

布洛赫输运

squid

2022 年 10 月 31 日

在晶格中,电子的本征函数是周期性调制的平面波,量子数为能带指标 n 和波矢 \mathbf{k} 。为了将 Boltzmann 方程应用于 Bloch 电子,我们考虑一种半经典模型。首先忽略带间跃迁,所以可以忽略 n 。然后将中心位于 \mathbf{r} 处、平均波矢为 \mathbf{k} 的 Bloch 波包看作是相空间中位于 $(\mathbf{r}, \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k})$ 处的粒子。由于自旋的存在, Bloch 电子的分布函数定义为

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{k}, \quad (1)$$

其中 $n(\mathbf{r}, t)$ 是电子的局域数密度。由于我们把 Bloch 电子视为经典粒子,它在电磁场中位置和动量的时间导数便可以写为

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \\ \hbar \dot{\mathbf{k}} = e \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \right], \end{cases} \quad (2)$$

其中 $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = e [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)/c]$ 是高斯制下的洛伦兹力。从而我们可以形式地写出 Boltzmann 方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}. \quad (3)$$

为了具体能计算一些电磁输运系数,我们可以取弛豫时间近似

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \approx -\frac{f_{\mathbf{k}} - f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\tau(\mathbf{k})}, \quad (4)$$

其中 $f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ 是局域平衡下的 Fermi-Dirac 分布

$$f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{e^{[\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu(\mathbf{r}, t)]/kT(\mathbf{r}, t)} + 1}. \quad (5)$$

假设我们考虑的分布与局域平衡分布非常接近,我们可以把 $f_{\mathbf{k}}$ 展开至一阶项

$$f_{\mathbf{k}} \approx f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}}^{(1)}. \quad (6)$$

在实际求输运系数的过程中我们通常取稳定的外场,故分布函数的时间导数为 0。考虑这个条件,并将上式代入 Boltzmann 方程中便得到

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T + \nabla_{\mathbf{r}} \mu - e \mathbf{E} \right) \left(-\frac{\partial(f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}}^{(1)})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} (f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}}^{(1)}) = -\frac{f_{\mathbf{k}}^{(1)}}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (7)$$

由于 $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ 和 $f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ 相比很小,故上式电势、温度、化学势三者梯度的相关项中可以只保留 $\partial f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}})/\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}$ 。但在磁场相关项中无法这么做,因为实际上

$$\frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}) \cdot \hbar \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f^{(0)}(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} = 0, \quad (8)$$

所以 $e(\mathbf{v}_k \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_k f_k^{(1)} / \hbar c$ 是 \mathbf{H} 参与作用的领头阶。考虑以上条件, (7) 式就可以写为

$$\mathbf{v}_k \cdot \left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{T} \nabla_r T + \nabla_r \mu - e \mathbf{E} \right) \left(-\frac{\partial f^{(0)}(\varepsilon_k)}{\partial \varepsilon_k} \right) + \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v}_k \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_k f_k^{(1)} = -\frac{f_k^{(1)}}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (9)$$

因为我们将 $f_k^{(1)}$ 视为一阶小量, 故 (9) 式意味着温度梯度、化学势梯度、电场最高只能是一阶小零, 而磁场可以是常数阶。这种区别让我们接下来分开考虑磁场是否为零的情况。此外对于我们此处关注的电磁输运系数, 我们令温度、化学势空间均匀。这样局域平衡的 $f^{(0)}(\varepsilon_k)$ 相应被替换为全局平衡的 f_0 。

首先在磁场为零时计算电导率。在导带底采用有效质量近似 $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, 此时速度为 $\mathbf{v}_k = \hbar \mathbf{k} / m^*$ 。为简单起见, 下文中忽略 \mathbf{v} 的下标 \mathbf{k} 。代入 (9) 式可以得到

$$f_k^{(1)} = e\tau(\mathbf{k})(\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right). \quad (10)$$

于是电流密度就相应写为

$$\mathbf{J} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int f_k \mathbf{v} d\mathbf{k} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int d\mathbf{k} \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v} \mathbf{v} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \cdot \mathbf{E}. \quad (11)$$

假设系统各向同性, 电导率正比于单位张量, 每一个分量都满足类似的方程。假设弛豫时间仅和能量有关 (磁场非零时也是如此), 将对波矢求和换为对能量求和, 则方程为

$$J_i = e^2 \int_0^\infty v_i^2 E_i \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) n(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (12)$$

其中 $n(\varepsilon)$ 为态密度。考虑到 $\varepsilon = m^* v^2 / 2$ 、电导率各向同性、 $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2 = 2\varepsilon / m^*$, 电导率就可以写为

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (13)$$

对于固体中的电子, 态密度满足 $n(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}$, 故电导率为

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m^*} \int_0^\infty C\varepsilon^{3/2} \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (14)$$

又由于电子数密度

$$n = \int_0^\infty n(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} \int_0^\infty C f_0(\varepsilon) d\varepsilon^{3/2} = \frac{2}{3} \int_0^\infty C\varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (15)$$

故可以定义一种均值

$$\langle \tau(\varepsilon) \rangle = \frac{\int_0^\infty C\varepsilon^{3/2} \tau(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\int_0^\infty C\varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}, \quad (16)$$

此时电导率就写为

$$\sigma = \frac{ne^2 \langle \tau(\varepsilon) \rangle}{m^*}. \quad (17)$$

对于金属而言, 输运性质主要由费米面附近的电子决定, 此时 $\sigma = ne^2 \tau(\varepsilon_F) / m^*$ 。而对于一般的材料, σ 与 $\tau(\varepsilon)$ 的具体形式有关。

下面考虑磁场非零的情形。(9) 式此时写为

$$\mathbf{v} \cdot e \mathbf{E} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) + \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \nabla_k f_k^{(1)} = -\frac{f_k^{(1)}}{\tau(\varepsilon)}. \quad (18)$$

类比电场的情况，我们希望能找到如下形式的 $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{C}(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right). \quad (19)$$

将 (19) 式代入 (18) 式得到

$$\frac{e}{m^*c} \mathbf{C} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) + \frac{\mathbf{C} \cdot \mathbf{v}}{\tau(\varepsilon)} = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}. \quad (20)$$

这对于任意的 \mathbf{v} 均成立，于是

$$\omega_c \times \mathbf{C} = \frac{\mathbf{C}}{\tau(\varepsilon)} - e \mathbf{E}, \quad (21)$$

其中 $\omega_c = -e\mathbf{H}/m^*c$ 为回旋频率。对于 $x-y$ 平面内的二维电子气的特殊情形（电场沿 $x-y$ 平面，磁场沿 z 方向）， \mathbf{C} 可解得等于

$$\mathbf{C} = \frac{e\tau^2(\varepsilon)}{1 + \omega_c^2\tau^2(\varepsilon)} \left[\frac{\mathbf{E}}{\tau(\varepsilon)} + \omega_c \times \mathbf{E} \right]. \quad (22)$$

相应的 $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ 便为

$$f_{\mathbf{k}}^{(1)} = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{e\tau^2(\varepsilon)}{1 + \omega_c^2\tau^2(\varepsilon)} \left[\frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}}{\tau(\varepsilon)} + (\omega_c \times \mathbf{E}) \cdot \mathbf{v} \right]. \quad (23)$$

此时我们可以直接看到，磁场为常数阶时（从而 ω_c 为常数阶），它对 $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ 的贡献是一阶的。

在同一种构型下，我们还可以进一步通过类似的方法解出此时的二维电导率张量

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \begin{pmatrix} \langle \tau/(1 + \omega_c^2\tau^2) \rangle & -\langle \omega_c\tau^2/(1 + \omega_c^2\tau^2) \rangle \\ \langle \omega_c\tau^2/(1 + \omega_c^2\tau^2) \rangle & \langle \tau/(1 + \omega_c^2\tau^2) \rangle \end{pmatrix}, \quad (24)$$

其中均值与之前定义一致。可以看出，磁场为零时， $\omega_c = 0$ ，(24) 式就退化回到 (17) 式。用 (24) 式可以进一步推导霍尔效应和磁阻，这里不再赘述。

和 Drude 模型相比，上述过程中考虑的磁场存在与否两种情形得到的电导率中包含的弛豫时间都是一个均值而非常数，故有温度依赖性。而涉及到均值的具体计算需要考虑 $\tau(\varepsilon)$ 的具体形式，它与杂质散射和电声散射的具体细节有关。接下来对相对简单的电子与固定杂质散射过程做一计算，电声散射相对复杂但遵循类似的原则。

首先杂质固定时，散射前后电子的波矢模长不变，可以视为量子力学中的势散射。玻恩近似下，单位时间内电子波矢从 \mathbf{k} 散射变为 \mathbf{k}' 的概率为

$$W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V_i | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}), \quad (25)$$

其中 V_i 为电子与杂质之间的相互作用势。由于碰撞的微观可逆性（或者玻恩近似下利用相互作用势算符的厄米性）我们可以得到

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}. \quad (26)$$

类似于经典气体 Boltzmann 方程中的讨论，碰撞项分为碰撞增加的部分和碰撞损失的部分。考虑 Pauli 不相容原理，它写为

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int [W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} (1 - f_{\mathbf{k}}) - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}'})] d\mathbf{k}' \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} (f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}' \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int (W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'} - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}) d\mathbf{k}'. \end{aligned} \quad (27)$$

于是可以看出考虑碰撞可逆性之后，势散射并不会体现出泡利不相容的作用。另外我们可以发现，作为 Boltzmann 方程解的全局平衡的 Fermi-Dirac 分布 $f_0(\epsilon_k)$ ，不仅碰撞项积分为 0，碰撞项积分的被积函数也为 0，因为

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}'}) = W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}). \quad (28)$$

这说明杂质散射使得电子气最终不仅达到了平衡，还达到了细致平衡（任意两个状态之间的跃迁平衡）。为了更好地理解这一点，我们指出达到平衡时系统的相空间分布函数不随时间改变，概率流的散度为 0（没有积累和损失）；而细致平衡则相当于更进一步要求概率流本身为 0。（确切来说概率分布稳定但概率流非 0 的状态或许应该被称为稳定非平衡态，但我们提到的“全局平衡分布”这种分布并没有对概率流作出要求。）这意味着最终电子在相空间中的分布不是一个“涡旋式分布”（“涡旋式分布”可以保持 $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ 与 t 无关但整体在“旋转”，故系统没有达到细致平衡），或者说最终电子在相空间中的分布没有某种意义下的“角动量”。这应当是因为在我们的计算中，杂质是固定的，它不会支持相空间的某种“角动量”长久存在。电声散射的讨论中也有类似结果，因为在那里我们将声子的分布始终视为平衡的 Boltzmann 分布，它同样不支持长久存在的“角动量”。

回到主题，有了 (27) 式我们就可以对弛豫时间的具体形式有一个了解。将一阶近似 (6) 式代入 (27) 式中，由于局域平衡态碰撞积分为 0，我们得到

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \left(f_{\mathbf{k}'}^{(1)} - f_{\mathbf{k}}^{(1)} \right) d\mathbf{k}'. \quad (29)$$

它等于弛豫时间近似下的碰撞项，故有

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \left(1 - \frac{f_{\mathbf{k}'}^{(1)}}{f_{\mathbf{k}}^{(1)}} \right) d\mathbf{k}'. \quad (30)$$

为了获得对 $\tau(\mathbf{k})$ 的一个定性认识，我们可以在有效质量近似 $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ 下，用 (10) 式的稳态 $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ 代替真实的 $f_{\mathbf{k}}^{(1)}$ 。假定 $\tau(\mathbf{k}) = \tau(k) = \tau(\epsilon)$ ，于是弛豫时间满足

$$\frac{1}{\tau(\epsilon)} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \left(1 - \frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{E}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}} \right) d\mathbf{k}'. \quad (31)$$

选取坐标系使得 \mathbf{k} 沿 z 方向，电场 \mathbf{E} 在 $x-z$ 平面内，与 z 轴夹角为 α ， \mathbf{k}' 的方位角分别为 θ, ϕ ，对 (31) 式积分可以得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(\epsilon)} &= \frac{v}{V} \int \sigma(\theta) (1 - \cos \theta - \tan \alpha \sin \theta \cos \phi) d\Omega \\ &= \frac{1}{\tau(\epsilon)} = \frac{v}{V} \int \sigma(\theta) (1 - \cos \theta) d\Omega, \end{aligned} \quad (32)$$

其中散射截面为

$$\sigma(\theta) = \frac{m^{*2} V^2}{4\pi^2 \hbar^4} |\langle \mathbf{k}' | V_i | \mathbf{k} \rangle|^2. \quad (33)$$

(32) 式描述的是单个杂质的贡献，所有杂质的贡献应当为它们的叠加，故

$$\frac{1}{\tau(\epsilon)} = n_i v \int \sigma(\theta) (1 - \cos \theta) d\Omega, \quad (34)$$

其中 n_i 为杂质数密度。 $\tau(\epsilon)$ 的进一步计算需要指定相互作用势的形式，不同的相互作用势可以得到弛豫时间关于能量的不同的标度关系，这里不再赘述。此外，零电磁场情况下加入温度梯度、化学势梯度还可以得到热电系数，这里也不再涉及。

最后仅指出，上文利用 Boltzmann 方程进行讨论的过程中，我们将 Bloch 波包看作不相干的粒子。这意味着上述过程仅对特征波长远小于碰撞平均自由程的情况成立。对金属而言，特征波长是费米波长；对非简并半导体而言，特征波长是热波长。