

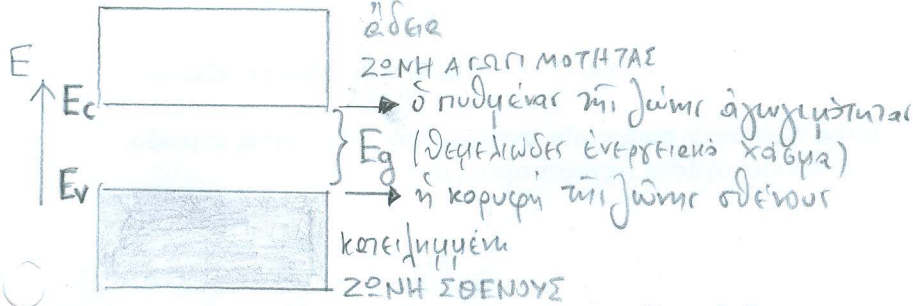
γενικό σχήμα

ΣΤΕΡΕΑ

συνεχές φάσμα, ζώνες  
continuous spectrum, bands



άδεια



άδεια  
ZΩΝΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ  
→ ο πυθμένας της ζώνης άχρωματιστείται  
Eg (Διαφορά ενέργειας χάσμα)  
→ ή κορυφή της ζώνης σθένους  
κατειλημμένη  
ZΩΝΗ ΣΦΕΝΟΥΣ



κατειλημμένη

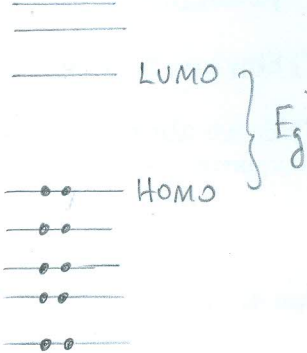
ΕΙΚΟΝΕΣ  
για T=0K

Eg = 0 ΜΕΤΑΛΛΟ  
Eg σχετικά μικρό - ΗΜΙΑΓΩΓΟΣ } διότι ...  
Eg σχετικά μεγάλο ΜΟΝΩΤΗΣ }

ΑΤΟΜΑ, ΜΟΡΙΑ, ΚΕΝΤΡΑ ΧΡΩΜΑΤΟΣ,

ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ (ΝΑΝΟΣΙΣΜΑΤΙΔΙΑ)  
("τεχνητά άτομα κ μόρια")

διακριτό φάσμα, στάθμες  
discrete spectrum, levels



**HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital) Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό.

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

Ετεροδομές (heterostructures)

μεταξύ συνεχούς και διακριτού φάσματος

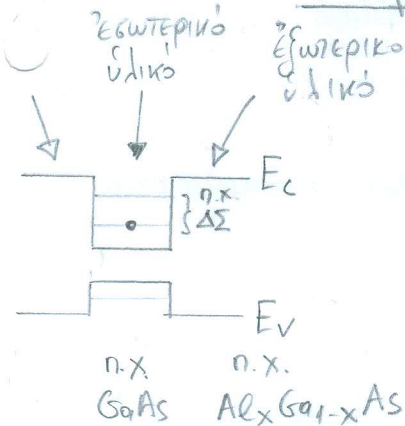
ή χαμηλοδιάστατα συστήματα

χονδρικό μήκος έντοπισμού 1nm-1000nm  
localization length 10nm-100nm

υποζώνες subbands

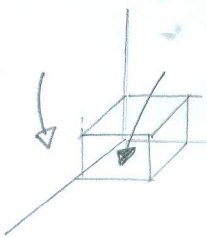
έλευθερία σε 2Δ  
έντοπισμός - σε 1Δ

κβαντικός φρέαρ (quantum well)



έντοπισμοί σε 2Δ  
έλευθερία σε 1Δ  
κβαντικό σύρμα  
quantum wire

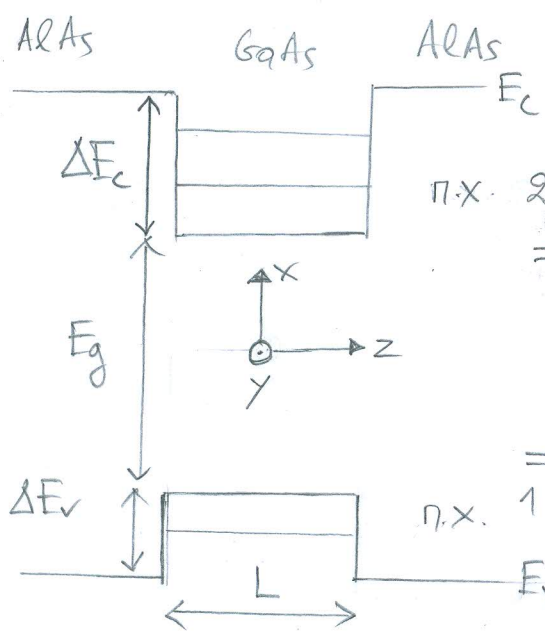
κβαντική τελεία (quantum dot) ή νανοσωματίδιο (nanoparticle)  
έντοπισμοί σε 3Δ



DOS

Πεπερασμένο Τετραγωνικό Φρέαρ

(αναλυτική λύση σε άλλο φυλλάδιο και σε βιβλίο)  
 π.χ. Κρατική Όπτική 2023  
 Quantum Optics KAMMOS



π.χ. 2 στάθμες στο φρέαρ του άξονα z  
 ⇒ 2 στάθμες σε 3Δ

⇒ 1 στάθμη σε 3Δ  
 π.χ. 1 στάθμη στο φρέαρ του άξονα z

Ένα κβαντικό φρέαρ εύρους L περιέχει η δέσμες ενεργειακές καταστάσεις (στάθμες)

$$n = 1 + \text{Int} \left[ \sqrt{\frac{2m^* U_0 L^2}{\pi^2 \hbar^2}} \right] \geq 1$$

ἀκέραιο κέρους

$U_0 \uparrow$  ⇒  $n \uparrow$   
 "βαρύτερο"

$L \uparrow$  ⇒  $n \uparrow$   
 "ευρύτερο"

• Ίδιοκαταστάσεις ηλεκτρονίων σε κβαντικό φρέαρ με σταθερή ενέργεια  
 Ξ σε NB & στο βιβλίο

$$\Psi_{i, k_x, k_y}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} \zeta_i(z) e^{i k_x x} e^{i k_y y}$$

\* Πυκνότητα ιδιοκαταστάσεων

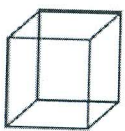
$$g(E) = \frac{m^* S}{\pi \hbar^2} \sum_i \Theta(E - E_i)$$

Δείτε το βιβλίο για το 3D ημιαγωγό (ή στο διαδίκτυο)



DOS

3Δ όγκος  
3D Bulk



(οιονεί) 2Δ κβαντικό φρέαρ  
(quasi) 2D quantum well



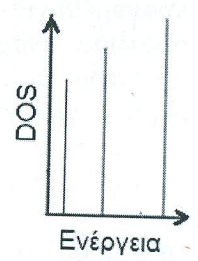
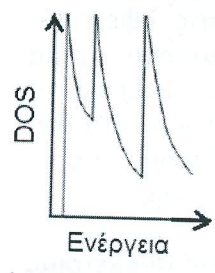
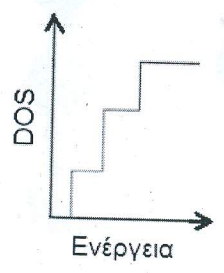
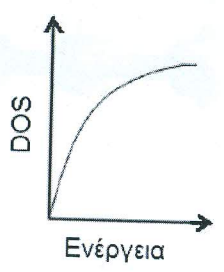
(οιονεί) 1Δ κβαντικό σύρμα  
(quasi) 1D quantum wire



(οιονεί) 0Δ κβαντική τελεία  
(quasi) 0D quantum dot



Πυκνότητα καταστάσεων, density of states (DOS)



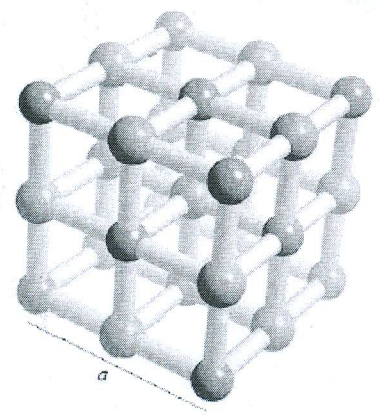
$$g(E) = \frac{dN}{dE} \approx 2 \sum_i \delta(E - E_i) = \frac{\text{στοιχειώδης αριθμός ιδιοκαταστάσεων}}{\text{στοιχειώδης περιοχή ενέργειας}}$$

3Δ  $g(E) = \frac{V m^{*3/2} \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \Theta(E)$

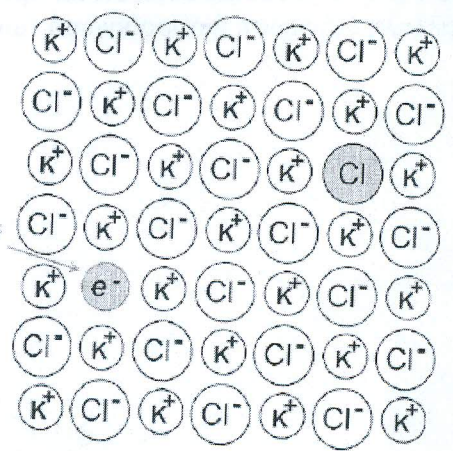
02Δ  $g(E) = \frac{m^* S}{\pi \hbar^2} \sum_i \Theta(E - E_i)$

01Δ  $g(E) = \frac{L_x \sqrt{2m^*}}{\pi \hbar} \sum_{i,j} \frac{1}{\sqrt{E - E_i - E_j}} \Theta(E - E_i - E_j)$

00Δ  $g(E) = 2 \sum_i \delta(E - E_i)$   
 ↓ spin i → ενεργητικοί ιδιοκαταστάσεις.

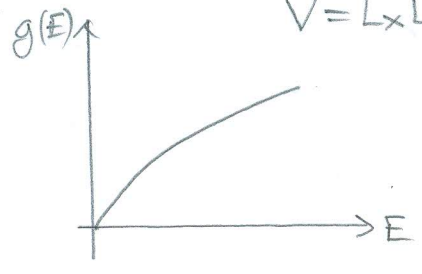


Χρωματιστό κέντρο



Σχήμα 2.7: (Αριστερά) Κρύσταλλος χλωριούχου καλίου (KCl). Η δομή μπορεί να περιγραφεί με ένα έδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα [fcc, face-centered cubic] με διατομική βάση (ζεύγος κατιόντος - ανιόντος), π.χ. σε κάθε πλεγματικό σημείο τοποθετείται (i) ένα κατιόν ακριβώς στο πλεγματικό σημείο και (ii) ένα ανιόν σε σημείο που απέχει απόσταση  $(a/2)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ , όπου  $a$  είναι η πλεγματική σταθερά. Για παράδειγμα στο πλεγματικό 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. Χρωματιστό κέντρο με παγιδευμένο ηλεκτρόνιο σε ένα κενό Cl<sup>-</sup>. Το ηλεκτρόνιο έχει φύγει από ένα ανιόν Cl<sup>-</sup> π.χ. λόγω ακτινοβολήσεως. Η κατανομή της κυματοσυναρτήσεως του ηλεκτρονίου καθορίζεται από τη μορφή του τριδιάστατου κβαντικού φρέατος που δημιουργείται στην άδεια θέση.

3Δ  $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z}$   
 ↓ xyz κοιλία περιοδικότητας  
 $V = L_x L_y L_z$

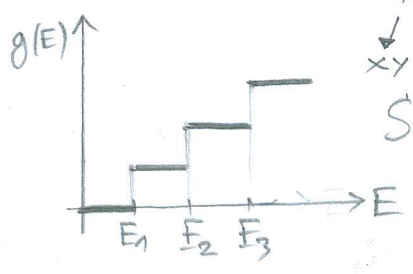


$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

↓

$$g(E) = \frac{V m^{*3/2} \sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \Theta(E)$$

0.2Δ  $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} J_i(z) e^{ik_x x} e^{ik_y y}$   
 ↓ xy κοιλία περιοδικότητας  
 $S = L_x L_y$

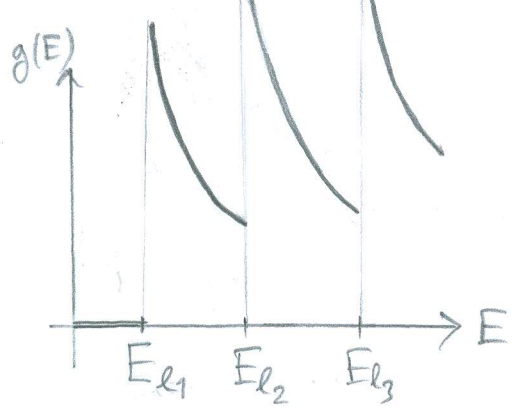


$$E_i(k_x, k_y) = E_i + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*}$$

↓

$$g(E) = \frac{m^* S}{\pi \hbar^2} \sum_i \Theta(E - E_i)$$

0.1Δ  $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L_x}} J_i(z) \varphi_j(y) e^{ik_x x}$   
 ↓ z ↓ y  
 x κοιλία περιοδικότητας



$$E_{i,j}(k_x) = E_i + E_j + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}$$

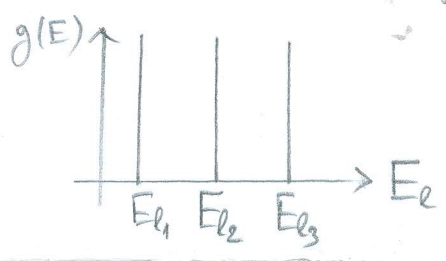
↓

$$g(E) = \frac{L_x \sqrt{2m^*}}{\pi \hbar} \sum_{ij} \frac{\Theta(E - E_i - E_j)}{\sqrt{E - E_i - E_j}}$$

$$E_{ij} = E_i + E_j \stackrel{op}{=} E_e$$

ιδιοτροπία σφαιρία van Hove

0.0Δ  $\psi(\vec{r}) = J_i(z) \varphi_j(y) \omega_m(x)$



$$E_{i,j,m} = E_i + E_j + E_m \stackrel{op}{=} E_e$$

↓

$$g(E) = 2 \sum_{i,j,m} \delta(E - E_i - E_j - E_m)$$



# ΚΕΝΤΡΟ ΧΡΩΜΑΤΟΣ:

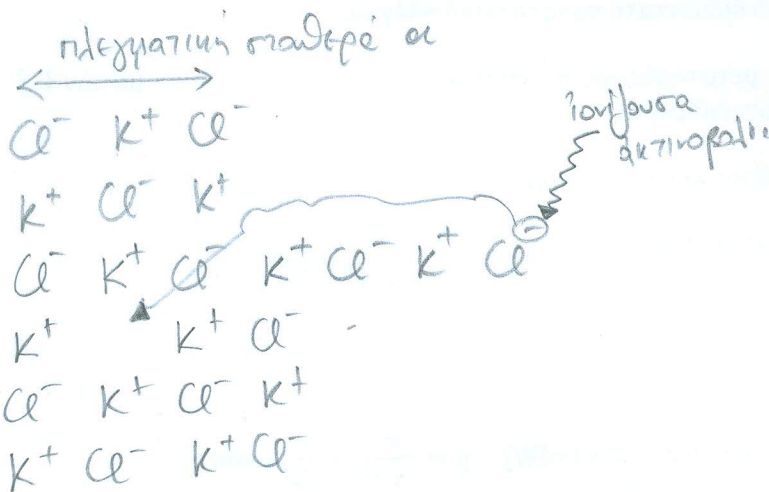
color center

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

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

Ιονίζουσα ακτινοβολία ελευθερώνει ηλεκτρόνια από κάποιον ανιόν π.χ. από κάποιο  $Cl^-$ .

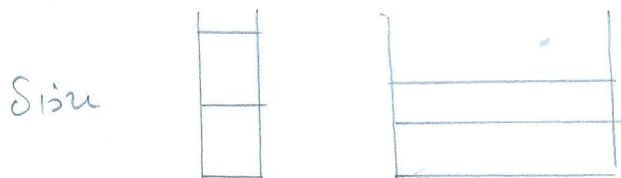
Το ελεύθερο ηλεκτρόνιο παγιδεύεται σε μια θέση όπου λείπει ανιόν



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

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

Το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος του κενού



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

ΣΤΕΡΕΟ = ΠΛΕΓΜΑ + ΒΑΣΗ (5)

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ = κρυσταλλικό πλέγμα + βάση

περιοδικότητα

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

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

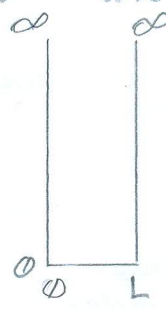
κάθε απόκλιση από την περιοδικότητα ονομάζεται ατέλεια (defect)

ατέλειες:

- προσμίξεις
- κενή θέσεις
- επιπλέον άτομα σε θέσεις που δεν προβλέπονται από την περιοδικότητα
- κλπ

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

Άδρῃ προσέγγισι ἀπειρό βαθὸ φρέαρ



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

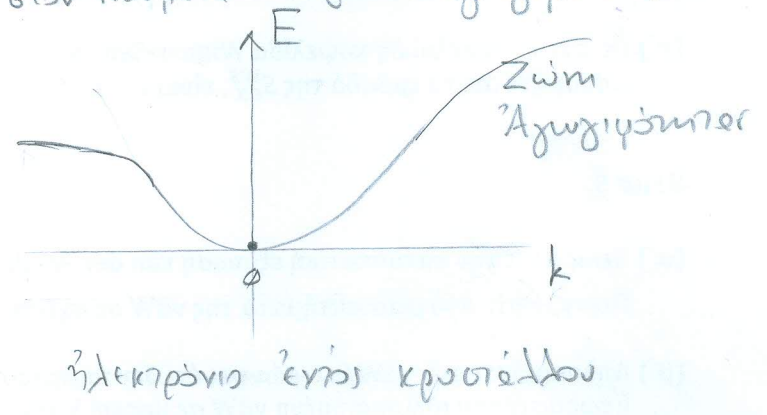
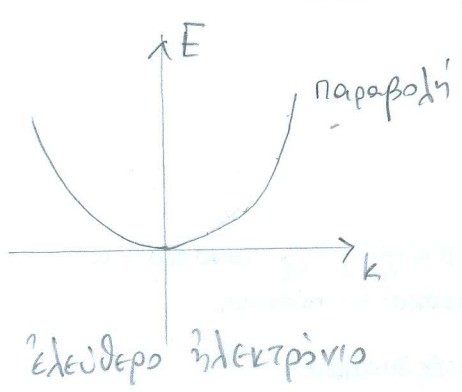
$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

ἐντὸς κρυστάλλου

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^*L^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad m^* = \text{ἔνεργος μῶζε effective mass}$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{ἔλευθερο ἠλεκτρόνιο}$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \text{ἠλεκτρόνιο ἐντὸς κρυστάλλου κοντὰ στὸν πυθμὲν τῆς ζώνης ἀγωγιμότητος}$$



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

στὴν θέσιν ὅπου ἔχουμε ἔλαχιστο,  $E'(0) = 0$  κ  $E''(0) > 0$ , ὥστε, ἐκλέγοντας τοὺς ἄρους ἕτσι ὥστε  $E(0) = 0$  καὶ ἀγνοώντας ὅπως ἄνω τῆς δευτέρας τάξεως  $\Rightarrow$

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

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

ΑΣΚΗΣΗ Δίνεται ἡ  $E(k)$ , νὰ βρεθῆ ἡ ἔνεργος μῶζε...

Άρα η απόσταση μεταξύ διαδοχικών σταθμών είναι

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

- αντίστροφα ανάλογη του  $L^2$  στα μικρά φρέστα οι στάθμες πλησιάζουν
- ανάλογη του  $(2n+1)$  (οι υψηλότερες δέχονται περισσότερα)

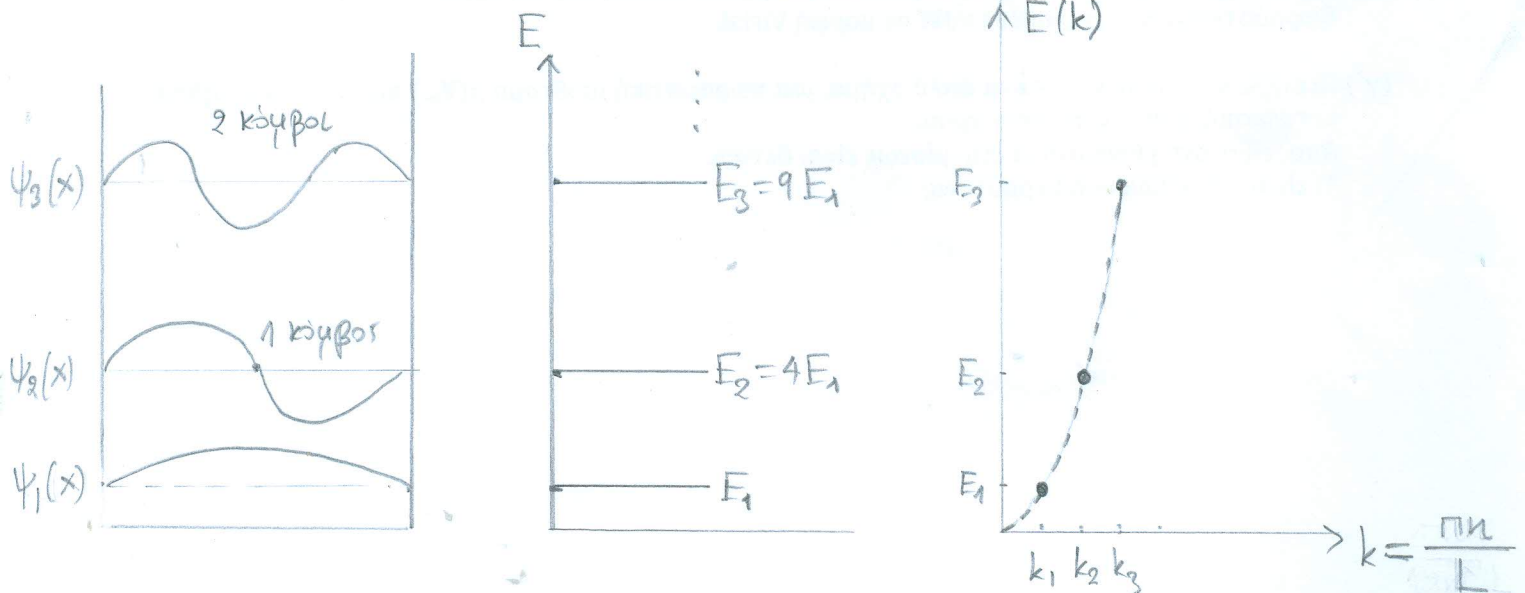
$$\Psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), & 0 < x < L \\ 0, & \text{άλλος} \end{cases}$$

δεν διαφέρει τα  $\infty$  φρέστα...

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

Στα κέντρα χρωματός, ο χρωματισμός οφείλεται στην απορρόφηση (absorption) ενός φωτονίου από το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο και στην επαικτότητα διεγερση (excitation) από τη δυναμική 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 μπλε (blue shift)



# κόμβων =  $n-1$   
 mode = κόμβος

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



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

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

Δοκιμάζουμε 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  $XYZ \rightarrow$

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

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

$f_1(x)$

$f_2(y)$

$f_3(z)$

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  $L = a$

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

$m^* \approx 1.13 m_e$

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

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

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

16% απόκλιση

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

Όλα αυτά είναι πολύ προσεγγιστικά, δηλαδή

Όμως, το βασικό ποιοτικό συμπέρασμα είναι

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

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

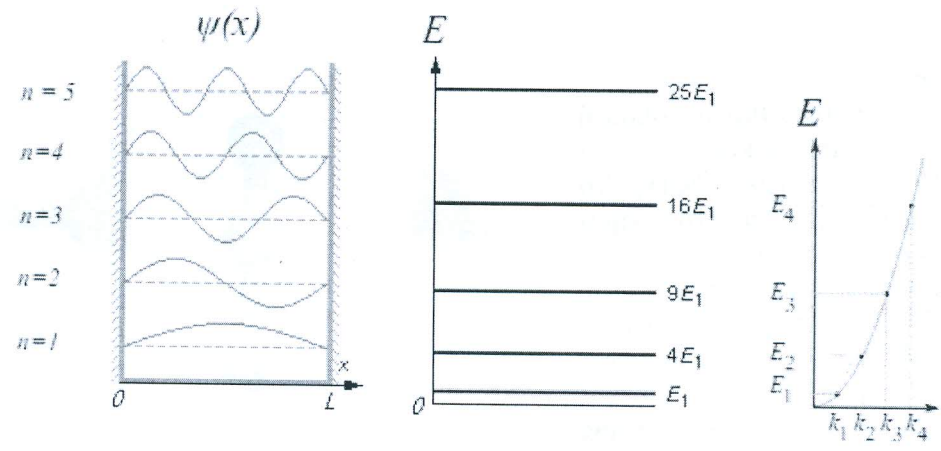
$$\lambda \propto a^2$$

η σχέση

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

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

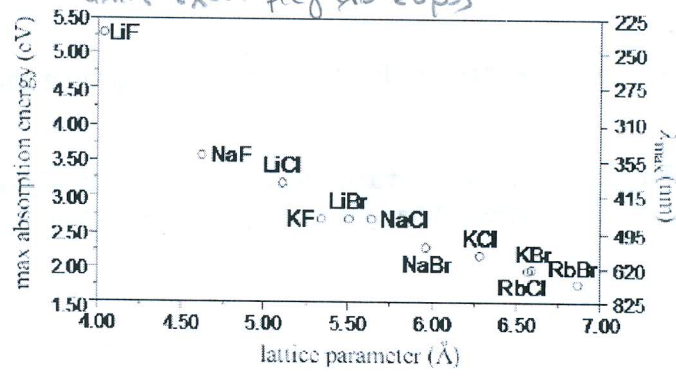
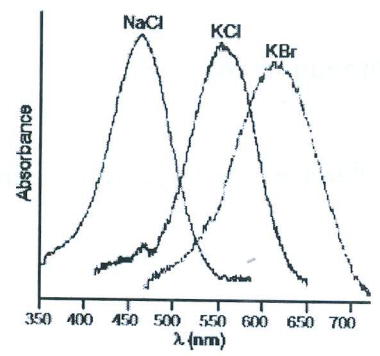
μπορεί να ταιριάζει ικανοποιητικά  
όλο τα πειραματικά δεδομένα των αλογονούχων άλκαλιων!



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

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ①  $\lambda \propto a^2$

② τα φάσματα δεν είναι ευαρθήσιμα δ αλλά έχουν μεγάλο εύρος

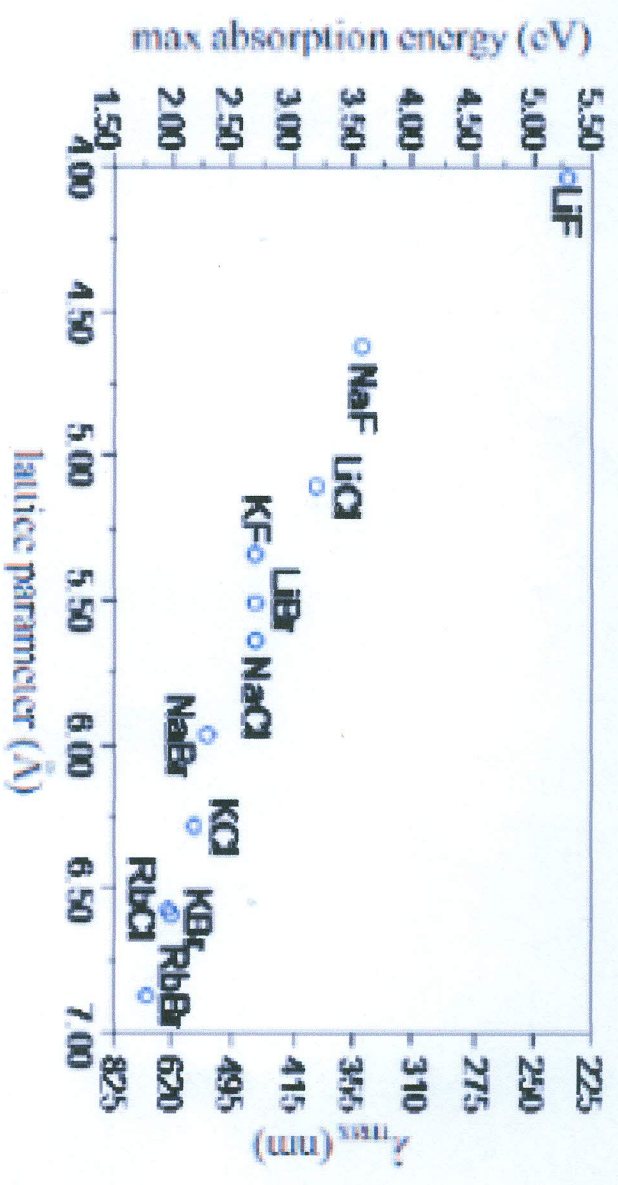
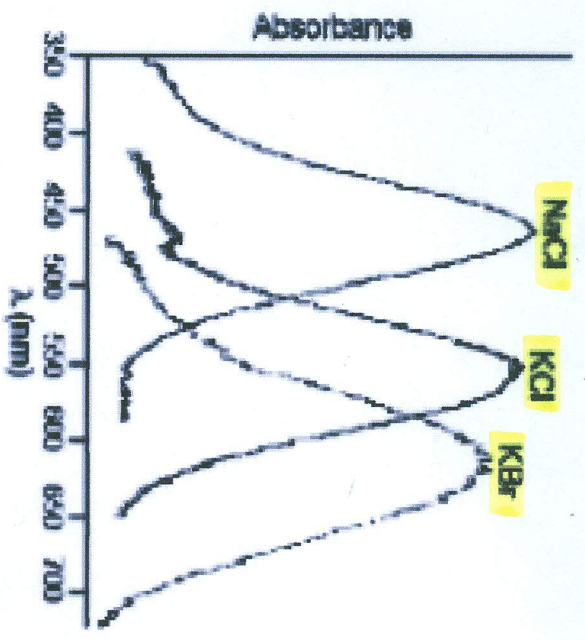


Σχήμα 2.9: (Αριστερά) Φάσματα απορρόφησης χρωματικών κέντρων, που ελήφθησαν στον αέρα, σε 298 K, στο υπεριώδες - ορατό, από κρυστάλλους NaCl, KCl, KBr, που ακτινοβολήθηκαν με πηγή Tesla [23]. Το χρώμα εξαρτάται από το μέγεθος του χώρου που αφήνει η ατέλεια, άρα από την πλεγματική παράμετρο ή πλεγματική 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 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 σωστής  $\delta$ , 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 τελεγματική παράμετρο ή τελεγματική σταθερά,  $a$ . Η κορυφή του φάσματος απορρόφησης είναι έτσι μετατοπισμένη επειδή  $a_{NaCl} < a_{KCl} < a_{KBr}$  (Δεξιά) Εξέλιξη της κορυφής του φάσματος απορρόφησης από την  $a$  σε κρυστάλλους αλογονίχων 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.

