

第二章 无序

- 2.1 无序系统
- 2.2 无序系统的电子态
- 2.3 无序系统的直流电导
- 2.4 无序系统的光学性质
- 2.5 无序系统的应用

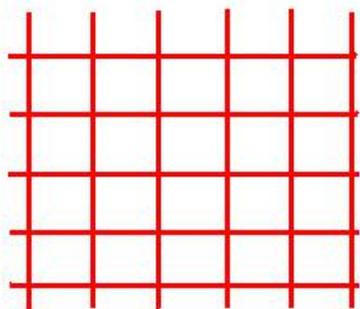
2.1 无序系统

1. 无序

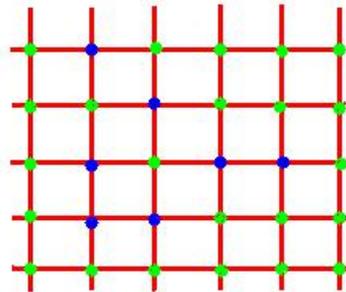
体系的性质不再能以长程有序的理想晶体作为零级近似，无序作为微扰来解释的情形。

2. 无序的类型

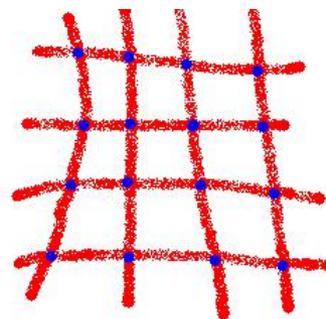
(1) 成分无序 (2) 位置无序 (3) 拓扑无序



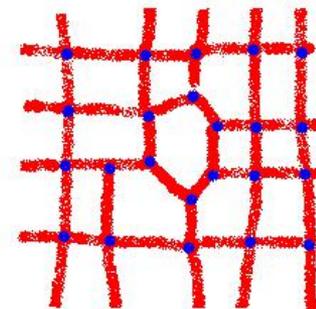
(a) 晶态



(b) 成分无序



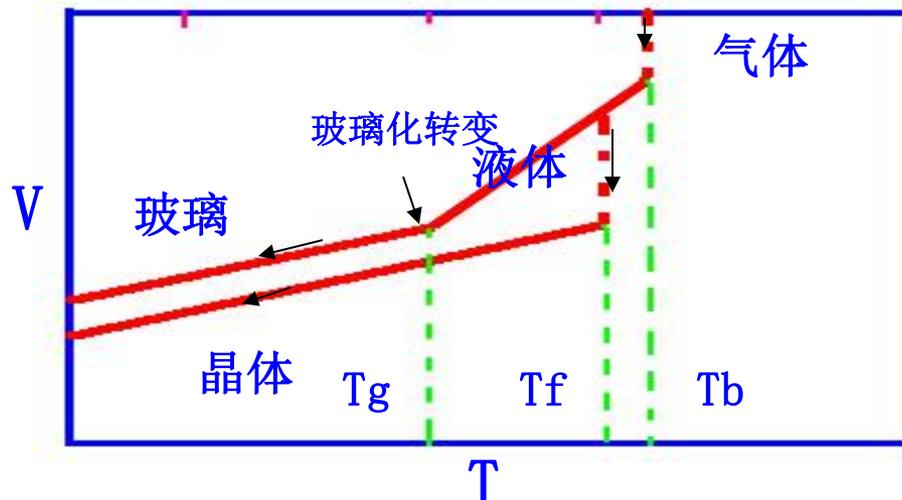
(c) 位置无序



(d) 拓扑无序

$10^{12}a$ 10^3s $10^{-12}s$

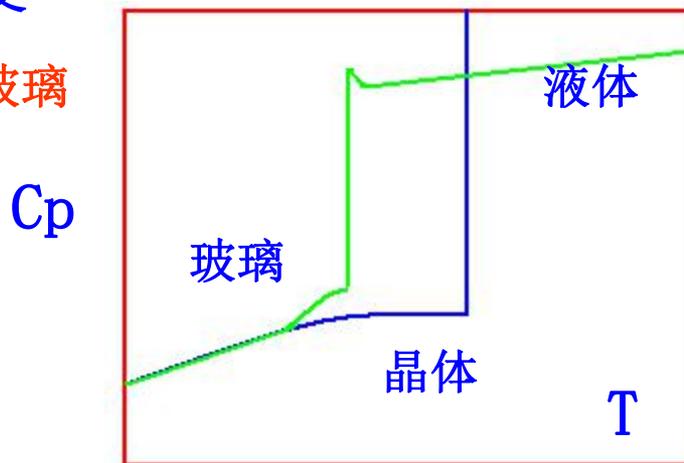
3. 无序的形成



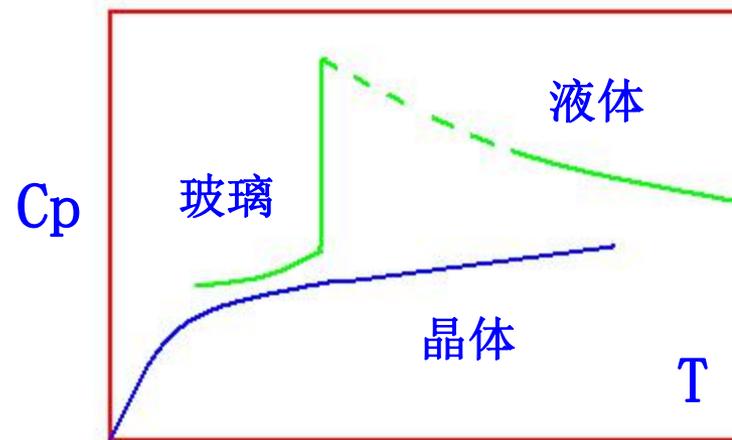
原子（或分子）的驰豫时间 τ ：体系中原子（分子）进行结构构造重新排列的时间。

系统从 $T_f \rightarrow T_g$ 所需时间 $t < \tau(T)$ 原子无法到底平衡位置 \rightarrow 非晶态玻璃化相变

(a) 共价玻璃



(b) 金属玻璃



4.非晶态固体的制备

核心：物质在冷却过程中如何避免转变为晶体而形成非晶体

常见方法：液相急冷法，气相沉积法

液相急冷法：将熔化的金属液体喷向正在高速转动的一对轧辊表面，该表面保持冷却状态(室温或以下)。液态金属由于急冷而形成非晶态薄膜。 2000~10000转/分钟 1ms内下降~1000K
1~2km/分钟抛离转子成为连续的薄带

气相沉积法：材料作为蒸发源，使其原子或分子形成蒸汽流，在真空中撞击冷底板，淬火成非晶态结构

溅射法，真空蒸发沉积法，电解和化学沉积法，及辉光放电分解法

新方法：

激光加热法：材料表面(10nm)非晶化($10^9 \sim 10^{15}$ K/s)

离子注入法：金属或非金属元素的离子

5.非晶态固体结构的描述与检测

原子的径向分布函数（RDF）：描述原子分布状态

设非晶态固体由一种原子构成，且具有统计平均性，以任一原子为原点，定义：

$J(r)dr = 4\pi r^2 \rho(r)dr$ 表示在 $r \rightarrow r + dr$ 球壳内的平均原子数

$J(r)$ 为原子的径向分布函数， $\rho(r)$ 为 r 处球面上的平均原子密度

理想晶体：
$$J_c(r) = \sum_i Z_i(r) \delta(r - r_i)$$

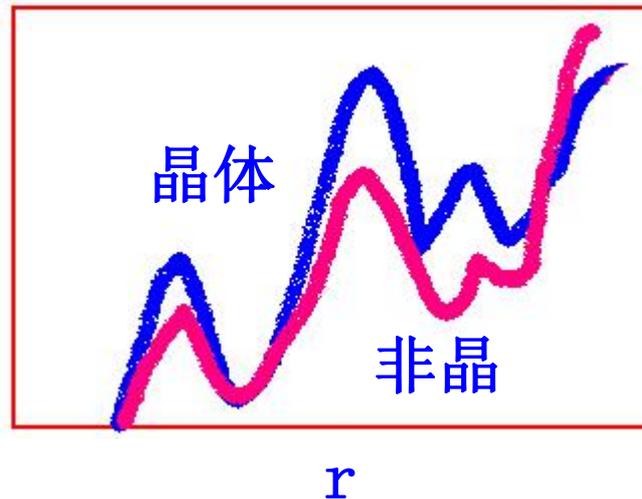
Z_i, r_i ：第 i 层近邻的配位数和相应的距离

Fcc： $r_1 \equiv D, Z_1 = 12; r_2 = \sqrt{2}D, Z_2 = 6; r_3 = \sqrt{3}D, Z_3 = 24$

原子热运动及零点运动 → 峰展宽

任何非晶结构模型，首先要符合RDF

RDF可以从衍射实验结果通过富氏变换而得到



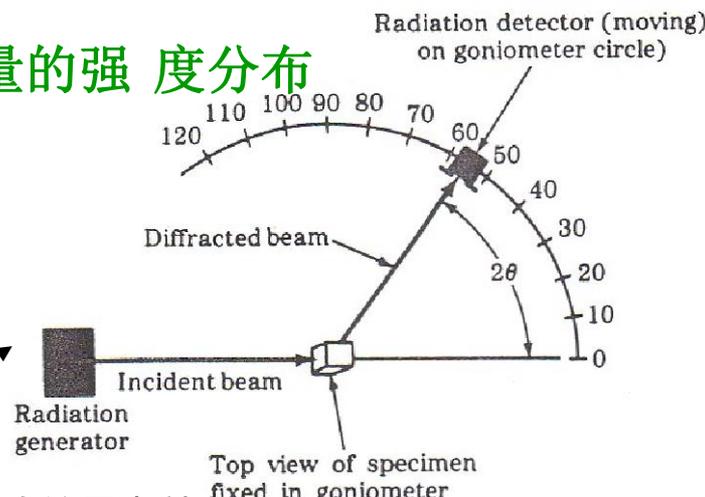
入射光 E ， 波长 $\lambda = \frac{hc}{E}$ ； 入射粒子 E ， 波长 $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad k \equiv \frac{2\pi}{d} \Rightarrow k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$i(k)$: 散射相干函数，反映弹性散射粒子按动量的强度分布

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty k [i(k) - 1] \sin(kr) dk$$

ρ_0 = 样品中单位体积的平均原子密度



单色X射线、电子束、中子束

以X射线衍射为例，说明RDF的实验测量公式

非晶整体 → 一个单胞 结构因子：

$$F(\vec{k}) = \sum_i f_i e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_i} = \sum_i f_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}, \quad \vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_0$$

f_i : 为原子的散射因子

$$\begin{aligned} \text{衍射强度: } I &= |F(\vec{k})|^2 = F^*(\vec{k})F(\vec{k}) = \sum_i f_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \sum_j f_j^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \\ &= \sum_i |f_i|^2 + \sum_i \sum_{j(\neq i)} f_i f_j^* e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} = \sum_i |f_i|^2 + \sum_i \sum_{j(\neq i)} f_i f_j^* e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}} \end{aligned}$$

$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$: 原子间相对取向任意

$$\langle e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle = \frac{1}{4\pi r_{ij}^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{ikr_{ij} \cos \varphi} r_{ij}^2 \sin \varphi d\theta d\varphi = \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}}$$

$$I(\vec{k}) = \sum_i |f_i|^2 + \sum_i \sum_{j(\neq i)} f_i f_j^* \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \quad \text{德拜方程}$$

对 j 求和用积分表示，并引入相对原子密度函数 $\rho_m^i(r)$
 它表示距第 i 个原子距离为 r 处第 m 种原子的密度

$$I(\vec{k}) = \sum_i |f_i|^2 + \sum_i \sum_m f_i f_m^* \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 \rho_m^i(r) \sin kr}{kr} dr$$

m 对原子种类求和。如令 $\bar{\rho}_m$ 表示第 m 种原子的平均密度：

$$I(\vec{k}) = \sum_i |f_i|^2 + \sum_i \sum_m f_i f_m^* \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 [\rho_m^i(r) - \bar{\rho}_m] \sin kr}{kr} dr$$

$$+ \sum_i \sum_m f_i f_m^* \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 \bar{\rho}_m \sin kr}{kr} dr$$

第二项表示原子分布偏离平均密度对衍射强度的贡献

只考虑单元系非晶体情况： N 个单一原子组成

$$I(\vec{k}) = Nf^2 + Nf^2 \int_0^{\infty} \frac{4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \sin kr}{kr} dr + Nf^2 \int_0^{\infty} \frac{4\pi r^2 \rho_0 \sin kr}{kr} dr$$

第三项只在小角度范围 ($\theta < 3^\circ$) 时才有强度，在 $3^\circ < \theta < 120^\circ$ 内可不计：

$$I_\alpha(\vec{k}) = \frac{I(\vec{k})}{N} = f^2 + f^2 \int_0^{\infty} \frac{4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \sin kr}{kr} dr$$

定义相干函数：
$$i(\vec{k}) = \frac{I_\alpha(\vec{k})}{f^2} = 1 + \int_0^{\infty} \frac{4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \sin kr}{k} dr$$

$$\delta(x) = 2 \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{ikx} dk \quad \rightarrow \quad 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} k(i(k) - 1) \sin krdk$$

配位数 $N(r) : \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr$

**As₂S₃ 玻璃：短程序N(As)=3, N(S)=2→X衍射RDF→N=2.4
加权平均**

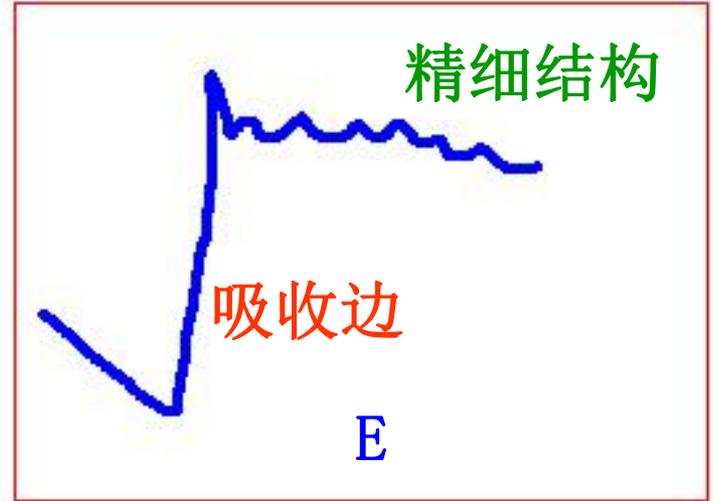
扩展X射线吸收精细结构谱 (EXAFS)

X射线吸收：各种元素的吸收系数随X射线波长(能量)的变化

$$\mu = \frac{I - I'}{I}$$

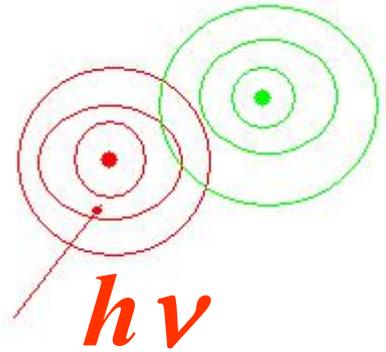
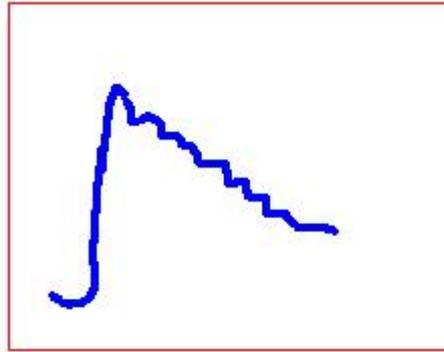
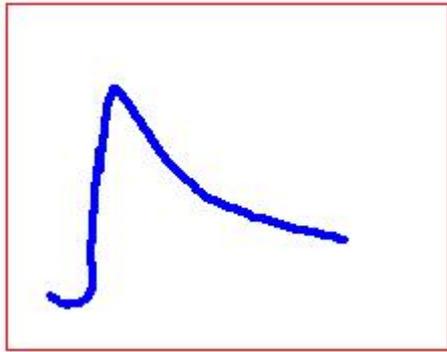
$$\mu = C\lambda^3 + D\lambda^4 = \frac{a}{E^3} + \frac{b}{E^4} \quad \mu$$

Victoreen公式



E增加，吸收系数减少。每种元素在某些特定能量处出现吸收系数突变→吸收边

EXAFS是指在吸收边高能侧一定的能量间隔内，出现吸收系数随X射线能量增大而振荡变化的现象。振荡可延伸到高于吸收边103 eV处→包含结构信息 (1929发现，70年代建立和完善)



凝聚态物质：由于吸收原子周围存在其他原子，它所射出的光电子被近邻原子散射，形成背散射波。出射波与背散射波在吸收原子处发生干涉。

只有同种原子的散射波才能与出射波发生干涉。

出射和背散射波的相位差随光电子的德布洛意波长(依赖于X射线能量)变化而发生变化→原子末态波函数振荡变化

μ ：凝聚态物质中某组元的X射线吸收系数

μ_0 ：组元出于自由原子态的吸收系数

μ'_0 ：凝聚态物质中不考虑周围原子散射作用时的吸收系数

$$\mu'_0 = \mu_0(1 + \Delta\mu^s) \quad \Delta\mu^s \text{为修正项}$$

定义 EXAFS 谱函数：
$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu'_0}{\mu_0}$$

在单电子、单次散射近似下，对 K 吸收 ($1S$ 电离吸收) 和 $L(2S)$ 吸收谱：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j F_j(k)}{k r_j^2} e^{-2r_j/\lambda} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \sin(2kr_j + 2\psi_j(k))$$

j : 配位层序号 r_j : 第 j 层半径 N_j : 配位数

$F_j(k)$: 第 j 层内每个原子的背散射 振幅 $k = \frac{2\pi}{\lambda_e}$

$e^{-2r_j/\lambda}$: 非弹性散射引起的衰减 因子， λ 为光电子的平均自由程

$e^{-2k^2 \sigma_j^2}$: j 层的 *Dedye - Waller* 因子 σ_j^2 : j 层原子偏离平均位置的 方均

$\psi_j(k)$: 相移因子

谱函数是一系列正弦函数的叠加

由于 λ 有限，而高层的 σ_j^2 很大 \Rightarrow 前一、两层的贡献为主要

付氏变换：
$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) e^{i2kr} dk$$
 径向结构函数 (RSF)

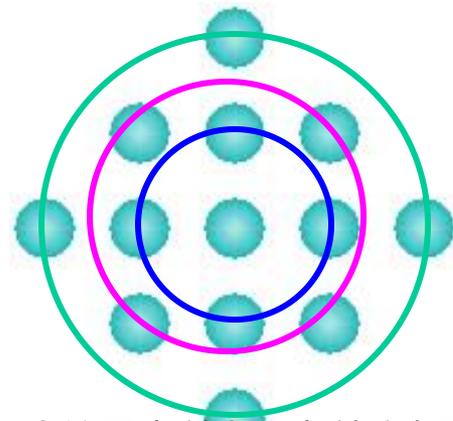
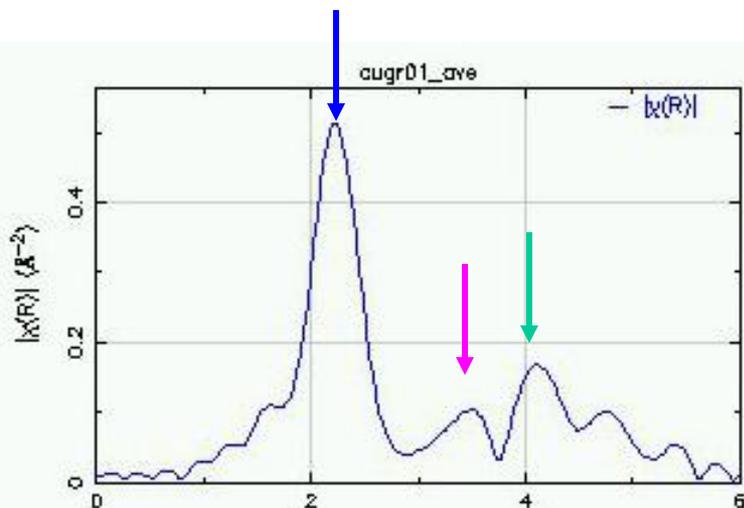
振荡频率 \rightarrow 吸收原子近邻距离 r_j 的信息 N=1, 2 或 3

振荡振幅 \rightarrow 配位数 N ，原子类型及分布

$> 80 eV$ 单电子散射、平面电子 德布洛意近似适用

$30 \sim 80 eV$ 对平面波修正

$< 30 eV$ 多重散射 \rightarrow X射线吸收近边结构 (XANES)

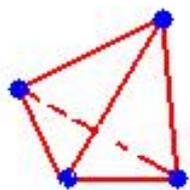


6.非晶态固体的结构模型和缺陷

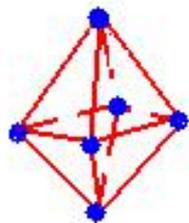
(1)刚球无规密堆模型（非晶态金属或金属合金DRPHS）

Finney:793个硬球模型

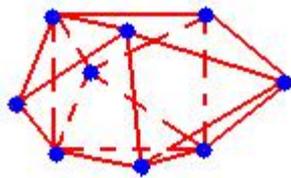
无规密堆有一个明确的堆积密度上限0.6366;密堆晶体 0.7405
非晶具有一些不同类型的局域短程序。以原子为中心作其最近邻的连心线。以这些连心线为棱边所构成的多面体→Bernal多面体。



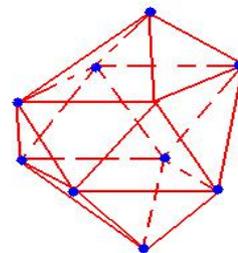
(a) 四面体



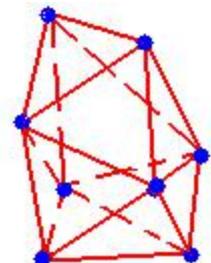
(b) 八面体



(c) 有三个半八面体的三角棱柱



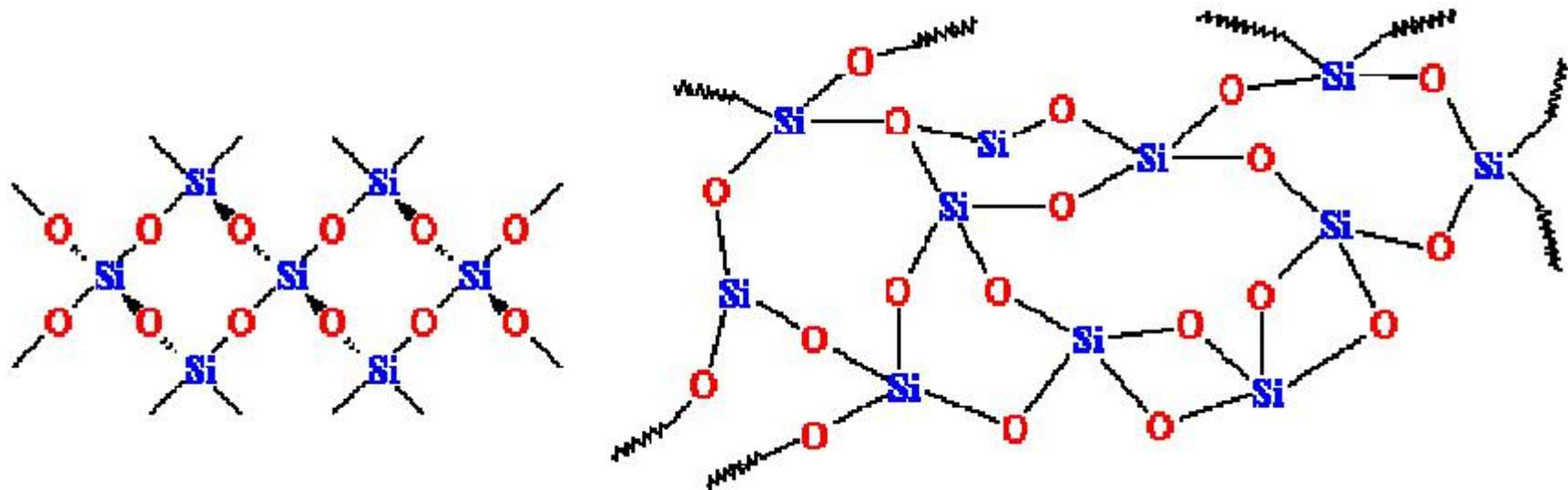
(d) 带三个半八面体的阿基米德反棱柱



(e) 四角十二面体

(2) 连续无规网络模型 (CRN)

以共价结合的非晶态固体，最近邻配位与晶态类似
用球代表原子位置，线段代表大小，线段间的夹角代表键角，
所有球和线段组成的网络—非晶网络模型



(3) 非晶中的缺陷

非晶半导体 i) 悬挂键 ii) 微孔 iii) 杂质

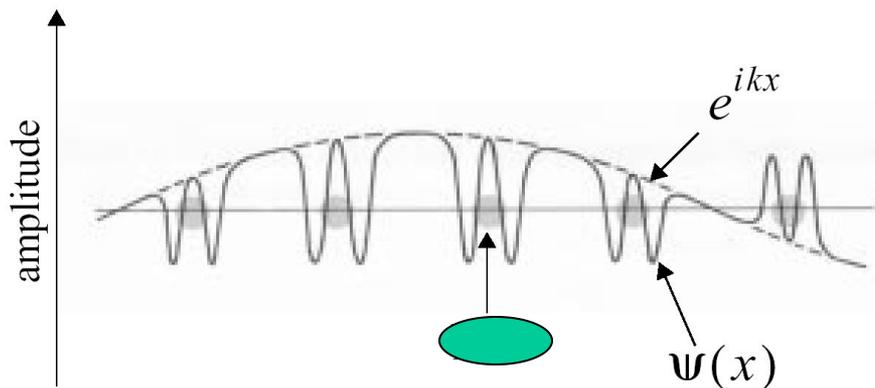
2.2 无序系统的电子态

1. 扩展态和局域态

具有严格周期性的有序晶格是平移不变的：

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{R})$$

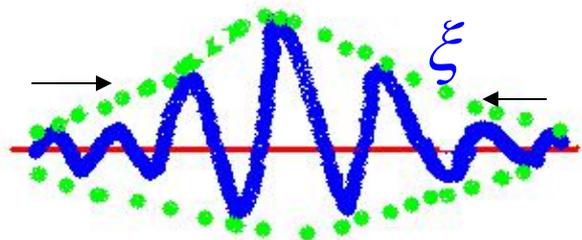
所有电子在有序晶格中作公有化运动 \rightarrow 扩展态



在晶体中引入缺陷 \rightarrow 周期性局域破坏 \rightarrow 杂质态
 \rightarrow 局域在杂质附近

$$\psi(\vec{r}) \propto \exp(-|\vec{r} - \vec{r}_0| / \xi)$$

ξ : 定域化长度



杂质浓度高时，局域态的电子能级可密集成带，与导带相连接，形成导带的尾部。

2.Anderson的无序模型

无平移对称性，波矢 k 不再是描述电子态的好量子数
TBA(紧束缚近似) \rightarrow 无序系统

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

取瓦尼尔函数 $a(\vec{r} - \vec{l})$ 为基, \vec{l} 为格矢, 将二次量子化态向量表示成:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_l c_l a(\vec{r} - \vec{l}), \quad a(\vec{r} - \vec{l}) = \frac{1}{N} \sum_k u_k(\vec{r} - \vec{l}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{l})}$$

$$H = \sum_l \varepsilon_l c_l^\dagger c_l + \sum_{l \neq l'} \sum V_{ll'} c_l^\dagger c_{l'}$$

$$\varepsilon_l \equiv H_{ll} = \int a^*(\vec{r} - \vec{l}) H a(\vec{r} - \vec{l}) d\tau$$

代表 l 格点附近局域电子能量, 而 $V_{ll'}$ 交叠积分:

$$V_{ll'} \equiv H_{ll'} = \int a^*(\vec{r} - \vec{l}) H a(\vec{r} - \vec{l}') d\tau$$

在 TBA : $V_{ll'} = V_l \delta_{\vec{l}, \vec{l}+\vec{h}}$ \vec{h} 为近邻格点间位置矢量

V_l 代表 l 格点处电子的近邻交叠积分

系统有序 :

引入波矢 \vec{k} :
$$c_l = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} c_k$$

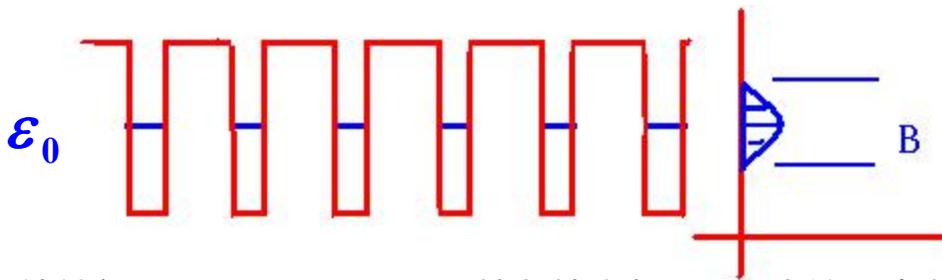
由于平移对称, ϵ_l 及 V_l 与 l 无关 : $\epsilon_l \equiv \epsilon_0$ $V_l = V$

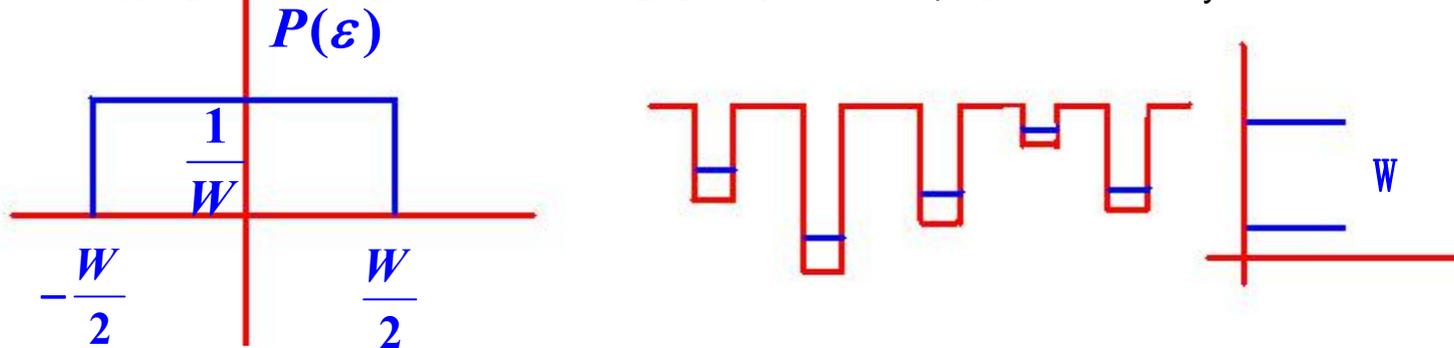
$$H = \epsilon_0 \sum_l c_l^\dagger c_l + V \sum_l \sum_h c_l^\dagger c_{l+h} = \sum_k E(\vec{k}) c_k^\dagger c_k$$

$$E(\vec{k}) = \epsilon_0 + V \sum_h e^{i\vec{k}\cdot\vec{h}}$$

TBA 能带宽度 $2Z|V| \equiv B$ Z : 配位数

若取 $\epsilon_0 = 0$: $E(\vec{k}) = V \sum_h e^{i\vec{k}\cdot\vec{h}}$ 有序晶格的电子能量





Anderson 无序系统： ε_l 将随格点 l 作随机变化， V 不变

假定 ε_l 在 W 宽度内连续均匀分布，各格点上 ε_l 是独立无规变量：

$$P(\varepsilon_l) = \begin{cases} \frac{1}{W} & (|\varepsilon_l| \leq \frac{W}{2}) \\ 0 & (|\varepsilon_l| > \frac{W}{2}) \end{cases}$$

$$H = \sum_l \varepsilon_l c_l^+ c_l + V \sum_l \sum_h c_l^+ c_{l+h}$$

W ：系统的无序程度 V 不变：系统的短程有序特性

3.推迟格林函数

双时推迟格林函数

$$G_r(t, t') = -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle [A(t), B(t')] \rangle$$
$$= \begin{cases} -\frac{i}{\hbar} (\langle A(t)B(t') \rangle - \langle B(t')A(t) \rangle), & t > t' \\ 0 & t < t' \end{cases}$$

$\equiv \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle$ 波戈留玻夫记号

$\langle \dots \rangle$ 统计平均。 对于正则系综：

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \text{Tr} (e^{-\beta H} A), \quad Z = \text{Tr} (e^{-\beta H}), \quad \beta = \frac{1}{K_B T}$$

G_r 是实时间的温度格林函数

(1). $G_r(t, t') = G_r(t - t') \rightarrow$ 传播子

算符的乘积在 Tr 号内具有循环性 : $Tr(ABC) = Tr(CAB) = Tr(BCA)$

$$\therefore \langle A(t)B(t') \rangle = Z^{-1} Tr(e^{-\beta H} e^{\frac{i}{\hbar} Ht} A e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t')} B e^{-\frac{i}{\hbar} Ht'})$$

$$= Z^{-1} Tr(e^{-\beta H} e^{\frac{i}{\hbar} H(t-t')} A e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t')} B)$$

$$= Z^{-1} Tr(e^{-\beta H} A(t-t') B) = \langle A(t-t') B(0) \rangle$$

同理 : $\langle B(t') A(t) \rangle = \langle B(0) A(t-t') \rangle$

$$\therefore G_r(t, t') = -\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \theta(t-t') \langle [A(t-t'), B(0)] \rangle = G_r(t-t')$$

G_r 只是时间差 $(t-t')$ 的函数, 取 $t'=0$, t 代表时间差 :

$$G_r(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle [A(t), B] \rangle \equiv \langle \langle A(t); B \rangle \rangle$$

$$B = B(0), A(t) = e^{\frac{i}{\hbar} Ht} A e^{-\frac{i}{\hbar} Ht}$$

$G_r(t)$ 与实验测量直接相关，是最重要的一个格林函数。

$G_r(t)$ 的付氏变换为：

$$G_r(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G_r(\omega) e^{-i(\omega+i\eta)t} \quad \eta = +0$$

$$G_r(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt G_r(t) e^{i(\omega+i\eta)t}$$

(2). $G_r(\omega)$ 的极点确定相互作用系统的元激发

(a). $T = 0K$ 时, $G_r(\omega)$ 的特性

$H : |n\rangle, \varepsilon_n \quad |0\rangle, \varepsilon_0$ 为 H 的基态和基态能

利用矩阵元关系： $\langle 0 | A(t) | n \rangle = \langle 0 | A | n \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_n - \varepsilon_0)t}$

$$T = 0K \text{ 时： } \omega_{n0} \equiv \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_n - \varepsilon_0)$$

$$G_r(t) = -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\{\langle 0 | A(t)B | 0 \rangle - \langle 0 | BA(t) | 0 \rangle\}$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\sum_n \left\{ \langle 0 | A | n \rangle \langle n | B | 0 \rangle e^{-i\omega_{n0}t} \right.$$

$$\left. - \langle 0 | B | n \rangle \langle n | A | 0 \rangle e^{i\omega_{n0}t} \right\}$$

付氏变换 (莱曼 (Lehmann) 表示) :

$$G_r(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | A | n \rangle \langle n | B | 0 \rangle}{\omega - \omega_{n0} + i\eta} - \frac{\langle 0 | B | n \rangle \langle n | A | 0 \rangle}{\omega + \omega_{n0} + i\eta} \right\} \equiv \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\eta}$$

$G_r(\omega)$ 的极点的下半复平面，它在上半复平面是解析函数

$\therefore G_r(\omega)$ 极点的实轴坐标为 $\pm \omega_{n0}$ \therefore 由 $G_r(\omega) \rightarrow$ 极点 $\omega_{n0} \rightarrow$ 元激发

(b). $T > 0K$

有限温度下：

$$G_r(t) = -\frac{i}{\hbar} \theta(t) Z^{-1} \sum_{uv} \exp(-\beta \varepsilon_u) \langle u | B | v \rangle \langle v | A | u \rangle \times \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_u - \varepsilon_v) t\right\} \times \{\exp[\beta(\varepsilon_u - \varepsilon_v)] - 1\}$$

$$G_r(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{u,v} \exp(-\beta \varepsilon_u) \langle u | B | v \rangle \langle v | A | u \rangle \times \frac{\exp[\beta(\varepsilon_u - \varepsilon_v)] - 1}{\hbar \omega - (\varepsilon_u - \varepsilon_v) + i\eta \hbar}$$

$$\equiv \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega + i\eta}$$

引入函数

$$J(\omega) = \hbar Z^{-1} \sum_{u,v} \exp(-\beta \varepsilon_u) \langle u | B | v \rangle \langle v | A | u \rangle \cdot \delta(\hbar \omega - (\varepsilon_u - \varepsilon_v))$$

莱曼表示的积分公式：

$$G_r(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J(\omega') (e^{\beta \hbar \omega'} - 1)}{(\omega - \omega') + i\eta} d\omega'$$

(3). 谱定理

构造一个格林函数 $\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\eta}$ 与平均量 $\langle BA \rangle$ 之间的关系

$J(\omega)$ 对频率的积分等于平均量 $\langle BA \rangle$:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) d\omega &= Z^{-1} \sum_{u,v} e^{-\beta\varepsilon_u} \langle u | B | v \rangle \langle v | A | u \rangle \\ &= Z^{-1} \sum_u e^{-\beta\varepsilon_u} \langle u | BA | u \rangle = \langle BA \rangle \end{aligned}$$

另一方面： $\text{Im } G_r(\omega) = -\pi \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\hbar\omega'} - 1) J(\omega') \delta(\omega - \omega') d\omega' = -\pi (e^{\beta\hbar\omega} - 1) J(\omega)$

$$\langle BA \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{-2 \text{Im } G_r(\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega$$

谱定理，涨落耗散定理

$\text{Im } G_r(\omega)$ 与系统阻尼有关,而 $\langle BA \rangle$ 可作为描述涨落的关联函数

推迟格林函数 $G : i\eta \rightarrow -i\eta$ ，定义一个下半复平面的解析函数：

$$\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega - i\eta} \equiv Z^{-1} \sum_{u,v} \exp(-\beta \varepsilon_u) \langle u | B | v \rangle \langle v | A | u \rangle \times \frac{\exp[\beta(\varepsilon_u - \varepsilon_v)] - 1}{\hbar\omega - (\varepsilon_u - \varepsilon_v) - i\eta}$$

不难证明 $\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega - i\eta}$ 是下列超前格林函数的付氏变换：

$$G_a(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(-t) \langle [A(t), B] \rangle = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ \frac{i}{\hbar} \{ \langle A(t)B \rangle - \langle BA(t) \rangle \} & t < 0 \end{cases}$$

由于： $-2 \operatorname{Im} G_r(\omega) = i \{ \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega + i\eta} - \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega - i\eta} \}$

谱定理可改写为：

$$\langle BA \rangle = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega + i\eta} - \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega - i\eta}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega$$

格林函数计算平均量的有用工具

利用玻戈留玻夫格林函数作实际运算的步骤：

- (1). 选择A与B
- (2). 确定格林函数 $\langle\langle A|B \rangle\rangle_{\omega}$
- (3). 建立 $\langle\langle A|B \rangle\rangle_{\omega}$ 的运动方程
- (4). 求运动方程的近似解
- (5). 利用谱定理决定所需物理量

4. Anderson局域化 (1958, PRB)

局域化的严格定义:

热力学极限下的体系 (N, V 无限大 N/V 有限), 设 $t=0$ 时1格点 (或附近) 有一个电子, 经过较长时间后在该格点找到电子的几率振幅为 $A(t)$:

$A(t)=0 \rightarrow$ 扩展态

$A(t) \neq 0 \rightarrow$ 局域态

(1). 定性说明 (Thouless公式)

强无序情况 $W/V \gg 1$

考虑有一个电子定域在格点1, 由于相互作用可以使邻近格点1' 上的电子波函数混入, 由量子力学微扰理论 (一级):

$$\psi_k = \psi_k^0 + \sum_n \frac{H'_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} \psi_n^0$$

混入态的振幅 $\propto \sum_{l \in Z} \frac{V}{E_l' - E_l}$

设 E_l 处于带中心， E_l' 均匀分布在 W/Z 个间隔内

$$E_l' - E_l \text{ 的最小典型值} : |E_l' - E_l| = \frac{W}{2Z}$$

$$\frac{V}{E_l' - E_l} \text{ 的主导项为 } \frac{2ZV}{W}$$

$$|\psi\rangle = |l\rangle + \sum_{l'} \frac{V}{E_l' - E_l} |l'\rangle + O\left(\left(\frac{2ZV}{W}\right)^2\right) |l''\rangle + \dots$$

$$\frac{2ZV}{W} < 1, \text{收敛定域} \quad > 1, \text{扩展}$$

当无规起伏势能的分布宽度 W 与带宽 $B = 2ZV$ 之比 δ 大于临界值 δ_c 时，无序系统中所有的本征态都是局域态

电子波动性的本质反映

推广：光波，声波等

(2). 严格推导

定义双时推迟格林函数： $G_{ll'}(t) \equiv -i\theta(t) \langle [c_l(t), c_{l'}^+(0)]_+ \rangle$

$$[A \quad B]_+ = AB + BA \quad \theta(t) = \begin{cases} 1 & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

$T = 0K$ 时, 简化为： $G_{ll'}(t) = -i\theta(t) \langle 0 | c_l(t) c_{l'}^+(0) | 0 \rangle$

$G_{ll'}(t)$ 直接与 $A_l(t)$ 有关： $iG_{ll'}(t)$ 是 $t = 0$ 时刻在 l' 格点上产生一个电子，经 t 时间后 ($t > 0$) 在同一格点上找到这个电子的几率振幅 $A_l(t)$

$A_l(t) = \langle 0 | c_l(t) c_{l'}^+(0) | 0 \rangle = iG_{ll'}(t) \quad (t > 0) \rightarrow$ 只要解出 $G_{ll'}(t)$, 就可讨论局域化条件

$$\text{利用: } H = \sum_l \varepsilon_l c_l^+ c_l + \sum_{l \neq l'} \sum_{l''} V_{ll''} c_{l''}^+ c_l \quad i\dot{c}_l = [c_l, H] \quad [c_l, c_{l'}^+]_+ = \delta_{ll'}$$

写出 $G_{ll'}(t)$ 的运动方程：

$$i\dot{G}_{ll'}(t) = \delta(t)\delta_{ll'} + \varepsilon_l G_{ll'}(t) + \sum_{l'' (\neq l)} V_{ll''} G_{l''l'}(t) \quad (\text{用到: } \frac{d\theta}{dt} = \delta(t))$$

$$\text{作付氏变换: } G_{ll'}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iEt} G_{ll'}(E) \quad \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iEt}$$

$$(E - \varepsilon_l)G_{ll'}(E) = \delta_{ll'} + \sum_{l'' (\neq l)} V_{ll''} G_{l''l'}(E)$$

定义 $g_l \equiv \frac{1}{(E - \varepsilon_l)}$ 自由格林函数

全格林函数 $G_{ll'}(E) = g_l \delta_{ll'} + \sum_{l''(\neq l)} g_l V_{ll''} G_{l''l'}(E)$

由于 $G_{ll'}(E)$ 是推迟格林函数： $E = E + i\eta$ $\eta = +0$

考察 $G_{ll}(E)$ ： $(E - \varepsilon_l)G_{ll}(E) = 1 + \sum_{l'(\neq l)} V_{ll'} G_{l'l}(E)$

将 $G_{ll'}$ 代入： $(E - \varepsilon_l - \sum_{l'(\neq l)} V_{ll'} g_{l'} V_{l'l})G_{ll}(E) = 1 + \sum_{l'(\neq l)} \sum_{l''(\neq l, l')} V_{ll'} g_{l'} V_{l'l''} G_{l''l}(E)$

逐次迭代： $\{E - \sum (l; E)\}G_{ll}(E) = 1$

自能： $\sum (l; E) \equiv \varepsilon_l + \sum_{l'(\neq l)} V_{ll'} g_{l'} V_{l'l} + \sum_{l'(\neq l)} \sum_{l''(\neq l, l')} V_{ll'} g_{l'} V_{l'l''} g_{l''} V_{l''l} + \dots$

自能的物理含义：全对角格林函数 $G_{ll}(E)$ 的极点

$$G_{ll}(E) = \frac{1}{(E - \sum (l; E))}$$

由 $G_{ll}(E)$ 在复平面上的解析性质 决定 $A_l(t)$.

如自能 $\sum(l; E)$ 的微扰展开级数在实轴 上收敛, 并设其取值为 E_0

则 $G_{ll}(E + i\eta)$ 的极点在 $E_0 + i\eta$, 它随 $\eta \rightarrow +0$ 趋向实轴 :

$$A_l(t) = iG_{ll}(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{e^{-iEt}}{E - E_0 + i\eta} \sim e^{-iE_0 t}$$

当 $t \rightarrow \infty, A_l(t) \neq 0 \Rightarrow$ 局域态

$\therefore \sum(l; E)$ 微扰级数收敛条件就是 E 能量上形成电子局域态 的判据

利用 $V_{ll'} = V$

$$\sum(l; E) = \varepsilon_l + \sum_{l'} Vg_{l'}V + \sum_{l'} \sum_{l''} Vg_{l'}Vg_{l''}V + \dots = \varepsilon_l + V \sum_{L=1}^{\infty} \sum_j T_j^{(L)}$$

$$T_j^{(L)} \equiv \frac{V^L}{(E - \varepsilon_{l_1}) \dots (E - \varepsilon_{l_L})} = \prod_{i=1}^L Vg_{l_i}$$

j : 从 l 格点出发经过 l_1, l_2, \dots, l_L 个不同格点再回到 l 的可能路径 ,
其中 l_1, l_2, \dots, l_L 不能重复 (自回避路径)

由于每个格点有 Z 个近邻，与 $T_j^{(L)}$ 相似的 L 阶项大致有 Z^L 个 $\rightarrow j$ 的数目

$g_{l_i} = \frac{1}{E - \varepsilon_{l_i}}$ ε_{l_i} 是无规分布 $\rightarrow T_j^{(L)}$ 是一个随机级数，其收敛条件由概率的统计决定

讨论 $|T_j^{(L)}|$ 的对数函数

$$Q \equiv \ln|T_j^{(L)}| = \ln \prod_{i=1}^L |Vg_{l_i}| = \sum_i^L \ln|Vg_{l_i}|$$

由于 $T_j^{(L)}$ 中 l_i 取不同格点， g_{l_i} 无规变化， $\ln|Vg_{l_i}|$ 可用无规平均 $\langle \ln|Vg_{l_i}| \rangle$ 代替：

$$\langle \ln|Vg_{l_i}| \rangle = \int d\varepsilon_{l_i} P(\varepsilon_{l_i}) \ln \left| \frac{V}{E - \varepsilon_{l_i}} \right| \quad P(\varepsilon) : \text{Anderson 所取得分布}$$

$$P(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{W} & (|\varepsilon_l| \leq \frac{W}{2}) \\ 0 & (|\varepsilon_l| > \frac{W}{2}) \end{cases}$$

显然 $\langle \ln|Vg_{l_i}| \rangle$ 与格点无关 $\rightarrow \langle \ln|Vg| \rangle$

$$Q = \sum_i^L \ln|Vg_{l_i}| \approx L \langle \ln|Vg| \rangle$$

$$|T_j^{(L)}| = e^{\varrho} = \exp\left\{\sum_i^L \ln|Vg_{l_i}|\right\} = \exp\{L \langle \ln|Vg| \rangle\}$$

由于有 Z^L 项与 $|T_j^{(L)}|$ 形式相同： $\sum_j |T_j^{(L)}| \approx \{Z \exp\{\langle \ln|Vg| \rangle\}\}^L$

$$T_j^{(L)} \text{ 可正可负} : \sum_j T_j^{(L)} < \sum_j |T_j^{(L)}|$$

Ziman 指出：自能级数 $\sum (l; E)$ 的收敛性不会比下列几何级数的收敛性差：

$$\varepsilon_l + V \sum_{L=1}^{\infty} \{Z \exp\{\langle \ln|Vg| \rangle\}\}^L$$

可用这个级数的收敛条件： $Z \exp\{\langle \ln|Vg| \rangle\} < 1$

作为 $\sum (l; E)$ 级数的绝对收敛条件，即形成局域态的条件

将 $P(\varepsilon)$ 代入计算 $\langle \ln|Vg| \rangle$ ：

$$\phi(E) \equiv \langle \ln|Vg| \rangle = \frac{1}{W} \int_{-\frac{W}{2}}^{\frac{W}{2}} \ln \left| \frac{V}{E - \varepsilon} \right| d\varepsilon = 1 - \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{2E}{W}\right) \ln \left| \frac{W}{2V} + \frac{E}{V} \right| + \left(1 - \frac{2E}{W}\right) \ln \left| \frac{W}{2V} - \frac{E}{V} \right| \right\}$$

对于 $E = 0$ 态：

$\phi(0) = 1 - \ln \left| \frac{W}{2V} \right|$ 代入收敛条件得 $E = 0$ 态的局域化条件

$$\delta \equiv \frac{W}{2Z|V|} > e \quad \delta_c = 2.7$$

由于 $E = 0$ 时 $\langle \ln|Vg| \rangle$ 取最大值，所以当 $E = 0$ 态成为局域态，其他本征态 ($|E| > 0$) 必然都能满足收敛条件 $Z \exp(\langle \ln|Vg| \rangle) < 1$.

因此，当 $\delta > \delta_c$ 时无序系统中所有本征态都是局域态 \rightarrow Anderson 局域化条件

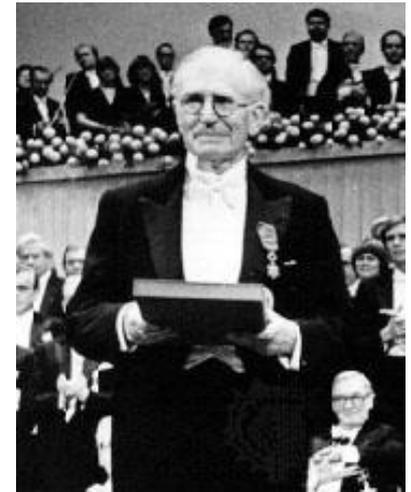
如 $P(\varepsilon)$ 取其他形式，同样可以证明 $(P(\varepsilon) = \frac{ZV}{(\varepsilon^2 + \Gamma^2)^{\frac{1}{2}}})$

5. 莫特(Mott)模型

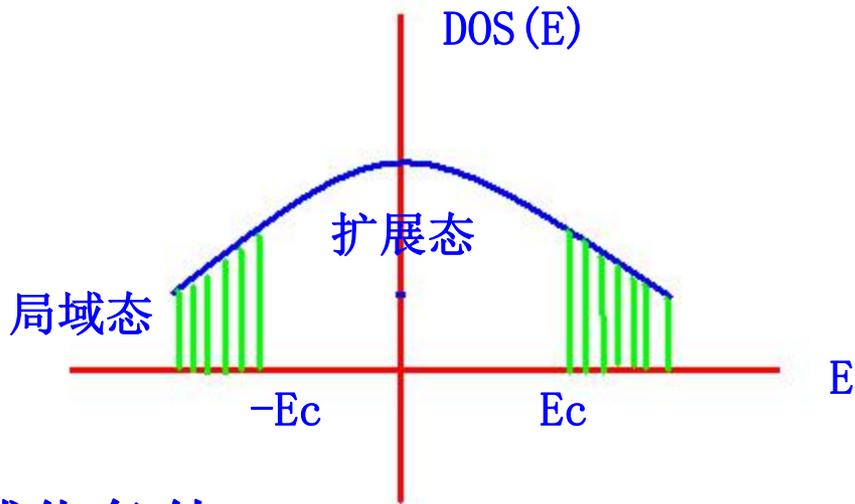
SIR NEVILL F. MOTT (1905-1996)

1977 Nobel Laureate in Physics

for their fundamental theoretical investigations of the electronic structure of magnetic and disordered systems.



(1). $\delta < \delta_c$: 无序系统既存在扩展态，也有局域态，扩展态在TBA能量中心，局域态在带尾，并有一个划分扩展态与局域态能量的分界 E_c : 迁移率边



任意E态的局域化条件:

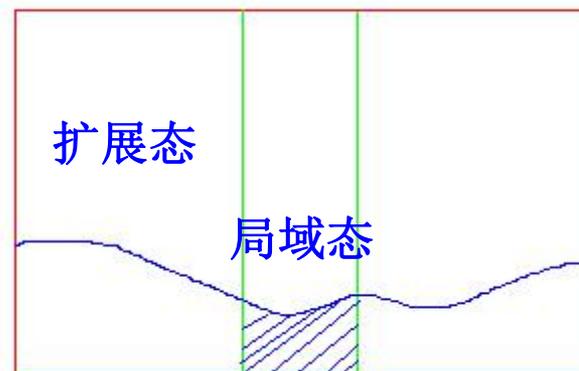
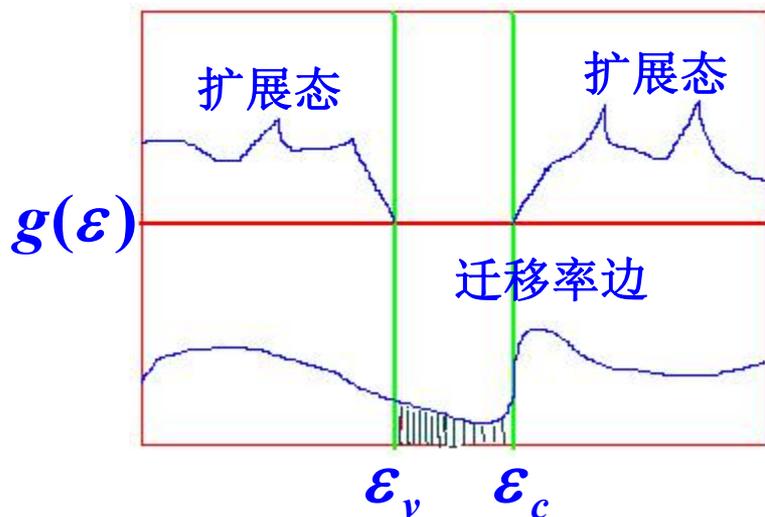
$$\delta = \frac{W}{2Z|V|} > \delta_c(E) \equiv \frac{e}{\sqrt{1 - (2E/W)^2}} \left| \frac{1 - 2E/W}{1 + 2E/W} \right|^{E/W}$$

对于给定 $\delta(W, |V|)$, $|E| \uparrow, \delta_c(E) \downarrow$

(2). 态密度和Anderson转变

在无序固体中,波矢 \mathbf{K} 不再是好的量子数. 但不论是晶态还是非晶态,体系的总自由度不变,因而模式密度,能态密度的概念依旧有效.

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i)$$



Anderson转变: E_F 处在扩展态 \rightarrow 金属

E_F 处在局域态 \rightarrow 绝缘体

无序引起的相变叫**Anderson相变**

6. 渗流理论

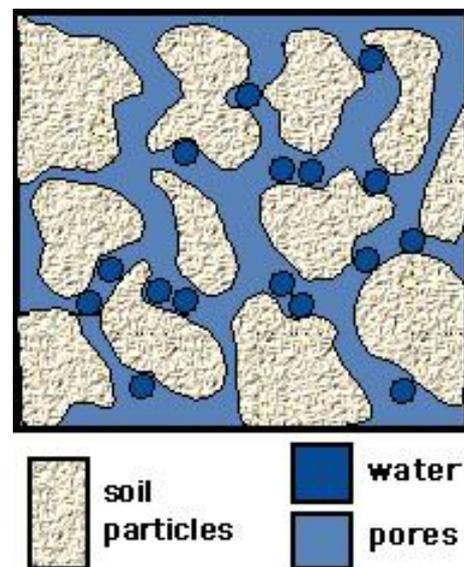
渗流：流体在随机介质中的运动

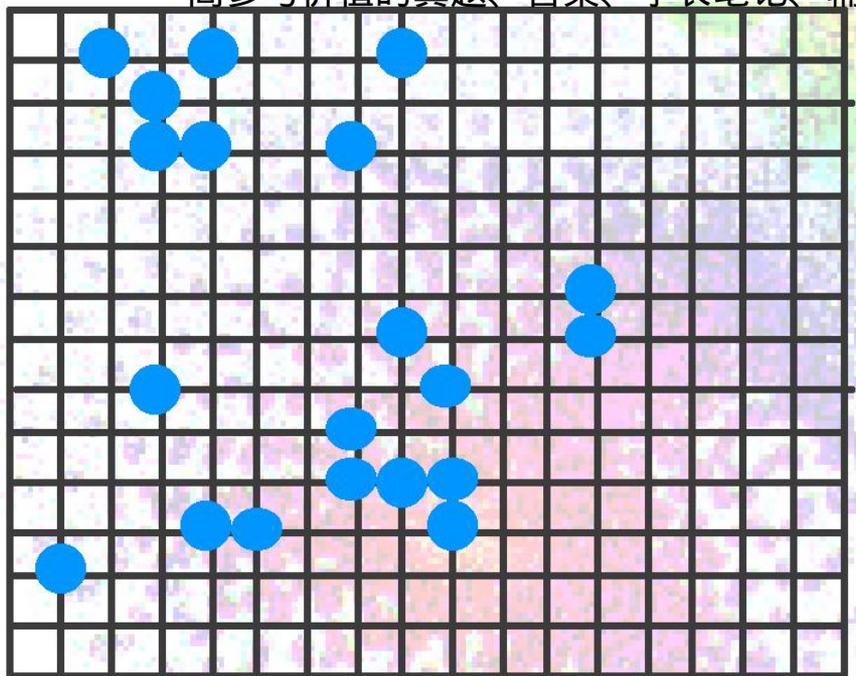
现象：

- 人体、动物体内存在多孔结构的组织和器官，如肺、心、肝等，体液在其中流动着
- 植物的茎、枝、根和叶等，也是多空结构
- 地层里多孔岩石中石油和水

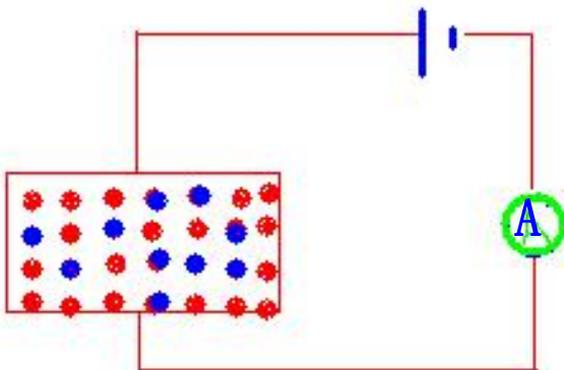
渗流体系：用渗流模型所描述的体系

K. Broadbent, M. Hammersley 1957年首次提出





$P_c = 0.59$



$P_c = 0.27$

每格点被占据的几率为 P ，不占据的几率为 $1-P$ 。

相邻格点都被占据，这些格点形成一个集团。

当 P 增大，集团的大小增大

P 达到一个临界点，点阵上就出现一个无限大集团 \rightarrow 渗流相变

P_c : 渗流阈值或渗流临界值

渗流体系最基本点：阈值

$P < P_c$: 有限集团 $P > P_c$: 无限集团

$P \rightarrow P_c - 0$: 出现一个初始无限大集团

渗流相变是一个二级相变

序参量：渗流几率 $\rho(P)$

定义：当占据几率为 P 时，点阵上任意格点属于无限大集团的几率。

$P = 0$ 到 $P = P_c$: $\rho(P) = 0$

$P = P_c$: 非零值

$P > P_c$: $\rho(P)$ 是 P 的光滑的增函数，最后 $\rightarrow 1$

$P = P_c$ 处：点阵上从无到有发生了长程关联性

按相变的普适规律： $\rho(P) \propto |P - P_c|^\beta$ ($P \rightarrow P_c + 0$)

$\rho(P)|_{P \rightarrow P_c - 0} = 0$ β : 临界指数 二维 ($\frac{5}{36}$)，一维(0.44)

两点间的关联函数 $G(x)$

定义：当原点被占据时，距原点为 x 的格点也属于同一集团的点占据的几率，亦即原点与 x 点之间至少存在一条键联路径的几率。

以一维为例： $x = 0, G(0) = 1$

当最近邻点也被占据时，这一点必然属于同一集团： $x = 1, G(1) = P$

对距原点为 x 处的关联点，则要求 $x, x - 1, x - 2, \dots$ 直到 $x = 0$

所有点一一被占有： $G(x) = P^x$

当 $P < P_c = 1$ $G(x) \propto e^{-\frac{x}{\xi}}$ ξ 为关联长度

$\xi = -\frac{1}{\ln P} = \frac{1}{|1 - P|}$ $P \rightarrow 1, \xi \rightarrow \infty$ 集团变成无限大集团：渗流态

$P \rightarrow 1, \xi \propto (1 - P)^{-1} \rightarrow$ 临界指数 $\nu = -1$

高维 ($d = 2$ or 3):

$$G(x) \propto \begin{cases} \exp(-\frac{x}{\xi}) & P < P_c \\ (\frac{1}{x})^{d-2+\eta} & P \rightarrow P_c \end{cases} \quad \xi \propto \frac{1}{|P - P_c|^\nu}$$

$$d = 2, \quad \nu = \frac{4}{3} \quad d = 3, \quad \nu = 0.88$$

渗流体系两个重要量：参量 P (格点占有率)，关联长度 $\xi(P)$
类比 P ：热力学中的温度 $\xi(P)$ 渗流集团唯一的长度标度

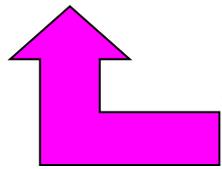
按照 P 参量划分渗流集团：

- (1). $P < P_c$, $\xi(P)$ 有限, 逐次建造自相似性
- (2). $P = P_c$, 初始无限大集团出现, 仍为自相似性
- (3). $P > P_c$, 体系出现大量无限大集团, 集团自身的密度向均匀化发展, 不再具有自相似性

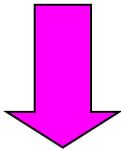
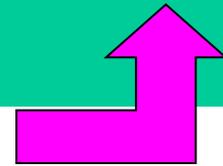
自相似性: 缩放对称性, 即不管对结构作怎样的放大与缩小, 结构看上去仍是相同的。

分形 (Fractal): 存在自相似性的几何对象。

1967年, Mandelbrot <<Science>> “英国的海岸线有多长”



Many man-made objects are made
up of Euclidean shapes



But what about these familiar things from the natural world?

Can they be easily described with Euclidean shapes?



“Why is geometry often described as ‘cold’ or ‘dry’? One reason lies in its inability to describe the shape of a cloud, a mountain, a coastline, or a tree. Clouds are not spheres, mountains are not cones, coastlines are not circles, and bark is not smooth, nor does lightning travel in a straight line.”



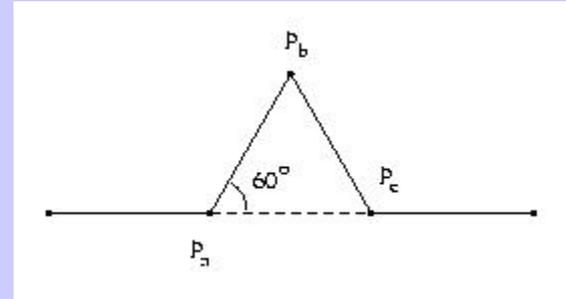
Benoit Mandelbrot, the father of fractal geometry, from his book *The Fractal Geometry of Nature*, 1982.

The Koch Snowflake



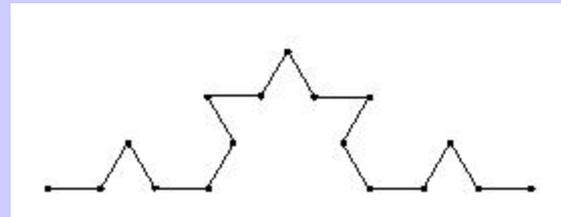
$$\text{Length} = 1$$

First iteration



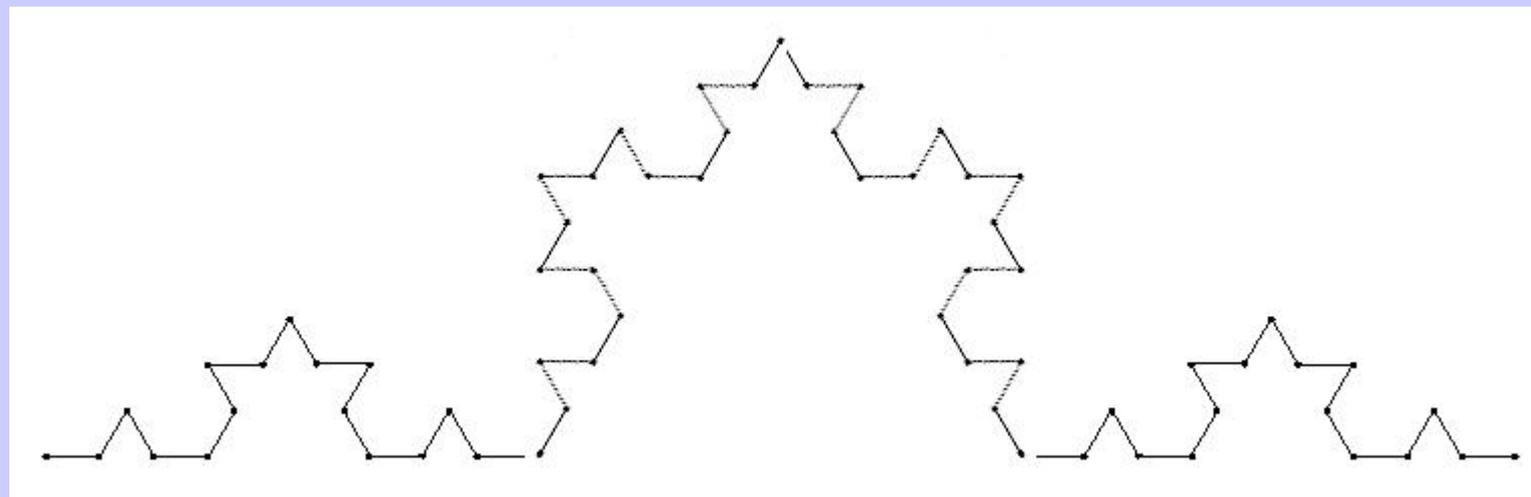
$$\text{Length} = \frac{4}{3}$$

After
2 iterations



$$\text{Length} = \left(\frac{4}{3}\right)^2$$

After 3 iterations



$$Length = \left(\frac{4}{3} \right)^3$$

After n iterations



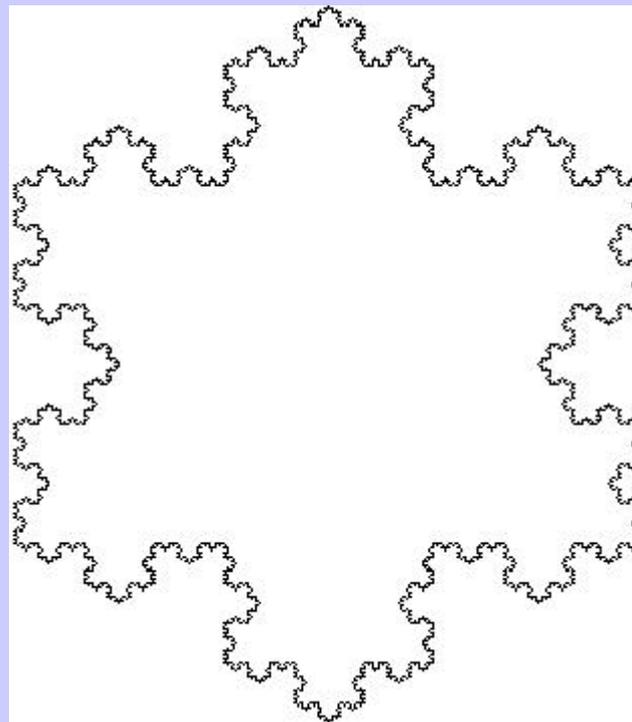
$$Length = \left(\frac{4}{3} \right)^n$$

After ∞ iterations



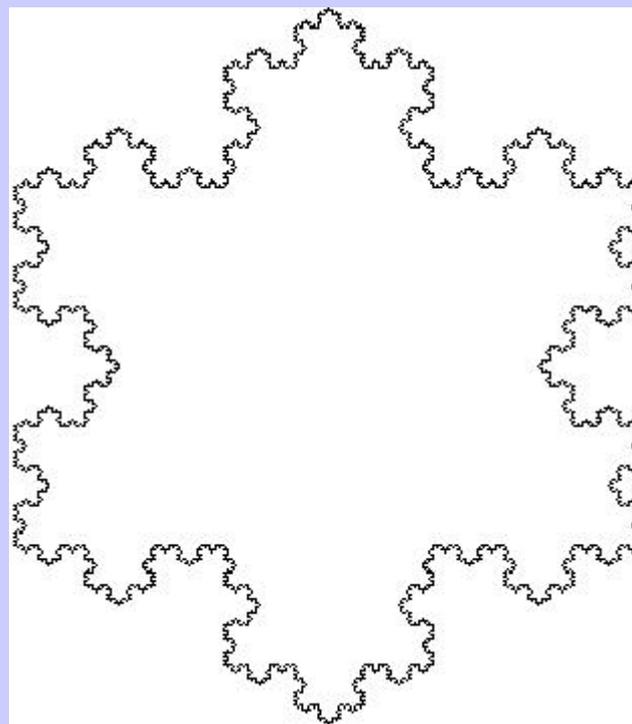
$$Length = \left(\frac{4}{3} \right)^{\infty} = \infty$$

The **Koch snowflake** is six of these put together to form . . .



. . . well, a snowflake.

Notice that the perimeter of the Koch snowflake is infinite . . .



. . . but that the area it bounds is finite (indeed, it is contained in the white square).

The Koch snowflake has even been used in technology:



Fractal Tiling Arrays -- Firm Reports Breakthrough in Array Antennas

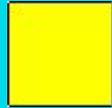
Boston - Mar 13, 2002

Fractal Antenna Systems, Inc. today disclosed that it has filed for patent protection on a new class of antenna arrays that use close-packed arrangements of fractal elements to get superior performance characteristics.

But self-similarity is *not* what makes the Koch snowflake a fractal! (Contrary to a common misconception.)

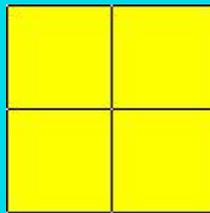
After all, many common geometric objects exhibit self-similarity. Consider, for example, the humble square.

If you take a small square . . .



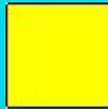
. . . and dilate by a factor of 2 . . .

. . . then you get 4 copies of the original.

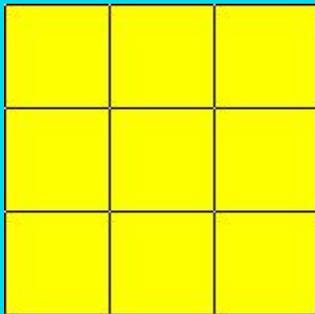


A square is self-similar, but it most certainly is not a fractal.

If you take a small square . . .



. . . and dilate by a factor of 3 . . .



. . . then you get 9 copies of the original.

Let k be the scale factor.

Let N be the number of copies of the original that you get.

Note that for the square, we have that:

$$k^2 = N$$

Or in other words, we have:

$$D = \log_k N = 2$$

That's right: $\log_k N$ tells us the dimension of the shape.

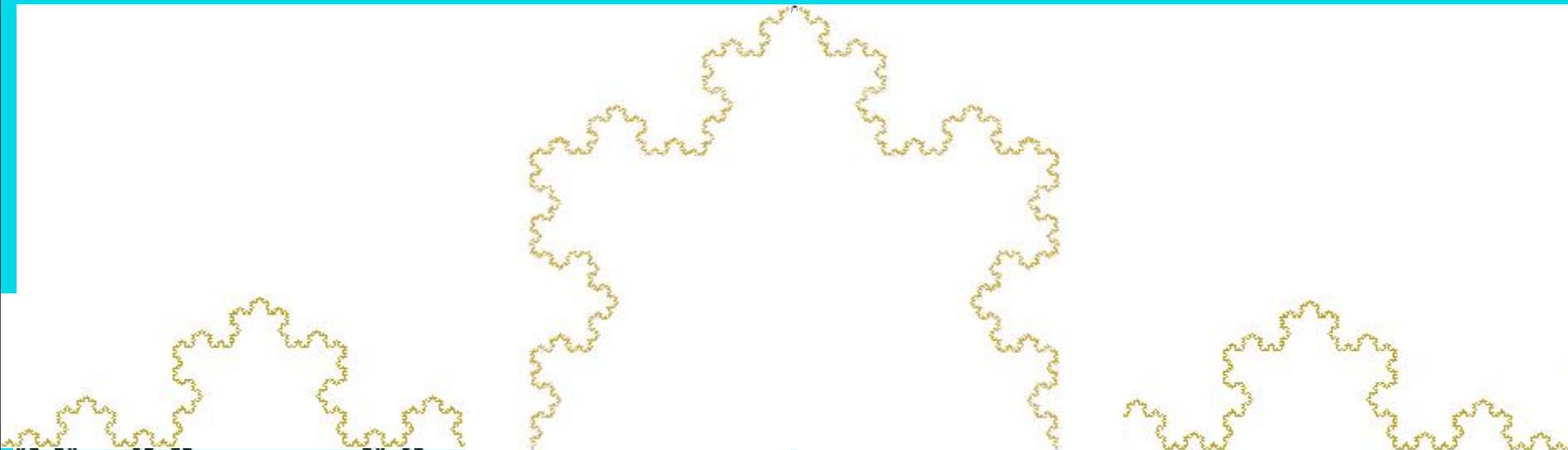
(Note that for this to make sense, the shape has to be self-similar.)

So for a self-similar shape, we can take $\log_k N$

to be the *definition* of its dimension.

(It turns out that this definition coincides with a much more general definition of dimension called the *fractal dimension*.)

Now let's recall what k and N were for one side of the Koch snowflake:

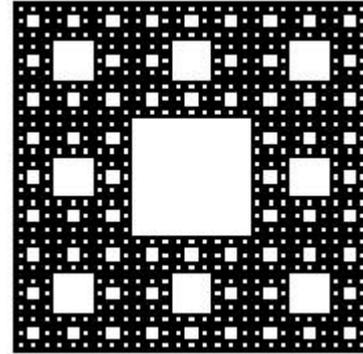
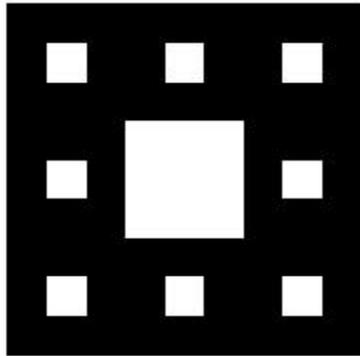
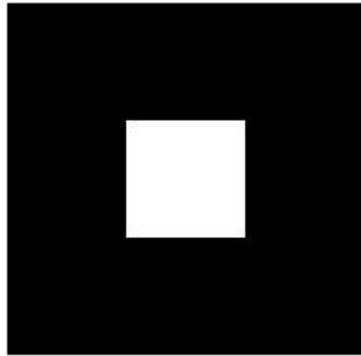


$$k = \text{scale factor} = 3$$

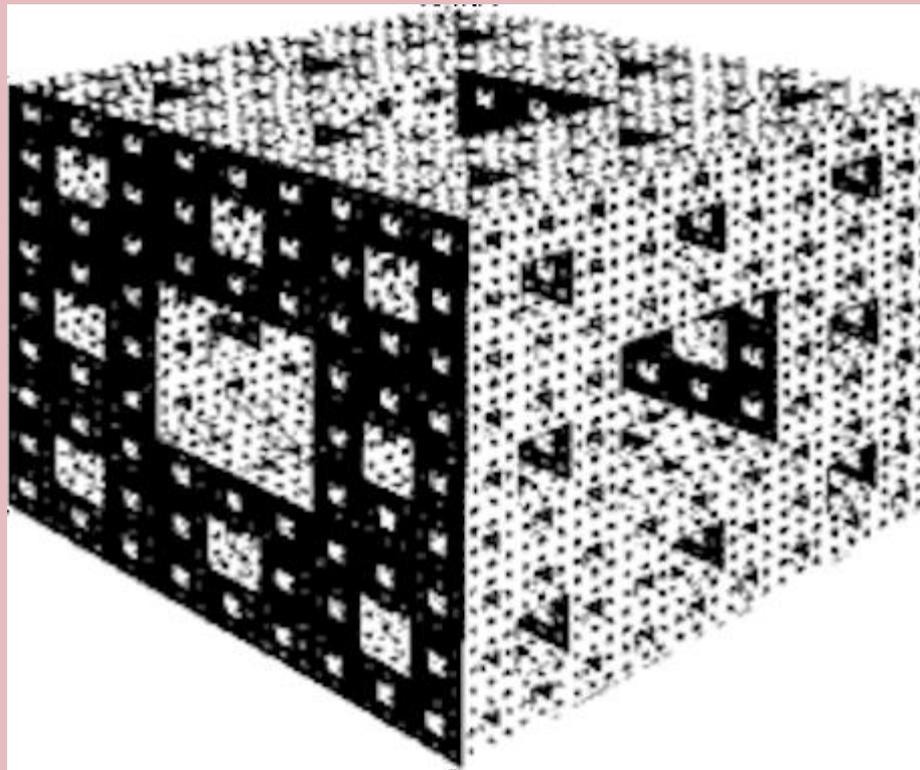
$$N = \text{number of copies of original} = 4$$

$$D = \log_k N = \log_3 4 \approx 1.261\dots$$

The Sierpinski Carpet



$$D = \log_3 8 \approx 1.89$$



The fractal dimension of the Menger sponge is:

$$D = \log_3 20 \approx 2.73$$

利用初始无限大集团的标度特性来确定集团的分形维数D和渗流的临界指数之间的关系

设体系中出现一个初始无限大集团，集团的线度 $R \sim \xi(P_c) \rightarrow \infty$ 在此集团上选取原点O，则距该点r处格点属于这个无限集团的几率（ $r \ll \xi(P_c)$ ）：

$$P_\infty(r) \approx \frac{N(r)}{V(r)} \approx \frac{r^D}{r^d} = r^{D-d}$$

一般地：
$$P_\infty(r) = r^{D-d} f\left(\frac{r}{\xi}\right)$$

标度函数 $f(x)$ 的特性：

$$\begin{cases} x \ll 1 & (r \ll \xi) \rightarrow f(x) \text{不依赖于 } x \\ x \gg 1 & (r \gg \xi) \rightarrow P_\infty(r) \text{不依赖于 } r \end{cases}$$

$$\Rightarrow f(x) \sim \begin{cases} \text{常量} & x \ll 1 \\ x^{d-D} & x \gg 1 \end{cases}$$

$$P_{\infty}(r) \text{ 的极限标度: } P_{\infty}(r) \sim \begin{cases} r^{D-d} & r \ll \xi(Pc) \\ \xi(Pc)^{D-d} & r \gg \xi(Pc) \end{cases}$$

$$\text{由标度律: } P_{\infty}(P) \sim |P - Pc|^{\beta}$$

$$\text{由关联长度: } |P - Pc| \sim \xi(Pc)^{-\frac{1}{\nu}}$$

$$P_{\infty}(P) \sim |P - Pc|^{\beta} \sim \xi(Pc)^{-\frac{\beta}{\nu}} \Rightarrow D = d - \frac{\beta}{\nu}$$

系统：导电畴 + 非导电畴，无序度：发现导电畴的几率 P

湖
山

沧海变桑田

海洋
海岛

无序 \rightarrow Anderson 转变

2.3 无序体系的直流电导

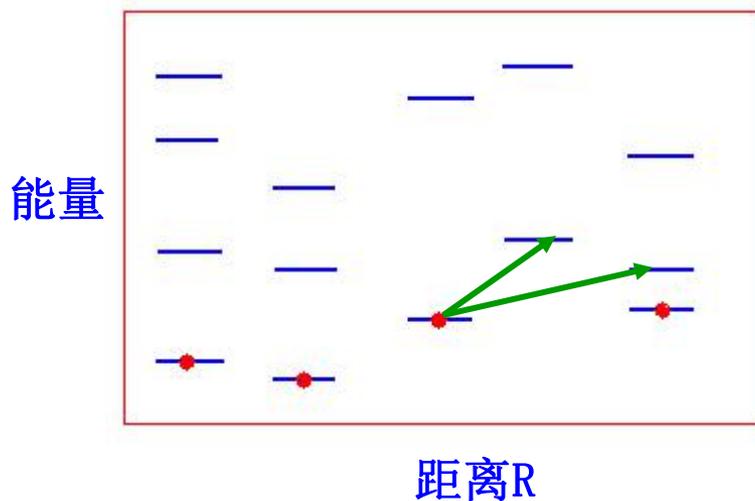
1. 跳跃电导

体系处于强定域区，许多电子态为定域态，相邻定域态间的能量十分不同。

温度 $T \rightarrow 0$ 时，体系的电导率 $\sigma=0$ ，绝缘体

$T \uparrow$ ，电子可因热激活，从一个定域位置跳到另一个，产生跳跃电导

$\bar{R}_i, \varepsilon_i \rightarrow \bar{R}_j, \varepsilon_j$ 电子从 i 隧穿到 j 的两个决定因素



(1) 两个态波函数的交叠

(2) 两个格点的能量差

(1) 两个态波函数的交叠

$$\psi \propto \exp(-|\vec{r} - \vec{R}| / \xi) \rightarrow P \propto \exp(-2R / \xi) \quad R = |\vec{R}_j - \vec{R}_i|$$

(2) 两个格点的能量差

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_j - \varepsilon_i > 0 \quad P \propto \exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon}{K_B T}\right)$$

$$\therefore P \propto \exp\left(-2R / \xi - \frac{\Delta \varepsilon}{K_B T}\right)$$

低温下 (2) 比 (1) 重要 \rightarrow 变程跳跃

高温下 (1) 比 (2) 重要 \rightarrow 定程跳跃

$$P \propto \exp\left(-2R/\xi - \frac{\Delta\varepsilon}{K_B T}\right) \quad R \text{ 和 } \Delta\varepsilon \text{ 都存在涨落}$$

$\Delta\varepsilon$ 的平均值估算：

单位体积内的态密度 $g(\varepsilon)$ ，具有尺寸 R 的 d 维空间总状态数 $g(\varepsilon)R^d$

靠近 *Fermi* 能级处平均能量间隔： $\Delta\varepsilon = \frac{a}{g(\varepsilon)R^d}$ a 为一适当常数

最可几 R 的计算：

$$\frac{d}{dR} \left[\frac{2R}{\xi} + \frac{a}{g(\varepsilon)R^d K_B T} \right] = 0 \rightarrow R_0 = \left[\frac{ad\xi}{2g(\varepsilon)K_B T} \right]^{\frac{1}{d+1}}$$

设最可几跳跃支配了跳跃电导率：

$$\sigma \propto e^{-C(T_0/T)^{\frac{1}{d+1}}} \quad K_B T_0 \sim \frac{1}{g(\varepsilon)\xi^d}$$

$$d = 1, \quad \frac{1}{2} \quad d = 2, \quad \frac{1}{3} \quad d = 3, \quad \frac{1}{4}$$

$$\text{定程跳跃: } \Delta\varepsilon_\xi \sim \frac{1}{g(\varepsilon)\xi^d} \rightarrow \sigma \propto \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_\xi}{K_B T}\right)$$

2.非晶半导体的直流电导

与晶态半导体不同之处

(1). 非晶态半导体存在扩展态、带尾定域态、带隙中的缺陷定域态。这些状态中的载流子都可能对电导有贡献。

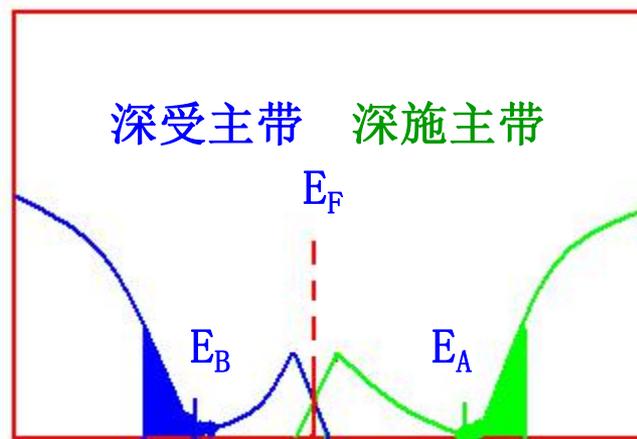
(2).非晶态半导体中的费米能级通常是“钉扎”在带隙中，基本不随温度变化。

钉扎:Fermi能级的位置不因少量的浅施主和浅受主杂质的引入而发生变化。

Fermi能级之上有带正电的状态

两者的补偿作用使 E_F “钉扎”

Fermi能级之下有带负电的状态



半导体电导率： $\sigma = ne\mu$

非晶半导体电导（一种载流子）

(1). 带隙中缺陷定域态 \rightarrow 带隙中缺陷定域态

E_F 处在缺陷定域态的能级 之中，只是在 E_F 附近 $K_B T$ 范围内

电子才对电导率有贡献（电子密度为 $N(E_F)$ ）： $\sigma = \sigma_2 e^{-E_2 / K_B T}$

$E_2 = W_2$ 为缺陷定域态之间跳跃 平均激活能

(2). 带隙中缺陷定域态 \rightarrow 导带尾定域态

由 E_F 激发电子到导带尾部中 的电子浓度 $\propto e^{-(E_A - E_F) / K_B T}$

$$\sigma = \sigma_1 e^{-E_1 / K_B T} \quad E_1 = E_A - E_F + W_1$$

W_1 : 导带带尾之间跳跃平均 激活能

(3). 带隙中缺陷定域态 \rightarrow 导带扩展态

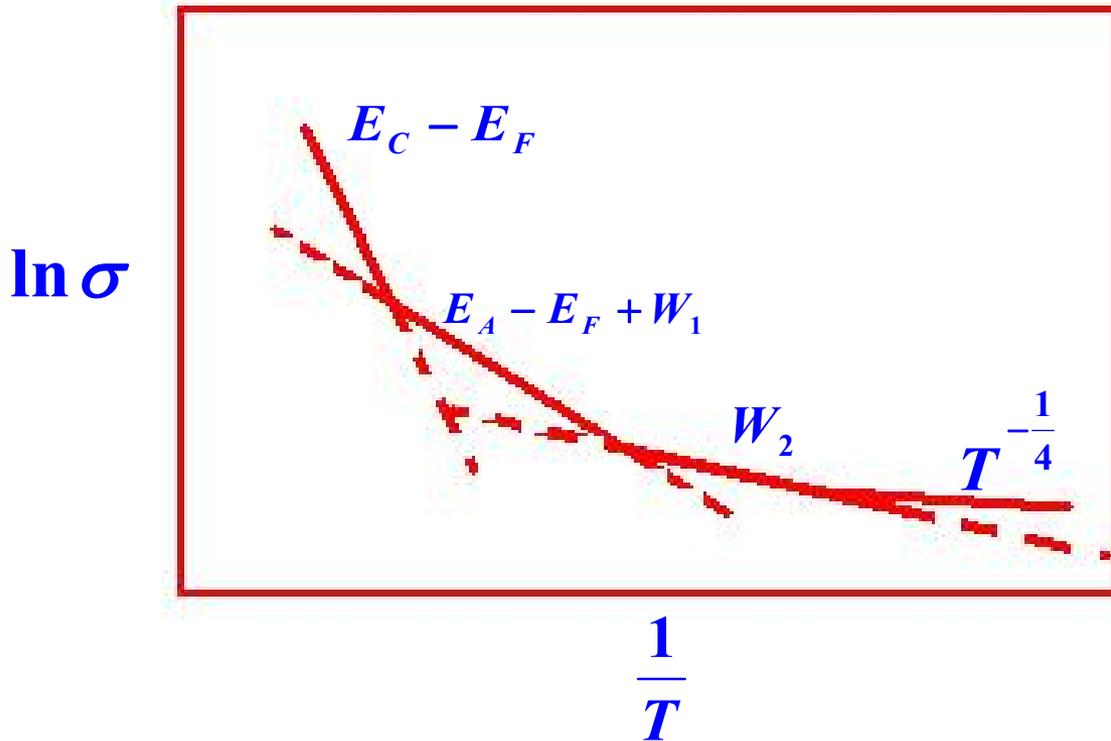
与激发到导带的电子浓 度成正比，迁移率依赖 温度变化小

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E / K_B T} \quad E = E_C - E_F$$

电导率与温度的关系：

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/K_B T} + \sigma_1 e^{-E_1/K_B T} + \sigma_2 e^{-E_2/K_B T}$$

扩展态电导 + 尾部定域态电导 + 缺陷定域态电导



非晶态半导体的 $\ln \sigma - T^{-1}$ 的关系示意图

3.非晶态金属的电阻率及其温度关系

- 1) 非晶态金属的电阻率高于晶态金属材料的电阻率
 $100-300\mu\Omega\text{ cm}$

“剩余电阻” ← 无序结构，数值较大

- 2) 非晶态金属的电阻率温度系数 $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$

α 特别小， $|\alpha| < 10^{-5}$

结构无序和杂质贡献大于原子热运动贡献

- 3) 很多非晶态金属在很宽范围内有负的电温度系数
4) Mooij 经验规律：

$\rho < 100\mu\Omega\text{ cm}$ α 为正 $\rho > 150\mu\Omega\text{ cm}$ α 为负

- 5) 非晶态金属的电阻率随非晶结构的稳定性而发生不可逆变化。当温度升高开始晶化时电阻率将发生突变 → 估计非晶态金属的晶化温度。

理论模型：

1. 推广的Ziman理论模型： 非金属玻璃 vs 液态金属

适用：简单金属玻璃的电导输运特性

2. 类Kondo型s-d散射模型

Kondo效应：含有极少量磁性杂质的晶态金属在低温下出现电阻极小的现象。

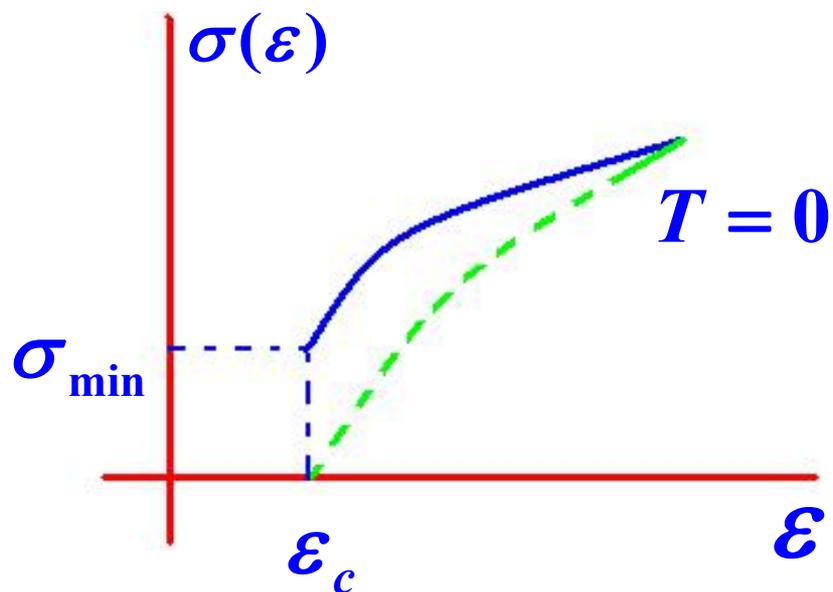
s-d散射机制：产生电阻极小的必要条件是局域自旋具有翻转自由度。

3. 双能级隧道态模型理论：非晶态中存在2个等价的原子组态

$$\rho(T) \propto \ln(k_B^2 T^2 + \Delta^2) \quad \Delta \text{为2个等价的原子组态的能级差}$$

非晶金属低温电阻的电阻极小的现象

4.定域的标度理论



定域—退定域转变处电导率的变化

1973年，Mott:扩展态在迁移率边处有一最小金属电导率。

(a).一、二维体系不存在Anderson转变变化

(b).电导率连续减小为零

小尺寸系统 电导： $G_L = G(L)$

如系统是宏观的，有欧姆定律： $G(L) = \sigma L^{d-2}$

现改变系统长度，对任意长度 L' ，假设电导遵从标度规律：

$G(L') = f(G(L), L'/L)$ f 是与系统微观结构无关的普适函数

则 $\frac{d \ln G}{d \ln L} = \beta(G)$ 为一普适函数

体系尺寸改变时，电导的变化仅由前一尺寸下的电导决定

对通常金属(良导体) $\beta(G) = d - 2$ (1)

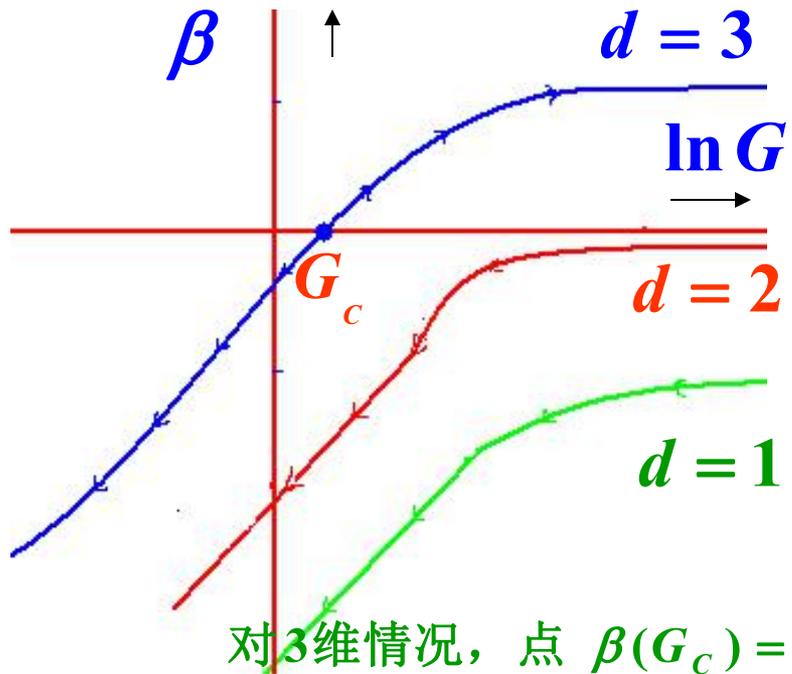
无序增加，电导减少，定域化长度 ξ

在定域的绝缘体极限及 $L \gg \xi$ 时： $G \propto \exp(-L/\xi)$

$\beta(G) \propto \ln G$ (2)

标度理论认为存在单一函数 $\beta(G)$ ，(1),(2)给出其极限表达

单调连续外插行为



对于 $d=3$, 低于一特定值 G_c ,
 $\beta(G)$ 为负(绝缘态)

$D=1,2$, $\beta(G)$ 总为负, 系统总是
处于绝缘态

对3维情况, 点 $\beta(G_c) = 0 \rightarrow$ 固定点

在固定点附近, 导电一边 ($\beta > 0$), 设 $\beta(G)$ 为一线性函数:

$$\beta(G) = a(G(L) - G_c) \quad \text{为了 } G \rightarrow \infty, \beta(G) \rightarrow 1$$

在整个导电区: $\beta(G) = \frac{a(G(L) - G_c)}{1 + a(G(L) - G_c)}$ 最后结果与此形式无关

代入 β 的定义, 并从某一宏观尺度 L 积分到小得多的尺度 L_0

$$\left(\frac{G(L_0) - G_c}{G(L) - G_c} \cdot \frac{G(L)}{G(L_0)} \right)^{\nu} \frac{G(L_0)}{G(L)} = \frac{L_0}{L} \quad \nu = \frac{1}{aG_c}$$

对于宏观尺度 L : $\sigma = \frac{G(L)}{L}$

选择 L_0 , 使 $G(L_0) \rightarrow G_c$

$\because G(L) \gg G_c \quad \therefore \sigma = \sigma_c \left(1 - \frac{G_c}{G_0}\right)^\nu \quad \sigma_c \text{ 为一常数}$

$G_0 \rightarrow G_c \quad \text{电导率趋于零}$

在费米面附近, 电子电导比例于电子能量 $\sigma = \sigma_c \left(1 - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_0}\right)^\nu$

ε_c 为迁移率边, $\nu \sim 1.5 \pm 0.1$

对于不同维度体系, 在 $G \gg 1$ 区域:

$\beta(G) = d - 2 - \frac{C}{G} \quad C \text{ 为数量级为 } 1 \text{ 的常数}$

代入 β 的定义, 从一小尺度 L_0 到 L 做积分, $\xi \gg L$:

$G(L) = \frac{L}{L_0} (G_0 - C) + C, \quad d = 3$

$G(L) = G_0 - C \ln\left(\frac{L}{L_0}\right), \quad d = 2 \quad G(L) = G_0 \frac{L_0}{L} - C, \quad d = 1$

电导率：

$$\sigma(L) = \sigma_0 - C \left[\frac{1}{L_0} - \frac{1}{L} \right], \quad d = 3$$

$$\sigma(L) = \sigma_0 - C \ln\left(\frac{L}{L_0}\right), \quad d = 2$$

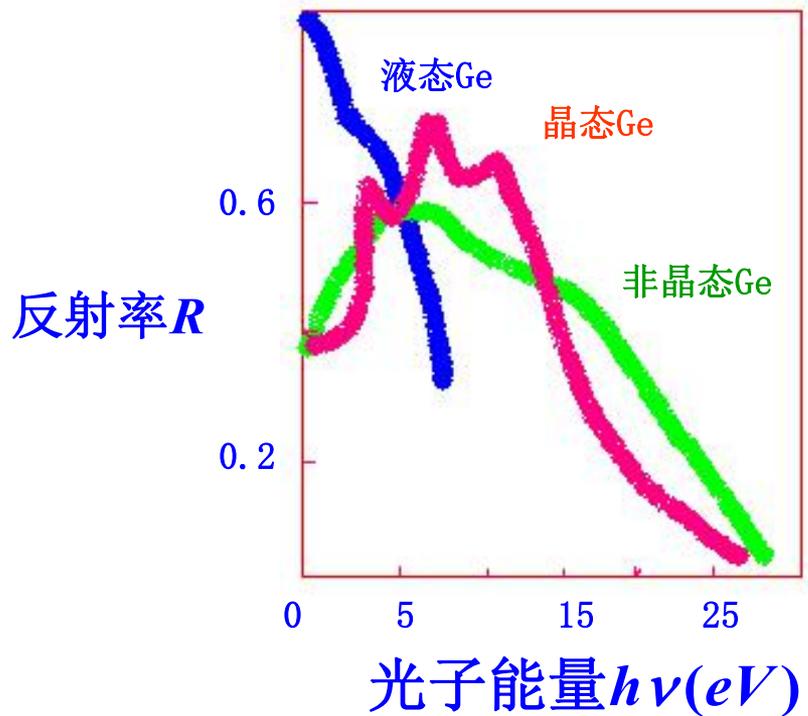
$$\sigma(L) = \sigma_0 - CL, \quad d = 1$$

导电率对尺度 L 的依赖

这是在 $L \ll \xi$ 区的一种偏离 $\sigma(L) = \text{常数}$ 的非欧姆行为

是进入定域化 ($L > \xi$) 的前兆 \Rightarrow 弱定域化 (*weak localization*)

2.4 无序系统的光学性质



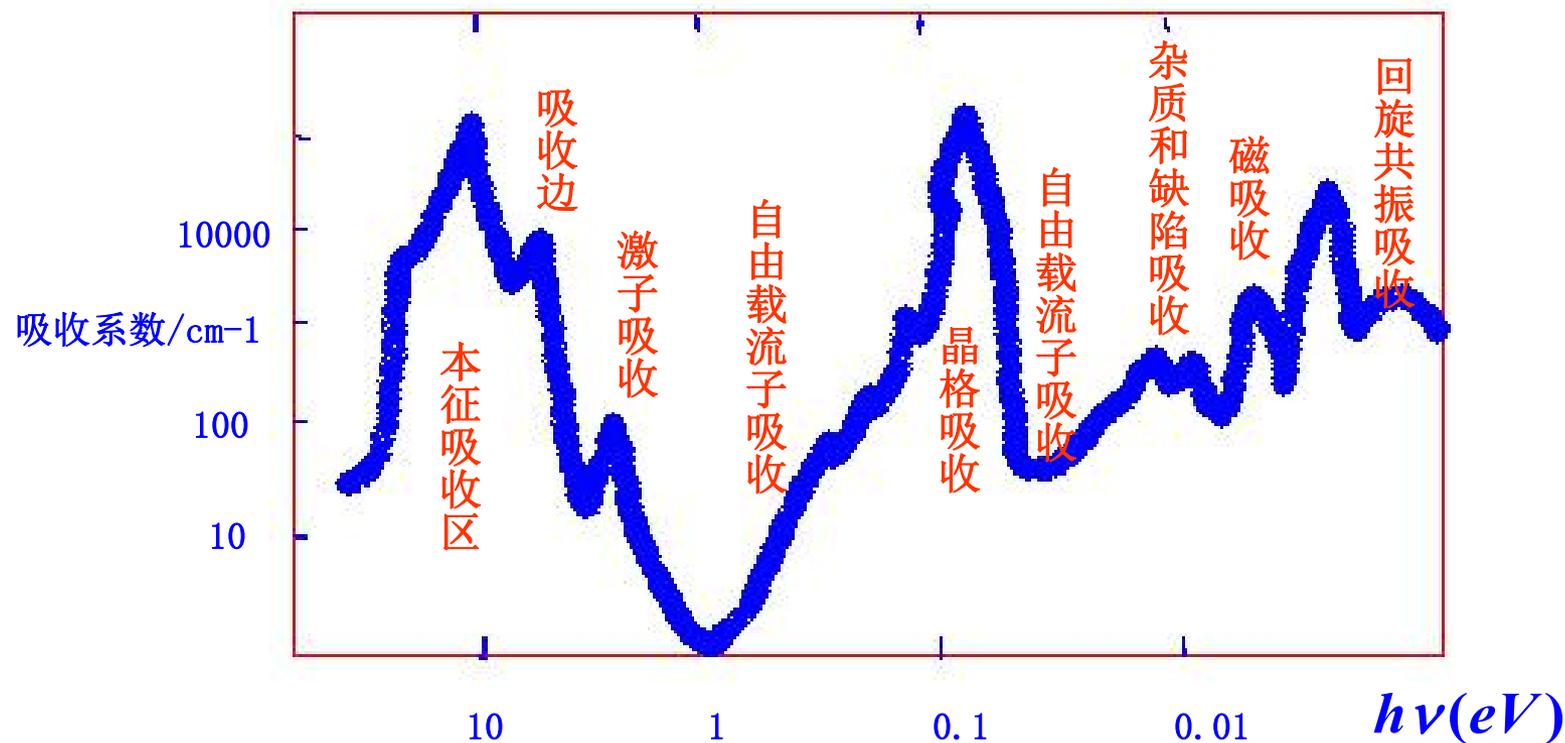
固态Ge和液态Ge有巨大差别

晶态和非晶态差别不大：短程序起首要作用

液态Ge：金属 固态Ge：半导体

光吸收，光发射，光电子学：电子能带结构，杂志缺陷，原子振动

1. 晶体的光吸收和光辐射过程



1. 本征吸收: 价电子 \rightarrow 导带
2. 激子吸收: 电子-空穴束缚激发态
3. 自由载流子吸收: 导带中电子(价带中空穴)的同带跃迁, 强度是载流子浓度的函数
4. 晶格吸收: 长光学横波声子和红外光子耦合 \rightarrow 极化激元的激发态, 光频率与晶格频率共振, 吸收最大, 红外区段
5. 杂质和缺陷吸收: 杂质能级 \rightarrow 自由载流子
6. 磁吸收和回旋共振吸收: 光吸收 \rightarrow 电子自旋反转、自旋波量子的激发、交变磁场下磁次能级间的跃迁

固体发光：光吸收的逆过程



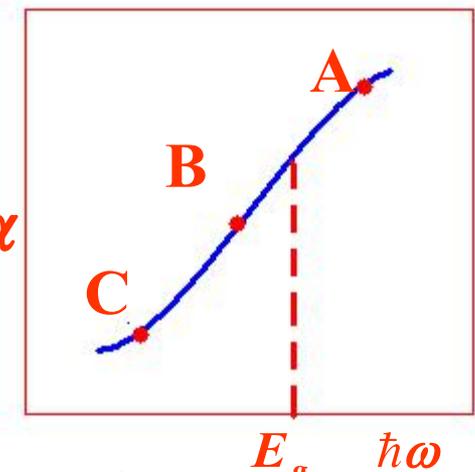
发光有一持续过程： $<10^{-8}$ s 荧光； $>10^{-8}$ s 磷光
发光过程：能量守恒，动量守恒

2. 非晶态半导体的光吸收和光致发光

1) 非晶态的本征吸收：不需选择定则。吸收系数高, 非晶太阳能电池

2) 非晶的吸收边附近

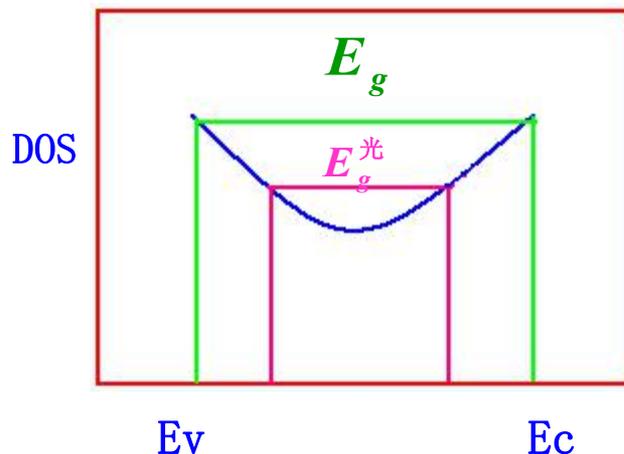
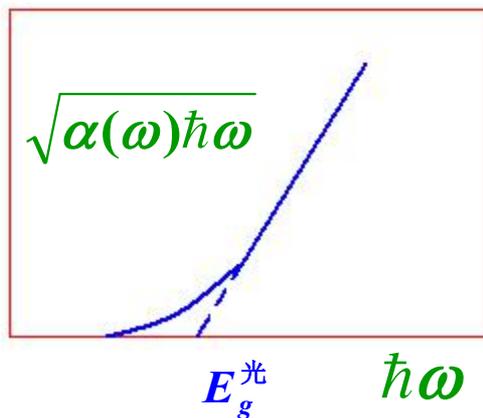
- A: 高吸收区 价带扩展态 \rightarrow 导带扩展态
- B: 指数区 价带扩展态 \rightarrow 导带尾定域态 $\ln \alpha$
定域态 \rightarrow 扩展态
- C: 弱吸收区 和杂质缺陷有关



3) 原子振动与光相互作用准动量守恒关系的限制，整个频率范围内所有的振动模都有贡献，红外、拉曼光谱比晶态的弥散、光滑

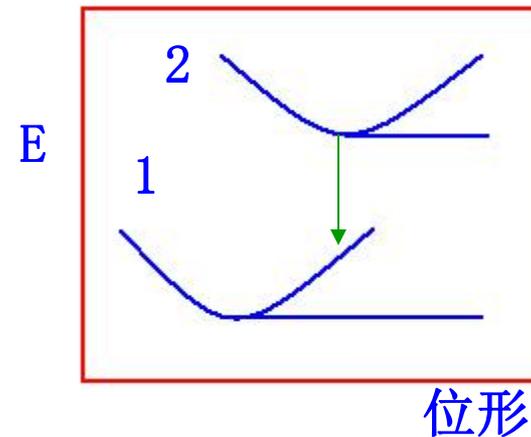
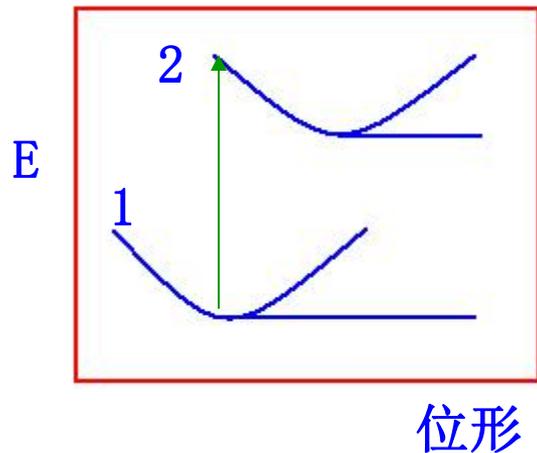
4) 在高吸收区A:

$\sqrt{\alpha(\omega)\hbar\omega} \propto \hbar\omega$ 线性关系 $\Rightarrow E_g^{\text{光}}$: 光学禁带宽度 < 迁移率边间隙 E_g



5) 在非晶态半导体、特别是硫系非晶态半导体中，存在发射光子的频率低于吸收光子频率的现象 \rightarrow Stokers效应

黄昆：强的电子-声子相互作用，使定域态上的电子在处于基态和处于激发态时，原子平衡位置不同。



6) 非晶态半导体的光电导

受到光照后吸收光子而产生非平衡载流子：电子和空穴

$$\sigma_{\text{光}} \propto I^{\nu}$$

$\nu = 1$: 线性光电导，对应单分子过程

$\nu = \frac{1}{2}$: 抛物线性光电导，对应双分子过程

2.5 无序系统的应用

非晶态固体的类型	代表性的材料	应用	所用的特性
氧化物玻璃	$(\text{SiO}_2)_{0.8}(\text{NaO})_{0.2}$	窗玻璃等	透明性，固体性，形成大张的能力
氧化物玻璃	$(\text{SiO}_2)_{0.9}(\text{GeO}_2)_{0.1}$	通信网络的纤维光波导	超透明性，纯度，形成均匀纤维的能力
有机聚合物	聚苯乙烯	结构材料，塑料	强度，重量轻，容易加工
硫系玻璃	$\text{Se}, \text{As}_2\text{Se}_3$	静电复印技术	光导电性，形成大面积薄膜能力
非晶半导体	$\text{Te}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$	计算机记忆元件	电场引起非晶—晶化的转变
非晶半导体	$\text{Si}_{0.9}\text{H}_{0.1}$	太阳能电池	光生伏打的光学性质，大面积薄膜
金属玻璃	$\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}$	变压器铁心	铁磁性，低损耗，形成长带能力

激光打印机和复印机



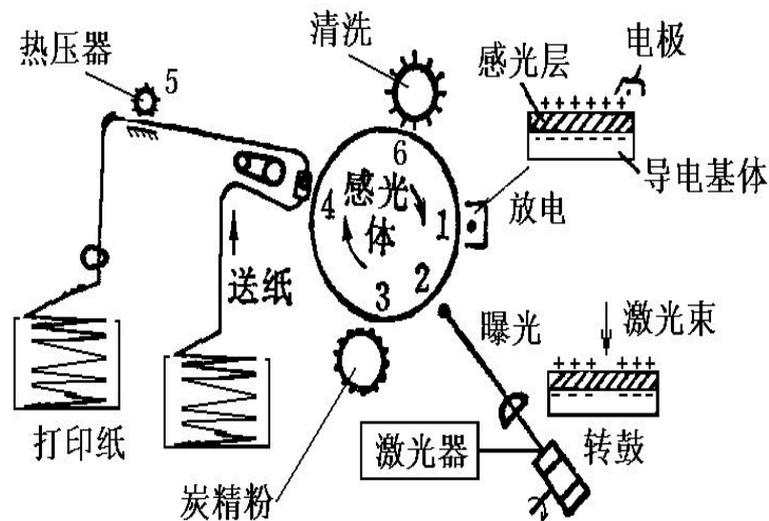


图4.5.1-2 激光打印机打印原理

1. 吸鼓带电

对应图中1的位置，在感光鼓（也称吸鼓）上用电极对感光体表面高压电晕放电，使感光层表面带电荷。感光鼓是在导电基体表面上涂有硒或其它光电导材料层，光电导层在光照时的电阻率下降。

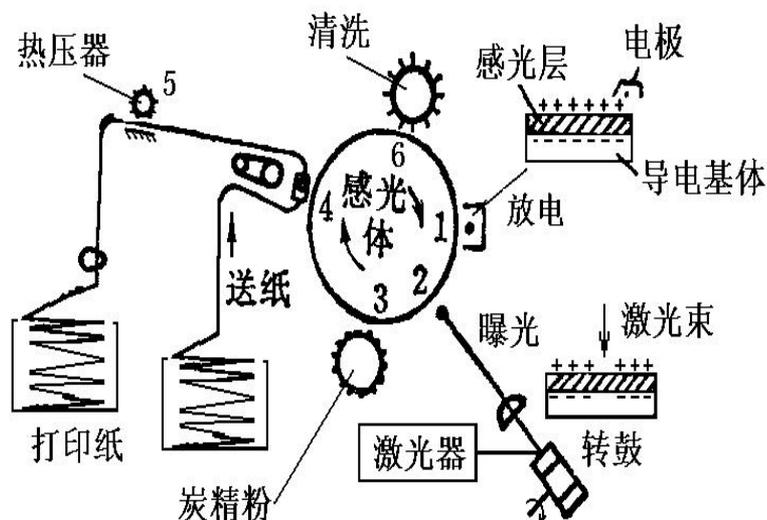


图4.5.1-2 激光打印机打印原理

2. 扫描曝光

对应图中2的位置，用受被打印内容调制的激光束对感光层扫描曝光，受光照区域的电阻率下降，表面电荷被中和而消失，在感光层上形成由静电荷分布构成的潜像（电荷图象）。

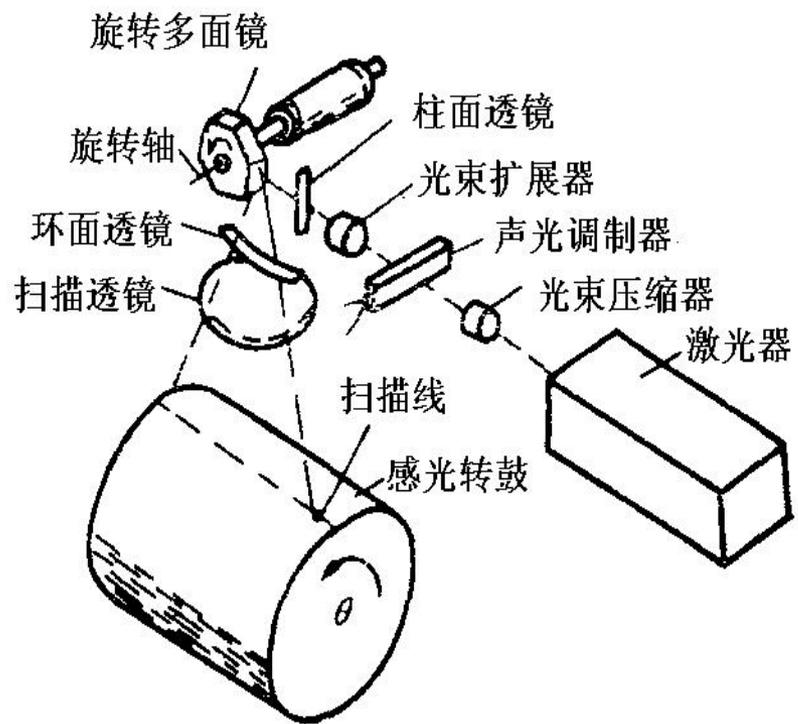
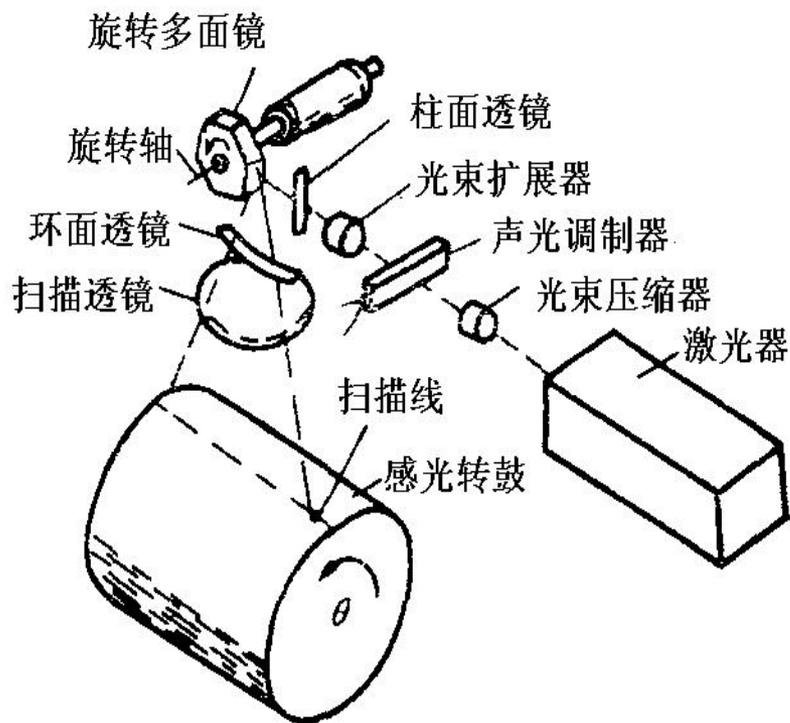


图4.5.1-1 激光打印机结构

激光扫描写入系统主要包括激光光源、光调制器、光偏转器、扫描透镜等光路元件及相应的控制电路。



激光器和调制器

图4.5.1-1 激光打印机结构

实用的激光打印机一般采用He—Ne激光器或半导体激光器作激光光源。

激光打印机中使用的光调制器早期多为声光调制器。随着半导体激光器的发展，直接电流调制的方式已逐步代替声光调制方式。

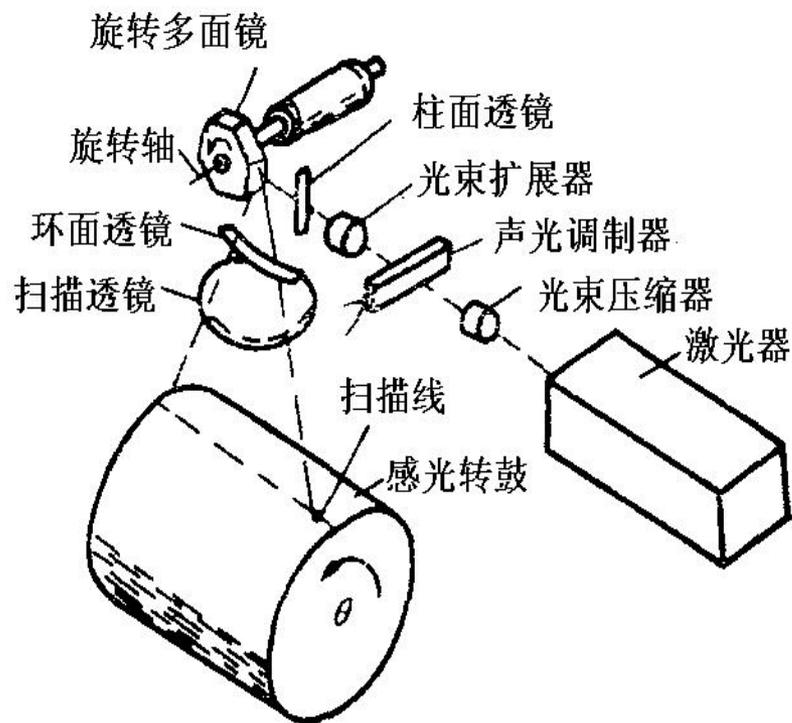


图4.5.1-1 激光打印机结构

光偏转器

光偏转器实现激光束的扫描，大多采用旋转多面镜的方式，它是由以正多角柱体的侧面为镜面的多面反射镜和使其高速旋转的电动机组合而成。

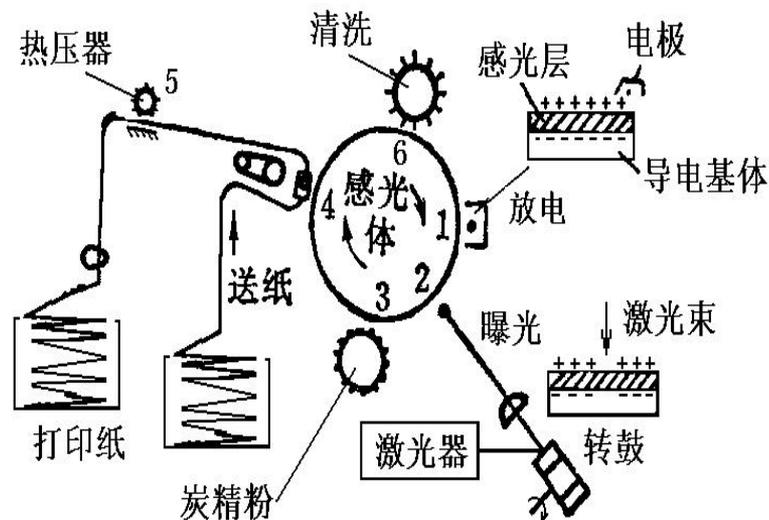


图4.5.1-2 激光打印机打印原理

3. 静电成像

对应图中3的位置，用含有炭精粉粒的显像剂与感光层接触，在静电场的作用下，炭精粉粒附在感光层的曝光区域上，形成可见的炭精粉图象，这过程也称**显像过程**。

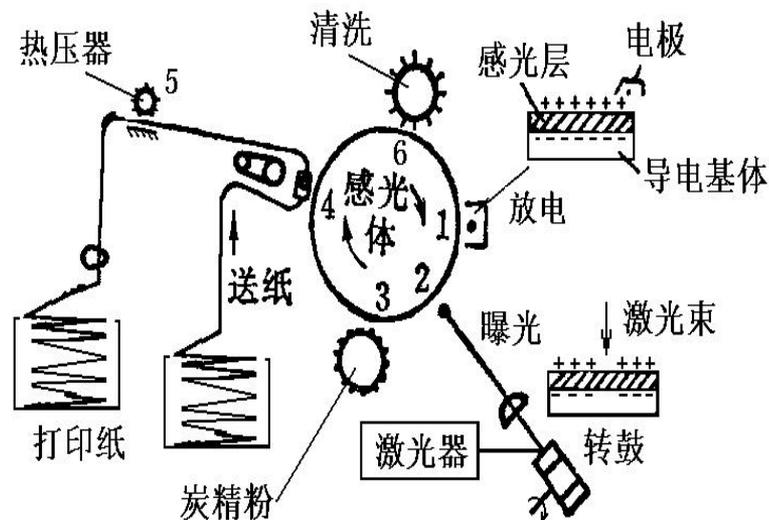


图4.5.1-2 激光打印机打印原理

4. 着色转印

对应图中4的位置，打印纸与已经显像的感光体接触，同时采用电晕带电体从纸的反面加电场，这时感光体表面的显像剂转移到打印纸上完成转印。

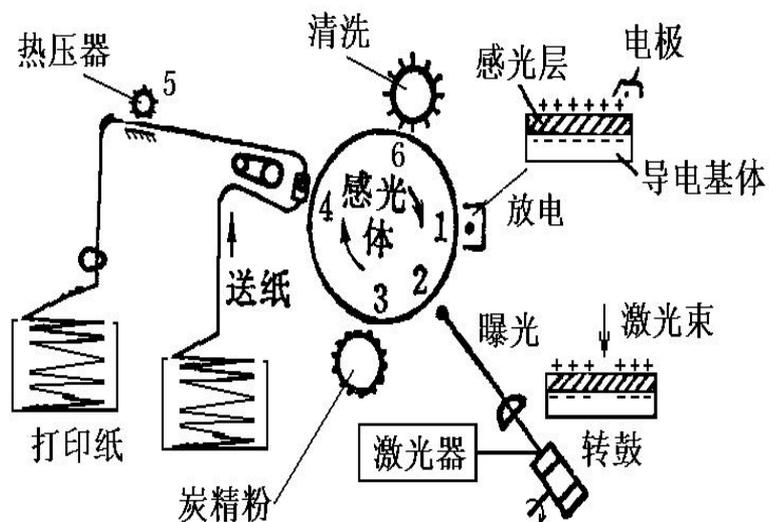


图4.5.1-2 激光打印机打印原理

5. 热压定影

对应图中5的位置，用热压器加热加压使着色剂牢固粘结在打印纸上，完成了静电打印。

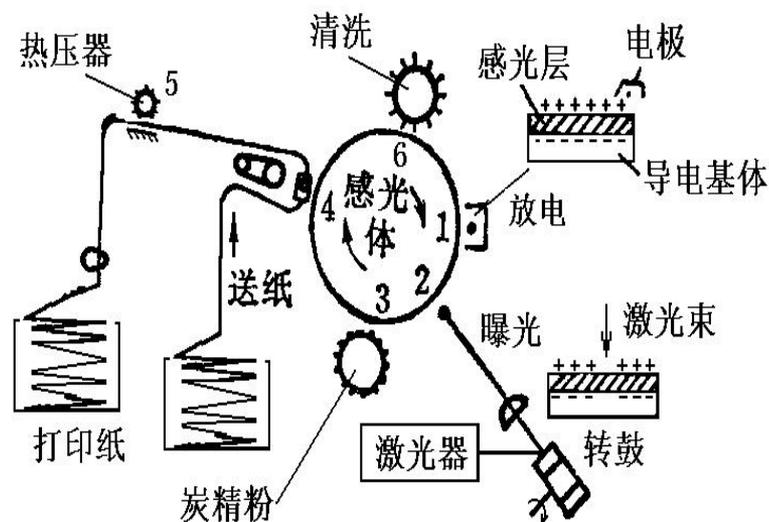


图4.5.1-2 激光打印机打印原理

6. 清洗吸鼓

对应图中6的位置，将感光体用清洗器清除残留的色粉，准备下一张打印。

静电复印机

同激光打印机相同，复印机也是利用光电技术和电子照相技术相结合的一种印字方式。复印机与激光打印机的主要区别是图象信息产生的方式不同。复印机是实物文件被反射照明后由成像镜头成像曝光在感光体上；而激光打印机则是由主计算机产生的图象数据经控制电路控制激光束的偏转和光强度扫描曝光完成打印的。

光导材料，常用材料有：硒—碲合金、氧化锌、硫化镉和有机光导体等。其中以有机光导体性能最好。

Project 6

非晶材料的应用原理及举例