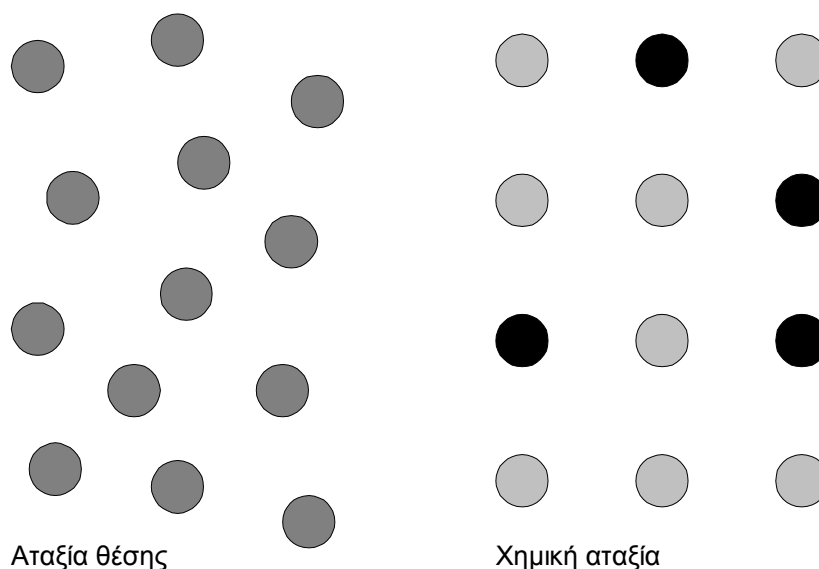


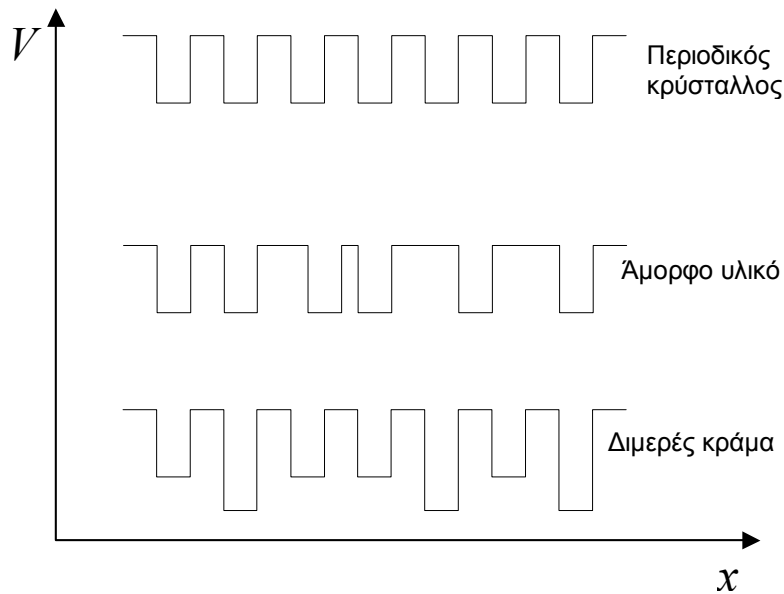
ΑΤΑΚΤΑ ΥΛΙΚΑ

1. Μορφές αταξίας

Μπορούμε να διακρίνουμε κατ' αρχή δύο μεγάλες κατηγορίες άτακτων συστημάτων στη φυσική της συμπυκνωμένης ύλης: συστήματα με *αταξία θέσης* και συστήματα με *χημική αταξία* (σχήμα 1). Στην πρώτη περίπτωση το υλικό είναι χτισμένο από τις ίδιες δομικές μονάδες, οι οποίες όμως δεν είναι διατεταγμένες περιοδικά (άμορφα και υγρά συστήματα). Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε μια τυχαία διάταξη διαφορετικών ατόμων σε περιοδικό πλέγμα (άτακτο κράμα). Ευνόητο είναι ότι μπορούμε να έχουμε συνδυασμό των δύο ειδών αταξίας, όπως για παράδειγμα στα άμορφα κράματα.



Σχήμα 1. Συστήματα με αταξία θέσης και χημική αταξία



Σχήμα 2. Μονοδιάστατο υπόδειγμα δυναμικού για περιοδικό κρύσταλλο, άτακτο κράμα και άμορφο υλικό

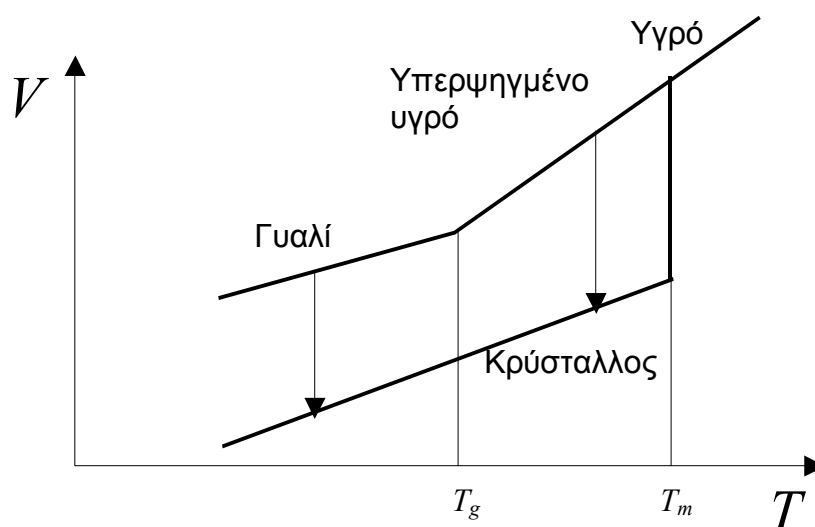
Άμορφα υμένια και γυαλιά

Μία ειδική περίπτωση αταξίας θέσης είναι η *τοπολογική αταξία*, όπου στο σύστημα έχουμε τον ίδιο αριθμό πρώτων γειτόνων (αριθμό σύνταξης). Όταν το γερμάνιο για παράδειγμα επικάθεται σ' ένα υπόστρωμα, συμπυκνούμενο από την αέρια φάση, το αποτέλεσμα είναι συνήθως ένα άμορφο υμένιο. Η τάξη μακράς εμβέλειας που χαρακτηρίζει το κρυσταλλικό Ge δεν υφίσταται πλέον, και στο υμένιο έχουμε ένα τυχαίο δίκτυο ατόμων. Παρόλα αυτά, τα άτομα Ge που βρίσκονται στους κόμβους του δικτύου έχουν εν γένει τέσσερεις πλησιέστερους γείτονες συνολικά ο καθένας, με τους οποίους σχηματίζουν δεσμούς παρόμοιους με εκείνους του κρυσταλλικού Ge. Μπορούμε να πούμε δηλαδή ότι η τάξη βραχείας εμβέλειας του κρυσταλλικού Ge διατηρείται σε μεγάλο βαθμό και στην άμορφη κατάσταση, αν και υπάρχουν διακυμάνσεις τόσο ανάμεσα στα μήκη όσο και στις γωνίες μεταξύ των δεσμών. Εμφανίζονται επίσης ατέλειες στη δομή, όπως διάκενα, άτομα Ge με τρεις αντί τέσσερεις γείτονες και, ενδεχομένως, προσμίξεις. Το Ge καθώς και άλλα υλικά, όπως Si, Te, B, InSb, ..., τα οποία δημιουργούνται σε άμορφη κατάσταση με εναπόθεση, αλλά δεν μπορούν να γίνουν άμορφα με ψύξη από τήγμα, έχουν ιδιότητες που είναι ευαίσθητες στις συνθήκες της εναπόθεσης και

της συνεπακόλουθης διαδικασίας ανόπτησης. Τέτοια άμορφα υμένα μπορεί να είναι ασταθή και χρειάζεται συχνά προσοχή (π.χ. χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος) για να αποφευχθεί η κρυστάλλωση.

Άμορφα υλικά που σχηματίζονται με ψύξη από την υγρή φάση είναι γνωστά ως γυαλιά και είναι κατά κανόνα ευσταθέστερα από τα άμορφα υμένα που, όπως προαναφέραμε, σχηματίζονται μόνο με εναπόθεση. Σε αυτά περιλαμβάνονται τα Se, As₂Se₃ και παρόμοιες ενώσεις που περιλαμβάνουν ένα ή περισσότερα στοιχεία από τα S, Se, Te, καθώς και τα συνήθη βοριοπυριτικά γυαλιά. Ο σχηματισμός γυαλιού με ψύξη από τήγμα περιγράφεται σχηματικά στο σχήμα 3. Σε ορισμένες περιπτώσεις το πέρασμα από την υγρή στην υαλώδη κατάσταση είναι ομαλό, χωρίς εμφανή ασυνέχεια στις ιδιότητες του συστήματος. Σε άλλες περιπτώσεις, το σύστημα υφίσταται μια αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης σε μια κρίσιμη θερμοκρασία T_g , που λέγεται *θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης*. Στη θερμοκρασία αυτή, ο συντελεστής θερμικής διαστολής αλλάζει παίρνοντας μικρότερη τιμή, όπως φαίνεται στο σχήμα 3. Το ίδιο συμβαίνει και στην ειδική θερμότητα. Γενικά έχουμε μια σκλήρυνση του υλικού: λιγότερες ενεργειακές καταστάσεις διάταξης και βαθμοί ελευθερίας είναι διαθέσιμοι στο σύστημα κάτω από την T_g . Πρέπει όμως να τονισθεί ότι η T_g , αντίθετα με τη θερμοκρασία τήξης T_m , δεν είναι σαφώς ορισμένη και εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης ή θέρμανσης όταν το υλικό υφίσταται την αντίστροφη διαδικασία. Επίσης, υπάρχει πάντα η πιθανότητα κρυστάλλωσης σε κάθε θερμοκρασία πάνω ή κάτω από T_g , όπως δείχνουν τα κατακόρυφα βέλη στο σχήμα 3. Για ορισμένα υλικά, όπως το As₂Te₃, η πιθανότητα κρυστάλλωσης είναι τόσο μεγάλη ώστε χρειάζεται ταχύτατη ψύξη για να σχηματισθεί γυαλί. Αντίθετα, στο As₂Se₃ η διαδικασία κρυστάλλωσης είναι πολύ αργή και επομένως ο σχηματισμός του γυαλιού επιτυγχάνεται με ψύξη του τήγματος με σχετικά χαμηλό ρυθμό. Η υαλώδης κατάσταση είναι μια μετασταθής κατάσταση, δηλαδή θερμοδυναμικά λιγότερο ευσταθής υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, σε σχέση με την κρυσταλλική κατάσταση. Χρειάζεται όμως μια ενέργεια ενεργοποίησης ΔE για τη μετάβαση

από την υαλώδη στην κρυσταλλική φάση και αν αυτή είναι αρκετά μεγάλη το γυαλί είναι πρακτικά ευσταθές.



Σχήμα 3. Μεταβολή του όγκου με τη θερμοκρασία υλικού που σχηματίζει γυαλί. Τα κατακόρυφα βέλη δείχνουν τη δυνατότητα κρυστάλλωσης από υγρό σε υπέρψυξη ή από γυαλί

Άτακτα κράματα

Τα άτακτα κράματα αποτελούνται από περισσότερα του ενός διαφορετικά άτομα, και διακρίνονται σε άμορφα (δεν υπάρχει ως υπόβαθρο ένα γεωμετρικό πλέγμα) και μη (άτομα τυχαία διατεταγμένα σε πλέγμα). Μια παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανομή των ατόμων του κράματος είναι η τάξη βραχείας εμβέλειας λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Αν οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ισχυρές, ωθούν άτομα του ίδιου είδους να σχηματίζουν συσσωματώματα ή αντίθετα να περιβάλλονται κατά προτίμηση από άτομα διαφορετικού είδους. Αν είναι ασθενείς, τα παραπάνω φαινόμενα είναι σπάνια, οπότε η πιθανότητα να βρούμε ένα άτομο συγκεκριμένου είδους σε κάποιο πλεγματο σημείο είναι ανεξάρτητη από το είδος των ατόμων που βρίσκονται στις γειτονικές θέσεις. Αν δηλαδή θεωρήσουμε ένα διμερές κράμα A_cB_{1-c} , η πιθανότητα να έχουμε σε μια θέση άτομο A θα είναι c ενώ άτομο B $1-c$. Τέτοια κράματα ονομάζονται τυχαία κράματα.

Αν αντικαταστήσουμε ένα άτομο με ένα άλλο διαφορετικό, αλλάζει και το δυναμικό στην περιοχή που έγινε η αντικατάσταση. Έτσι, π.χ. στο πρότυπο των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων, το ενδοπλεγματοεικό στοιχείο της χαμιλτονιανής από ε_0 παίρνει καινούρια τιμή ε'_0 . Επειδή η αλλαγή αυτή αφορά στα διαγώνια στοιχεία της χαμιλτονιανής, αναφέρεται ως διαγώνια αταξία. Βέβαια εκτός από τη διαγώνια αταξία, υπάρχει και η μη διαγώνια αταξία. Αυτή αναφέρεται στη μεταβολή του ολοκληρώματος μεταπήδησης W_{ij} , το οποίο εξαρτάται όχι μόνο από την απόσταση ανάμεσα στα πλεγματοεικά σημεία i και j αλλά και από το είδος των ατόμων που βρίσκονται στα i και j και στο περιβάλλον τους.

2. Μελέτη μονοδιάστατου κράματος

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ένα μονοδιάστατο διμερές τυχαίο κράμα $A_c B_{1-c}$, του οποίου τα στοιχεία A και B έχουν μόνο μία ενεργειακή κατάσταση, στην αναπαράσταση των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων (όπως θα δούμε παρακάτω η μονοδιάσταση περίπτωση αποτελεί μια απαιτητική δοκιμή ελέγχου για τις προσεγγιστικές θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί για άτακτα συστήματα). Το κράμα αποτελείται συνολικά από N άτομα, ενώ λαμβάνουμε υπ' όψη μόνο διαγώνια αταξία και αλληλεπίδραση πρώτων γειτόνων. Θεωρούμε επίσης ότι τα ολοκληρώματα μεταπήδησης εξαρτώνται μόνο από την απόσταση ανάμεσα στα πλεγματοεικά σημεία i και j και όχι από το είδος των ατόμων που βρίσκονται στα i και j ή στο περιβάλλον τους. Ο πίνακας της χαμιλτονιανής θα έχει τότε τριδιαγώνια μορφή

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & W & 0 & \dots & \dots & 0 \\ W & \varepsilon_2 & W & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & W & \varepsilon_i & W & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & W \\ 0 & \dots & \dots & 0 & W & \varepsilon_N \end{pmatrix}, \quad (1)$$

όπου ε_i είναι ε_A ή ε_B με πιθανότητες c και $1-c$, αντίστοιχα. Ο πιο άμεσος τρόπος λύσης του προβλήματος είναι ο απευθείας υπολογισμός των ιδιοτιμών και ιδιοδιανυσμάτων του πίνακα της χαμιλτονιανής. Κάτι τέτοιο όμως εκτός από πρακτικά ανέφικτο (ο αριθμός N είναι της τάξης του αριθμού του Avogadro), είναι και περιττό, αφού σε τέτοια συστήματα χρειαζόμαστε λιγότερη πληροφορία από αυτή που προσφέρει η ακριβής γνώση των ιδιοτιμών. Εκείνο που μας ενδιαφέρει κυρίως είναι η πυκνότητα καταστάσεων, $n(E)$, ή εναλλακτικά η ολοκληρωμένη πυκνότητα καταστάσεων, $N(E)$. Η εύρεση αυτών των ποσοτήτων μπορεί να γίνει στο συγκεκριμένο παράδειγμα με αριθμητική μέθοδο που στηρίζεται στο παρακάτω θεώρημα:

Θεώρημα απαρίθμησης αρνητικών ιδιοτιμών

Έστω ένας πραγματικός n -διάστατος πίνακας με τριδιαγώνια μορφή,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{B}_2 & \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} \\ \tilde{\mathbf{B}}_2 & \mathbf{A}_2 & \mathbf{B}_3 & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \tilde{\mathbf{B}}_3 & \mathbf{A}_3 & \mathbf{B}_4 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{B}_m \\ \mathbf{0} & \cdots & \cdots & \mathbf{0} & \tilde{\mathbf{B}}_m & \mathbf{A}_m \end{pmatrix}, \quad (2)$$

όπου \mathbf{A}_i συμμετρικός τετραγωνικός πίνακας διάστασης $l_i \times l_i$, \mathbf{B}_i πίνακας διάστασης $l_{i-1} \times l_i$, $\tilde{\mathbf{B}}_i$ ο ανάστροφος πίνακας του \mathbf{B}_i και όλα τα υπόλοιπα στοιχεία του \mathbf{M} είναι μηδέν. Ορίζοντας τους πίνακες $\mathbf{U}_1 = \mathbf{A}_1 - x\mathbf{I}_1$ και $\mathbf{U}_i = \mathbf{A}_i - x\mathbf{I}_i - \tilde{\mathbf{B}}_{i-1}\mathbf{U}_{i-1}^{-1}\mathbf{B}_i$ για $i = 2, 3, \dots, m$, όπου \mathbf{I}_i είναι ο μοναδιαίος πίνακας διάστασης $l_i \times l_i$ και $\sum_{i=1}^m l_i = n$, ο αριθμός των αρνητικών ιδιοτιμών, $\eta(\mathbf{M})$ του πίνακα \mathbf{M} είναι

$$\eta(\mathbf{M} - x\mathbf{I}) = \sum_{i=1}^m \eta(\mathbf{U}_i), \quad (3)$$

όπου \mathbf{I} είναι ο μοναδιαίος πίνακας $n \times n$ και x είναι βαθμωτή παράμετρος.

Παρατηρούμε ότι ο πίνακας της χαμιλτονιανής (1) ικανοποιεί τις προϋποθέσεις του θεωρήματος που διατυπώσαμε. Εφαρμόζοντας λοιπόν το θεώρημα στην περίπτωση μας, ο αριθμός καταστάσεων μέχρι ενέργεια E ισούται με τον αριθμό των ιδιοτιμών της χαμιλτονιανής μικρότερων της E , δηλαδή με τον αριθμό των αρνητικών ιδιοτιμών του πίνακα $\mathbf{H} - E\mathbf{I}$

$$N(E) = \eta(\mathbf{H} - E\mathbf{I}) = \sum_{i=1}^N \eta(h_i) = \text{αριθμός των αρνητικών } h_i, \quad (4)$$

όπου

$$h_i = \varepsilon_i - E - W^2 / h_{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots, N \quad (5)$$

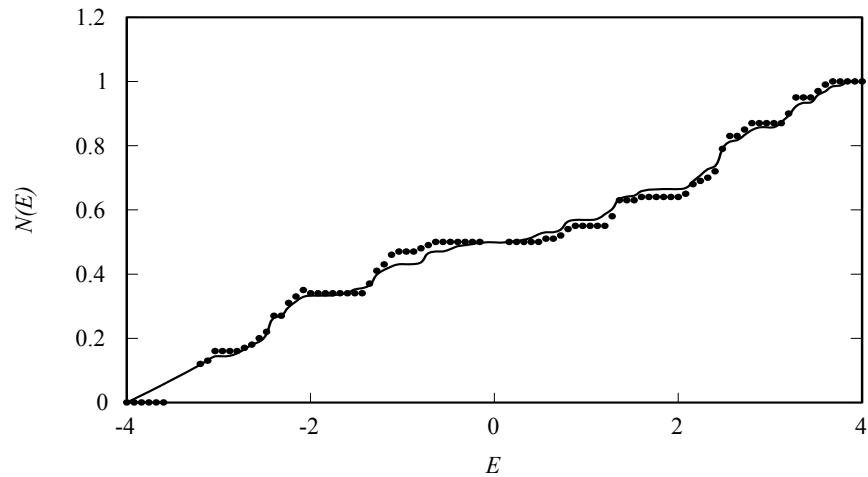
και

$$h_1 = \varepsilon_1 - E. \quad (6)$$

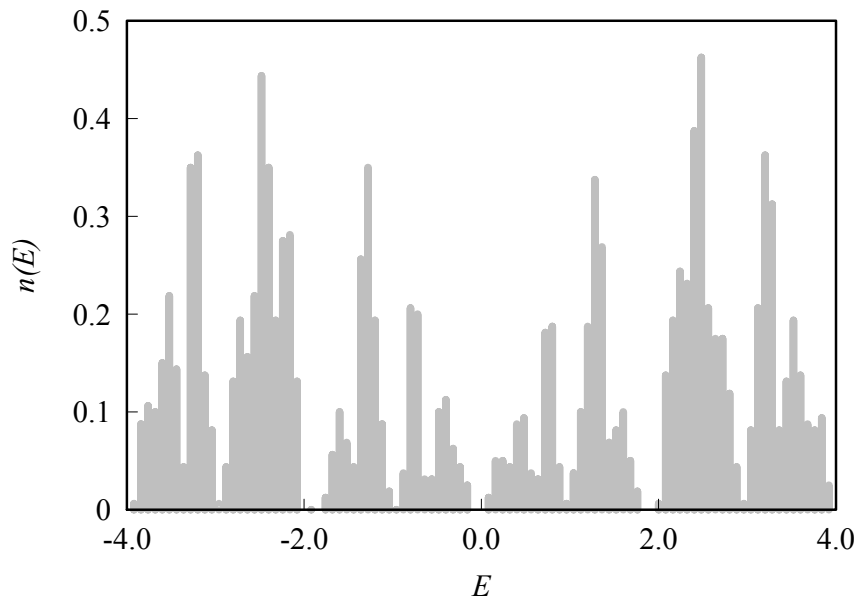
Με μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών μπορούμε να καθορίσουμε την πιθανότητα να υπάρχει άτομο A ή B σε ένα πλεγματοειδές σημείο ανάλογα με τη συγκέντρωση κάθε είδους ατόμων στο κράμα. Απαριθμώντας τις αρνητικές ιδιοτιμές h_i του πίνακα της χαμιλτονιανής για διαφορετικές τιμές της μεταβλητής E έχουμε τον αριθμό των καταστάσεων μέχρι ενέργεια E . Για μια συγκεκριμένη σειρά τυχαίων αριθμών έχουμε βέβαια κάθε φορά μια συγκεκριμένη διάταξη των ατόμων στο κράμα, και γι' αυτό το λόγο πρέπει να υπολογίζουμε τον αριθμό των καταστάσεων για διαφορετικές κάθε φορά διατάξεις ατόμων (διαφορετικές σειρές τυχαίων αριθμών) και τελικά να λαμβάνουμε το μέσο όρο. Όπως όμως παρατηρούμε στην πράξη, ο αριθμός και η πυκνότητα καταστάσεων συγκλίνουν γρήγορα καθώς αυξάνεται ο αριθμός των πλεγματοειδών σημείων (αυτοεξαγόμενος μέσος όρος).

Στο σχήμα 4, παρατηρούμε τη γρήγορη σύγκλιση που επιτυγχάνουμε με τη μέθοδο αυτή: πρακτικά δεν υπάρχει διαφορά στην ολοκληρωμένη πυκνότητα καταστάσεων για 100 και 100000 πλεγματοειδή σημεία. Επίσης η ολοκληρωμένη πυκνότητα καταστάσεων παίρνει τη μέγιστη τιμή 1.0 στο πάνω άκρο της ζώνης. Παρατηρώντας τις καμπύλες της πυκνότητας καταστάσεων

(σχήμα 5), βλέπουμε κορυφές και χάσματα, που είναι χαρακτηριστικά για μονοδιάστατα συστήματα στην εικόνα των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων.

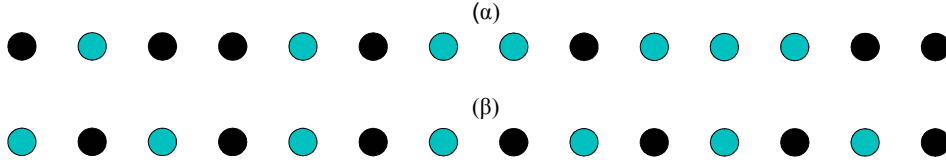


Σχήμα 4. Ολοκληρωμένη πυκνότητα καταστάσεων μονοδιάστατου κράματος με διαγώνια αταξία, για αλυσίδες 100 (διάστικτη γραμμή) και 100000 (συνεχής γραμμή) πλεγματικών σημείων. Τιμές παραμέτρων: $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 2$, $W = 1$, $c = 0.5$



Σχήμα 5. Πυκνότητα καταστάσεων για το κράμα του σχήματος 1, για 1000 πλεγματικά σημεία

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει η σύγκριση ανάμεσα στις πυκνότητες καταστάσεων για το άτακτο και το αντίστοιχο περιοδικό μονοδιάστατο κράμα.



Σχήμα 6. Μονοδιάστατο διμερές κράμα (α): άτακτο, (β): περιοδικό

Η πυκνότητα καταστάσεων ενός περιοδικού κράματος στο πρότυπο των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων υπολογίζεται αναλυτικά, θεωρώντας ένα μονοδιάστατο πλέγμα Bravais με βάση το μόριο AB. Η χαμιλτονιανή αντιστοιχεί σε αυτή της Εξ.(5.45), μόνο που τα διαγώνια στοιχεία είναι εναλλάξ ε_A ή ε_B . Αν τα άτομα A και B αντιστοιχούν στα μη εκφυλισμένα ατομικά τροχιακά $|\alpha\rangle$ και $|\beta\rangle$ με $\langle\alpha|\beta\rangle=0$, τότε οι καταστάσεις Bloch, κατ' αναλογία με την Εξ.(5.46), για κάθε είδος ατόμων είναι

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}\rangle_a &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n^\alpha) |a_n\rangle \\ |\mathbf{k}\rangle_\beta &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n^\beta) |\beta_n\rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

όπου $\mathbf{R}_n^\alpha, \mathbf{R}_n^\beta$ τα διανύσματα θέσης των ατόμων A και B, αντίστοιχα. Η ολική κυματοσυνάρτηση Bloch θα είναι γραμμικός συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων (7). Οι ιδιοτιμές της ενέργειας E είναι λύση της

$$\det(H_{a\beta} - ES_{a\beta}) = 0, \quad (8)$$

όπου $H_{a\beta}$ το στοιχείο πίνακα της χαμιλτονιανής και $S_{a\beta}$ το ολοκλήρωμα επικάλυψης στην αναπαράσταση βάσης των $|\mathbf{k}\rangle_a, |\mathbf{k}\rangle_\beta$. Έχουμε δηλαδή

$$H_{aa} = {}_a\langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k} \rangle_a = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m^a - \mathbf{R}_n^a)] \langle a_n | \hat{H} | a_m \rangle, \quad (9)$$

όπου

$$\langle a_n | \hat{H} | a_m \rangle = \sum_i \langle a_n | i \rangle \varepsilon_i \langle i | a_m \rangle + \sum_{i,j:NN} \langle a_n | i \rangle W_{ij} \langle j | a_m \rangle. \quad (10)$$

Το δεύτερο άθροισμα της Εξ.(10) είναι μηδέν διότι, αν το i είναι άτομο Α, τότε το j είναι Β, οπότε $\langle j | a_m \rangle = 0$. Στο πρώτο άθροισμα, επιζούν εκείνοι οι όροι για τους οποίους το i αντιστοιχεί σε άτομο Α. Έτσι, από την Εξ.(9) έχουμε $H_{aa} = \varepsilon_A / 2$. Με όμοιο τρόπο βρίσκουμε ότι $H_{\beta\beta} = \varepsilon_B / 2$. Για τα μη διαγώνια στοιχεία της Εξ.(8) έχουμε

$$H_{a\beta} = {}_a\langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k} \rangle_\beta = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n^\beta - \mathbf{R}_m^a)] \langle a_n | \hat{H} | \beta_m \rangle, \quad (11)$$

όπου

$$\langle a_n | \hat{H} | \beta_m \rangle = \sum_i \langle a_n | i \rangle \varepsilon_i \langle i | \beta_m \rangle + \sum_{i,j:NN} \langle a_n | i \rangle W_{ij} \langle j | \beta_m \rangle. \quad (12)$$

Το πρώτο άθροισμα είναι μηδέν, διότι αν π.χ. το i είναι άτομο Α, τότε $\langle i | \beta_m \rangle = 0$. Στο δεύτερο άθροισμα, αν το i είναι Α, τότε το j είναι Β, οπότε $\langle a_n | i \rangle = \delta_{in}$ και $\langle j | \beta_m \rangle = \delta_{jm}$. Αν το i είναι άτομο Β, τότε $\langle a_n | i \rangle = 0$. Έτσι επιζούν μόνο οι μισοί όροι από το δεύτερο άθροισμα, και η Εξ.(11) γράφεται

$$H_{a\beta} = W \cos(k\alpha), \quad (13)$$

όπου α η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων Α και Β. Με όμοιο τρόπο βρίσκουμε $H_{\beta\alpha} = H_{\alpha\beta}$. Για τα ολοκληρώματα αλληλοεπικάλυψης έχουμε

$$\begin{aligned} S_{aa} = {}_a \langle \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle_a &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m^a - \mathbf{R}_n^a)] \langle a_n | a_m \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m^a - \mathbf{R}_n^a)] \delta_{nm} = \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (14\alpha)$$

$$\begin{aligned} S_{\beta\beta} &= S_{aa} = \frac{1}{2} \\ S_{a\beta} &= S_{\beta a} = 0. \end{aligned} \quad (14\beta)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η Εξ.(8) θα δώσει

$$\det \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\varepsilon_A - E_{\mathbf{k}}) & W \cos(k\alpha) \\ W \cos(ka) & \frac{1}{2}(\varepsilon_A - E_{\mathbf{k}}) \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \quad (15)$$

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \left\{ (\varepsilon_A + \varepsilon_B) \pm \sqrt{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 + 16W^2 \cos^2(k\alpha)} \right\},$$

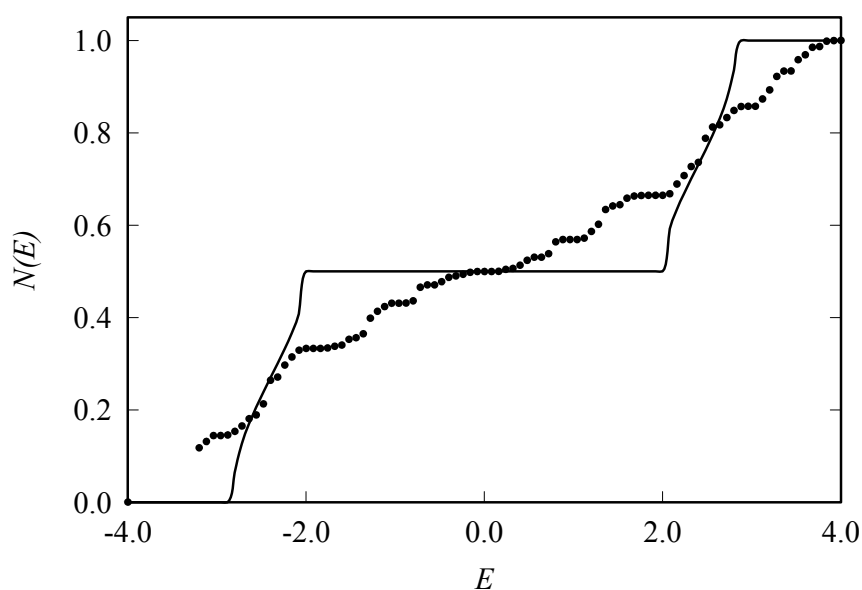
όπου το $-$ αντιστοιχεί στη δεσμική και το $+$ στην αντιδεσμική ενεργειακή ζώνη. Αν λύσουμε την Εξ.(15) ως προς k έχουμε

$$k(E) = \frac{1}{\alpha} \arccos \left(\pm \sqrt{\frac{E^2 - (\varepsilon_A + \varepsilon_B)E + \varepsilon_A \varepsilon_B}{4W^2}} \right). \quad (16)$$

Ο αριθμός των επιτρεπτών καταστάσεων ανά άτομο για μια μονοδιάστατη αλυσίδα (χωρίς να λάβουμε υπ' όψη το σπιν) είναι

$$N(E) = \frac{\alpha}{\pi} k(E) = \frac{1}{\pi} \arccos \left(\pm \sqrt{\frac{E^2 - (\varepsilon_A + \varepsilon_B)E + \varepsilon_A \varepsilon_B}{4W^2}} \right). \quad (17)$$

Η σύγκριση των δύο καμπυλών του σχήματος 7 δείχνει την ποιοτική διαφορά στο φάσμα των καταστάσεων ανάμεσα σ' ένα άτακτο και σ' ένα περιοδικό σύστημα. Όπως βλέπουμε, στο περιοδικό σύστημα αναγνωρίζουμε εύκολα δύο υποζώνες, μία για κάθε είδος ατόμων A και B, οι οποίες χωρίζονται από ένα σχετικά μεγάλο χάσμα γύρω από το μηδέν. Στο άτακτο κράμα δεν είναι ξεκάθαρος ο διαχωρισμός σε δύο υποζώνες, ούτε έχει μεγάλη έκταση το χάσμα γύρω από το μηδέν. Η κύρια όμως διαφορά είναι τα απότομα μέγιστα και ελάχιστα της πυκνότητας καταστάσεων που παρατηρούνται μόνο στο άτακτο σύστημα. Κι αυτό γιατί οι μεταβολές αυτές είναι αποτέλεσμα της πληθώρας διαφορετικών διατάξεων των ατόμων σε ένα άτακτο σύστημα, φαινόμενο το οποίο δεν παρατηρείται στο περιοδικό σύστημα.



Σχήμα 7. Ολοκληρωμένη πυκνότητα καταστάσεων για άτακτο (διάστικτη) και περιοδικό (συνεχής καμπύλη) μονοδιάστατο δυαδικό κράμα. Οι τιμές των παραμέτρων: $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 2$, $W = 1$ και $c = 0.5$

3. Αυτοενέργεια

Η μελέτη των κραμάτων με την αριθμητική προσομοίωση, μας οδήγησε σε αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη μορφολογία της

ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων. Τα αποτελέσματα αυτής της μεθόδου παίζουν το ρόλο πειραματικών δεδομένων και χρησιμεύουν ως βάση για σύγκριση. Όμως η αριθμητική μέθοδος δεν προχωρά στη μελέτη των μηχανισμών που κυριαρχούν στα άτακτα συστήματα. Έτσι λοιπόν θα πρέπει να αναζητήσουμε απαντήσεις μέσω θεωρητικών χειρισμών, οι οποίοι θα προσεγγίζουν τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε τέτοια συστήματα. Δυστυχώς όμως δεν υπάρχουν ακριβή μαθηματικά θεωρήματα τα οποία καθορίζουν την συμπεριφορά των άτακτων συστημάτων, όπως π.χ. το θεώρημα του Bloch στα περιοδικά συστήματα,. Έτσι λοιπόν ο χειρισμός της αταξίας καθίσταται πολύπλοκος, και οι διάφορες μέθοδοι που έχουν προταθεί κατά καιρούς είναι κατά βάση προσεγγιστικές. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στη θεωρία πολλαπλής σκέδασης, σύμφωνα με την οποία η κίνηση ενός ηλεκτρονίου στον κρύσταλλο είναι αποτέλεσμα διαδοχικών σκεδάσεων από τα άτομα που τον αποτελούν. Το βασικό μαθηματικό εργαλείο στη θεωρία πολλαπλής σκέδασης είναι οι συναρτήσεις Green, με τις οποίες εκφράζονται κατά άμεσο τρόπο παρατηρήσιμα μεγέθη του συστήματός μας. Εδώ όμως παρουσιάζεται ένα πρόβλημα, γιατί η συνάρτηση Green του άτακτου συστήματος εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο είναι διατεταγμένα τα άτομα στον κρύσταλλο. Επομένως δεν έχει νόημα να μιλάμε για τη συνάρτηση Green μιας συγκεκριμένης διάταξης ατόμων, αλλά για μέση τιμή, $\langle \dots \rangle$, ως προς όλες τις διατάξεις.

Ας θεωρήσουμε ότι το σύστημά μας προκύπτει με μία διαταραχή \hat{V} (όχι κατ' ανάγκη μικρή) σ' ένα περιοδικό σύστημα αναφοράς που περιγράφεται από μια χαμιλτονιανή \hat{H}^0 και στο οποίο αντιστοιχεί ένας τελεστής Green \hat{G}^0 . Στα πλαίσια του προτύπου των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων, η διαταραχή αφορά ένα συγκεκριμένο αριθμό ατόμων, και έχει τη μορφή της Εξ.(5.69). Ο τελεστής Green του άτακτου συστήματος αντιστοιχεί σε χαμιλτονιανή \hat{H} και βάσει της Εξ.(5.31) θα είναι

$$\hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \Delta \hat{V} \hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \Delta \hat{V} \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \Delta \hat{V} \hat{G}^0 \Delta \hat{V} \hat{G}^0 + \dots \quad (18)$$

Είδαμε όμως ότι στα άτακτα συστήματα έχει νόημα να μιλάμε μόνο για μέσες τιμές των μεγεθών. Έτσι, αν θέσουμε μέσες τιμές στην παραπάνω σχέση, και γράψουμε τη συνάρτηση Green σε αναπαράσταση πλεγματικής θέσης, έχουμε

$$\langle G_{ij} \rangle = G_{ij}^0 + \sum_n G_{in}^0 \langle \Delta V_n \rangle G_{nj}^0 + \sum_{n,m} G_{in}^0 \langle \Delta V_n G_{nm}^0 \Delta V_m \rangle G_{mj}^0 + \dots, \quad (19)$$

όπου τα στοιχεία πίνακα G_{ij}^0 είναι ανεξάρτητα από τη διάταξη των ατόμων, και γι' αυτό βγαίνουν έξω από τη μέση τιμή. Έτσι έχουμε να υπολογίσουμε μέσες τιμές της μορφής $\langle \Delta V_n \Delta V_m \dots \Delta V_p \rangle$. Ο υπολογισμός αυτός είναι αρκετά δύσκολος, γιατί θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας το ενδεχόμενο της σύμπτωσης δύο ή περισσότερων πλεγματικών σημείων. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του γινομένου δύο παραγόντων έχουμε

$$\langle \Delta V_n \Delta V_m \rangle = \begin{cases} \langle \Delta V_n^2 \rangle = \langle \Delta V^2 \rangle, & n = m \\ \langle \Delta V_n \rangle \langle \Delta V_m \rangle = \langle \Delta V \rangle^2, & n \neq m \end{cases} \quad (20)$$

ενώ για όρους μεγαλύτερης τάξης ο αριθμός των δυνατών ενδεχομένων πολλαπλασιάζεται.

Αν επιχειρήσουμε να υπολογίσουμε τη σειρά (13) για μικρές διαταραχές του δυναμικού, βλέπουμε ότι η σειρά αποκλίνει. Ακόμη και αν αποκόψουμε όλους τους όρους μετά το δεύτερο, οι όροι που μένουν αποκλίνουν σε κρίσιμα σημεία van Hove. Έτσι θα πρέπει να αθροίσουμε όλους τους όρους της σειράς με κατάλληλη αποσυσχέτιση των όρων που βρίσκονται μέσα στις μέσες τιμές ώστε η σειρά να συγκλίνει. Εναλλακτικά το πρόβλημα έγκειται στον προσδιορισμό της αυτοενέργειας $\hat{\Sigma}$ η οποία ορίζεται από τη σχέση

$$\langle \hat{G} \rangle = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \hat{\Sigma} \langle \hat{G} \rangle. \quad (21)$$

Όπως είχαμε πει προηγουμένα το κυματόνισμα Bloch \mathbf{k} δεν είναι καλός κβαντικός αριθμός, με αποτέλεσμα οι καταστάσεις Bloch που χαρακτηρίζονται από αυτό, να έχουν πεπερασμένο χρόνο ζωής, λόγω σκέδασης από το δυναμικό αταξίας. Το γεγονός αυτό συνδέεται με την ύπαρξη μιγαδικής αυτοενέργειας. Αυτό μπορεί να φανεί ως εξής. Στον περιοδικό κρύσταλλο αναφοράς η συνάρτηση Green είναι διαγώνια στην αναπαράσταση ορμής

$$G^0(\mathbf{k}; E) = \frac{1}{E - E_{\mathbf{k}}} . \quad (22)$$

Η πυκνότητα καταστάσεων που αντιστοιχεί στην κατάσταση \mathbf{k} μπορεί να εξαχθεί άμεσα από την ταυτότητα του Dirac (5.7)

$$n^0(\mathbf{k}; E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^0(\mathbf{k}; E) = \delta(E - E_{\mathbf{k}}) \quad (23)$$

η οποία αντιστοιχεί σε ιδιοκατάσταση του συστήματος με άπειρο χρόνο ζωής. Για ένα άτακτο σύστημα η Εξ.(21) μας δίνει

$$\begin{aligned} \langle G(\mathbf{k}; E) \rangle &= \frac{1}{E - E_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}; E)} \Rightarrow \\ n(\mathbf{k}; E) &= -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}; E)}{(E - E_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}; E))^2 + (\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}; E))^2} . \end{aligned} \quad (24)$$

Αποδεικνύεται ότι

$$\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}; z) < 0 ; \text{ για } \text{Im} z > 0 \quad (25)$$

και επομένως η πυκνότητα καταστάσεων είναι θετική. Από την Εξ.(24) παρατηρούμε ότι η πυκνότητα καταστάσεων για την κατάσταση \mathbf{k} έχει lorentζιανή μορφή με ημιεύρος $\text{Im} \Sigma$. Δηλαδή η κατάσταση αυτή θα έχει

πεπερασμένο χρόνο ζωής $\tau \approx \hbar / \text{Im}\Sigma$. Το πραγματικό μέρος της αυτοενέργειας απλώς μετατοπίζει το κέντρο της λορεντζιανής.

Οι ιδιοκαταστάσεις της χαμιλτονιανής του συστήματος βρίσκονται στους πόλους της συνάρτησης Green. Έχουμε δηλαδή

$$E - E_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}; E) = 0 \quad \tau \approx \hbar / \text{Im}\Sigma. \quad (26)$$

Επειδή η αυτοενέργεια είναι γενικά μιγαδική ποσότητα, η λύση της Εξ.(26) θα πρέπει να αναζητηθεί στο μιγαδικό επίπεδο των κυματανυσμάτων \mathbf{k} . Το αντίστροφο μιγαδικό μέρος μιας λύσης της εξίσωσης αυτής μας δίνει ένα μέτρο της μέσης ελεύθερης διαδρομής που διανύει ένα ηλεκτρόνιο ενέργειας E μέχρι να σκεδαστεί σε κατάσταση διαφορετικού κυματανύσματος.

4. Προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου

Η απλούστερη προσέγγιση για να υπολογίσει κάποιος την πυκνότητα καταστάσεων σε ένα άτακτο κράμα είναι να το εξομοιώσει με έναν περιοδικό κρύσταλλο του οποίου τα άτομα έχουν το ίδιο δυναμικό, ίσο με το σταθμικό μέσο του δυναμικού των ατόμων που αποτελούν το κράμα. Αν δηλαδή σε διμερές κράμα $A_c B_{1-c}$, V_A, V_B είναι τα δυναμικά των ατόμων A και B, τότε

$$\langle \hat{V} \rangle = C \hat{V}_A + (1 - C) \hat{V}_B. \quad (27)$$

Η προσέγγιση αυτή λέγεται προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου (VCA: Virtual Crystal Approximation). Η πυκνότητα καταστάσεων μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Schrödinger ή, ισοδύναμα, μέσω της συνάρτησης Green. Θεωρώντας ότι η διαταραχή είναι μικρή, και αγνοούμε το ενδεχόμενο σύμπτωσης δύο ή περισσότερων πλεγματικών σημείων

$$\langle V_i V_j \dots V_n \rangle \cong \langle V_i \rangle \langle V_j \rangle \dots \langle V_n \rangle. \quad (28)$$

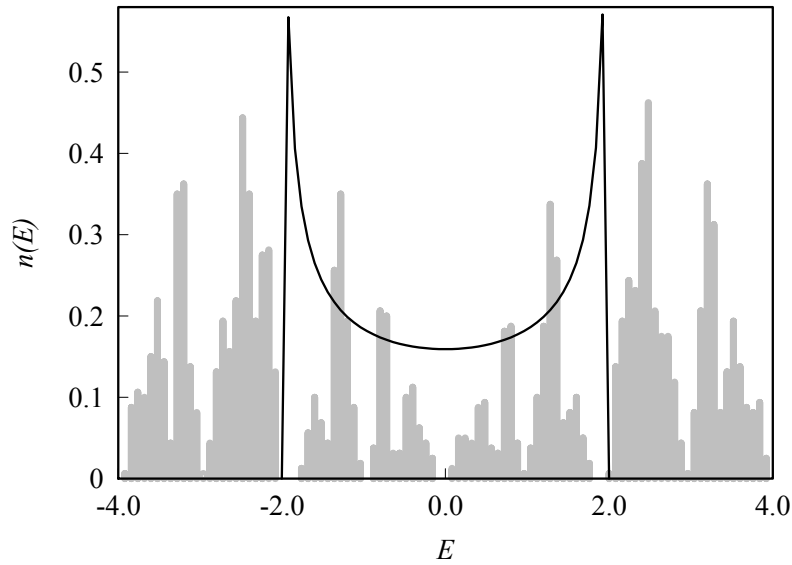
Έτσι η μέση τιμή του τελεστή Green υπολογίζεται από το ανάπτυγμα (19)

$$\langle \hat{G}(E) \rangle = \hat{G}^0(E) [1 - \langle \hat{V} \rangle \hat{G}^0(E)]^{-1} = [E - \hat{H}_0 - \langle \hat{V} \rangle]^{-1}. \quad (29)$$

Δηλαδή ο μέσος τελεστής Green δεν είναι τίποτε άλλο από τον τελεστή Green του ελεύθερου χώρου, μετατοπισμένος κατά $\langle \hat{V} \rangle$. Η αυτοενέργεια θα είναι

$$\hat{\Sigma}_{\text{VCA}} = \langle \hat{V} \rangle \quad (30)$$

και είναι πραγματική, ανεξάρτητη της ενέργειας και του κυματανύσματος \mathbf{k} . Δηλαδή, στην προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου οι καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από το \mathbf{k} έχουν άπειρο χρόνο ζωής και δε σκεδάζονται λόγω της αταξίας.



Σχήμα 8. Πυκνότητα καταστάσεων διμερούς κράματος υπολογισμένη αριθμητικά (ιστόγραμμα) και σύμφωνα με την προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου (συνεχής καμπύλη). Τιμές παραμέτρων: $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 2$, $W = 1$ και $c = 0.5$, οπότε στην προσέγγιση του ισοδύναμου κρυστάλλου $\varepsilon = 0$ και $W = 1$

Όπως βλέπουμε από το σχήμα 8, η πυκνότητα καταστάσεων που υπολογίζεται από την προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου, δεν αναπαράγει το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στις δύο υποζώνες των ατόμων A και B. Πέρα από αυτά όμως, είναι φανερό ότι η πυκνότητα καταστάσεων που υπολογίζεται με την προσέγγιση αυτή, είναι και ποιοτικά διαφορετική από την πραγματική πυκνότητα καταστάσεων του κράματος. Παρόλα αυτά η προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου δίνει σχετικά καλά αποτελέσματα για κράματα όπου η σκέδαση είναι ασθενής, στα οποία η κυματοσυνάρτηση εκτείνεται σε απόσταση πολλών πλεγματοσυνάρτησεων και κάθε ηλεκτρόνιο βλέπει παντού σχεδόν το ίδιο μέσο δυναμικό, π.χ. στους ημιαγωγούς (GaAl)As και (ZnCd)Se. Αυτό συμβαίνει σε περιπτώσεις όπου τα δυναμικά των ατόμων που αποτελούν το κράμα είναι σχεδόν τα ίδια, και στο όριο όπου ένα από τα συστατικά του κράματος βρίσκεται σε πολύ μικρή συγκέντρωση ($c \cong 0$).

5. Προσέγγιση μέσου πίνακα μετάβασης

Όπως είδαμε, η προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου, οδήγησε σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Στην προσέγγιση αυτή αγνοήσαμε πλήρως το ενδεχόμενο να σκεδαστεί ένα ηλεκτρόνιο παραπάνω από μια φορά από το ίδιο άτομο του κράματος. Στην προσέγγιση μέσου πίνακα μετάβασης (ATA: Average t-matrix Approximation) θα εστιάσουμε τη προσοχή μας στη σκέδαση από το ίδιο άτομο και θα αγνοήσουμε τις διαπλεγματοσυνάρτησεις. Από τον ορισμό του πίνακα σκέδασης έχουμε

$$\hat{T} = \Delta\hat{V} + \Delta\hat{V}\hat{G}^0\hat{T}. \quad (31)$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί ως μια επαναληπτική διαδικασία σκέδασης

$$\hat{T} = \Delta\hat{V} + \Delta\hat{V}\hat{G}^0\Delta\hat{V} + \Delta\hat{V}\hat{G}^0\Delta\hat{V}\hat{G}^0\Delta\hat{V} + \dots. \quad (32)$$

Σημειώνουμε ότι γνώση του πίνακα σκέδασης \hat{T} συνεπάγεται και γνώση της συνάρτησης Green \hat{G} από την εξίσωση Dyson (5.31). Αν θεωρήσουμε ότι η σκέδαση λαμβάνει χώρα στις πλεγματικές θέσεις όπου έχει διαταραχθεί το δυναμικό (π.χ. ως προς τη μέση τιμή), τα στοιχεία πίνακα του \hat{T} θα είναι

$$T_{ij} = \Delta V_i \delta_{ij} + \Delta V_i G_{ij}^0 \Delta V_j + \Delta V_i \sum_k G_{ik}^0 \Delta V_k G_{kj}^0 \Delta V_j + \dots \quad (33)$$

Τα αθροίσματα που υπεισέρχονται στην Εξ.(33) είναι δύσκολο να υπολογιστούν απευθείας, διότι κανείς θα πρέπει να λάβει υπόψη του όλες τις πιθανές διατάξεις των ατόμων του κράματος (της τάξης του αριθμού του Avogadro) και το ενδεχόμενο σύμπτωσης δύο ή περισσότερων πλεγματικών θέσεων.

Ας θεωρήσουμε τώρα το διαγώνιο στοιχείο του πίνακα σκέδασης, που λαμβάνουμε από την Εξ.(33) βάζοντας δυναμικό σκέδασης μόνο στη θέση i

$$T_{ij} = t_i = \Delta V_i + \Delta V_i G_{ii}^0 \Delta V_i + \Delta V_i G_{ii}^0 \Delta V_i G_{ii}^0 \Delta V_i + \dots \quad (34)$$

το οποίο περιέχει όρους που αντιστοιχούν σε διαδοχικές σκεδάσεις από το ίδιο πλεγματικό σημείο. Αν υποθέσουμε ότι ο παράγοντας $G_{ii}^0 \Delta V_i$ είναι μικρότερος της μονάδας, τότε το ανάπτυγμα της Εξ.(34) είναι φθίνουσα γεωμετρική πρόοδος

$$t_i = (1 - \Delta V_i G_{ii}^0)^{-1} \Delta V_i \quad (35)$$

και η Εξ.(31) γράφεται

$$\begin{aligned}
T_{ij} &= \Delta V_i \delta_{ij} + \Delta V_i \sum_k G_{ik}^0 T_{kj} = \Delta V_i \delta_{ij} + \Delta V_i G_{ii}^0 T_{ij} + \Delta V_i \sum_{k \neq i} G_{ik}^0 T_{kj} \Rightarrow \\
[1 - \Delta V_i G_{ii}^0] T_{ij} &= \Delta V_i \delta_{ij} + \Delta V_i \sum_{k \neq i} G_{ik}^0 T_{kj} \\
T_{ij} &= t_i \delta_{ij} + t_i \sum_{k \neq i} G_{ik}^0 T_{kj} .
\end{aligned} \tag{36}$$

Γράφοντας την τελευταία σχέση σε επαναληπτική μορφή, έχουμε

$$T_{ij} = t_i \delta_{ij} + t_i \sum_{k \neq i} t_k G_{ik}^0 t_k \delta_{kj} + \dots . \tag{37}$$

Με βάση τις Εξ.(37), (5.31), η συνάρτηση Green γράφεται

$$G_{ij} = G_{ij}^0 + \sum_n G_{in}^0 t_n G_{nj}^0 + \sum_n \sum_{m \neq n} G_{in}^0 t_n G_{nm}^0 t_m G_{mj}^0 + \dots . \tag{38}$$

Ορίζουμε τα διαπλεγματικά και ενδοπλεγματικά στοιχεία πίνακα του αδιατάρακτου τελεστή Green

$$\begin{aligned}
P_{ij}^0 &= G_{ij}^0 (1 - \delta_{ij}) \\
Q_{ij}^0 &= G_{ij}^0 \delta_{ij}
\end{aligned} \tag{39}$$

οπότε η Εξ.(37) γράφεται

$$T_{ij} = t_i \delta_{ij} + \sum_k t_i P_{ik}^0 t_k \delta_{kj} + \dots . \tag{40}$$

Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να αποφύγουμε τα υπό συνθήκη αθροίσματα της Εξ.(38) και να έχουμε

$$G_{ij} = G_{ij}^0 + \sum_n G_{in}^0 t_n G_{nj}^0 + \sum_n \sum_m G_{in}^0 t_n P_{nm}^0 t_m G_{mj}^0 + \dots . \tag{41}$$

Ο πίνακας t έχει ιδιοτιμές, οι οποίες για κάθε πλεγματοεικό σημείο συνιστούν εν γένει μια τυχαία μεταβλητή λόγω της αταξίας του συστήματός μας. Με άλλα λόγια, το στοιχείο πίνακα G_{ij} εξαρτάται από τη συγκεκριμένη διάταξη των ατόμων του κράματος. Γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να λάβουμε μέσες τιμές στην Εξ.(41). Εδώ όμως συναντάμε το πρόβλημα της αποσυσχέτισης που συναντήσαμε και προηγουμένως. Αν αγνοήσουμε τις συσχετίσεις όπως και πριν έχουμε

$$\langle t_n t_m \cdots t_p \rangle \cong \langle t_n \rangle \langle t_m \rangle \cdots \langle t_p \rangle. \quad (42)$$

Όμως σε αντίθεση με την προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου, οι συσχετίσεις τις οποίες αγνοούμε τώρα έχουν μικρότερο βάρος, διότι τα αθροίσματα της Εξ.(41) είναι υπό συνθήκη. Μάλιστα, επειδή $\langle t_n t_m \rangle_{n \neq m} = \langle t_n \rangle \langle t_m \rangle$ η προσέγγιση αυτή επιδρά σε όρους τρίτης και ανώτερης τάξης. Από φυσικής πλευράς, η διαφορά ανάμεσα στην αποσυσχέτιση που εφαρμόζεται στην προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου και στην προσέγγιση μέσου πίνακα t είναι η εξής: στην πρώτη περίπτωση αγνοήσαμε τελείως το ενδεχόμενο να ξανασκεδαστεί το ηλεκτρόνιο από άτομο που σκεδαστεί ήδη μια φορά. Αντίθετα στη δεύτερη περίπτωση, αποσυσχετίζοντας μέσες τιμές του πίνακα t , λαμβάνουμε υπ' όψη μας όλες τις περιπτώσεις διαδοχικών σκεδάσεων από το ίδιο άτομο. Εφαρμόζοντας λοιπόν την προσέγγιση της Εξ.(42) έχουμε

$$\begin{aligned} \langle \hat{G} \rangle &= \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \langle \hat{t} \rangle \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \langle \hat{t} \rangle \hat{P}^0 \langle \hat{t} \rangle \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \langle \hat{t} \rangle \hat{P}^0 \langle \hat{t} \rangle \hat{P}^0 \langle \hat{t} \rangle \hat{G}^0 + \dots \\ &= \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \langle \hat{t} \rangle (1 - \hat{P}^0 \langle \hat{t} \rangle)^{-1} \hat{G}^0. \end{aligned} \quad (43)$$

Συγκρίνοντας τη σχέση αυτή με τον ορισμό της αυτοενέργειας, Εξ.(21), έχουμε

$$\begin{aligned}
(1 - \hat{G}^0 \hat{\Sigma})^{-1} \hat{G}^0 &= \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \langle \hat{t} \rangle (1 - \hat{P}^0 \langle \hat{t} \rangle)^{-1} \hat{G}^0 \Rightarrow \\
(1 - \hat{G}^0 \hat{\Sigma})^{-1} &= 1 + \hat{G}^0 \langle \hat{t} \rangle (1 - \hat{P}^0 \langle \hat{t} \rangle)^{-1} \Rightarrow \\
1 &= (1 - \hat{G}^0 \hat{\Sigma}) + \hat{G}^0 \langle \hat{t} \rangle (1 - \hat{P}^0 \langle \hat{t} \rangle)^{-1} (1 - \hat{G}^0 \hat{\Sigma}) \Rightarrow \\
\hat{\Sigma} &= \left[(1 - \hat{P}^0 \langle \hat{t} \rangle) \langle \hat{t} \rangle^{-1} \right]^{-1} (1 - \hat{G}^0 \hat{\Sigma}) \Rightarrow \\
(\langle \hat{t} \rangle^{-1} - \hat{P}^0) \hat{\Sigma} &= (1 - \hat{G}^0 \hat{\Sigma}) \Rightarrow (\langle \hat{t} \rangle^{-1} + \hat{G}^0 - \hat{P}^0) \hat{\Sigma} = 1 \Rightarrow \\
\hat{\Sigma} &= (1 + \langle \hat{t} \rangle \hat{Q}^0)^{-1} \langle \hat{t} \rangle.
\end{aligned} \tag{44}$$

Επειδή η αυτοενέργεια είναι συνάρτηση του ενδοπλεγματικού τελεστή Green και του $\langle \hat{t} \rangle$ -εν γένει μιγαδικά-, θα είναι επίσης μιγαδική ποσότητα και θα εξαρτάται από την ενέργεια. Για να υπολογίσουμε την αυτοενέργεια και συνεπώς τη συνάρτηση Green του κράματος, αρκεί να προσδιορίσουμε τον $\langle \hat{t} \rangle$. Στα πλαίσια της προσέγγισης μέσου πίνακα μετάβασης, ως $\langle \hat{t} \rangle$ παίρνουμε το σταθμικό μέσο των αντίστοιχων πινάκων t των ατόμων του άτακτου συστήματος. Έτσι ουσιαστικά εξομοιώνουμε το άτακτο σύστημα με έναν αντίστοιχο κρύσταλλο πανομοιότυπων σκεδαστών, που ο καθένας χαρακτηρίζεται από αυτόν τον $\langle \hat{t} \rangle$.

Θεωρούμε ένα μονοδιάστατο διμερές κράμα $A_c B_{1-c}$ στα πλαίσια της μεθόδου των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων, με τιμές παραμέτρων $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 2$, $W = 1$ και $c = 0.5$. Παίρνουμε ως αναφορά το μέσο δυναμικό από την προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου, οπότε ο μέσος πίνακας σκέδασης

$$\langle t \rangle = ct_A + (1-c)t_B \tag{45}$$

θα δίνεται από την Εξ.(35)

$$\langle t \rangle = \frac{C(\varepsilon_A - \langle \varepsilon \rangle)}{1 - (\varepsilon_A - \langle \varepsilon \rangle) Q_{00}^0} + \frac{(1-C)(\varepsilon_B - \langle \varepsilon \rangle)}{1 - (\varepsilon_B - \langle \varepsilon \rangle) Q_{00}^0}, \tag{46}$$

με $\langle \varepsilon \rangle = c\varepsilon_A + (1-c)\varepsilon_B$, όπου Q_{00}^0 το ενδοπλεγματοστικό σημείο της συνάρτησης Green του ισοδύναμου κρυστάλλου, το οποίο δίνεται από την Εξ.(5.57). Η προσέγγιση μέσου πίνακα t μπορεί να θεωρηθεί ότι μας παρέχει τον επόμενο όρο στην έκφραση της αυτοενέργειας, πέραν της προσέγγισης ισοδύναμου κρυστάλλου. Από την Εξ.(44)

$$\Sigma_2 = \frac{\langle t \rangle}{1 + Q_{00}^0 \langle t \rangle} \quad (47)$$

οπότε η συνολική αυτοενέργεια γράφεται

$$\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2 = \langle \varepsilon \rangle + \frac{\langle t \rangle}{1 + Q_{00}^0 \langle t \rangle} \quad (48)$$

ενώ η συνάρτηση Green δίνεται από τη σχέση

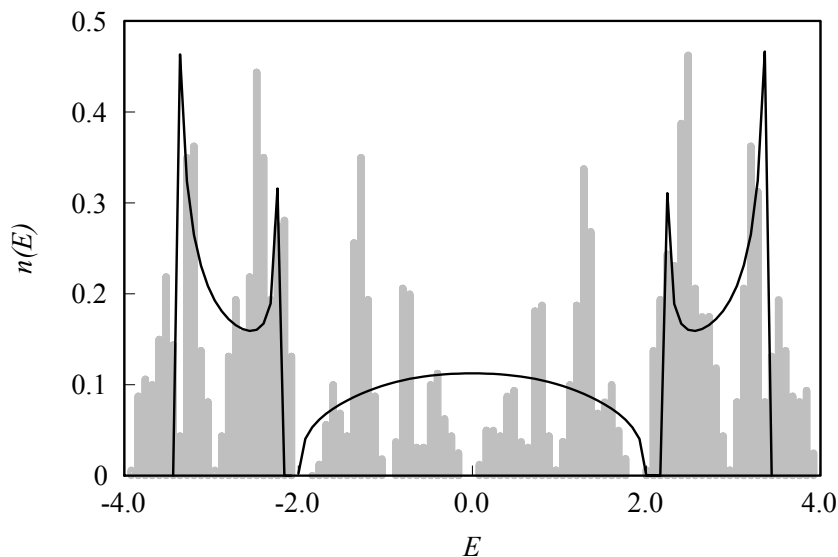
$$\langle \hat{G}(E) \rangle = \hat{G}^0(E - \Sigma(E)). \quad (49)$$

Για να υπολογίσουμε την πυκνότητα καταστάσεων χρειαζόμαστε την ενδοπλεγματοστική συνάρτηση Green

$$\langle G_{00} \rangle = \begin{cases} \frac{\mp i}{\sqrt{4W^2 - (E - \Sigma)^2}} , & \Sigma - 2W < E < \Sigma + 2W \\ \frac{1}{\sqrt{(E - \Sigma)^2 - 4W^2}} , & E < \Sigma - 2W \text{ κ κα } E > \Sigma + 2W \end{cases} \quad (50)$$

Από το σχήμα 9 βλέπουμε ότι η πυκνότητα καταστάσεων που υπολογίστηκε μέσω της προσέγγισης μέσου πίνακα t , δεν αναπαράγει το ενεργειακό χάσμα γύρω από το μηδέν. Επίσης μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η προσεγγιστική πυκνότητα καταστάσεων έχει στενότερο φάσμα ιδιοτιμών

ενέργειας, σε σχέση με την ακριβή πυκνότητα καταστάσεων. Σε σχέση με τα αποτελέσματα που λάβαμε με τη μέθοδο ισοδύναμου κρυστάλλου, η πυκνότητα καταστάσεων της προσέγγισης μέσου πίνακα t φαίνεται να αναπαράγει ακριβέστερα την πυκνότητα καταστάσεων που λάβαμε αριθμητικά. Παρόλα αυτά αποτυγχάνει να αναπαράγει τη λεπτομερή δομή της.



Σχήμα 9. Ακριβής πυκνότητα καταστάσεων (ιστόγραμμα) και πυκνότητα καταστάσεων υπολογισμένη σύμφωνα με την προσέγγιση του μέσου πίνακα t . Τιμές παραμέτρων: $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 2$, $W = 1$ και $c = 0.5$

6. Προσέγγιση σύμφωνου δυναμικού

Η βάση των προσεγγιστικών μεθόδων για άτακτα κράματα συνίσταται στην εξομοίωση του άτακτου συστήματος με ένα περιοδικό μέσο, έτσι ώστε να ανακτήσουμε την χαμένη συμμετρία μεταφοράς. Η προσοχή μας εστιάζεται σε ένα συγκεκριμένο πλεγματοειδές σημείο, το περιβάλλον του οποίου αντικαθίσταται με ένα μέσο το οποίο διατηρεί τη συμμετρία μεταφοράς. Η επιλογή του τρόπου με τον οποίο καθορίζουμε κάθε φορά το μέσο αυτό, είναι εκείνη που μας δίνει το βαθμό επιτυχίας κάθε μεθόδου, στο να προσεγγίσει με τον καλύτερο τρόπο την πραγματικότητα. Στην προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου και σε αυτήν του μέσου πίνακα t , η επιλογή του μέσου έγινε

περισσότερο με διαισθητικά κριτήρια. Στην προσέγγιση σύμφωνου δυναμικού ο καθορισμός του περιοδικού κρυστάλλου γίνεται αυτοσυνεπώς. Αν θεωρήσουμε ένα άτομο το οποίο εμφυτεύεται σε ένα ενεργό μέσο, τότε οι μέσες τιμές των φυσικών ποσοτήτων που σχετίζονται με το συγκεκριμένο άτομο θα πρέπει κατά κάποιον τρόπο να ταυτίζονται με εκείνες του ενεργού μέσου. Επειδή όμως έχουμε υποθέσει ότι το μέσο αυτό διατηρεί τη συμμετρία μεταφοράς, δε θα σκεδάζει ένα κύμα που προσπίπτει σε αυτό. Επομένως και το εμφυτευμένο άτομο δε θα πρέπει να σκεδάζει κατά μέσο όρο

$$\langle \hat{t} \rangle = 0. \quad (51)$$

Παίρνοντας τη μέση τιμή της συνάρτησης Green από την Εξ.(38), έχουμε

$$\langle G_{ij} \rangle = G_{ij}^0 + \sum_n \sum_{m \neq n} \sum_{p \neq m, q \neq p} \langle G_{in}^0 t_n G_{nm}^0 t_m G_{mp}^0 t_p G_{pq}^0 t_q G_{aj}^0 \rangle + \dots. \quad (52)$$

Δηλαδή η προσέγγιση που κάναμε επιδρά ουσιαστικά σε όρους τέταρτης και ανώτερης τάξης ως προς t . Πράγματι λόγω της Εξ.(51)

$$\langle t_n \rangle = 0, \quad \langle t_n t_m \rangle_{m \neq n} = 0, \quad \langle t_n t_m t_p \rangle_{m \neq n, p \neq m} = \langle t_m \rangle \langle t_n t_p \rangle = 0. \quad (53)$$

Ο πρώτος μη μηδενικός όρος είναι της μορφής

$$\langle t_n t_m t_p t_q \rangle_{m \neq n, p \neq m, q \neq p} \neq 0. \quad (54)$$

Θεωρούμε ένα διμερές κράμα $A_c B_{1-c}$ στην προσέγγιση των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων, όπως και πριν. Έστω ε το ενδοπλεγματικό στοιχείο του πίνακα της χαμιλτονιανής του ενεργού μέσου το οποίο θέλουμε να προσδιορίσουμε και \hat{G} η συνάρτηση Green που αντιστοιχεί σε αυτό. Η συνθήκη (51) μέσω της Εξ.(46) γράφεται

$$c \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon)}{1 - (\varepsilon_A - \varepsilon)Q_{00}^0} + (1 - c) \frac{(\varepsilon_B - \varepsilon)}{1 - (\varepsilon_B - \varepsilon)Q_{00}^0} = 0. \quad (55)$$

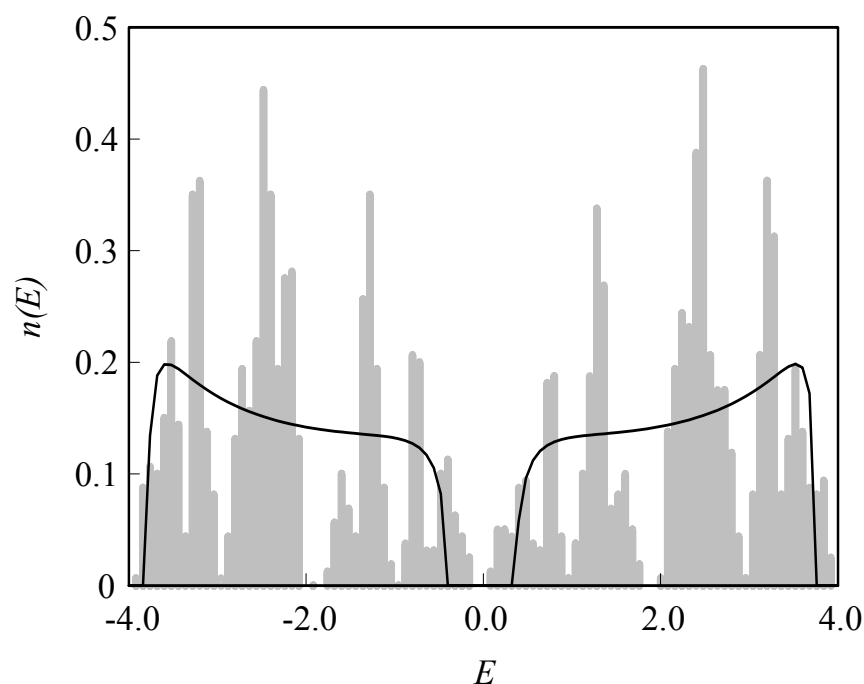
Στη γενική περίπτωση η Εξ.(55) είναι μια μη αλγεβρική εξίσωση, διότι η συνάρτηση Green Q_{00}^0 δεν είναι πάντοτε αναλυτική. Επειδή η Εξ.(51) επιβάλλει μια συνθήκη αυτοσυνέπειας που πρέπει να ικανοποιεί το ε , μπορούμε να επιλύσουμε την Εξ.(55) με επαναληπτική μέθοδο, γράφοντάς την κατάλληλα

$$\varepsilon = c\varepsilon_A + (1 - c)\varepsilon_B - (\varepsilon_A - \varepsilon)Q_{00}^0(\varepsilon_B - \varepsilon). \quad (56)$$

Έχοντας δεδομένη μια αρχική προσέγγιση για το ε (π.χ. από την προσέγγιση ισοδύναμου κρυστάλλου), την αντικαθιστούμε στο δεξί μέλος της Εξ.(56), οπότε παίρνουμε μια καινούργια τιμή για το ε . Κατόπιν αντικαθιστούμε τη νέα τιμή¹ ξανά στο δεύτερο μέλος, οπότε παίρνουμε μια καινούρια τιμή κ.ο.κ. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται ώσπου να επιτύχουμε σύγκλιση των αποτελεσμάτων. Στο πρότυπο των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων, και για τη μονοδιάστατη περίπτωση, η συνάρτηση Green είναι αναλυτική και δίνεται από την Εξ.(50). Αντικαθιστώντας την Εξ.(50) στην Εξ.(56) προκύπτει μια αλγεβρική εξίσωση, η οποία μπορεί να λυθεί εύκολα με αριθμητική μέθοδο εύρεσης ριζών.

Στο σχήμα 10 απεικονίζεται η πυκνότητα καταστάσεων για ένα μονοδιάστατο κράμα A_cB_{1-c} , για το οποίο η συνάρτηση Green του ενεργού μέσου υπολογίζεται από το πρότυπο των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων. Παρατηρούμε ότι η ενεργειακή ζώνη που προκύπτει στην προσέγγιση σύμφωνου δυναμικού, χωρίζεται σε δύο υποζώνες. Η μία σχετίζεται με τα άτομα A και έχει κέντρο κοντά στο $\varepsilon_A = 2$, ενώ η άλλη με τα άτομα B και έχει

κέντρο κοντά στο $\varepsilon_B = -2$. Στην περίπτωση μας κάθε ενεργειακή ζώνη περιέχει ακριβώς το μισό των συνολικών καταστάσεων του κράματος. Οι δύο ζώνες χωρίζονται μεταξύ τους με ένα χάσμα γύρω από το μηδέν. Αυτά τα χαρακτηριστικά δεν προκύπτουν από τις άλλες προσεγγιστικές μεθόδους που εξετάσαμε, πράγμα που δείχνει ότι η προσέγγιση σύμφωνου δυναμικού συμφωνεί καλύτερα με τα αποτελέσματα που λάβαμε με την αριθμητική μέθοδο.



Σχήμα 10. Ακριβής πυκνότητα καταστάσεων (ιστόγραμμα) και πυκνότητα καταστάσεων στην προσέγγιση σύμφωνου δυναμικού (καμπύλη). Τιμές παραμέτρων: $\varepsilon_A = -\varepsilon_B = 2$, $W = 1$ και $c = 0.5$

Όμως η προσέγγιση σύμφωνου δυναμικού δεν αναπαράγει τη λεπτομερή δομή της πυκνότητας καταστάσεων του κράματος. Κι αυτό διότι είναι προσέγγιση ενός πλεγματικού σημείου και δε λαμβάνει υπ' όψη

¹ Αντί για απευθείας αντικατάσταση της νέας τιμής στο δεξί μέλος, μπορούμε να πάρουμε ένα γραμμικό συνδυασμό της νέας με την προηγούμενη τιμή (σχήμα μίξης) ώστε να επιτύχουμε βέλτιστη σύγκλιση.

συσσωματώματα που σχηματίζονται σε ένα κράμα. Έτσι λοιπόν δε χειρίζεται σωστά τις πολλαπλές σκεδάσεις που υφίσταται ένα ηλεκτρόνιο όταν παγιδευτεί σε ένα συσσωμάτωμα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση αυτή, έχουμε τη δημιουργία εντοπισμένων καταστάσεων, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δομή που εμφανίζεται στην αριθμητικά υπολογισμένη πυκνότητα καταστάσεων. Έτσι σε περιπτώσεις συντονισμού έχουμε κορυφές σε συγκεκριμένες ενέργειες. Αν θελήσουμε να συμπεριλάβουμε στη μελέτη μας και το ενδεχόμενο σχηματισμού συσσωματωμάτων, θα πρέπει να εξετάσουμε και φαινόμενα που προκύπτουν από αυτό: όλες οι δυνατές διατάξεις του κράματος παύουν να είναι μεταξύ τους ισοπίθανες, σε κάθε πλεγματο σημείο θα αντιστοιχούν περισσότερες από μία καταστάσεις (αντίστοιχα περισσότερες από μία ενεργειακές ζώνες), η διαταραχή από την περιοδικότητα θα συμπεριλαμβάνει και μη διαγώνια αταξία κλπ. Ένας τρόπος να χειριστούμε το πρόβλημα αυτό, είναι να γενικεύσουμε τη προσέγγιση σύμφωνου δυναμικού για την περίπτωση που έχουμε συσσωματώματα. Έτσι χωρίζουμε το κράμα σε συσσωματώματα συγκεκριμένου μεγέθους, και θεωρούμε καθένα από αυτά ως ένα κέντρο σκέδασης. Σε κάθε συσσωμάτωμα θα αντιστοιχούν περισσότερες από μία καταστάσεις, και επομένως ενεργειακές ζώνες.

Ξαναγυρίζοντας στην προσέγγιση σύμφωνου δυναμικού για ένα πλεγματο σημείο, θα πρέπει να τονίσουμε ότι τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τρισδιάστατα συστήματα είναι πολύ καλύτερα από αυτά που προκύπτουν για μονοδιάστατα. Κι αυτό γιατί στην πρώτη περίπτωση η πιθανότητα να σχηματιστεί ένα συσσωμάτωμα π.χ. πρώτων γειτόνων, είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη πιθανότητα στη δεύτερη περίπτωση. Για παράδειγμα, αν p ($p < 1$) είναι η πιθανότητα για ένα πλεγματο σημείο να έχει ως πρώτο γείτονα ένα ίδιο άτομο, τότε η πιθανότητα σχηματισμού ενός συσσωματώματος σε ένα μονοδιάστατο κράμα είναι p^2 , ενώ για ένα τρισδιάστατο κράμα, το οποίο αντιστοιχεί γεωμετρικά στο απλό κυβικό, είναι p^6 . Δηλαδή η επιτυχία της προσέγγισης σύμφωνου δυναμικού εξαρτάται από τον αριθμό σύνταξης ενός πλεγματο σημείου του συστήματός μας.

7. Εντοπισμός λόγω αταξίας

Θεωρούμε έναν κρύσταλλο με μια ενεργειακή ζώνη s , εύρους W , στα πλαίσια του προτύπου των ισχυρά δέσμιων ηλεκτρονίων. Εισάγουμε αταξία στο σύστημα μεταβάλλοντας το δυναμικό κάθε ατόμου κατά μια ποσότητα που παίρνει τυχαίες τιμές στο διάστημα $(-V_0/2, V_0/2)$. Ένας απευθείας υπολογισμός των ηλεκτρονιακών καταστάσεων σ' αυτό το τυχαίο δυναμικό δεν είναι δυνατός, όμως ο Anderson έδειξε με έμμεσο τρόπο ότι:

(α) Η ζώνη των ηλεκτρονιακών καταστάσεων στο άτακτο σύστημα εκτείνεται σε μεγαλύτερο ενεργειακό εύρος απ' ό,τι στον περιοδικό κρύσταλλο.

(β) Όταν ο βαθμός της αταξίας V_0/W υπερβεί μια κρίσιμη τιμή $(V_0/W)_{\text{κρ}}$, όλες οι καταστάσεις της ζώνης είναι εντοπισμένες, δηλαδή περιγράφονται από κυματοσυναρτήσεις της μορφής

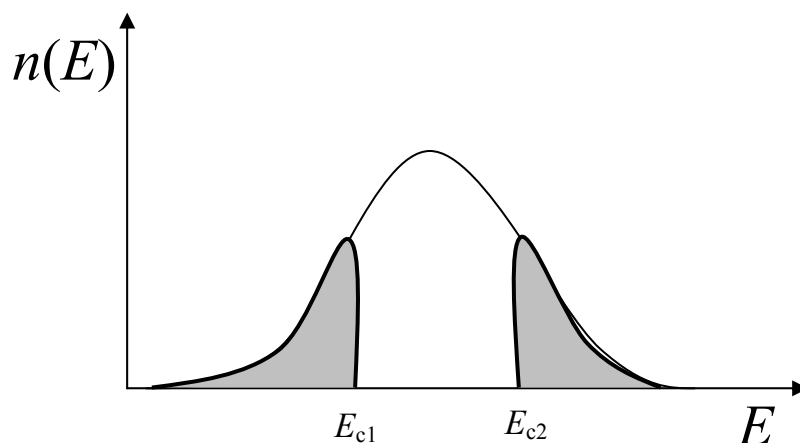
$$\Psi(\mathbf{r}) = \exp(-\bar{r}/\lambda) \sum_n C_n \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (57)$$

όπου \bar{r} είναι η απόσταση του \mathbf{r} από κάποια πλεγματική θέση (διαφορετική για τις διάφορες κυματοσυναρτήσεις) και C_n συντελεστές που μεταβάλλονται λίγο πολύ τυχαία. Η σταθερά λ , γνωστή ως *μήκος εντοπισμού*, προσδιορίζει τη χωρική έκταση της κυματοσυναρτησης και εξαρτάται από την ενέργεια. Τα παραπάνω αποδεικνύονται για μια ζώνη s , ισχύουν όμως και γενικότερα.

Η έννοια μιας διακριτής εντοπισμένης κατάστασης είναι γνωστή και από τις προσμίξεις σε ημιαγωγούς, όμως εδώ το αξιοσημείωτο είναι ότι μπορεί κανείς να έχει ένα συνεχές φάσμα εντοπισμένων καταστάσεων σε μια ζώνη.

Όταν ο βαθμός αταξίας γίνει λίγο μικρότερος από την κρίσιμη τιμή, οι καταστάσεις περί το κέντρο της ζώνης απεντοπίζονται: περιγράφονται από κυματοσυναρτήσεις της μορφής (57) αλλά το μήκος εντοπισμού τείνει στο άπειρο. Μικραίνοντας ακόμη το βαθμό αταξίας παίρνουμε μια κατανομή εντοπισμένων και απεντοπισμένων καταστάσεων που φαίνεται στο σχήμα 11. Οι καταστάσεις κοντά στις ακμές της ζώνης (σκιασμένες περιοχές) όπου η πυκνότητα καταστάσεων είναι μικρότερη είναι εντοπισμένες, ενώ αυτές κοντά

στο κέντρο της ζώνης όπου η πυκνότητα καταστάσεων είναι μεγαλύτερη είναι εκτεταμένες. Αξίζει να σημειωθεί ότι εν γένει δεν μπορούν να συνυπάρχουν εντοπισμένες και εκτεταμένες καταστάσεις στην ίδια ενέργεια διότι, αν συνέβαινε κάτι τέτοιο, μια μικρή αλλαγή του τυχαίου δυναμικού θα οδηγούσε σε σύζευξη των δύο ειδών καταστάσεων και έτσι θα είχαμε μόνο απεντοπισμένες καταστάσεις. Η περιοχή των εκτεταμένων καταστάσεων οριοθετείται σαφώς από αυτές των εντοπισμένων καταστάσεων. Επειδή μόνο εκτεταμένες καταστάσεις συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα συνεχούς ρεύματος στο απόλυτο μηδέν, τα παραπάνω όρια ονομάζονται *ακμές ευκινησίας*. Το μήκος εντοπισμού στην περιοχή των εντοπισμένων καταστάσεων κοντά σε μια ακμή ευκινησίας, E_c , μεταβάλλεται σύμφωνα με έναν κρίσιμο εκθέτη ν : $\lambda \propto |E_F - E_c|^{-\nu}$. Για πολλά διαφορετικά τρισδιάστατα συστήματα $\nu \cong 1.5$.



Σχήμα 11. Σχηματική παράσταση της πυκνότητας καταστάσεων σε άτακτο υλικό για βαθμό αταξίας μικρότερο από την κρίσιμη τιμή

Φαινόμενα σαν αυτά που περιγράψαμε παρατηρούνται για παράδειγμα σε ζώνες καταστάσεων δοτών ή αποδεκτών στο χάσμα ημιαγωγών. Στην περίπτωση αυτή, αν η ενέργεια Fermi βρίσκεται στην περιοχή των εντοπισμένων καταστάσεων, δεν έχουμε αγωγιμότητα. Αν η ενέργεια Fermi διασχίσει μια ακμή ευκινησίας, E_c , η αγωγιμότητα αυξάνεται $\propto |E_F - E_c|^\nu$.

8. Αγωγιμότητα με θερμική μεταπήδηση

Μια ενδιαφέρουσα πλευρά των φαινομένων μεταφοράς σε άμορφα υλικά σχετίζεται με την εμφάνιση πεπερασμένης αγωγιμότητας συνεχούς ρεύματος σε μη μηδενικές αλλά ωστόσο χαμηλές θερμοκρασίες. Τα υλικά στα οποία αναφερόμαστε έχουν μηδενική αγωγιμότητα σε $T = 0 \text{ K}$, μολονότι $n(E_F) \neq 0$, διότι οι καταστάσεις γύρω από την ενέργεια Fermi είναι εντοπισμένες λόγω αταξίας. Ας θεωρήσουμε ένα άμορφο υλικό όπου η ενέργεια Fermi βρίσκεται κάτω από την ακμή ευκινησίας μιας ζώνης, έτσι ώστε όλες οι καταστάσεις στη γειτονική ενεργειακή περιοχή να είναι εντοπισμένες και η αγωγιμότητα να μηδενίζεται σε $T = 0 \text{ K}$. Όταν η θερμοκρασία ανεβαίνει πάνω από το μηδέν, η μεταφορά ηλεκτρονίων καθίσταται δυνατή μέσω θερμικών μεταπηδήσεων των ηλεκτρονίων ανάμεσα σε εντοπισμένες καταστάσεις των οποίων οι κυματοσυναρτήσεις αλληλεπικαλύπτονται και οι ενεργειακές τους στάθμες δε διαφέρουν πολύ από $k_B T$. Ο ρυθμός αυτής της μεταφοράς προσδιορίζεται από διαδικασίες κατά τις οποίες ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από μια κατειλημμένη εντοπισμένη κατάσταση ενέργειας χαμηλότερης από E_F , σε μια άδεια εντοπισμένη κατάσταση ενέργειας πάνω από E_F . Επομένως, ο αριθμός ηλεκτρονίων που μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα είναι περίπου ίσος με $2n(E_F)k_B T$.

Έστω δύο καταστάσεις E_i, E_j εντοπισμένες περί τα κέντρα $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$, αντίστοιχα. Η ενέργεια που απαιτείται για τη μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου από το ένα κέντρο στο άλλο μπορεί να προσφέρεται από, ή να διατίθεται σε, πλεγματικούς ταλαντωτές με φωνόνια ενέργειας $\hbar\omega \cong |E_i - E_j|$. Από την άλλη μεριά, η μεταπήδηση του ηλεκτρονίου γίνεται με φαινόμενο σήραγγας και επομένως προσδιορίζεται από το τετράγωνο του μέτρου του ολοκληρώματος αλληλοεπικάλυψης των αντιστοίχων κυματοσυναρτήσεων μεταξύ των κέντρων των εντοπισμένων καταστάσεων. Συνδυάζοντας τους δυο παραπάνω παράγοντες, η πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου μιας μεταπήδησης ανάμεσα στις δυο εντοπισμένες καταστάσεις δίδεται από την εξίσωση

$$P_{ij} = \nu_\phi \exp\left\{-2\alpha|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| - |E_i - E_j|/k_B T\right\} \quad (58)$$

όπου η σταθερά α είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους εντοπισμού των καταστάσεων και ν_ϕ είναι ένας παράγοντας συχνότητας εξαρτώμενος από το φάσμα των φωνονίων που η τιμή του κυμαίνεται από 10^{12} έως 10^{13} sec^{-1} .

Αν δεχθούμε για απλότητα ότι οι ατομικές ενεργειακές στάθμες είναι κατανεμημένες ομοιόμορφα στο διάστημα $(-W/2, W/2)$ η μέση τιμή της διαφοράς $|E_i - E_j|$ είναι

$$\begin{aligned} \langle |E_i - E_j| \rangle &= \frac{1}{W^2} \int_{-W/2}^{W/2} dE \int_{-W/2}^{W/2} dE' |E - E'| \\ &= \frac{1}{W^2} \left\{ \int_{-W/2}^{W/2} dE \int_{-W/2}^E dE' (E - E') + \int_{-W/2}^{W/2} dE \int_E^{W/2} dE' (E' - E) \right\} = \frac{W}{3}. \end{aligned} \quad (59)$$

Στην περίπτωση αταξίας τύπου αερίου τα N ατομικά κέντρα είναι τυχαία κατανεμημένα σ' έναν όγκο Ω , με μέσο όγκο ανά άτομο

$$\Omega/N = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (60)$$

χωρίς κανέναν περιορισμό στη μεταξύ τους απόσταση. Εννοείται βέβαια ότι διαφορετικά ατομικά κέντρα δεν μπορούν να συρρικνωθούν στο ίδιο γεωμετρικό σημείο. Έτσι λοιπόν η μέση τιμή της διαφοράς $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ ισούται τυπικά με $2r_s$.

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (58), (59) και (60), η μέση πιθανότητα μεταπήδησης ανά μονάδα χρόνου γράφεται στη μορφή

$$\langle P \rangle = \nu_\phi \exp\left\{-4\alpha r_s - W/3k_B T\right\}. \quad (61)$$

Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου F αυξάνει τη μέση ενεργειακή απόσταση των εντοπισμένων καταστάσεων προς την κατεύθυνση του πεδίου κατά $2eFr_s$ και την ελαττώνει κατά το ίδιο ποσό προς την αντίθετη κατεύθυνση. Έτσι δημιουργείται μια διαφορά στις πιθανότητες μεταπήδησης προς τις δυο κατευθύνσεις, ίση με

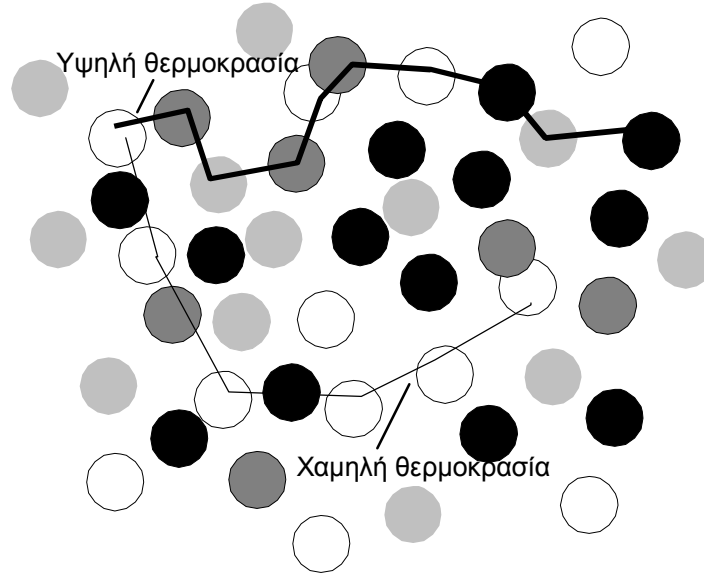
$$\begin{aligned} & v_\phi \exp\{-4\alpha r_s - W/3k_B T\} (\exp\{2eFr_s/k_B T\} - \exp\{-2eFr_s/k_B T\}) \\ & \cong v_\phi \exp\{-4\alpha r_s - W/3k_B T\} (4eFr_s/k_B T) \end{aligned} \quad (62)$$

στο όριο των ασθενών πεδίων, ώστε να εξασφαλίζεται γραμμική απόκριση του συστήματος. Η πυκνότητα ρεύματος δίδεται από τον αριθμό ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου που συνεισφέρει στη διαδικασία της μεταφοράς φορτίου (που ισούται με $2n(E_F)k_B T$ όπως είδαμε στην αρχή), επί το φορτίο του ηλεκτρονίου, επί τη μέση απόσταση μεταπήδησης, επί τη διαφορά στην πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου (62). Έχουμε δηλαδή

$$j = \sigma F = (16e^2 r_s^2 v_\phi n(E_F) \exp\{-4\alpha r_s - W/3k_B T\}) F. \quad (63)$$

Το αποτέλεσμα όμως αυτό δεν είναι σωστό, γιατί δε θεωρεί ότι το ηλεκτρόνιο ακολουθεί συγκεκριμένες διαδρομές αποφεύγοντας τους ακατάλληλους θερμικούς παράγοντες. Ας θεωρήσουμε λοιπόν ότι πράγματι οι μεταπηδήσεις που δεν ευνοούνται εξαιρούνται. Δηλαδή, για παράδειγμα, ένα ηλεκτρόνιο επισκέπτεται μόνον ένα ποσοστό ξ ατόμων, για τα οποία οι εντοπισμένες ενεργειακές στάθμες βρίσκονται εντός μιας περιοχής ξW της αρχικής κατανομής. Αυτές οι ατομικές θέσεις απέχουν μεταξύ τους, κατά μέσον όρο, περισσότερο από όσο εκείνες ολοκλήρου του συστήματος κατά έναν παράγοντα $\xi^{-1/3}$ [Εξ. (60)]. Επομένως η αγωγιμότητα θα έχει τη μορφή

$$\sigma(\xi) = 16e^2 r_s^2 v_\phi n(E_F) \exp\left\{-4\alpha\xi^{-1/3}r_s - \xi W/3k_B T\right\}. \quad (64)$$



Σχήμα 12. Μεταπήδηση μεταβλητής εμβέλειας. Σε υψηλές θερμοκρασίες η διαδρομή διαφυγής μπορεί να περνάει πρακτικά από όλα τα κέντρα εντοπισμένων καταστάσεων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταπηδά μόνο μεταξύ κέντρων εντοπισμένων καταστάσεων παραπλήσιας ενέργειας. Η διακύμανση των ενεργειών φαίνεται από την ένταση της σκίασης.

Αυτή μεγιστοποιείται για την τιμή

$$\xi = \left(\frac{4k_B T \alpha r_s}{W}\right)^{3/4}, \quad (65)$$

οπότε λαμβάνουμε

$$\sigma = 16e^2 r_s^2 v_\phi n(E_F) \exp\left\{-\frac{4}{3}(4\alpha r_s)^{3/4} (W/k_B T)^{1/4}\right\}. \quad (66)$$

Προφανώς η εξίσωση αυτή δεν είναι απολύτως ακριβής, λόγω των ιδιαιτεροτήτων του προτύπου που υιοθετήσαμε καθώς και των μαθηματικών

προσεγγίσεων που εφαρμόσαμε. Η χαρακτηριστική όμως θερμοκρασιακή εξάρτηση "εκθετική $T^{-1/4}$ " της μεταπήδησης μεταβλητής εμβέλειας, γνωστή ως νόμος του Mott, έχει επαληθευθεί με υπολογιστικές μεθόδους και περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα. Συχνά χρησιμοποιεί κανείς την Εξ.(66) στη μορφή

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left\{- (T_0/T)^{1/4}\right\} \quad (67)$$

και χειρίζεται τις σ_0, T_0 ως προσδιορίσιμες παραμέτρους.

Η αγωγιμότητα πολλών άμορφων υλικών ακολουθεί το νόμο του Mott σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Σε υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να γίνει σημαντική και η συνεισφορά των ηλεκτρονίων που διεγείρονται θερμικά από την ενέργεια Fermi πάνω από την ακμή ευκινησίας. Η αγωγιμότητα είναι τότε ανάλογη του αριθμού αυτών των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου: $n \propto \exp\{-(E_c - E_F)/k_B T\}$. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες συνεισφέρουν και οι δύο μηχανισμοί.