同的布里渊区), 也可能是封闭的.

现在考虑电子在封闭轨道上运动的情形. 显然这样的运动是具有时间周期性的. 计算到空间运动轨迹的长度微元

$$d\xi = \sqrt{d\mathbf{k} \cdot d\mathbf{k}} = \frac{eB}{\hbar} v_{\perp} dt,$$

其中  $\mathbf{v}_{\perp} = \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{B}}$  是垂直于磁场的速度分量. 因此, 对于封闭轨道  $\partial S$  的运动周期可写为闭合曲线积分

$$T = \ell_B^2 \oint_{\partial S} \frac{d\xi}{v_{\perp}}, \quad (4.39)$$

其中引入了磁长度<sup>24</sup>  $\ell_B = \sqrt{\hbar/eB}$ .

24: magnetic length

令  $S(\varepsilon, k_{\parallel})$  为在能量  $\varepsilon$  等能面上  $k_{\parallel}$  处的封闭轨道所包的平面面积. 那么, 在  $\varepsilon$  等能面和  $\varepsilon + d\varepsilon$  等能面上的轨道的距离为

$$\frac{d\varepsilon}{|\partial\varepsilon/\partial k_{\perp}|} = \frac{d\varepsilon}{\hbar v_{\perp}},$$

所以, 夹在两条能量差为  $d\varepsilon$  轨道之间的面积为

$$dS = \frac{d\varepsilon}{\hbar} \oint_{\partial S} \frac{d\xi}{v_{\perp}}.$$

因此, 我们可以建立环绕轨道的时间周期  $T$  和轨道面积的关系

$$T = \hbar \ell_B^2 \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}. \quad (4.40)$$

那么, 能带中封闭轨道上的回旋共振频率  $\omega_c$ <sup>25</sup> 为

25: cyclotron frequency

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T} = \frac{eB}{m_c}, \quad (4.41)$$

其中引入了回旋共振质量  $m_c$ <sup>26</sup>

26: cyclotron mass

$$m_c(\varepsilon, k_{\parallel}) = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}. \quad (4.42)$$

需要注意, 能带电子的回旋共振频率是  $\varepsilon$  和  $k_{\parallel}$  的函数. 对于自由电子,  $\omega_c$  约化为拉默频率<sup>27</sup>. 对于电子口袋,  $\partial S/\partial \varepsilon > 0$ , 回旋共振质量为正数; 对于空穴口袋, 情况正好相反, 回旋共振质量为负数. 所以对应的回旋周期  $T$  和频率  $\omega_c$  也有正负取值, 对应电子和空穴的运动. 这是因为电子和空穴环绕磁场的方向是相反的, (4.39) 中的积分会有正负取值.

27: Lamor frequency

现在考察电子在实空间的轨迹. 在运动方程 (4.38) 第二式的两边又乘  $\hat{\mathbf{B}}$

$$\hat{\mathbf{B}} \times \dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar} \hat{\mathbf{B}} \times \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} = -\frac{e}{\hbar} [B\dot{\mathbf{r}} - (\dot{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{B}})\mathbf{B}] = -\frac{1}{\ell_B^2} \dot{\mathbf{r}}_{\perp},$$

其中  $\dot{\mathbf{r}}_{\perp} = \dot{\mathbf{r}} - (\dot{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{B}})\hat{\mathbf{B}}$  是垂直于磁场的实空间运动速度. 这说明在垂直于磁场的方向上, 实空间的运动速度与倒空间的运动速度 (注意  $\dot{\mathbf{k}}$  垂直于  $\mathbf{B}$ ) 成  $90^\circ$  夹

角. 积分后得到在垂直于磁场方向的运动轨迹

$$\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -t_B^2 \hat{\mathbf{B}} \times (\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)). \quad (4.43)$$

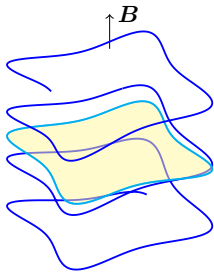


图 4.7: 均匀恒定磁场下  $k$  空间封闭轨道的电子的实空间轨迹.

可见实空间轨迹在垂直于  $\hat{\mathbf{B}}$  的平面上的投影转  $90^\circ$ , 与  $k$  空间轨迹放大  $t_B^2$  重合. 一般而言,  $v_{||} = \partial \epsilon / \hbar \partial k_{||}$  不为常数, 所以电子在平行于磁场的方向会发生非匀速运动. 如果  $k$  空间的轨迹是封闭的, 那么实空间的运动会画出环绕磁场方向的螺旋型的轨迹. 而如果  $k$  空间的轨迹是开放的, 实空间的运动在垂直于磁场的平面上投影也会延伸到无穷远.

上面的分析可以简单地推广到同时存在相互垂直的恒定磁场  $\mathbf{B}$  和恒定电场  $\mathbf{E}$  的情形. 考察  $\mathbf{k}$  的运动方程<sup>28</sup>

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{k}} &= -\frac{e}{\hbar} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \\ &= -\frac{e}{\hbar} (\hat{\mathbf{B}} \times \mathbf{E} \times \hat{\mathbf{B}} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \\ &= -\frac{e}{\hbar} (B^{-1} \hat{\mathbf{B}} \times \mathbf{E} + \mathbf{v}) \times \mathbf{B}. \end{aligned}$$

28:  $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$ .

如果重新定义能带色散为

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{w}, \quad (4.44)$$

其中引入速度

$$\mathbf{w} = \frac{\mathbf{E} \times \mathbf{B}}{B^2}, \quad (4.45)$$

则可以将  $\mathbf{k}$  的运动方程写为

$$\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar} \tilde{\mathbf{v}}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}. \quad (4.46)$$

那么,  $\mathbf{k}$  的轨迹为  $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}$  的等能面和垂直于磁场的平面的相交的曲线. 而实空间的轨迹则会在原来的螺旋线上叠加由  $\mathbf{w}$  带来的匀速运动, 或者在速度为  $\mathbf{w}$  的惯性系下沿着无电场的轨迹运动, 对应的能量移动可以看做是多普勒移动<sup>29</sup>.

29: Doppler shift

设载流子浓度为  $n$ , 相互正交的电磁场产生的漂移电流密度为

$$\mathbf{j} = -ne\mathbf{w} = -\frac{ne}{B^2} \mathbf{E} \times \mathbf{B}, \quad (4.47)$$

显然这就是霍尔电流. 设磁场沿着  $z$  方向, 电场沿着  $x$  方向,

$$j_x = -\frac{ne}{B} E_y,$$

30: Hall conductivity

可以得到霍尔电导率<sup>30</sup>

$$\sigma_{xy} = -\frac{ne}{B}, \quad (4.48)$$

31: kinematic

与德鲁达理论一致. 需要注意, 霍尔电导率或者霍尔系数的导出只用到了电磁场的几何关系, 在此意义上, 霍尔效应和波的衍射一样是一种运动学<sup>31</sup>现象. 所得到的霍尔系数只依赖于电荷密度, 而和电子的动态性质 (速度, 质量, 能带细节, 甚至关联) 没有直接联系.

### §3. 量子振荡

量子力学中通常会讨论均匀磁场下的一个带电粒子会形成离散的朗道能级<sup>32</sup>. 能带上的电子在磁场下也会形成类似的朗道能级, 改变电子的能谱和态密度, 造成对费米能上的态密度敏感的反应随着磁场改变发生强烈振荡, 这样的现象称为量子振荡.

32: Landau level

基于恒定磁场下的布洛赫半经典运动, 现在对封闭轨道上运动重新量子化, 我们来讨论量子振荡. 我们采用玻尔-索末菲量子化

$$\oint \mathbf{p} \cdot \mathbf{q} = \left( n + \frac{\nu}{4} \right) 2\pi\hbar, \quad (4.49)$$

这里  $\nu$  称为马斯洛夫指标<sup>33</sup>, 对应了运动轨迹中的经典折返点的个数. 对于简单的  $\mathbf{k}$  空间轨道, 远离奇点且在任意时刻垂直于磁场的速度不为零,  $\nu = 2$ .<sup>34</sup> 必须指出, 正则量化中的动量  $\mathbf{p}$  和坐标  $\mathbf{q}$  必须为正则变量

33: Maslov index

34: G. E. Zil'berman. Sov. Phys. JETP 5, 208 (1957); Sov. Phys. JETP 6, 299 (1958).

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} - e\mathcal{A}(\mathbf{r}). \quad (4.50)$$

忽略  $\Omega$  贡献时, 可以认为  $\mathbf{r}$  为正则坐标. 于是

$$\oint \hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{dr} - e \oint \mathcal{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{dr} = \left( n + \frac{\nu}{4} \right) 2\pi\hbar.$$

上式左边第一项为  $2\hbar t_B^2 S(\varepsilon, k_{||})$ , 而第二项的积分为实空间轨道所包围的磁通量<sup>35</sup>

35: magnetic flux

$$-e \oint \mathcal{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{dr} = -e\Phi_B = -eB\ell_B^2 S(\varepsilon, k_{||}) = -\hbar\ell_B^2 S(\varepsilon, k_{||}).$$

因此, 量子化条件写作  $\mathbf{k}$  空间轨道面积的量子化

$$S(\varepsilon, k_{||}) = \left( n + \frac{\nu}{4} \right) \frac{2\pi}{\ell_B^2}, \quad (4.51)$$

或者在实空间轨道所包围的磁通量的量子化

$$\Phi_B = \left( n + \frac{\nu}{4} \right) 2\Phi_0, \quad (4.52)$$

其中  $\Phi_0 = h/2e$  称为磁通量子<sup>36</sup>.

36: magnetic flux quantum. 定义中除以  $2e$  是因为超导中的带电粒子为库珀对具有电荷  $-2e$ .  $\Phi_0 \approx 2.067833848... \times 10^{-15}$  Wb.

更为完整的理论为<sup>37</sup>

$$\begin{aligned} S(\varepsilon, k_{||}) &= \left( n + \frac{\nu}{4} - \frac{\gamma}{2\pi} \right) \frac{2\pi}{\ell_B^2}, \\ \Phi_B &= \left( n + \frac{\nu}{4} - \frac{\gamma}{2\pi} \right) 2\Phi_0, \end{aligned} \quad (4.53)$$

37: G. P. Mikitik and Yu. V. Sharlai. Phys. Rev. Lett. 82, 2147 (1999)..

其中

$$\gamma = \oint_{\partial S} \mathbf{A}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{dk}. \quad (4.54)$$

这就是说在磁场下,  $k$  空间环形轨道的面积会发生量子化,

$$\Delta S = \frac{2\pi}{\ell_B^2}, \quad (4.55)$$

对应了能级的量子化

$$\Delta \varepsilon = \frac{\Delta S}{\partial S / \partial \varepsilon} = \frac{2\pi}{\ell_B^2} = \hbar \omega_c. \quad (4.56)$$

对于二维体系 (如石墨烯, 二维电子气), 施加面外磁场, 这些分立的朗道能级会形成分立的态密度峰. 当外加磁场连续改变时, 朗道能级间距连续变化, 当其  $S(\varepsilon_n) = S(\varepsilon_F)$  时 (假设费米面是简单环形曲线), 则会在费米能上出现巨大的态密度. 在对费米能级上态密度敏感的测量中, 则会出现这样的振荡序列

$$\frac{1}{B} = \frac{2\pi^2}{\Phi_0 S(\varepsilon_F)} (n + \delta), \quad (4.57)$$

其中  $\delta = \nu/4 - \gamma/2\pi$ . 对于三维体系,  $k$  空间闭合轨道面积随  $k_{//}$  连续变化, 那么总得信号是所有这些轨道的响应的叠加, 似乎振荡的信号会在加权中被抹去. 然而, 在三维的金属中仍然可以观测到强烈的振荡信号, 因为振荡函数的叠加会被  $S(\varepsilon_F, k_{//})$  对  $k_{//}$  的极值点所主导

$$\left. \frac{\partial S}{\partial k_{//}} \right|_{k_{//}^*} = 0. \quad (4.58)$$

只需将 (4.57) 中的  $S(\varepsilon_F)$  替换为  $S(\varepsilon_F, k_{//}^*)$ , 并对  $k_{//}^*$  求和即可.

最常见的量子振荡实验有电导率振荡 (SdH)<sup>38</sup>和磁化振荡<sup>39</sup>. 现代的物性测量装备和高质量样品, 使得比热, 霍尔电导, 甚至力学声学<sup>40</sup>测量中都可以观察到量子振荡. 实际测量中, 多个费米面和  $k_{//}^*$  产生的不同频率的信号会叠加在一起, 往往需要通过傅里叶变换分离不同频率的信号, 获取不同方向上  $S(\varepsilon, k_{//}^*)$ , 从而可以重构金属中的费米面. 量子振荡也许是最早用来探测费米面的实验方法.

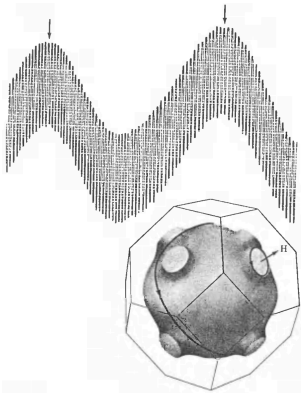


图 4.8: 单质银中观测到的磁化 (de Haas-van Alphen) 振荡. 图源: Ashcroft and Mermin.

38: Shubnikov-de Haas oscillation

39: de Haas-van Alphen oscillation

40: acoustic attenuation

41: 严格讲这里说的是波包.

42: Boltzmann equation

## 4.3 半经典输运理论

### §1. 玻尔兹曼方程

半经典理论中, 电子<sup>41</sup>可以被看做是一个经典粒子, 可以同时指定其位置和准动量, 半经典运动方程可以给出电子在  $(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  为坐标的相空间中的轨迹. 然而, 要理解输运性质, 需要描述宏观数量的电子在外场下运动时的统计规律. 不仅如此, 电子还会受到温度梯度的影响, 还会在运动中发生散射而损失能量和动量. 为此, 我们需要引入玻尔兹曼方程<sup>42</sup>.

玻尔兹曼方程的基本物理量是相空间分布函数,  $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ , 其物理意义是在以  $(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  为坐标的相空间中, 相体积元中的平均电子数为

$$dN = g_s f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \frac{d^d r d^d k}{(2\pi)^d}. \quad (4.59)$$

那么, 粒子数守恒要求  $f$  满足连续性方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}^{(r)} + \nabla_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{j}^{(k)} = 0, \quad (4.60)$$

$\mathbf{j}^{(r)}$  和  $\mathbf{j}^{(k)}$  是守恒流密度, 可以写为自然的形式

$$\mathbf{j}^{(r)} = \dot{\mathbf{r}} f, \quad \mathbf{j}^{(k)} = \dot{\mathbf{k}} f. \quad (4.61)$$

因此,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = -(\nabla \cdot \dot{\mathbf{r}} + \nabla_{\mathbf{k}} \cdot \dot{\mathbf{k}}) f. \quad (4.62)$$

对于服从哈密顿动力学的体系, 易证等式右边为零, 因此得到

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = 0. \quad (4.63)$$

这就是刘维尔定理<sup>43,44</sup>: 相密度守恒.

另一方面, 电子在实际材料中不可避免地会发生散射, 例如和晶体中的杂质, 缺陷, 晶格振动, 其他电子或者其他激发都可能发生碰撞. 这些碰撞事件都不在运动方程里, 因此所引起的相密度变化, 需要在刘维尔定理之外引入. 这就是玻尔兹曼方程

$$\frac{df}{dt} = C[f], \quad (4.64)$$

等式右边的  $C[f]$  描述由于运动方程之外的任何机制导致的相密度改变, 称为碰撞积分<sup>45</sup>. 根据刘维尔定理, 上式也可以写为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = C[f]. \quad (4.65)$$

碰撞积分  $C[f]$  依赖于具体的微观过程. 此处主要讨论和晶体中的杂质或者缺陷发生的弹性散射. 假设杂质散射势比较弱, 可以使用微扰论处理. 设体系中仅有一种杂质, 杂质势为  $V(\mathbf{r}) = \sum_i v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ , 其中  $\{\mathbf{r}_i\}$  为给定杂质分布构型的杂质位置 ( $\mathbf{r}_i$  为随机选取的格矢). 首先考虑散射矩阵元 (简洁起见, 忽略带间散射, 略去能带指标)

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= \langle \psi_{\mathbf{k}} | V | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle \\ &= \sum_i \int d^d r v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} \int d^d r v(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{L^d} v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_i e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i}. \end{aligned}$$

矩阵元的模方中有如下结构因子

$$\overline{\sum_{ij} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}} = N_i. \quad (4.66)$$

上式中的长线表示对杂质构型做平均, 称为无序平均<sup>46</sup>. 由于被平均的函数是

43: Liouville theorem

44: 对于满足 (4.27) 的粒子, 事情有些微妙, 在  $\mathbf{B}$  和  $\Omega$  都不为零时, 有相密度修正, 这里暂不讨论.

45: collision integral

46: disorder average



47: the first Born approximation

快速振荡的函数, 设杂质在所有晶格上均匀分布, 平均后仅  $i = j$  的项得到保留, 因此求和的结果是体系中杂质的数量  $N_i$ . 使用一阶波恩近似<sup>47</sup>计算电子散射进入  $\mathbf{k}$  的速率,

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{k} \leftarrow \mathbf{k}'} \frac{d^d k'}{(2\pi)^d} &= \frac{d^d k'}{(2\pi)^d} \frac{2\pi}{\hbar} \int_{\text{全空间}} \overline{|V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) d^d r' \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} n_i |v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \frac{d^d k'}{(2\pi)^d}, \end{aligned} \quad (4.67)$$

其中  $n_i$  为杂质密度. 因此单粒子弛豫时间为

$$\frac{1}{\tau_0} = \int W_{\mathbf{k}' \leftarrow \mathbf{k}} \frac{d^d k'}{(2\pi)^d}. \quad (4.68)$$

上面的结果只是一个电子发生散射的情况. 在能带中还需要考虑散射初、末态的占据情况. 现在考虑均匀外场的情况, 此时  $f$  仅是  $\mathbf{k}$  的函数. 上面的单电子散射过程只有在初态  $\mathbf{k}$  占据时才会发生, 同时由于泡利不相容原理要求末态  $\mathbf{k}'$  为占据. 因此计算散射速率时, 还要乘以初态的占据数和末态的  $1 - f$  因子. 计入散射进入  $\mathbf{k}$ , 并扣除离开  $\mathbf{k}$  的速率, 得到碰撞积分

$$\begin{aligned} C[f](\mathbf{k}) &= \int [f(\mathbf{k}') (1 - f(\mathbf{k})) W_{\mathbf{k} \leftarrow \mathbf{k}'} - f(\mathbf{k}) (1 - f(\mathbf{k}')) W_{\mathbf{k}' \leftarrow \mathbf{k}}] \frac{d^d k'}{(2\pi)^d} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} n_i \int [f(\mathbf{k}') - f(\mathbf{k})] |v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \frac{d^d k'}{(2\pi)^d}. \end{aligned} \quad (4.69)$$

对于各向同性的系统或者模型 (例如具有立方对称性的  $\mathbf{k}$  点附近, 有效质量为标量), 可以做进一步简化. 这种情况下  $k = k'$ , 因此  $v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  只依赖  $\mathbf{k}$  和  $\mathbf{k}'$  的夹角, 记作  $\theta$ . 上式中的积分可以进一步写为<sup>48</sup>

$$\begin{aligned} C[f](\mathbf{k}) &= \frac{2\pi}{\hbar} n_i \int [f(\mathbf{k}') - f(\mathbf{k})] |v(\theta)|^2 \frac{dS'}{v(\mathbf{k}') (2\pi)^d} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} n_i g(\varepsilon) \int [f(\mathbf{k}') - f(\mathbf{k})] |v(\theta)|^2 \frac{d\hat{\mathbf{k}}'}{\Omega_d} \\ &= \int W(\theta) [f(\mathbf{k}') - f(\mathbf{k})] \frac{d\hat{\mathbf{k}}'}{\Omega_d}, \end{aligned}$$

最后一步引入记号

$$W(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} n_i g(\varepsilon) |v(\theta)|^2.$$

考虑在外场下非平衡分布函数可以展开为外场的级数

$$f = f_0 + f_1 + f_2 + \dots, \quad (4.70)$$

其中  $f_0$  是费米-狄拉克分布. 对于电场的一阶响应  $f_1(\mathbf{k})$ , 必然是  $\mathbf{E}$  的线性函

48:  $v(\theta)$  为杂质势,  $v(\mathbf{k}')$  为群速 (的大小). 实在想不出自然的符号了, 先这么写.

数. 唯一组合处这个标量的方式是

$$f_1 = \alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{E},$$

其中  $\alpha$  可以是能量的函数 (旋转不变). 代入碰撞积分的表达式, 注意到

$$\begin{aligned} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{E} &= \mathbf{k}' \cdot (\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{k}}_{\perp}\hat{\mathbf{k}}_{\perp}) \cdot \mathbf{E} \\ &= \cos \theta \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} + (\mathbf{k}' \cdot \hat{\mathbf{k}}_{\perp})(\hat{\mathbf{k}}_{\perp} \cdot \mathbf{E}), \end{aligned}$$

其中  $\hat{\mathbf{k}}_{\perp}\hat{\mathbf{k}}_{\perp} = 1 - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}$ , 第二项中的  $(\mathbf{k}' \cdot \hat{\mathbf{k}}_{\perp})$  角度积分为零. 因此,

$$C[f](\mathbf{k}) = \alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} \int W(\theta)(\cos \theta - 1) \frac{d\Omega}{\Omega_d} = -\frac{f_1}{\tau},$$

其中, 引入了由于杂质散射带来的输运弛豫时间  $\tau(\varepsilon)$ <sup>49</sup>

$$\frac{1}{\tau} = \int W(\theta)(1 - \cos \theta) \frac{d\Omega}{\Omega_d}. \quad (4.71)$$

注意输运弛豫时间的计算中考虑了单粒子态占据情况对散射速率的影响, 有别于 (4.68) 单粒子弛豫时间  $\tau_0$ .

以上的推导中, 我们使用了几个假设: 均匀外场, 各向同性和弹性散射. 虽然如此, 我们将把这个结果推广到更为一般的情形: 在外场晶胞尺度上有缓慢的空间变化, 并忽略掉各项异性对散射的影响, 此时玻尔兹曼方程可以写为

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (4.72)$$

这被称为弛豫时间近似<sup>50</sup>. 下面将展示基于弛豫时间近似的基本输运理论.

49: transport relaxation time. 见 transport cross section in Landau & Lifshitz. *Quantum mechanics - nonrelativistic theory* (Pergamon 1977), §126.

50: relaxation time approximation

## §2. 电导率

对系统施加均匀直流电场  $\mathbf{E}$ , 此时  $f$  不依赖于时间和位置, 仅是  $\mathbf{k}$  的函数. 弛豫时间近似下的玻尔兹曼方程简化为

$$-\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$

在电场很弱时, 上式左边的  $f \approx f_0$ , 因此

$$f_1 \approx \frac{e}{\hbar} \tau \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}} = e \tau \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (4.73)$$

有了外场下的非平衡分布函数, 现在计算电流密度

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \int (-e\dot{\mathbf{r}}) f \frac{d^d k'}{(2\pi)^d} \\ &= \int \left[ (-e\mathbf{v}_{\mathbf{k}}) f_0 + e^2 \tau \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) - \frac{e^2}{\hbar} \mathbf{E} \times \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) f_0 + O(E^2) \right] \frac{d^d k}{(2\pi)^d}. \end{aligned} \quad (4.74)$$

被积函数中地第一项对应的是平衡态电流, 利用  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  的周期性容易证明为零. 第二项是群速度在外场影响下带来的电流, 对应的电导率张量为

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \int \tau(\epsilon_{\mathbf{k}}) v_{\alpha}(\mathbf{k}) v_{\beta}(\mathbf{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \frac{d^d k}{(2\pi)^d}. \quad (4.75)$$

注意这部分电导率为对称张量,  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$ . 注意, (4.75) 仅给出一条能带对电导率的贡献, 对一般体系计算时, 还需要对能带和自旋求和.

对于各向同性的系统或者模型,  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m_*$ , 可得  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \delta_{\alpha\beta}$ ,

$$\sigma = e^2 \int \tau(\epsilon) \frac{v(\mathbf{k})^2}{d} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \frac{d^d k}{(2\pi)^d} = e^2 \int \tau(\epsilon) \frac{v^2}{d} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) g(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.76)$$

当  $k_B T \ll \epsilon_F$ ,  $-\partial f_0 / \partial \epsilon \approx \delta(\epsilon - \epsilon_F)$ , 计入自旋简并度  $g_s = 2$ , 有

$$\sigma = g_s e^2 \tau(\epsilon_F) v_F^2 \frac{g(\epsilon_F)}{d} = \frac{n e^2 \tau}{m_*}, \quad (4.77)$$

其中使用公式 (1.54) 可知  $g(\epsilon_F) = nd/4\epsilon_F$ . 费了牛鼻子劲儿, 我们终于重新发现了德鲁达公式. 只是此处的结果对任意维度都适用,  $\tau$  是通过基于量子力学的一阶波恩近似得到的在费米能输运弛豫时间, 而质量变成了有效质量, 反映了晶格势带来的空间不均匀性的影响. 对于各项异性的电子/空穴口袋, 只需将  $1/m_*$  替代为  $m_*^{-1}$  即可 (对应电导率也是张量, 见作业题). 而电子的数密度  $n$  要理解为在费米能附近的电子或者空穴口袋的密度. 如果费米能附近有多个口袋, 就需要对它们的贡献求和. 对于更为一般的能带结构, 费米面附近不能简单地划分为电子/空穴口袋时, 或者各项异性很强, 简单的有效质量理论不适用, 则 (4.75) 不能被简化为德鲁达公式, 此时需要对整个费米面求和.

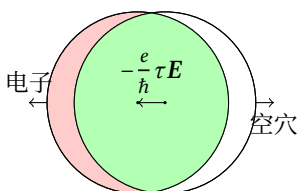


图 4.9: 移动的费米球

如果将 (4.74) 被积函数的前两项合并起来, 写为如下积分的一阶泰勒级数

$$\mathbf{j} \approx -e \int \mathbf{v}(\mathbf{k}) f_0(\epsilon(\mathbf{k} + e\tau\mathbf{E}/\hbar)) \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \quad (4.78)$$

这看起来好像是整个能带发生了整体的移动, 在电场下在  $k$  空间位移了  $-e\tau\mathbf{E}$ , 则会在费米面附近产生净载流子: 顺着电场方向运动的空穴和逆电场方向运动的电子. 费米球移动为电场下电流的产生提供了简单的图像. 满带没有费米面, 因而分布函数的移动不会带来额外的载流子. 因而在零温仅有满带和空带, 没有部分占据能带的材料, 是不会导电的. 这样的材料称为绝缘体.

电场下加速的电子会被电场做功, 功率密度为

$$P = \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = \sigma E^2. \quad (4.79)$$

如果我们的理论只考虑弹性散射, 那么样品会被无限加热, 稳态的假定也就失效了. 事实上, 由于所考虑的电场非常弱, 电场的功率非常小, 因而只需要非常小的非弹性散射 (散射前后电子能量发生变化) 就可以将电场注入的能量耗散掉. 典型的耗散过程包括电子-晶格 (原子核或离子) 散射和样品边界处的电子-电子散射. 例如, 通过电子和晶格散射, 能量会被传导到晶格上, 在样品边界处, 电子和晶格可以和环境交换能量. 顺带提一下, 弹性散射不改变电子的能量, 只改变电子的动量, 因而在能带图的意义称为水平散射; 非弹性散射可以改变电子的能量, 如果动量改变不大的话称为垂直散射.

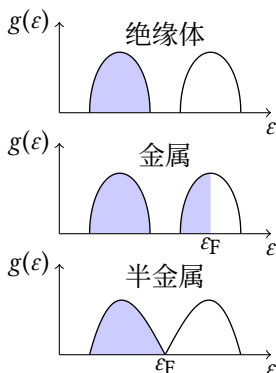


图 4.10: 绝缘体, 金属, 半金属的态密度.

最后再讨论一下弛豫时间. 我们的弛豫时间是基于静态杂质散射得到的, 实际上电子可以受到不同散射的影响, 可以由各自特征的弛豫时间. 假设各种机制的散射没有关联, 散射速率可以相加, 所以总的弛豫时间  $\tau$  由如下关系给出

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{ee}} + \dots, \quad (4.80)$$

其中  $\tau_i$ ,  $\tau_{e-ph}$  和  $\tau_{ee}$  分别是由杂质、电子-晶格振动 (声子) 和电子-电子散射带来的弛豫时间.

通常杂质散射对温度没有特别强的依赖关系, 而电子-晶格振动散射则会随着温度上升而明显变强. 因此, 通常在零温下金属仍然具有有限大的电阻率  $\rho_0$ , 被称为剩余电阻率<sup>51</sup> 主要来源于杂质散射 (如果电子-电子散射不重要). 然而随着温度上升, 通常由于晶格振动对电子的散射越来越强烈, 金属的导电性会下降, 电阻率则随温度上升. 绝缘体的导电性跟温度的关系则往往完全相反. 在零温下, 绝缘体只有完全满的价带和全空的导带. 由满带不导电可知, 零温绝缘体的电阻率无穷大. 在有限温度下, 由于费米分布, 少量的电子会从原本全满的价带由于热激发分布到导带. 因此在导带和价带都会有少量的载流子, 使得有限温度的绝缘体获得一定的导电性. 因为热激发载流子会随着温度上升而增多, 在一定的温度范围内, 可以观测到绝缘体的电阻随温度上升而下降.

### §3. 反常霍尔效应

现在我们来考察和  $\Omega(\mathbf{k})$  相关的电流. 显然这部分电流也是  $E$  的线性函数. 为了写出电导率, 引入反对称张量

$$\Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \Omega_\gamma(\mathbf{k}). \quad (4.81)$$

那么  $E \times \Omega = \hat{e}_\alpha \Omega_{\alpha\beta} E_\beta$ , 因而对应的电导张量为

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{anom}} = -\frac{e^2}{\hbar} \int f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}) \Omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \frac{d^d k}{(2\pi)^d}. \quad (4.82)$$

由于这部分电流是垂直外加电场的, 所以会产生无需外加磁场的霍尔效应, 这被称为反常霍尔效应<sup>52</sup>. 对于多带体系, 使用 (4.82) 需要对能带求和. (内禀) 反常霍尔效应的电导率和弹性散射没有关系, 这点和霍尔效应相似.

由于贝利曲率为赝矢量, 其对称变换为

$$\begin{aligned} \text{空间反演: } \Omega(\mathbf{k}) &\mapsto \Omega(-\mathbf{k}), \\ \text{时间反演: } \Omega(\mathbf{k}) &\mapsto -\Omega(-\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (4.83)$$

因此, 仅在破缺时间反演对称性的体系 (磁性材料) 中可以观测到反常霍尔效应. 一般而言, 磁性金属在外加磁场 (设为  $z$  方向) 下的霍尔磁阻有如下经验公式

$$\rho_{xy} = R_0 H_z + R_s M_z \quad (4.84)$$

其中  $H_z$  和  $M_z$  分别为磁场强度和磁化. 通常第一项对应的是霍尔效应,  $R_0$  和载流子浓度成正比, 第二项对应的是反常霍尔效应. 那么根据实验测量, 先通

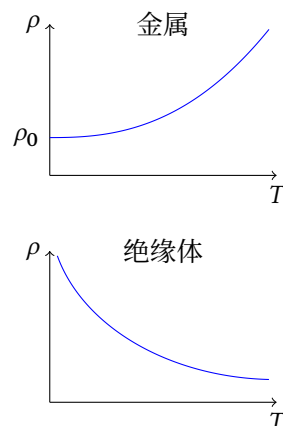


图 4.11: 金属和绝缘体的电阻率.

51: residual resistivity

52: anomalous Hall effect. 反常霍尔效应并不一定产生于能带贝利曲率, 也可能来源于特殊的杂质散射. 在文献中, 前者称为内禀 (intrinsic) 机制, 后者称为外禀 (extrinsic) 机制. 见 Nagaosa. *Rev. Mod. Phys.* 82, 1539 (2010).

过高场下磁化饱和时的数据拟合初  $R_0$ , 再将霍尔电阻率扣除, 即可得到反常霍尔电阻率.

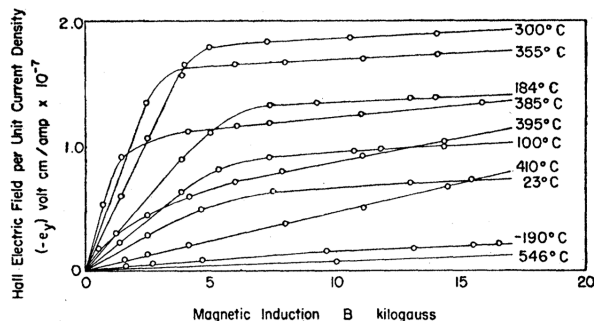


图 4.12: 铁磁金属镍的霍尔电阻率. 图源: E. M. Pugh and N. Rostoker. RMP 25, 151 (1953).

更为奇妙的是, 对于二维布里渊区 (二维晶体, 或者三维晶体布里渊区的切片), 贝利曲率的积分不一定为零. 例如考虑在  $x$ - $y$  平面上的二维晶体,

$$\int_{\text{BZ}} \Omega_{xy}(k_x, k_y) dk_x dk_y = c2\pi, \quad c \in \mathbb{Z}, \quad (4.85)$$

53: Chern number

整数  $c$  称为陈数<sup>53</sup>. 如果  $c$  不为零, 即便在  $T = 0$  时全是满带或空带的二维绝缘体, 也可以传导反常霍尔电流, 而且反常霍尔电导率是量子化的

$$\sigma_{xy} = -c \frac{e^2}{h}. \quad (4.86)$$

54: Chern insulator

55: quantum anomalous Hall effect (QAHE)

这样的绝缘体材料被称为陈绝缘体<sup>54</sup>, 所呈现的量子化的反常霍尔效应称为量子反常霍尔效应<sup>55</sup>.

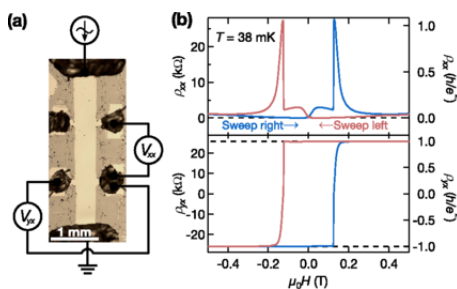


图 4.13: 磁掺杂  $(\text{CrBiSb})_2\text{Te}_3$  中观测到的量子反常霍尔效应. 在 38 mK, 霍尔电阻的量子化精确到 1/10000. 图源: Phys. Rev. Lett. 114, 187201 (2015).

式 (4.85)(也就是满带反常霍尔电导率的量子化) 的证明不难但是比较微妙, 我们且不深究. 现在简单讨论一下这个结果的几何含义. 这个关系和几何中的 Gauss-Bonnet 定理非常相似: 封闭曲面的高斯曲率的积分为  $2\pi$  的整数倍, 当曲面发生连续变化时这个整数不变. 高斯曲率是局域几何量, 在曲面发生连续变化时可以发生变化的. 然而对曲率求和得到的整体几何特征, 由于在曲面连续变形时不会发生变化, 被称为一个拓扑不变量<sup>56</sup>.

56: topological invariant

曲面上一点的曲率一定程度是反映曲面该点切平面和其邻近点的切平面的关系. (4.85) 所对应的曲面就是二维布里渊区, 由于波函数的周期性可以被看做是封闭曲面, 也就是环面<sup>57</sup>(轮胎面, 甜甜圈表面). 如果我们把切平面看作一个线性空间 (矢量空间), 那么可以把这个线性空间换做是该点的希尔伯特空间, 并知道怎么对不同点之间的 (波) 函数做微分, 其实推广得到的结果就是 (4.85). 在此意义上, 一个二维体系的一条完全填充能带的  $\sigma_{xy}$  是一个拓扑不变

57: torus

量,也就是说在满足其定义的条件下,  $\sigma_{xy}$  取值量子化,并且当哈密顿量做连续变化时,  $\sigma_{xy}$  不变.

用一个例子说明下怎么出现构造陈绝缘体. 石墨烯在  $K$  和  $K'$  的有效哈密顿量可以写作

$$H_\tau = v_F(\tau p_x \sigma_x + p_y \sigma_y) + m \sigma_z, \quad (4.87)$$

其中  $\tau = \pm 1$  对应  $K, K'$ ,  $m$  为实数. 此时能带色散关系为

$$\varepsilon_k^\tau = \pm \sqrt{(\hbar v_F k)^2 + m^2} \quad (4.88)$$

因此在  $K, K'$  处出现能隙  $2|m|$ . 在基态如果下面一条能带完全占据, 而上面一条能带全空, 这就是一个隙为  $2|m|$  的绝缘体.

可以计算两个能谷占据态的贝利曲率 (二维体系的贝利曲率仅有一个分量)

$$\Omega_\tau(\mathbf{k}) = \frac{\tau \hbar^2 v_F^2 m}{2\sqrt{m^2 + (\hbar v_F k)^2}}. \quad (4.89)$$

如果在远离  $K, K'$  处的贝利曲率可以忽略不计, 总的贝利曲率积分可以写为两个能谷处的求和,  $\gamma_K + \gamma_{K'}$ :

$$\gamma_\tau = \int dk_x dk_y k \Omega_\tau = \tau \text{sign}(m) \pi. \quad (4.90)$$

可见, 如果两个能隙的符号相同  $m_K = m_{K'}$ , 整体霍尔电导率为零. 有趣的情形是  $m_K = -m_{K'}$ , 可得整体霍尔电导率为  $\pm e^2/h$ , 或者陈数  $c = \pm 1$ . 注意陈数或者霍尔电导率只依赖于  $m$  在  $K, K'$  的符号, 当哈密顿量连续变化 ( $m$  和  $v_F$  的取值), 但是保持  $m$  符号不变时, 量子化的霍尔电导率并不会改变.

如图4.14所示, 保持一个能谷 ( $K'$ ) 的  $m$  不变, 连续改变另一个能谷 ( $K$ ) 的  $m$  值, 两个能谷的能隙可以不一样. (a) 的两个能谷  $m$  符号相同, 陈数 (霍尔电导率) 为零. 如果将  $m_K$  调到与  $m_{K'}$  反号, 则会得到陈数非零的相, 如图4.14(c) 所示. 这两个相虽然可能能带色散完全相同, 但是具有不一样的陈数, 我们说它们是拓扑不等价的两个相. 通常将陈数非零的相称为拓扑相<sup>58</sup>, 而将陈数为零的相称为拓扑平凡相<sup>59</sup>.

当我们通过连续地变化哈密顿量, 使其从一个相转变为拓扑不等价的相, 这个变化称为拓扑相变. 在相变点, 体系的能隙闭合, 如图4.14(c) 所示. 在拓扑相变点, 能隙闭合, 是一个普适的结论. 设想我们将二维空间分割为两个部分, 一边放上 (a) 中的相, 另一边放上 (c) 中的相, 用一个  $m_K$  连续、缓慢从正到负的变化过渡的中间区域连接两边. 如果过渡如此的缓慢, 使得每一个点附近在微观足够大的区域看都是一个有确定  $m_K$  值的相, 那么从上面的讨论可以推断在过渡区域必有一点 (局域) 没有能隙. 事实上, 这是拓扑相的一个特征: 在其边界上必有无能隙<sup>60</sup>的边缘态<sup>61</sup> (如果样品的外面是真空, 真空被认为是拓扑平凡的). 这被称为拓扑态的体-边对应原理.<sup>62</sup> 物体的整体性质可以编码在其边界上.<sup>63</sup>

事实上, 基于能带的拓扑特性是近 20 年凝聚态物理的重要进展之一. 能带拓扑相的定义, 往往是基于能带的几何量 (曲率, 联络, 相位) 去构造拓扑不变量, 以此划分拓扑不等价的能带体系. 能带拓扑的概念已经被应用于绝缘体 (陈绝缘体, 拓扑绝缘体, 晶体拓扑绝缘体等等) 和半金属 (狄拉克半金属, 外尔半金属) 体系, 这些材料各自呈现新奇的电、光响应. 类似的概念也应用到集

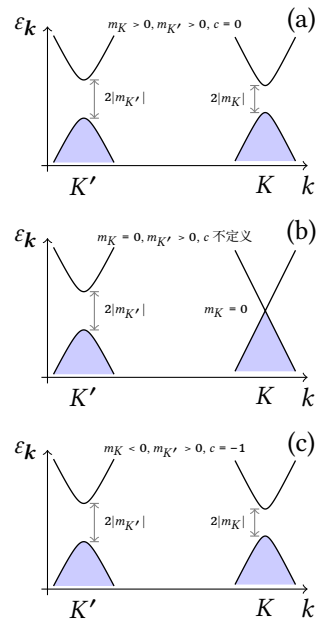


图 4.14: 基于反常霍尔电导率的拓扑相变. (a) 平凡绝缘体,  $c = 0$ . (b) 相变点, 能隙为零. (c) 陈数为  $-1$  的陈绝缘体态.

58: topological phase

59: topologically trivial phase

60: gapless

61: edge state

62: bulk-boundary correspondence

63: 这就好像量子引力的全息原理: 描述了一个空间的性质可编码在其边界上.

体激发如声子和磁振子, 甚至超导体系. 限于篇幅, 本章就不展开讨论, 只是希望通过介绍绝缘体/量子反常霍尔效应的介绍, 提供一个初步的印象.

#### §4. 电子介导的热输运

与电流不同, 晶体可以通过电子和原子的运动 (甚至别的集体激发) 传递能量. 因此热导率通常划分为电子和声子的贡献, 本节讨论电子热导率. 对于金属 (除了低温下且具有大量杂质的“脏金属”), 电子热导率通常主导热输运.

热的输运是由温度梯度驱动的, 在温度梯度不大时可以由经验傅里叶定律描述

$$\mathbf{j}^Q = -\kappa_T \nabla T. \quad (4.91)$$

其中  $\kappa_T$  为热导率. 然而, 温度梯度所带来的空间不均匀, 也可能驱动电荷的转移. 事实上, 按照德鲁达模型, 碰撞之后左右移动的电子温度不同, 也可以产生净余粒子流动, 形成电流. 反之, 电场所驱动的电流也携带能量, 也可能造成热量转移. 同时温度梯度也可以带来化学势空间的变化. 因此, 更为一般的线性响应关系写为

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= L_{11} \mathbf{F} + L_{12} (-\nabla T), \\ \mathbf{j}^Q &= L_{21} \mathbf{F} + L_{22} (-\nabla T), \end{aligned} \quad (4.92)$$

其中  $\mathbf{F} = \mathbf{E} + \frac{1}{e} \nabla \mu$ .

为了使用玻尔兹曼方程, 首先要确定热流密度的形式. 考虑样品中的一个区域<sup>64</sup>, 该区域体积恒定:  $TdS = dE - \mu dN_e$ . 由于  $TdS$  是可逆过程传热过程进入该区域的热量, 因此热流可以分为两个部分, 能量流和粒子流

$$\mathbf{j}^Q = \mathbf{j}^E - \mu \mathbf{j}^N. \quad (4.93)$$

因此, 一条能带 (不包含自旋简并) 的热流密度应该写为

$$\mathbf{j}^Q = \int [dk] (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f. \quad (4.94)$$

正如上面讨论, 在电场和温度梯度不太大时, 我们可以通过  $T(\mathbf{r})$  和  $\mu(\mathbf{r})$  定义局域热平衡, 在  $\mathbf{r}$  附近的宏观不太大、微观不太小的区域中引入费米-狄拉克分布函数

$$f_0(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu(\mathbf{r})}{k_B T(\mathbf{r})}\right) + 1}. \quad (4.95)$$

是局域平衡分布函数, 弛豫时间近似下 (忽略反常速度),

$$f_1 = -\tau \left[ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \nabla f_0 - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 \right].$$

其中

$$\nabla f_0 = \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \left( \nabla \mu - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right)$$

64: 在外场和温度梯度都不太大时, 我们通常考虑宏观不太大, 微观不太小的区域, 可以通过  $T(\mathbf{r})$  和  $\mu(\mathbf{r})$  定义局域热平衡.



因此, 一阶分布函数为

$$f_1 = \tau \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left( -eF + \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \right) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}). \quad (4.96)$$

利用上式可以计算电流和热流密度, 即可以得到输运方程 (4.92). 定义

$$K^{(n)} = e^2 \int [dk] \tau \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^n \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}), \quad (4.97)$$

不难验证

$$\begin{aligned} L_{11} &= K^{(0)}, \\ L_{12} &= -\frac{1}{eT} K^{(1)}, \\ L_{21} &= -\frac{1}{e} K^{(1)} = TL_{12}, \\ L_{22} &= \frac{1}{e^2 T} K^{(2)}. \end{aligned} \quad (4.98)$$

其中  $L_{11}$  即是纵向电导率. 可见, 温度梯度确实可以驱动电流, 这称为热电效应<sup>65</sup>. 反之, 电场可以驱动热流. 这两种过程的输运系数有特定关系,  $T_{21} = TL_{12}$ , 这是昂萨格倒易关系<sup>66</sup>的一个具体形式.

65: thermoelectricity, 或 thermoelectric effect

66: Onsager reciprocal relation

实验测量热导率时, 对材料施加温度梯度, 但是并不会特意加上闭合的外电路通过电流, 因此电流为零. 这就会在材料内部形成内置电场  $F$  抵消热电流,

$$F = -L_{11}^{-1} L_{12} (-\nabla T). \quad (4.99)$$

因此, 总的热流时外加温度梯度和内建电场的贡献之和, 那么实际测得的热导率为

$$\kappa_T = L_{22} - L_{21} L_{11}^{-1} L_{12}. \quad (4.100)$$

仅当热电效应可以忽略不计时,  $\kappa_T \approx L_{22}$ .

可以利用索末菲展开计算  $L_{ij}$ . 定义

$$\begin{aligned} \sigma(\varepsilon) &= e^2 \tau(\varepsilon) \int [dk] \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \\ K^{(n)} &= \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^n \sigma(\varepsilon). \end{aligned}$$

因为低温下精确到  $(T/T_F)^2$  阶,  $-\partial f_0/\partial \varepsilon \approx \delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$ , 所以  $\sigma(\varepsilon_F)$  电导率. 因此,

$$\begin{aligned} K^{(2)} &\approx \sigma(\mu) \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 \\ &= \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \sigma(\mu), \end{aligned}$$

最后一步计算见 (1.64). 考虑  $\mu \approx \varepsilon_F$ ,  $\sigma(\mu)$  也就是金属的电导率. 所以当热电效应可以忽略时,

$$\frac{\kappa_T}{T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \sigma. \quad (4.101)$$

这个结果和基于德鲁达模型和索末菲电子气估算的比热得到的 Wiedeman-Franz 定律 (1.75) 具有几乎一样的形式. 当然, 这里的结果是基于更加精细的微观理论.

现在讨论一下在热电效应可以忽略时热传导的物理图像. 由 (4.96), 仅由温度梯度引起的一阶分布函数为

$$f_1 = \tau \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} (-\nabla T) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}).$$

由此, 非平衡分布函数可以看做是由温度梯度引起温度改变的平衡分布

$$f = f_0(T - \tau \nabla T \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})). \tag{4.102}$$

可见顺着温度梯度  $-\nabla T$  方向运动的电子相对于体系的平均温度更热, 而逆向运动的电子更冷. 那么在顺着温度梯度方向运动的费米面附近, 一部分电子被转移到高于高于化学势的能级上; 同理, 在逆向运动的费米面附近, 部分电子转移到低于化学势的能级上. 两种电子转移都会造成顺温度梯度方向的净余热流.

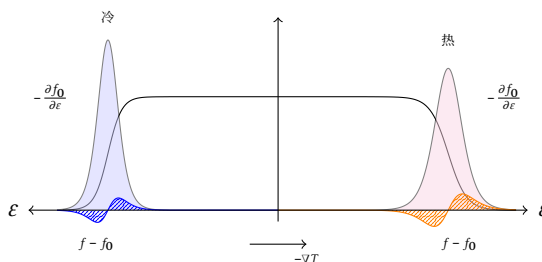


图 4.15: 温度梯度造成的非平衡分布.

最后介绍一下热电效应. 由 (4.99) 可以看出, 在开路测量 (电流为零) 时金属中的温度梯度可以带来内建电场. 如果外接伏特表, 则会测量到由温度差引起的电压. 需要说明, 伏特表实际上测量的通过一个大电阻物质的微小电流, 这样的测量并不区分  $F$  中的电场和  $\nabla\mu$  引起的电流.<sup>67</sup>

67: 化学势梯度引起的电流称为扩散电流, 因为化学势的变化造成局域密度的改变, 密度的不均匀造成扩散. 应该在这之前介绍一下扩散, 以及爱因斯坦关系.

考虑这样的实验装置. 将金属 A 和 B 制作成如图所示的开口环, 环上有两处接触点, 温度分别为  $T_1$  和  $T_2$ , 环开口处的温度为  $T_0$ , 并外接一个伏特表. 计算两个端点之间的电动势

$$\Delta V = \left( \int_0^1 + \int_1^2 + \int_2^0 \right) F dl = \int_{T_1}^{T_2} (Q_A - Q_B) dT, \tag{4.103}$$

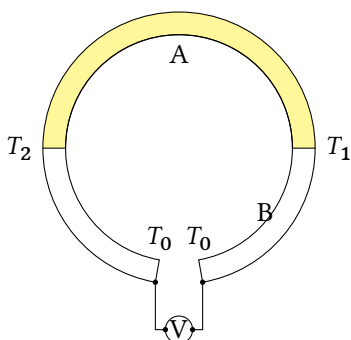


图 4.16: 赛贝克效应.

其中

$$Q = L_{11}^{-1} L_{12} \tag{4.104}$$

称为材料的赛贝克系数.<sup>68</sup> 这样的热电装置可以用于测量温度 (热电偶), 也可以通过输入能量保持温度差, 可以通过热电材料转化为电能. 赛贝克发电机, 虽然通常发电效率不高, 但优点是没有移动的零部件, 可以用于无人空间设备.

68: Seebeck coefficient, 或者 thermoelectric power

热电效应的另一个体现称为佩尔贴效应, 将赛贝克装备中的伏特表换做电池, 驱动电流通过环状异质结, 并设法使环状异质结内没有温度梯度. 这种

情况下, 热电效应会驱动热流

$$j^Q = L_{21}L_{11}^{-1}j = \Pi j. \quad (4.105)$$

金属 A 和金属 B 的佩尔贴系数  $\Pi$  不同, 则会导致通过环上部和下部从左向右传递的热流不会完全抵消. 这就形成一个基于热电效应的热泵, 可以实现全固态制冷.