

Absorpcia na fuchsich miestach

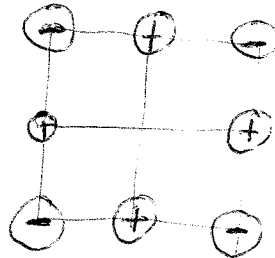
Ⓐ F-centra v iónovej kryštálovej

je viditeľné v neto $tw < gap \rightarrow$ pri elektrickom osvetlení
zafarbenie spôsobené absorpciou na fuchsich

kryštál typu NaCl:

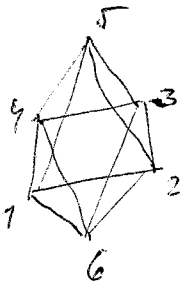
valencia aniónu $\rightarrow$

Cl opúšťa kryštál ako
neutrálny atóm. Elektron



7 iónov Cl^- sa delokalizujú na 6 najbližších Fuchsich atómov - Na
k miestu valencie; elektron sa delokalizuje na priľahlých

6 Wannierových orbitáloch:

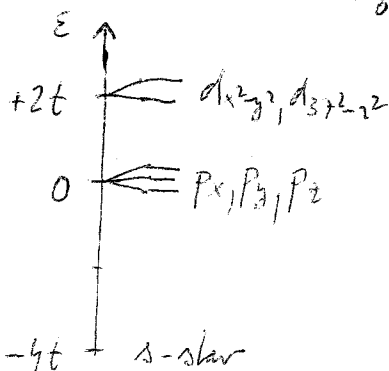


$$H = -t \begin{pmatrix} & 1 & & 1 & 1 & 1 \\ 1 & & 1 & & 1 & 1 \\ & 1 & & 1 & 1 & 1 \\ 1 & & 1 & & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & & \\ 1 & 1 & 1 & 1 & & \end{pmatrix}$$

Spektrum ~~prírodného~~ F-centra:

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |p_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{a podobne } |p_x\rangle, |p_y\rangle$$

$$|d_{x^2-y^2}\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |d_{3z^2-r^2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ -2 \\ -2 \end{pmatrix}$$



Optické prechody: $|s\rangle \rightarrow p_x, p_y, p_z$
excitácia energia = $4t$ môže byť
vo viditeľnej oblasti

$\rightarrow$ zafarbenie kryštálov

③ gaŕny' exhe'm: pŕime'me' lŕasly' v' polovodičes

P: $3s^2 3p^3 \rightarrow$ navŕa jeden pŕolŕ, jeden elŕkŕon

Si: $3s^2 3p^2$

$\downarrow$ navŕny' nav $\approx$ atom vŕŕŕka

vŕŕŕny' enegŕia: $E_d = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2 \epsilon_R^2}$

polovny' dŕŕŕy: $a_d = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \epsilon_R}{m^* e^2}$

ŕŕŕs P	Si	Ge
ϵ_R	11,7	15,8
m^*/m	0,2	0,1
E_d (meV)	45	12

$\rightarrow$ mŕŕŕŕe!

$\equiv \downarrow E_d \ll$ vŕŕŕŕŕŕŕŕŕŕŕŒ obŕŕŕ

polovny' malŕ' vŕŕŕŕny' enegŕia pŕ akceplŕy B: $2s^2 2p$

Al v Si : 57 meV

Al: $3s^2 3p$

Al v Ge : 10 meV

Spontánna a stimulovaná emisia

uvážime 2 elektrónové hladiny $\varepsilon_1, \varepsilon_2$. $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \hbar\omega$
 v rovnováhe s fotónmi o energii $\hbar\omega$

$$\text{Absorpcia} = B_{12} \phi(\omega) f_1 (1 - f_2)$$

$$\text{Emisia} = \underbrace{A_{21} f_2 (1 - f_1)}_{\text{spontánna emisia}} + \underbrace{B_{21} \phi(\omega) f_2 (1 - f_1)}_{\text{stimulovaná emisia}}$$

koefficienty A_{21}, B_{12}, B_{21} nezávisia od teploty!

Dynamická rovnosť:

$$\boxed{B_{12} \phi(\omega) f_1 (1 - f_2) = [B_{21} \phi(\omega) + A_{21}] f_2 (1 - f_1)} \quad (*)$$

Máme: $f_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1}$ $\phi(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$

(Fermi-Dirac) (Bose-Einstein)

Počet: $\frac{f_2 (1 - f_1)}{f_1 (1 - f_2)} = e^{-\hbar\omega/kT}$

Počet (*) možno písať

$$\boxed{A_{21} = \frac{e^{\hbar\omega/kT} B_{12} - B_{21}}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}} \quad (**)$$

Z (**) vyplýva, že A_{21} nezávisí od teploty, keď $B_{12} = B_{21} = A_{21}$

↓

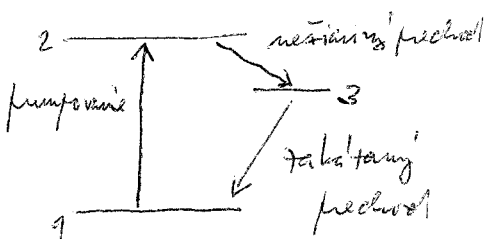
$$\boxed{\begin{aligned} \text{Absorpcia} &= B \phi(\omega) f_1 (1 - f_2) \\ \text{Emisia} &= B [\phi(\omega) + 1] f_2 (1 - f_1) \end{aligned}} \quad (\text{Einstein})$$

↓ obidva procesy úmerne jednej mikroskopickej konštante B !

4

• Fotoluminiscencia = vyžarovanie svetla po predchádzajúcom
oficiálnom

Phosphorescencia

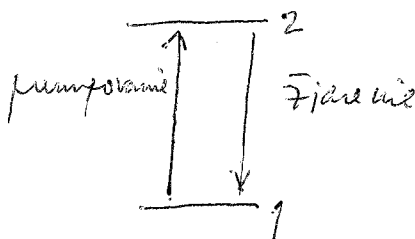


Pomalé vyžarovanie!

$$\tau \sim 10^{-4} \text{ s až } 10 \text{ s}$$

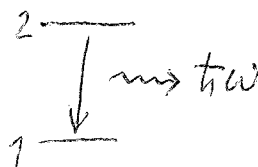
excitovaného stavu

Fluorescencia

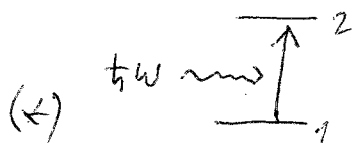


Rýchle vyžarovanie: rádovo 10^{-8} s

• Doba života pri fluorescencii



podľa Einsteina mikroskopický koef. prelomu
je tu prvý ako pre absorbovaný proces:



→ Ale tento proces delia pušperov & rozkladu

$$\sigma'_{xx}(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2} \frac{1}{\Omega} | \langle 2 | p_x | 1 \rangle |^2 \frac{1}{\omega} \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega)$$

(foto'n polarizovaný v smere x, teplota $T=0$)

Ukážeme, že doba života foto'nem spontánnym procesom (*)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\sigma'}{n^2 \epsilon_0} \quad (1) \quad n = \text{index lomu}$$

Náčrt:

Prisúťe udoby: $q = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_R} = \frac{\omega}{c} (n + i\kappa)$

$$e^{iqx} = e^{i \frac{\omega n}{c} x} e^{-\frac{\kappa \omega}{c} x}$$

$$\rightarrow |e^{iqx}|^2 = e^{-\frac{2\kappa \omega}{c} x}$$

↓
klesá
v priestore

Plémění v čase: $x = v \cdot t$, $v = \frac{c}{n}$

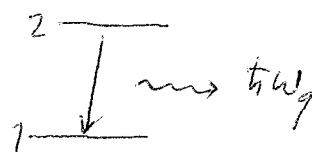
$$\rightarrow |e^{iqx}|^2 = e^{-\frac{2\pi\omega}{n}t} \rightarrow \boxed{\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi\omega}{n}} \quad (2)$$

využijeme $\epsilon_R = 1 + \frac{i\sigma}{\epsilon_0\omega} \rightarrow \epsilon_R'' = \frac{\sigma'}{\epsilon_0\omega}$ Porovnáním

a $\epsilon_R = (n + i\kappa)^2 \rightarrow \epsilon_R'' = 2n\kappa$ $\boxed{\kappa = \frac{\sigma'}{2n\epsilon_0\omega}} \quad (3)$

Dosaďme (3) do (2) máme vztah (1).

podle Einsteina fotom
obla Fivola excitované hladiny
spontánní procesem $\rightarrow$



$$\kappa \left[\frac{1}{\tau_{q\lambda}} = \frac{\pi e^2}{m^2 n^2 \epsilon_0} \frac{1}{\Omega} \frac{| \langle 2 | \vec{p} \cdot \vec{e}_{q\lambda} | 1 \rangle |^2}{\omega_g} \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_g) \right] \quad (4)$$

Sčítáním cel vlnky máme fotónové rovnice vlny $\vec{q}$ a polarizace $\lambda = 1, 2$
máme:

$$\boxed{\frac{1}{\tau} = \sum_{q\lambda} \frac{1}{\tau_{q\lambda}}} \quad (5)$$

Rovnice (4,5) řeší na problém.

Pro přechod $2p_x \rightarrow 1s$ v atomové vodíku v materiálu s $n=1$
fotom máme (index lumen)

$$\boxed{\frac{1}{\tau} \approx 6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}} \rightarrow \text{typický čas fluorescence}$$

Franck-Condon law

Trdzenie: při fluorescenci je frekvence absorbovaného
fotónu vyšší než frekvence emitovaného fotónu

	NaF	NaCl	KCl
$\hbar\omega_{abs}$ (eV)	3.72	2.77	2.31
$\hbar\omega_{emis}$ (eV)	1.67	0.98	1.22

Výpočet

1. Předpoklad: rovným elektrostatickým stavem přibližně odpovídá
rovně deformovanému stavu

Jednoduchý model:

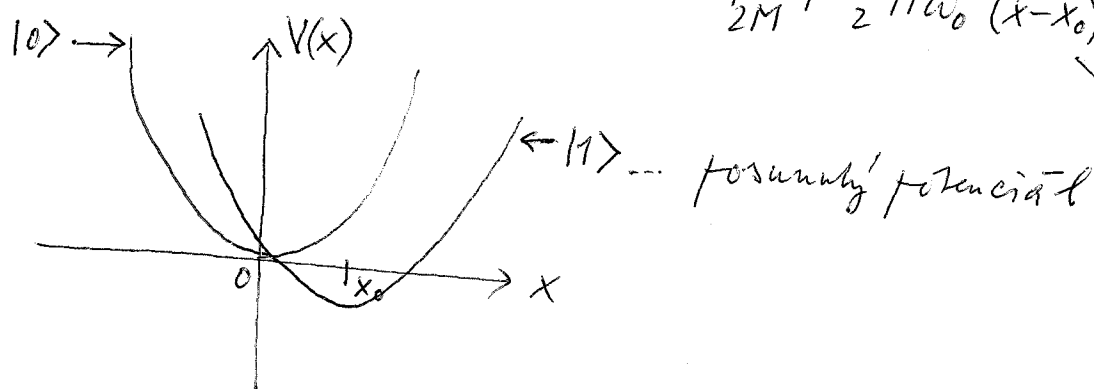
zákl. stav elektronu -- $|0\rangle, E_0$

excitovaný stav -- $|1\rangle, E_1$

Fononový Hamiltonián: 1. model, přibližně rovnováha a mřížková P, x

pro elektron v stavu $|0\rangle$ $H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M\omega_0^2 x^2$... vln. funkce $\psi_n(x)$
energie $\hbar\omega_0(n + 1/2)$

pro elektron v stavu $|1\rangle$ $H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M\omega_0^2 (x - x_0)^2 - \frac{1}{2} M\omega_0^2 x_0^2$



... vln. funkce $\psi_n(x - x_0)$
energie $\hbar\omega_0(n + 1/2 - \alpha)$

$$\text{kde } \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{x_0}{l} \right)^2$$

$$l = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_0}}$$

2. Předpoklad: optický proces probíhá okamžitě, takže rychlostí až
téměř stav fononů je klidový

3. Předpoklad: emise nastane až po zrelaxování fononů
 $\Leftrightarrow$ doba života excitovaného stavu je větší než
čas fononové relaxace

Maatvire pe jõudlusest $T=0$.

7

(A) Absorbents' experiment

$$\text{fot. rnar} = \varphi_0(x) |0\rangle$$

$$\text{kem. rnar} = \varphi_0(x) |1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(x-x_0) |1\rangle$$

$$\text{kale } a_n = \int dx \varphi_n^*(x-x_0) \varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{x_0}{\ell}\right)^n e^{-\left(\frac{x_0}{2\ell}\right)^2}$$

Absorberia je kela dimeria

$$P_a(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 \delta \left[\underbrace{\left(E_1 + \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2} - \alpha\right)\right)}_{\text{kem. rnar}} - \underbrace{\left(E_0 + \frac{1}{2}\hbar\omega_0\right)}_{\text{fot. rnar}} - \underbrace{\hbar\omega}_{\text{fot. w}} \right]$$

$$\text{stunne } \Delta = E_1 - E_0$$

$$P_a(\omega) = e^{-\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \alpha^n \delta \left[\Delta + \hbar\omega_0(n - \alpha) - \hbar\omega \right]$$

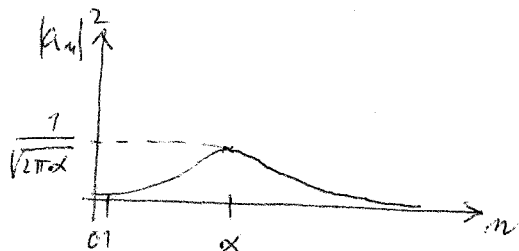
→ rada δ -funktsiooni pe energiale $\hbar\omega = \Delta + \hbar\omega_0(n - \alpha)$

$$\text{ja vahanni } e^{-\alpha} \frac{1}{n!} \alpha^n = |a_n|^2$$

Postulaat: niit vektorid vah = 1

• neel $\alpha \ll 1$ → domineerib juures $n=0$ → $P_a(\omega) \approx \delta[\Delta - \hbar\omega]$

• neel $\alpha \gg 1$



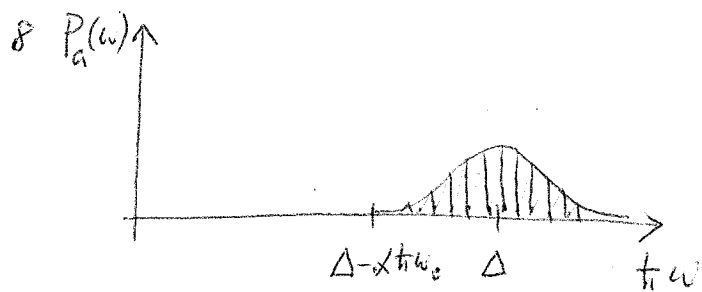
v. blizkorli maxima

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}$$

v. maxime

$$|a_n|^2_{\text{max}} \approx e^{-\alpha} \frac{\alpha^\alpha}{\left(\frac{\alpha}{e}\right)^\alpha \sqrt{2\pi\alpha}}$$

$$|a_n|^2_{\text{max}} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}}$$



absorpcij' spektrum pri $\alpha \gg 1$
 Maximum pri $hw = \Delta$
 nenulov' pri $hw \geq \Delta - x*hw_0$

(B) Emission experiment

pre. stan = $\psi_0(x-x_0)|1\rangle \leftarrow$ relaxiraj' funkcij' stan!

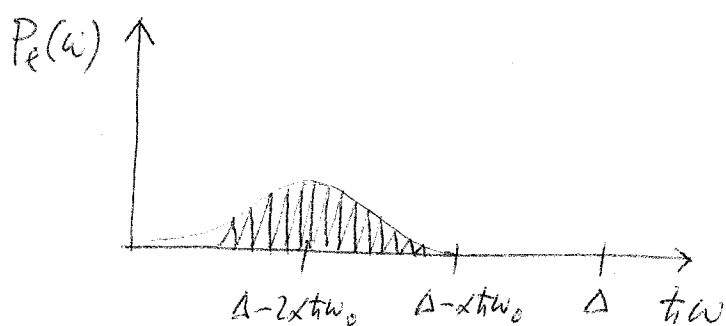
konec. stan = $\psi_0(x-x_0)|0\rangle = \sum_n a_n \psi_n(x)|0\rangle$ $|a_n|^2 = \text{lo. verj.}$
 also funkcij' stan

Emission spectrum

$$P_e(\omega) = e^{-\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \alpha^n \delta \left[hw + \underbrace{(E_0 + hw_0(n + \frac{1}{2}))}_{\text{konec. stan}} - \underbrace{(E_1 + hw_0(\frac{1}{2} - \alpha))}_{\text{pre. stan}} \right]$$

$$P_e(\omega) = e^{-\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \alpha^n \delta \left[\Delta - hw_0(n + \alpha) - hw \right]$$

- $\alpha \ll 1 \rightarrow$ otat $P_e(\omega) = \delta(\Delta - hw) \rightarrow$ t.j. emisija aj
absorpcija na tej isty energiji
- $\alpha \gg 1$: maximum pri $n \approx \alpha$



emisij' spektrum pri $\alpha \gg 1$
 Maximum pri $hw = \Delta - 2x*hw_0$
 nenulov' signal pri $hw \leq \Delta - x*hw_0$

Teleskopsko' razsvetljenje fotonov' v' formi mediji emisije a absorpcije:

