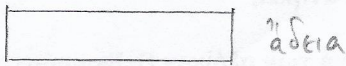


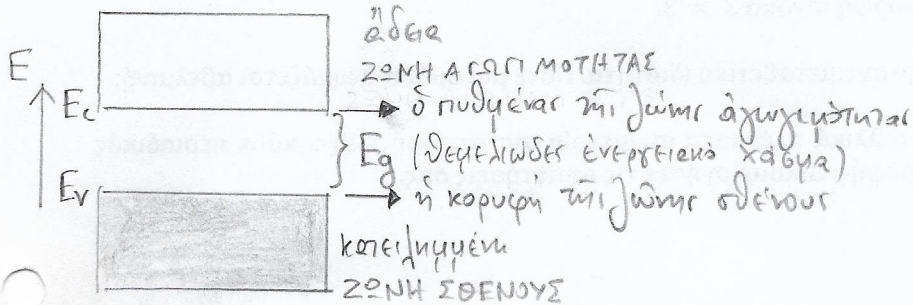
γενικό σχήμα

ΣΤΕΡΕΑ

συνεχές φάσμα, $J \rightarrow \infty$



άδεια

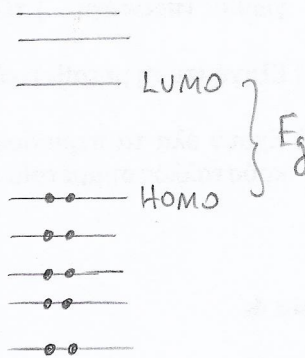


κατειλημμένη

ΑΤΟΜΑ, ΜΟΡΙΑ, ΚΕΝΤΡΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ,

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

διακριτό φάσμα, στάθμες



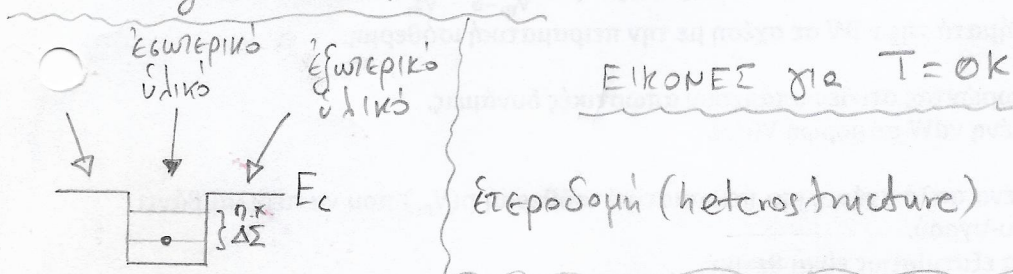
HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό

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

$E_g = 0$ ΜΕΤΑΛΛΟ

E_g σχετικά μικρό ΗΜΙΑΓΩΓΟΣ

E_g σχετικά μεγάλο ΜΟΝΩΤΗΣ



Ετεροδομή (heterostructure)

έλευδερια σε 2Δ
έπιτοπισμός σε 1Δ
localization

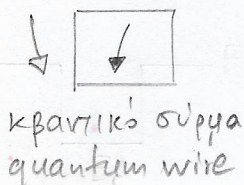
κβαντικός φρέαρ (quantum well)

έπιτοπισμός σε 2Δ
έλευδερια σε 1Δ

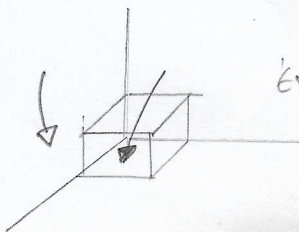
κβαντική τελεία (quantum dot) ή
νανοσωματίδιο (nanoparticle)

3Δ φρέαρ δισαμικρό
διαστάσεις (πολύ χονδρικό)

1nm - 1000nm, συνήθως
10nm - 100nm



κβαντικό σύρμα
quantum wire



έπιτοπισμός σε 3Δ

ΚΕΝΤΡΟ ΧΡΩΜΑΤΟΣ:

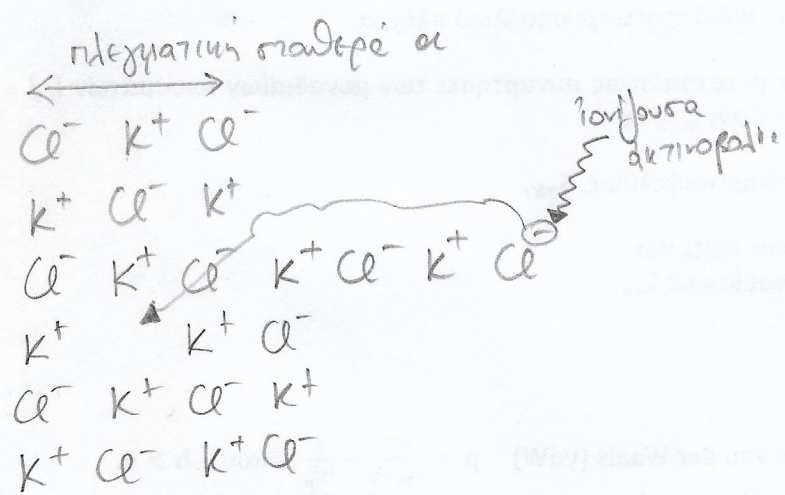
color center

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

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

Ιονίωση ακτινοβολία ελευθέρων ηλεκτρονίων από κάποιο άنيόν π.χ. από κάποιο Cl^- .

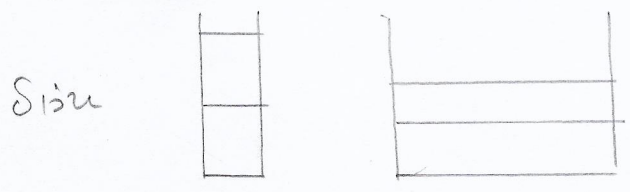
Το ελεύθερο ηλεκτρόνιο παγιδεύεται με μια δέση θύρας λείπει άνιόν



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

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

Το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος του κενού



Όσο ευρύτερο είναι το φάσμα τόσο λιγότερο απέχουν οι σταθμες...

ΣΤΕΡΕΟ = ΠΛΕΓΜΑ + ΒΑΣΗ ⁽²⁾

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ = κρυσταλλικό πλέγμα + βάση

περιοδικότητα

$\vec{r} = \sum_i n_i \vec{a}_i$ πλεγμα. διανύσματα

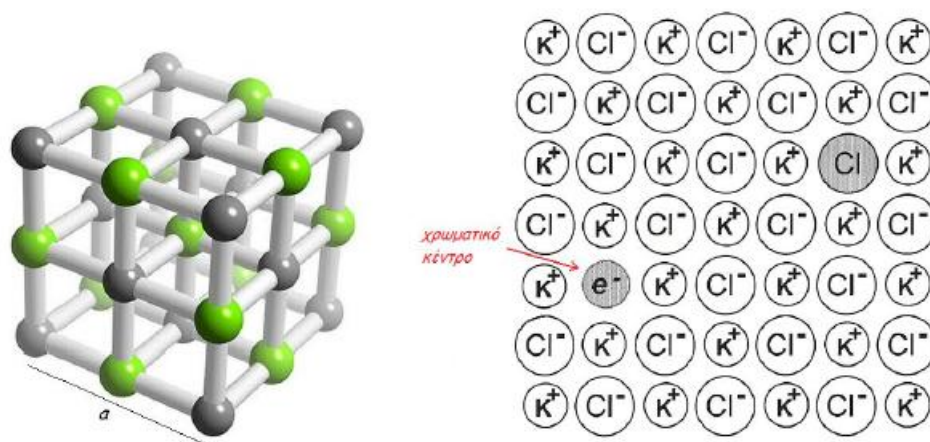
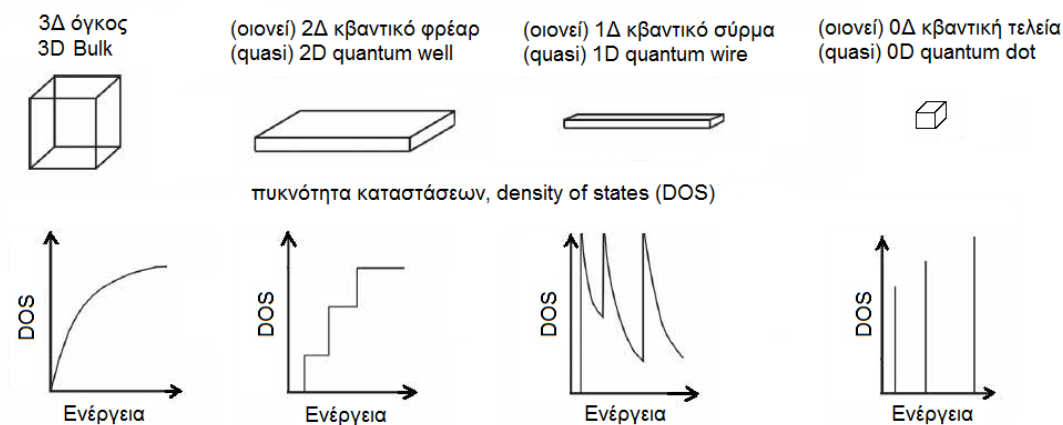
$\{n_i\} \in \mathbb{Z} \quad \{\vec{a}_i\} \text{ OAM}$

κάθε απόκλιση από την περιοδικότητα ονομάζεται ατέλεια (defect)

ατέλειες:

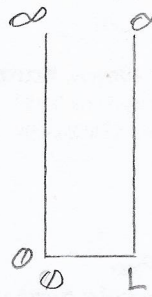
- προσμίξεις
- κενά θέσεις
- έπιπλέον άτομα σε θέσεις που δεν προβλέπονται από την περιοδικότητα
- κλπ

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



Σχήμα 2.7: (Αριστερά) Κρύσταλλος χλωριούχου καλίου (KCl). Η δομή μπορεί να περιγραφεί με ένα εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα [fcc, face-centered cubic] με διατομική βάση (ζεύγος κατιόντος - ανιόντος), π.χ. σε κάθε πλεγματοειδές σημείο τοποθετείται (i) ένα κατιόν ακριβώς στο πλεγματοειδές σημείο και (ii) ένα ανιόν σε σημείο που απέχει απόσταση $(a/2)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, όπου a είναι η πλεγματοειδής σταθερά. Για παράδειγμα στο πλεγματοειδές σημείο στην αρχή των αξόνων (στο 0) έχουμε ένα κατιόν και το αντίστοιχο ανιόν βρίσκεται στο κέντρο της συμβατικής κυβικής κυψελίδας. Κάθε π.χ. κενό ανιόντος χλωρίου έχει 6 κατιόντα καλίου ως πρώτους γείτονες. (Δεξιά) Επίπεδη αναπαράσταση. Χρωματικό κέντρο με παγιδευμένο ηλεκτρόνιο σε ένα κενό Cl^- . Το ηλεκτρόνιο έχει φύγει από ένα ανιόν Cl^- π.χ. λόγω ακτινοβολήσεως. Η κατανομή της κυματοσυναρτήσεως του ηλεκτρονίου καθορίζεται από τη μορφή του τριδιάστατου κβαντικού φρέατος που δημιουργείται στην άδεια θέση.

Άδρια προσέγγιση άπειρο βάθος φρέαρ



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

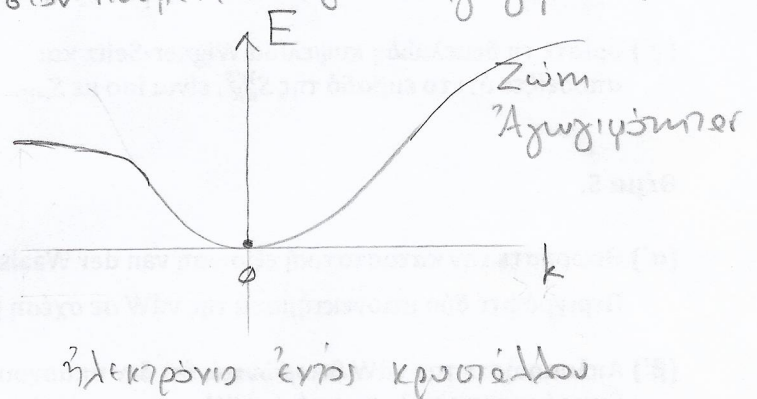
(3)

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

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

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

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \text{? ηλεκτρόνιο έντος κρυστάλλου, κοντά στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας}$$



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

στη θέση όπου έχουμε ελάχιστο, $E'(0) = 0$ ή $E''(0) > 0$, οπότε, έκλεγχοντας τους άξονες είναι ώστε $E(0) = 0$ και αγνοώντας όρους άνω της δεύτερης τάξης \Rightarrow

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

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

$$k = \frac{mv}{\hbar}$$

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 (στα ρηχά φρέατα οι στάθμες πλησιάζουν)
 ανάλογη του $(2n+1)$ (οι υψηλότερες δέχονται περισσότερα)

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

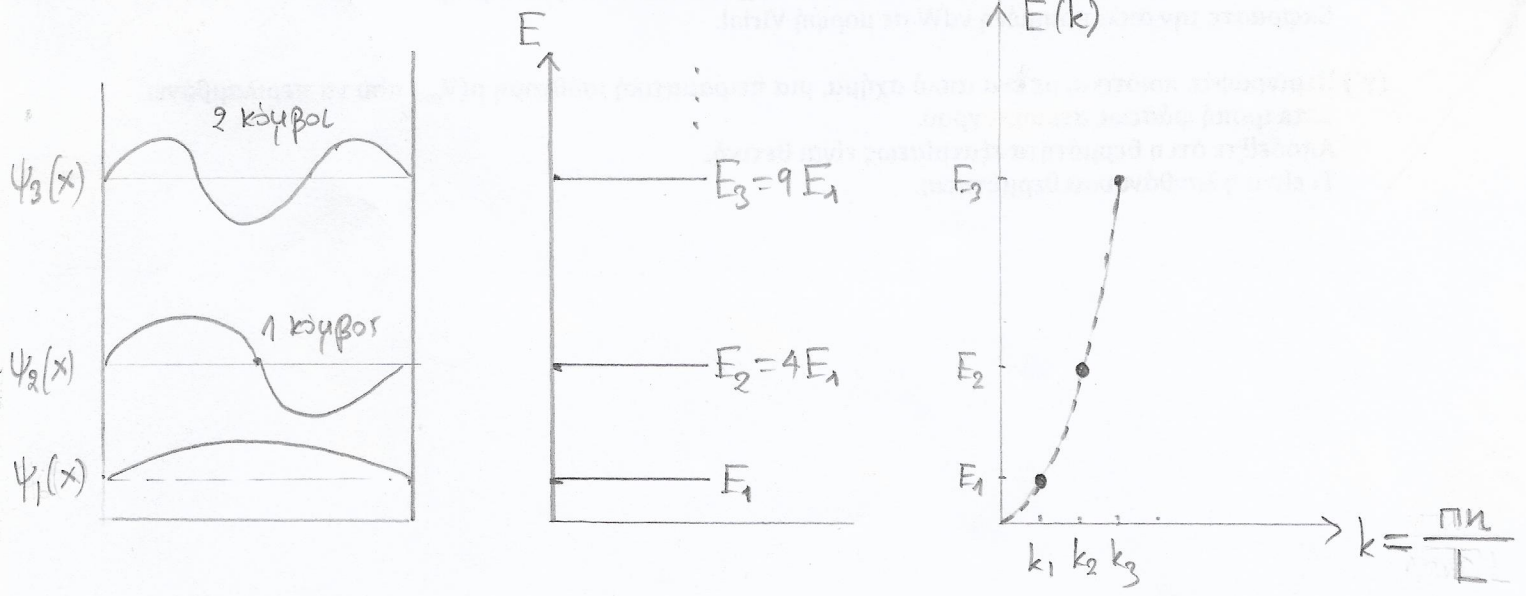
δεν διακρίνεται το 0 φρέατο...

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

Στα κέντρα χρώματος, ο χρωματισμός οφείλεται στην απορρόφηση (absorption) ενός φωτονίου από το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο και στην επαικόμενη διεγερση (excitation) από τη δεγμενική κατάσταση (ground state) σε μία 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 μπλε (blue shift)



κόμβων = $n-1$
 mode = κόμβος

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* L^2} := \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad n=1, 2, 3, \dots$$

3Δ άπειροβαθό φρέαρ

$$V(\vec{r}) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Δοκιμάσουμε λύσεις της μορφής $\psi(\vec{r}) = X(x) Y(y) Z(z)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 X}{dx^2} \cdot YZ - \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 Y}{dy^2} \cdot XZ - \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 Z}{dz^2} \cdot XY$$

μέθοδος χωρισμένων μεταβλητών

$$+ V_1(x) XYZ + V_2(y) XYZ + V_3(z) XYZ = E XYZ$$

Διαιρούμε με XYZ \rightarrow

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 X}{dx^2} \frac{1}{X} - \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 Y}{dy^2} \frac{1}{Y} - \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 Z}{dz^2} \frac{1}{Z}$$

$$+ V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) = E$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{f_1(x)}$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{f_2(y)}$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{f_3(z)}$$

σταθερά

$$\Rightarrow E = E_1 + E_2 + E_3$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 X}{dx^2} \frac{1}{X} + V_1(x) = E_1$$

1Δ άπειροβαθό φρέαρ

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 Y}{dy^2} \frac{1}{Y} + V_2(y) = E_2$$

1Δ άπειροβαθό φρέαρ

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 Z}{dz^2} \frac{1}{Z} + V_3(z) = E_3$$

1Δ άπειροβαθό φρέαρ

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right)$$

και για $L_x = L_y = L_z = L$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

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

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

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

Άρα, η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου, ώστε το ηλεκτρόνιο να ανέβει από τη $\theta\sigma$ στην $1\Delta\Sigma$, θα είναι

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

για $L = \frac{a}{2}$

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

π.χ. 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

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

Όλα αυτά είναι πολύ προσεγγιστικά, δηλαδή

Όμως, το βασικό ποιοτικό συμπέρασμα είναι

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

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

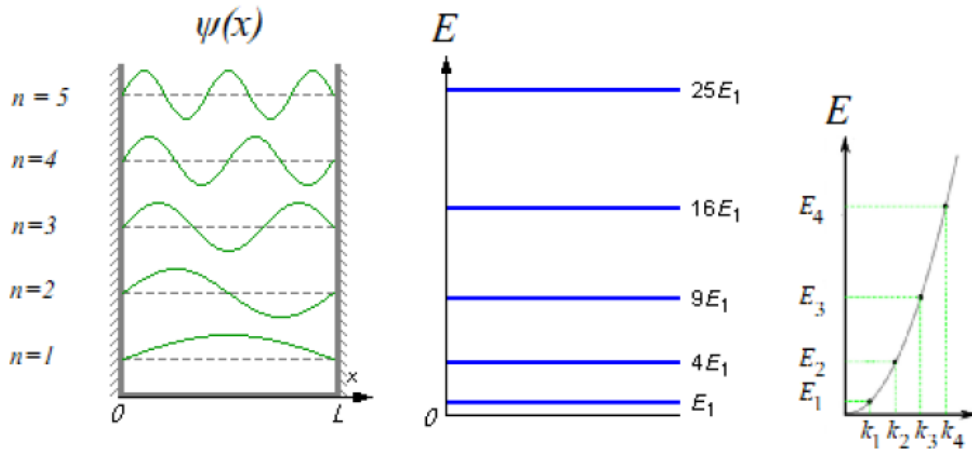
$$\lambda \propto a^2$$

ή σχέση

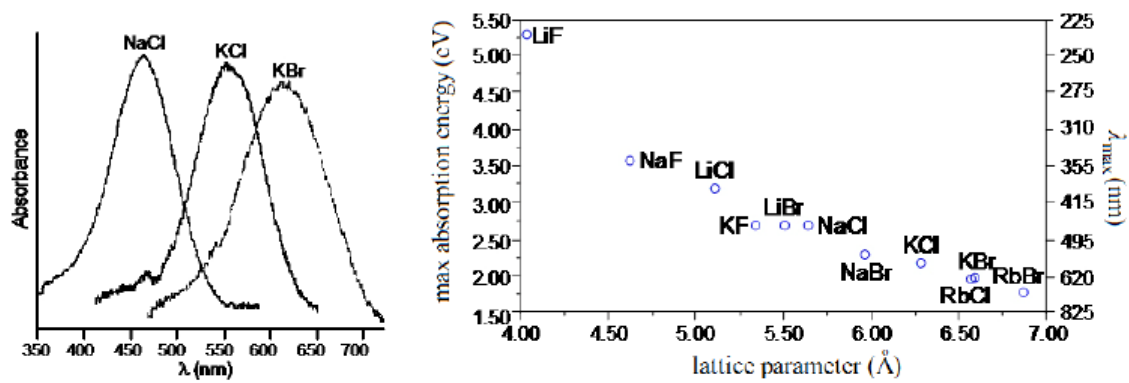
$$h\nu = \frac{0.97}{(a \text{ σε nm})^{1.772}} \text{ eV}$$

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

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



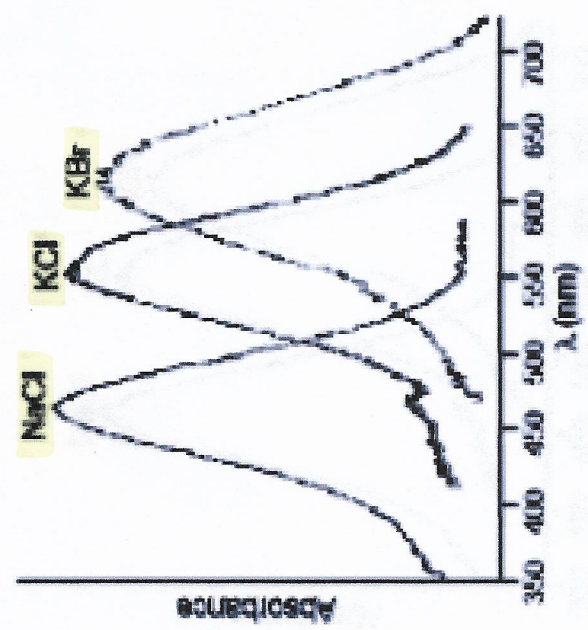
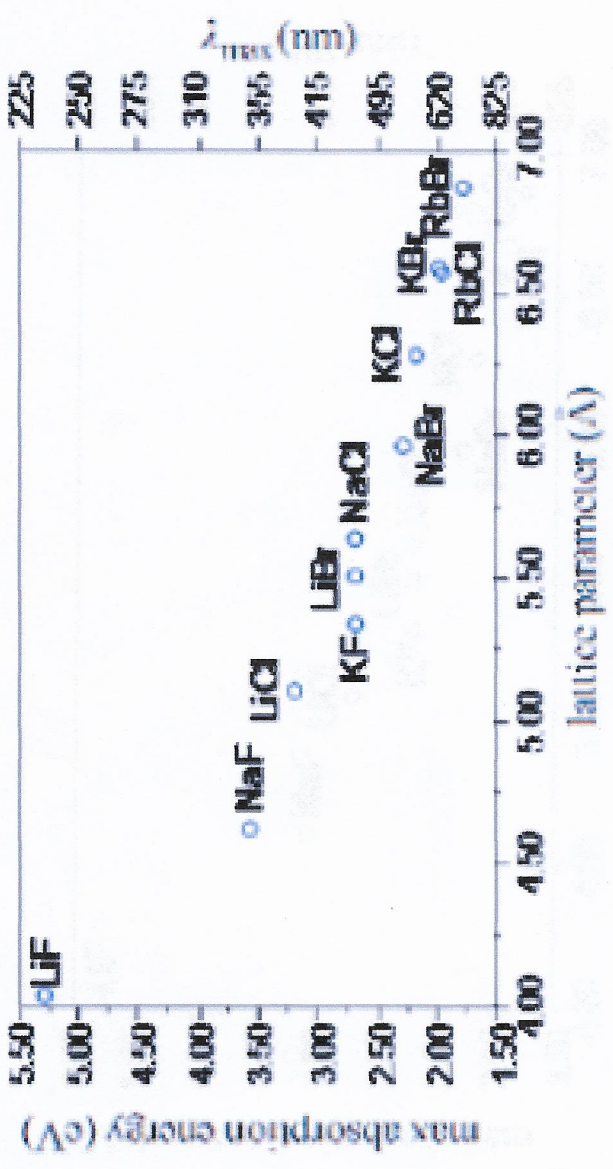
Σχήμα 2.8: Ιδιοσυναρτήσεις, ιδιοενέργειες και ενεργειακή διασπορά ($k_n = n\pi/L, n = 1, 2, 3, \dots$) του σωματιδίου στο απλοϊκό πρότυπο απειρόβαθου φρέατος. Στην εικόνα της ενεργειακής διασποράς η γκριζα συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει ένα σωματίδιο που κινείται ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο. Στο δεσμεινμένο σωματίδιο, όμως, επιτρέπονται μόνο συγκεκριμένες ενέργειες (διακριτές ενεργειακές καταστάσεις).



Σχήμα 2.9: (Αριστερά) Φάσματα απορρόφησης χρωματικών κέντρων, που ελήφθησαν στον αέρα, σε 298 K, στο υπεριώδες - ορατό, από κρυστάλλους NaCl, KCl, KBr, που ακτινοβολήθηκαν με πηνίο Tesla [23]. Το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος του χώρου που αφήνει η ατέλεια, άρα από την πλεγματική παράμετρο ή πλεγματική σταθερά, a . Η κορυφή του φάσματος απορρόφησης είναι έτσι μετατοπισμένη επειδή $a_{NaCl} < a_{KCl} < a_{KBr}$. (Δεξιά) Εξάρτηση της κορυφής το φάσματος απορρόφησης από την a σε κρυστάλλους αλογονούχων αλκαλίων [23]. Αύξηση της a δημιουργεί μεγαλύτερα κενά όταν λείπει κάποιο ιόν, επομένως ευρύτερο φρέαρ 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.

① $\lambda \propto a^2$

② Τα φάσματα δεν είναι εναρτιστείς δ , αλλά έχουν μεγάλο εύρος



Σχήμα 2.9: (Αριστερά) Φάσματα απορρόφησης χρωματικών κέντρων, που ελήφθησαν στον αέρα, σε 298 K, στο υπεριώδες - ορατό, από κρυστάλλους NaCl, KCl, KBr, που ακτινοβολήθηκαν με πηγή Tesla [23]. Το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος του χώρου που αφήνει η ατέλεια, άρα από την πλεγματική παράμετρο ή πλεγματική σταθερά, a . Η κορυφή του φάσματος απορρόφησης είναι έτσι μετατοπισμένη επειδή $a_{NaCl} < a_{KCl} < a_{KBr}$ (Δεξιά) Εξάρτηση της κορυφής το φάσματος απορρόφησης από την a σε κρυστάλλους αλογονούχων αλκαλίων [23]. Αύξηση της a δημιουργεί μεγαλύτερα κενά όταν λείπει κάποιο 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 σπασμένες 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 του άνω στάθμης

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

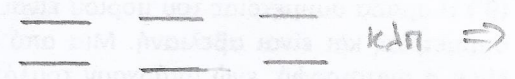
ή αβεβαιότητα στην ενέργεια

π.χ. σε στερεό

→ έχουμε μια συλλογή απορροφητικών-έκπομπών

→ το περιβάλλον κάθε απορροφητικής-έκπομπής

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



εύρεα φάσματα απορροφήσεως-έκπομπής

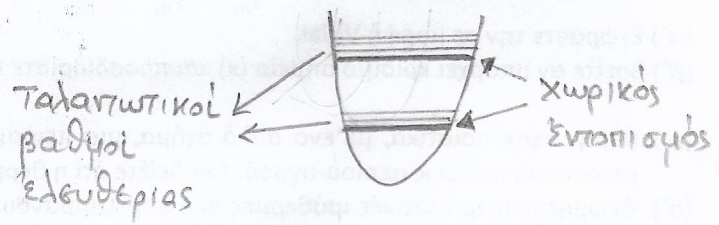
$$dW_{εκπ}^{αυθ} = A_{21} dt$$

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

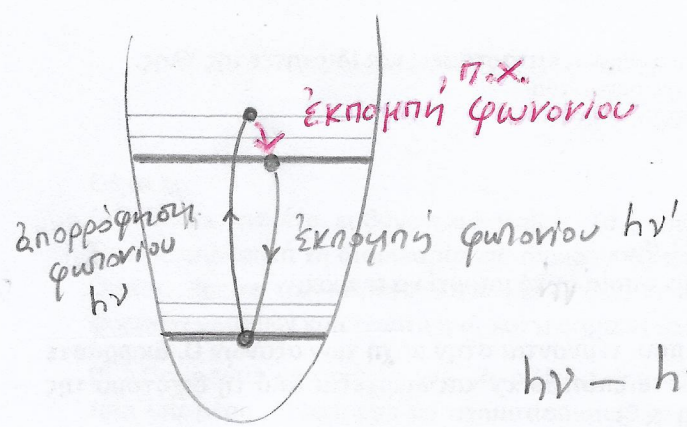
$$\tau = \frac{1}{A_{21}}$$

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

π.χ. ταλαντωτικοί βαθμοί ελευθερίας



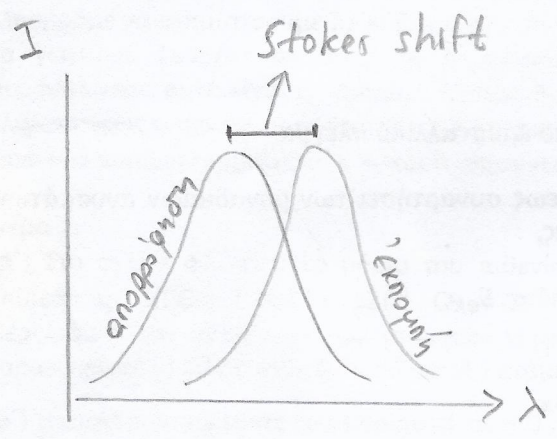
άκόμα, επειδή τα κέντρα χρώματος βρίσκονται εντός κάποιου στερεού, υπάρχει πάντοτε όλο το υπόβαθρό του.



thermalization θερμοποίηση
 ένα ή περισσότερα φωτόνια

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

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



ΠΑΡ ΒΙ 2019 4/11

