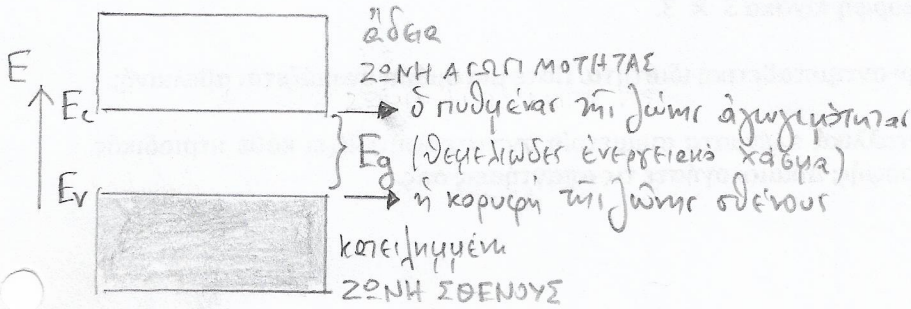
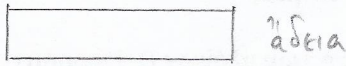


γενικό σχήμα

ΣΤΕΡΕΑ

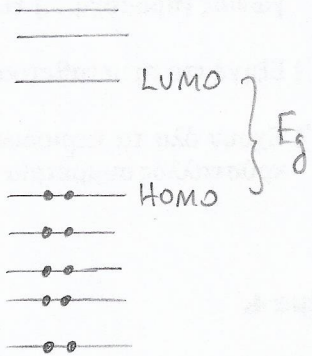
συνεχές φάσμα, ζώνες



ΑΤΟΜΑ, ΜΟΡΙΑ, ΚΕΝΤΡΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ,

ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ (ΝΑΝΟΣΙΣΜΑΤΙΔΙΑ)  
("τεχνικά άτομα & μόρια")

διακριτό φάσμα, στάθμες



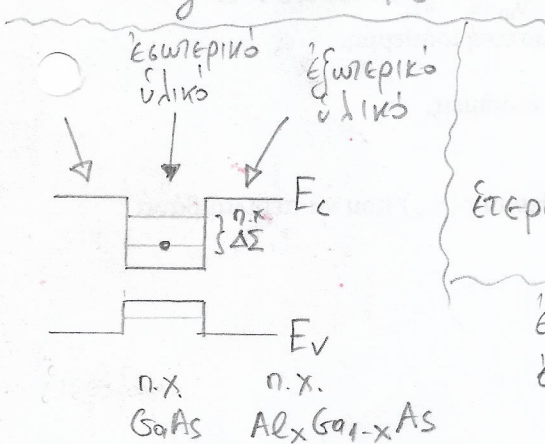
HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) Υψηλότερο Κατειληγμένο Μοριακό Τροχιακό

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Χαμηλότερο Μη Κατειληγμένο (άδεια) Μοριακό Τροχιακό

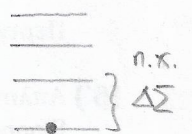
$E_g = 0$  ΜΕΤΑΛΛΟ

$E_g$  σχετικά μικρό ΗΜΙΑΓΩΓΟΣ

$E_g$  σχετικά μεγάλο ΜΟΝΩΤΗΣ



ΕΙΚΟΝΕΣ για  $T=0K$



έτεροδομή (heterostructure)

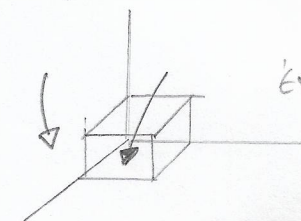
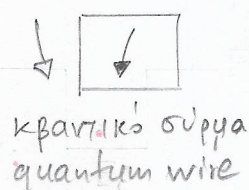
έλευθερία σε 2Δ  
έντοπισμός σε 1Δ  
localization

κβαντικός φρέαρ (quantum well)

έντοπισμός σε 2Δ  
έλευθερία σε 1Δ

κβαντική τελεία (quantum dot) ή  
νανοσωματίδιο (nanoparticle)

3Δ φρέαρ δυναμικός  
διαστάσεις (πολύ χονδρικό)  
1nm - 1000nm, συνήθως  
10nm - 100nm



έντοπισμός σε 3Δ

ΚΕΝΤΡΟ ΧΡΩΜΑΤΟΣ:

color center

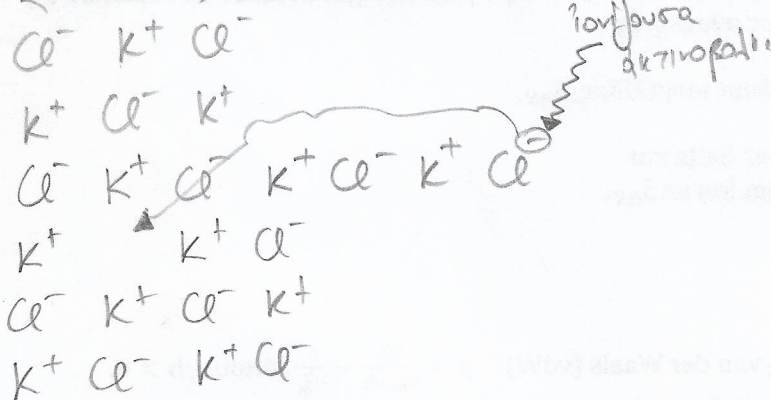
Άτέλεια της κρυσταλλικής δομής που σχετίζεται με την παγίδευση ενός ηλεκτρονίου και απορροφά περίπου στην περιοχή του όρατος φάσματος.

π.χ. σε ιοντικούς κρυστάλλους αδοχορούχων αλκαλίων π.χ.  $KCl, NaCl, \dots$

Ιονίωση ακτινοβολία ελευθέρων ηλεκτρονίων από κάποιον ανιόν π.χ. από κάποιον  $Cl^-$ .

Το ελεύθερο ηλεκτρόνιο παγιδεύεται σε μια θέση όπου λείπει ανιόν

πλεγματική σταθερά α



ΣΤΕΡΕΟ = ΠΛΕΓΜΑ + ΒΑΣΗ (2)

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ = κρυσταλλικό πλέγμα + βάση

περιοδικότητα

$\vec{r} = \sum_i n_i \vec{a}_i$  πλεγματικές

$\{n_i\} \in \mathbb{Z} \quad \{\vec{a}_i\} \text{ OAM}$

κάθε απόκλιση από την περιοδικότητα ονομάζεται ατέλεια (defect)

ατέλειες:

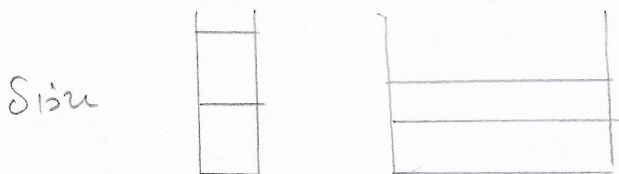
- προσμίξεις
- κενά θέσεις
- έπιπέδων έσομα σε θέσεις που δεν προβλέπονται από την περιοδικότητα
- κλπ

Οι ιδιότητες του υλικού εξαρτώνται από τον φιλοξενούμενο κρυστάλλο (host crystal) και τις ατέλειες (defects).

Δυναμική ενέργεια ηλεκτρονίου στην κενή θέση  $\sim 6 \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} < 0$

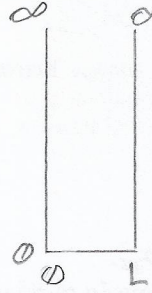
$r = \frac{a}{2}$

Το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος του κενού



όσο ευρύτερο είναι το φάσμα τόσο λιγότερο απέχουν οι σταθμοί...

Άδρια προσέγγιση      άπειρος βάθος φρέατο



$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < L \\ \infty, & \text{άλλως} \end{cases}$$

(3)

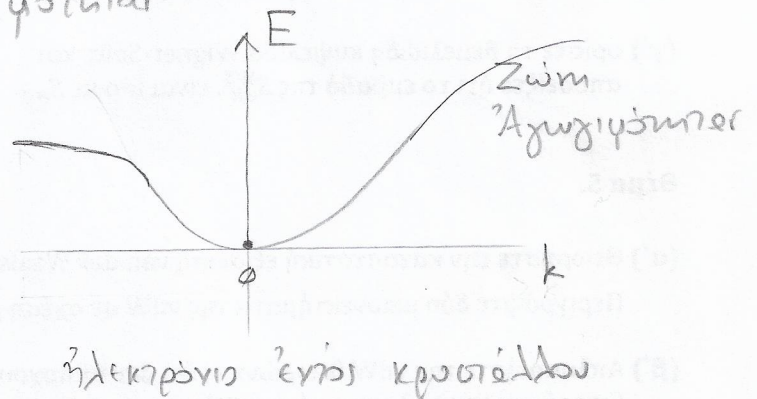
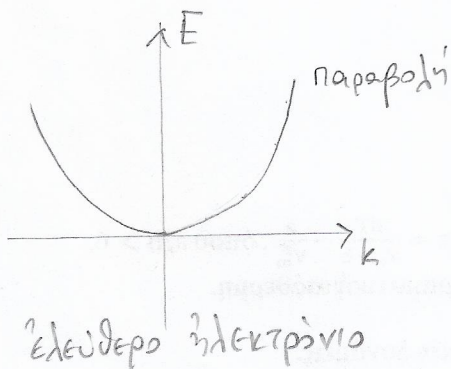
$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}, \quad n=1,2,3,\dots$$

έντος κρυστάλλου       $E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L^2}, \quad n=1,2,3,\dots$        $m^* = \text{? ενεργός μάζα}$   
 effective mass

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{? ελεύθερο ηλεκτρόνιο}$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \text{? εντός κρυστάλλου}$$

ηλεκτρόνιο κινείται στον πυθμένα της ζώνης  
 αγωγιμότητα



$$E(k) = E(0) + E'(0) \frac{k}{1!} + E''(0) \frac{k^2}{2!} + \dots \quad \text{και } E''(0) > 0$$

στη θέση 0 που έχουμε ελάχιστο  $E'(0) = 0$ , οπότε εκλεγχοντάς τους βρίσκουμε  
 έτσι ώστε  $E(0) = 0$  και αγνοώντας όρους άνω της δεύτερης τάξης  $\Rightarrow$

$$E(k) \approx \frac{E''(0)}{2} k^2$$

αναγνώρισε  $\frac{\hbar^2}{2m^*} = \frac{E''(0)}{2} \Rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{E''(0)}$

$$k = \frac{mv}{\hbar} = \frac{mv}{\hbar} \Rightarrow v = \frac{\hbar k}{m}$$

ΑΣΚΗΣΗ Δίνεται η  $E(k)$ , να βρεθεί η ενεργός μάζα...

Άρα η απόσταση μεταξύ διαδοχικών σταθμών είναι

$$E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} (2n+1), \quad n=1,2,3,\dots \quad *$$

αντιστρόφως ανάλογη του  $L^2$   
 ανάλογη του  $(2n+1)$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), & 0 < x < L \\ 0, & \text{άλλως} \end{cases}$$

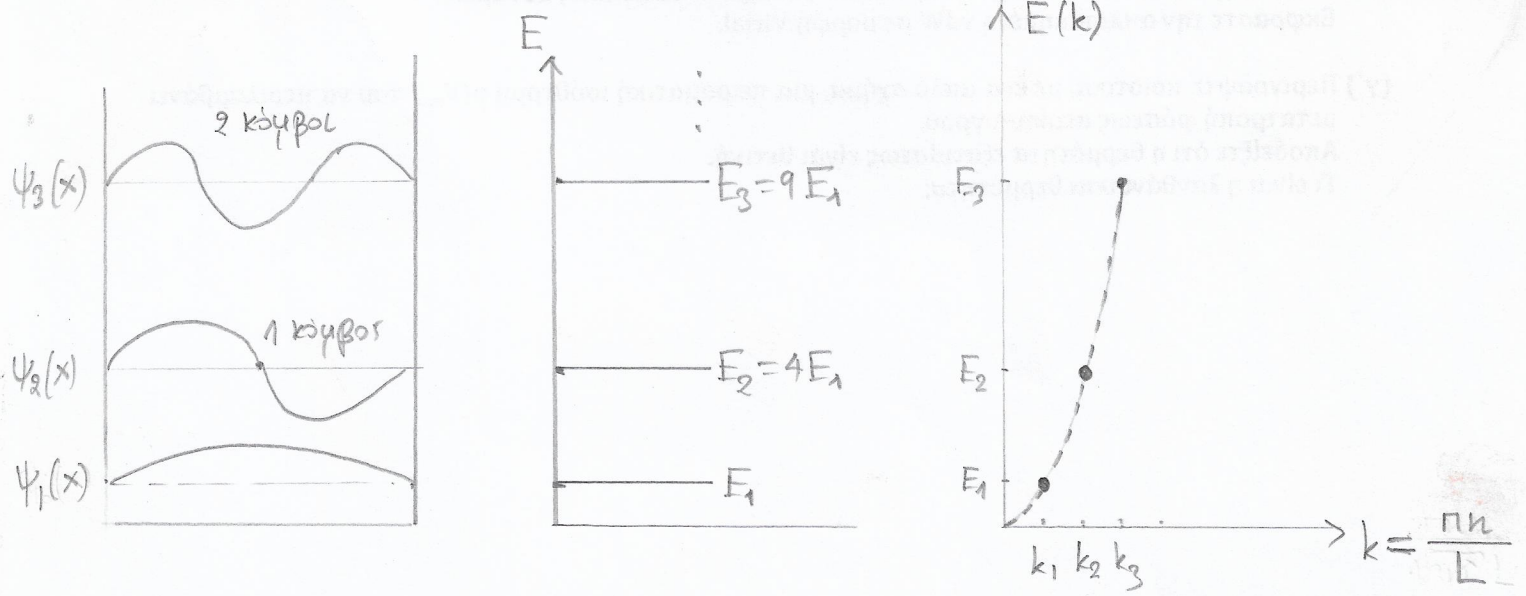
δεν διαφέρει τα  $\infty$  φράγματα

$$P_n(x) = \begin{cases} \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right), & 0 < x < L \\ 0, & \text{άλλως} \end{cases}$$

Στα κέντρα χρώματος, ο χρωματισμός οφείλεται στην απορρόφηση (absorption) ενός φωτονίου από το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο και στην ενακόλουθη διεγερση του (excitation) από τη δεγμενική κατάσταση (ground state) σε μια διεγερμένη κατάσταση (excited state). Εξίσωση  $n=1$   $n \neq 1$  \*

$L \uparrow \Rightarrow E_{n+1} - E_n \downarrow \Rightarrow$  μετατόπιση προς ερυθρό (red shift)

$L \downarrow \Rightarrow E_{n+1} - E_n \uparrow \Rightarrow$  μετατόπιση προς γαλάζιο (blue shift)



# κόμβων =  $n-1$   
 mode = κόμβος

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L^2} := \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$n=1,2,3,\dots$



$$E_{\theta\Sigma} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} \cdot 3$$

$$E_{1\Delta\Sigma} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} \cdot 6$$

$$E_{1\Delta\Sigma} - E_{\theta\Sigma} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2}$$

Άρα η ενέργεια των απορροφούμενων φωτονίων θα είναι (ώστε το ηλεκτρόνιο να ανέβει από το  $\theta\Sigma$  στην  $1\Delta\Sigma$ )

$$h\nu = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2}$$

για  $L = \frac{a}{2}$

$$h\nu = \frac{6\hbar^2 \pi^2}{m^* a^2}$$

n.x. NaCl  
 $a = 0.565 \text{ nm}$

$$h\nu \approx 12.498 \text{ eV}$$

για  $L = a$

$$h\nu = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2}$$

$m^* \approx 1.13 m_e$

$$h\nu \approx 3.1245 \text{ eV}$$

$$h\nu_{\text{πειρ}} \approx 2.7 \text{ eV}$$

$$\frac{3.1245 - 2.7}{2.7} \approx 0.1572 \approx 0.16$$

16% απόκλιση

$$h\nu_{\text{πειρ}} = 2.7 \text{ eV} \rightsquigarrow \lambda \approx 460 \text{ nm} \text{ μπλε-γαλάζιο}$$

Όλα αυτά είναι πολύ προσεγγιστικά, δηλαδή

αρχικά, το βασικό ποιοτικό συμπέρασμα είναι

$$h\nu \propto \frac{1}{a^2}$$

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda \propto a^2$$

ή σχέση

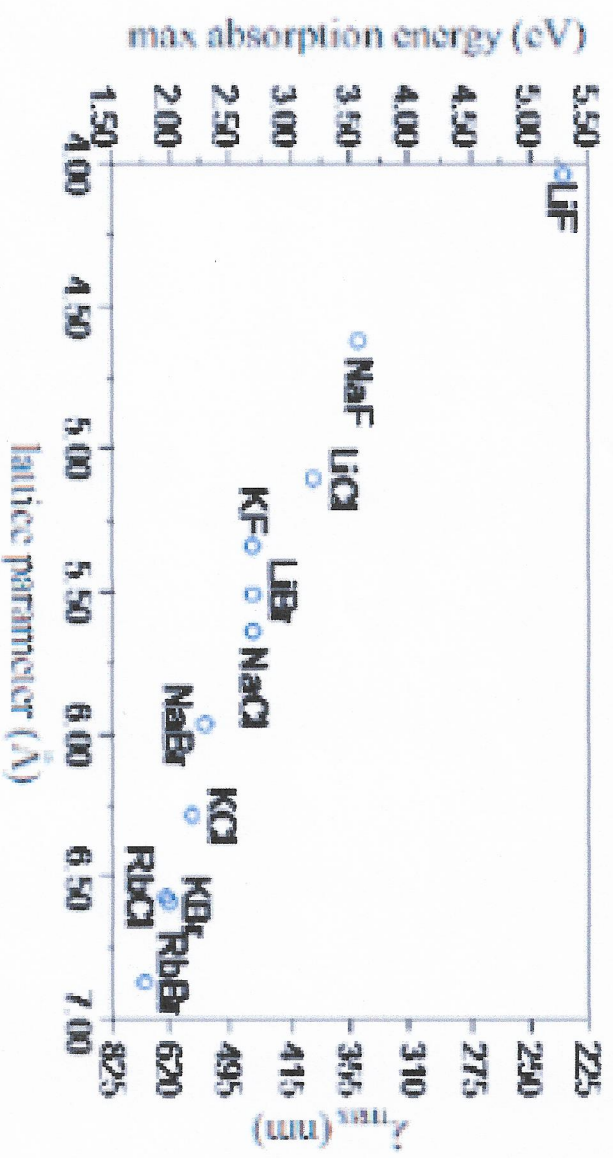
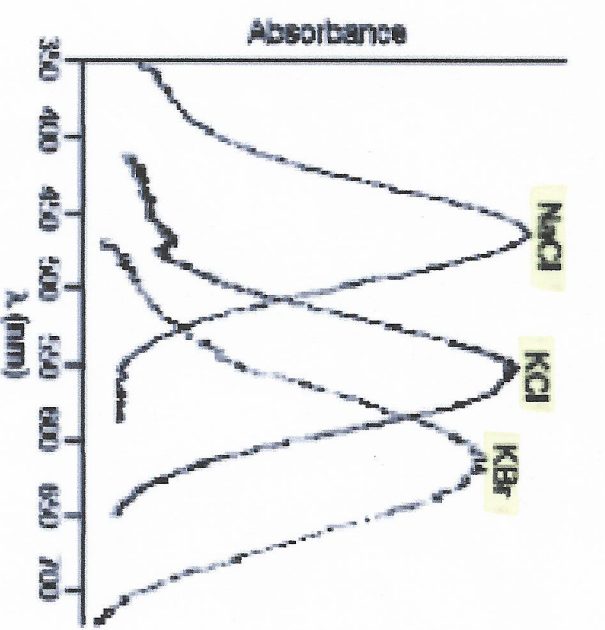
$$h\nu = \frac{0.97}{(a \text{ σε nm})^{1.772}} \text{ eV}$$

$$\lambda \propto (a \text{ σε nm})^{1.772}$$

μπορεί να ταιριάζει ικανοποιητικά  
 όλα τα πειραματικά δεδομένα των αλογονούχων άλκαλιων!

①  $\lambda \propto a^2$

② Τα φάσματα δίνονται εναλλάξ  $\delta$ , αλλά έχουν μεγάλο εύρος



Σχήμα 2.9: (Αριστερά) Φάσματα απορροφάσεως χρωματικών κέντρων, που ελήφθησαν στον αέρα, σε 298 K, στο υπεριώδες - ορατό, από κρυστάλλους NaCl, KCl, KBr, που ακτινοβολήθηκαν με την πηγή Tesla [23]. Το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος του χώρου που αφήνει η ατέλεια, άρα από την πλεγματική παράμετρο ή πηγματική σταθερά,  $a$ . Η κορυφή του φάσματος απορροφάσεως είναι έτσι μετατοπισμένη επειδή  $a_{NaCl} < a_{KCl} < a_{KBr}$  (Δεξιά) Εξήγηση της κορυφής το φάσματος απορροφάσεως από την  $a$  σε κρυστάλλους αλογονούχων αλκαλίων [23]. Αύξηση της  $a$  δημιουργεί μεγαλύτερα κενά όταν λείπει κάποιος ιόν, επομένως ευρύτερο φάσμα δυναμικής ενέργειας και άρα μικραίνει η ενεργειακή απόσταση θεμελιώδους - 1ης διεγερμένης στάθμης και επομένως μικραίνει η ενέργεια (αυξάνεται το μήκος κύματος) του φωτονίου που αντιστοιχεί στη μετάβαση.

Τα φάσματα, όμως, δεν είναι σωματίσις δέλτα, αλλά έχουν μεγάλο εύρος.

Η διεύρυνση διακρίνεται σε:  
(broadening)

ομογενή διεύρυνση  
homogeneous broadening

ανομοιογενή διεύρυνση  
inhomogeneous broadening

Το αίτιο που προκαλεί τη διεύρυνση είναι ίδιο για κάθε απορροφητική-έκπομπή

το αίτιο που προκαλεί τη διεύρυνση είναι διαφορετικό για κάθε απορροφητική-έκπομπή

π.χ. ο χρόνος ζωής επί άνω στάθμης

$$\tau \cdot \Delta E \propto h$$

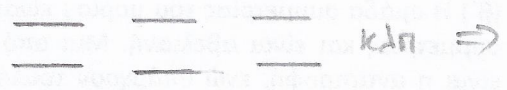
ή αβεβαιότητα στην ενέργεια

π.χ. σε στερεό

→ έχουμε μια συλλογή απορροφητικών-έκπομπών

→ το περιβάλλον κάθε απορροφητικής-έκπομπής

είναι διαφορετικό, δηλαδή τα κванτικά φρέατα δεν είναι ταυτόσημα...



$$dW_{εκπ}^{αυδ} = A_{21} dt$$

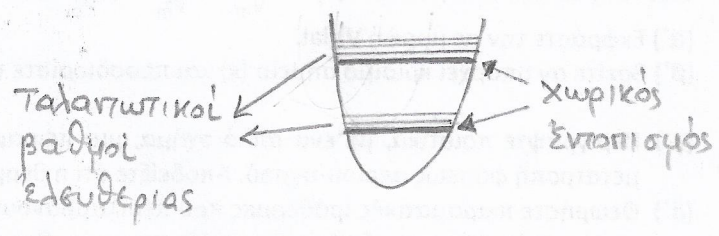
$$1 = A_{21} \tau$$

$$\tau = \frac{1}{A_{21}}$$

π.χ. σε άραίο αέριο ίδιων ατόμων (χωρίς μεταξύ τους αλληλεπίδραση)

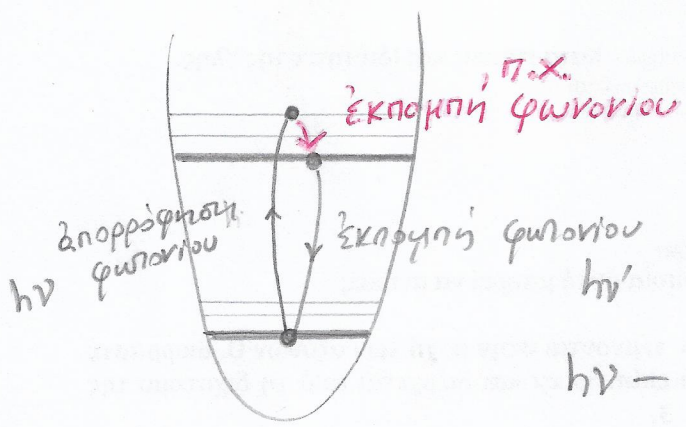
εύρεα φάσματα απορροφήσεως-έκπομπής

π.χ. ταλαντωτικοί βαθμοί ελευθερίας



άκόμα, επειδή τα κέντρα χρώματος βρίσκονται επάνω κάποιου στερεού, υπάρχει πάντοτε όλο το υπόβαθρό του.

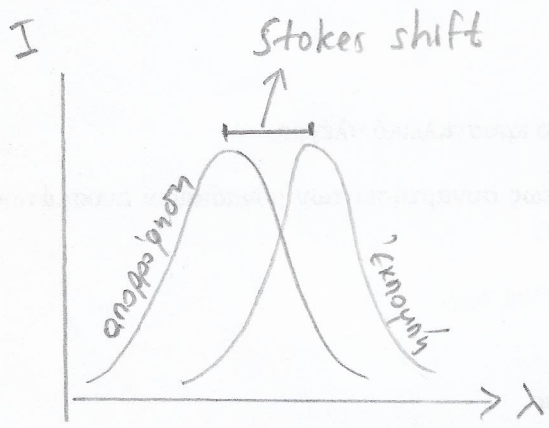




thermalization θερμότητα  
 ένα ή περισσότερα φωτόνια

$$h\nu - h\nu' = \text{μετατόνιση Stokes (shift)} > 0$$

$$h\nu - h\nu' = \text{μετατόνιση anti-Stokes} < 0$$



ΠΑΡ 8/3/2019 4μμ

Έργαστήριο Ηλεκτρικών & Οπτικών Μετρήσεων  
 (Σπύρος Αρδελής)

Όσοι-ες θέλουν  
 να δοθεί

