

NH_4Cl 和 NH_4Br 晶体中自陷态激子的 辐射光谱和 V_k 心的吸收光谱研究

曹 军

(南京师范大学物理科学与技术学院 210097 江苏 南京)

[摘要] 在单电子 Hartree-Fock 近似的基础上采用扩展离子方法研究了 NH_4Cl 和 NH_4Br 晶体中自陷态激子(STE)的辐射光谱和 V_k 心的吸收光谱,根据变分法原理确定 STE 系统的最小能量及其相应的离子位移场,用赝势方法确定缺陷电子的态和能量,电子波函数和晶格弛豫由自洽迭代确定,研究结果表明自陷态激子的辐射光谱和 V_k 心的吸收光谱与实验符合得很好.

[关键词] 自陷态激子, V_k 心, 扩展离子方法, NH_4Cl , NH_4Br

[中图分类号] O469, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)03-0046-04

0 引言

在离子晶体中,激子是非局域的电子激发能的携带者,已成为当前理论物理、凝聚态物理与激光物理等学科研究热点.由于激子与晶格间的强烈耦合作用,激子被局域形成自陷态激子(STE).自从 1964 年发现自陷态激子以来,人们就一直在理论上、实验上对 STE 进行多方面的研究.近几十年来特别对碱卤晶体(如 NaCl 、 CsCl 等)中 STE 做了大量的研究.1985 年, Song K S 和陈凌孚提出了 STE 的偏中心(off-center)模型^[1],认为 STE 的平衡位形是偏中心的,具有 C_{2v} 对称性,各种实验,包括光谱能量、谱线形状、共振 Raman 散射等等都有力的支持了 STE 的 off-center 模型.现在,这种模型已得到了公认.

人们在研究碱卤晶体中自陷态激子的同时,也很早把目光投向了卤化铵晶体,并开展了一系列的研究^[2-8].首先,由于铵离子的类碱金属离子性质,卤化铵晶体中的实验现象跟碱卤晶体中观察到的有很大的相似,因此卤化铵晶体可作为自陷态激子研究对象很好的拓展和延伸;其次,实验上还观察到了与碱卤晶体中不同的地方,人们对此表现出了极大的兴趣和关注, Itoh M 实验上观察到了在结构相变过程中对自陷态激子光谱的影响^[6],而这些在碱卤晶体中是很难看到的;另外,在实验上一直没有观察到 NH_4Cl 中 STE 的 π 发射光谱,这是与碱卤晶体的一个很大的不同之处,人们推测这与 NH_4Cl 晶体中 STE 的三重态和单重态的能级之差的异常有很大关系;最后,对卤化铵晶体的研究也是出于实际的考虑,因为它是很好的磷光体材料且含有占重要地位的氢元素,对 neutron 探测方面有很广泛的用途.

Marrone 和 Kabler 在实验上观察到 STE 在 NH_4Cl 中有中心位于 4.91 eV 的 σ 发射光谱^[4], STE 在 NH_4Br 中有中心位于 4.16 eV 的 π 发射光谱^[4]; Patten 和 Marrone 还观察到了 NH_4Cl 中中心分别位于 1.57 eV 和 3.31 eV、 NH_4Br 中中心分别位于 1.55 eV 和 3.10 eV 的 V_k 心的吸收光谱^[7].目前在理论上尚未有关于 NH_4Cl 和 NH_4Br 中 STE 和 V_k 心的研究,本文在单电子 Hartree-Fock 近似的基础上,采用扩展离子方法把 NH_4Cl 和 NH_4Br 作为研究对象,进行以下几个方面的研究:(1) STE 的基态;(2) STE 的发光谱;(3) V_k 心的吸收谱,从理论上进一步解释上述实验现象.

1 理论计算方法

在计算晶体的能量时,我们采用 Hartree-Fock 近似基础上的扩展离子处理方法,此方法是在 1987 ~ 1989 年由 Song K S 和陈凌孚等建立并完善.这种方法应用在对碱卤晶体中的缺陷问题的研究中取得了比较好的研究结果.为了得到晶体缺陷系统的平衡结构,我们将系统的总能量表示成缺陷电子和晶格离子

收稿日期:2004-05-21.

作者简介:曹军,1978- ,南京师范大学物理科学与技术学院硕士研究生,主要从事凝聚态物理的学习与研究.

E-mail: strongcao2001@163.com

位置的函数,然后根据变分原理求总能量极小点来确定晶格离子的平衡位置,同时使得能量、离子平衡位置、电荷等进行自洽叠代计算.系统的总能量由以下五个部分组成(1)晶格离子间的静电库仑能,用 Madelung 势进行拟合计算(2)离子间的短程排斥能,可以用 Born-Mayer^[9]势表示(3)缺陷电子的能量,用赝势方法计算,缺陷电子的波函数用浮动球 1S 高斯函数的线性组合来表示,这样既充分体现了激发态电子波函数的局域扩展性,又使得计算大为简化.根据这种赝势观点,电子同晶格离子内层轨道相互作用采用 Bartram, *et al* 的离子尺寸参数^[10]来处理,同时电子与 Cl^- 离子和 Br^- 离子的外层 s 和 p 轨道相互作用用一套有效的内插公式来表示(4)晶体的极化能,用最低阶的 Mott-Littleton 方法近似计算(5)分子离子的相互作用能,采用半经验的 CNDO 方法来处理.这套计算方法的主要特征就是用自洽场方法同时处理缺陷电子波函数和晶格畸变.

对于 NH_4^+ 离子的处理,这是本文的一个关键,根据它的类碱金属离子的性质,我们可以把它作为一个整体处理,这样在计算它与缺陷电子的相互作用时必须用分子轨道代入, NH_4^+ 离子的分子轨道可由 Gaussian98 程序包运行得到,经计算分析, NH_4^+ 离子的内层分子轨道主要是氮的 1s 原子轨道,它与电子的相互作用仍采用离子尺寸参数来处理,而由于外层分子轨道的对称性不高,它与电子的相互作用我们采用直接计算的方法.由于铵离子的非球对称性,它与卤离子的排斥能不仅与距离 r 有关,还与方向角有关,但经过计算分析,排斥能随角度的变化不大,所以我们作一个近似,在 r 的不同方向上取平均来表示距离为 r 的排斥能.

2 计算结果与分析

在 11 K, NH_4Cl 和 NH_4Br 晶体都是铵离子平行排列的体心立方结构,off-center 下的自陷态激子的位型如图 1.

2.1 STE 基态的确定

在实验上观察到 STE 在 NH_4Cl 中只有一个 σ 发射光谱,所以我们只需考虑单重态 STE 的情况,而 STE 在 NH_4Br 中只有一个 π 发射光谱,我们只要考虑三重态 STE 的情况.

如图 1 所示, F 心电子位于 $[0\ 0\ 0]$ 的负离子空位内, H 心在沿 $[0\ 1\ 0]$ 方向的不同位置上,由变分法求系统总能量极小原则来确定晶格中各离子的位置,本文中按计算精度要求选取近邻,次近邻共 24 个离子作为可移动离子,其中 H 心为构成分子的两离子的电荷中心.

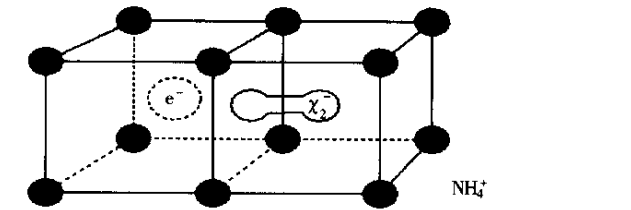


图 1 NH_4Cl 和 NH_4Br 晶体中 off-center STE 的位型 (χ 表示卤原子)

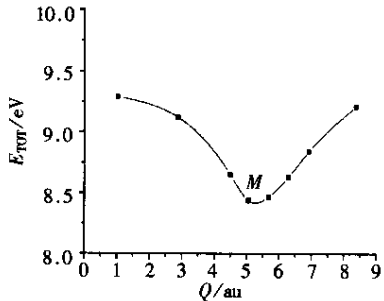


图 2 STE 在 NH_4Cl 中基态时的能量-位形绝热曲线

2.1.1 NH_4Cl 中 STE 基态的确定

我们将 F 心与 H 心之间的距离记为 Q ,在 H 心移动过程中系统总能量的变化如表 1 所示.

表 1 H 心沿 $[0\ 1\ 0]$ 方向移动时的能量变化

Q/au	1.03	2.89	4.50	5.06	5.69	6.29	6.92	8.38
E_{TOT}/eV	9.29	9.12	8.65	8.44	8.47	8.63	8.84	9.21

采用绝热势能曲线可以更加形象的描述晶格弛豫的情况,因此我们以 Q 为横轴,总能量为纵轴,将上述变化用图 2 进行直观描述.

由给出的能量-位形绝热曲线可得出, M 点就是 F 心周围的晶格离子发生弛豫后达到的总能量最低点,因此,由理论认为图 2 中的 M 点应是 STE 基态所应占据的位置.由晶格离子发生弛豫后的位移场,我们可以看出 STE 周围的晶格具有 C_{2v} 对称性.

2.1.2 NH₄Br 中 STE 的基态的确定

H 心移动过程中系统总能量的变化如表 2 所示.

表 2 H 心沿 0 1 0 方向移动时的能量变化

Q/au	1.15	3.10	4.59	5.23	5.85	6.53	7.16	8.45
E _{TOT} /eV	8.59	7.96	7.73	7.67	7.70	7.77	7.86	8.14

同样,将上述变化用图 3 能量-位形图进行描述.

由理论认为图 3 中的 M 点应是 NH₄Br 晶体中 STE 基态所应占据的位置.

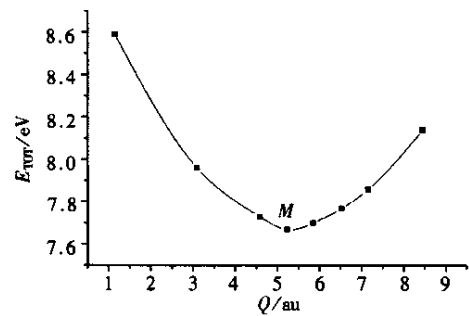


图 3 STE 在 NH₄Br 中基态时的能量-位形绝热曲线

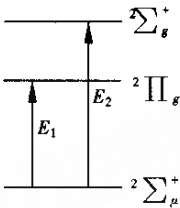


图 4 V_k 心的吸收

2.2 STE 的发射谱

当 STE 中的电子跃迁回导带时,将产生辐射光谱.根据 Frank-Condon 原理,我们在保持 STE 基态位移场不变的情况下,不计缺陷电子的能量,计算系统基态的总能量,从而得到 STE 的辐射能量,计算结果如表 3.

表 3 STE 的辐射光能量 eV

晶体	E _{1s}	E ₀	辐射能(理论值)	辐射能(实验值)
NH ₄ Cl	8.44	3.48	4.96	4.91
NH ₄ Br	7.67	3.32	4.35	4.16

从表 3 可以看出,STE 的辐射光能量理论值和实验值符合得相当好.

2.3 V_k 心的吸收谱

当系统受到光激发时,结合成分子的自陷空穴可能会由基态跃迁到激发态,此即 V_k 心的吸收.保持基态的离子位移场不变,我们计算空穴态,这时电子仍然处于基态,空穴由原来的 $\sigma_g^2\pi_\mu^4\pi_g^4\sigma_\mu^2(2\Sigma_\mu^+)$ 轨道跃迁到 $\sigma_g^2\pi_\mu^4\pi_g^3\sigma_\mu^2(2\Pi_g)$ 轨道,吸收光能量为 E₁, π 极化,当空穴由 $\sigma_g^2\pi_\mu^4\pi_g^4\sigma_\mu^2(2\Sigma_\mu^+)$ 轨道跃迁到 $\sigma_g\pi_\mu^4\pi_g^4\sigma_\mu^2(2\Sigma_g^+)$ 轨道,吸收光能量为 E₂, σ 极化,如图 4 所示.

计算结果见表 4.

表 4 V_k 心的吸收光能量 eV

晶体	E(2Σ _μ ⁺)	E(2Π _g)	E(2Σ _g ⁺)	E ₁ (理论)	E ₁ (实验)	E ₂ (理论)	E ₂ (实验)
NH ₄ Cl	8.44	10.29	11.34	1.85	1.57	2.9	3.31
NH ₄ Br	7.67	9.43	10.35	1.76	1.55	2.68	3.10

由表 4 可看出,V_k 心的吸收光谱理论值与实验值符合得很好.

3 讨论

本文利用扩展离子方法研究了 NH₄Cl 和 NH₄Br 晶体中 STE 的基态,V_k 心的激发态以及发射光谱、吸收光谱的产生机理.通过逐步移动 H 心,我们得到了系统能量-位形绝热曲线,由于最低点附近的能量变化是比较微小的,由理论认为此即 STE 基态的平衡位置,从相对应的离子位移场可看出 STE 周围的晶格具有 C_{2v} 对称性,与 Song 等人的理论是一致的.根据 Frank-Condon 原理,得到了 STE 的辐射光谱,与实验值符合得很好,同时计算 V_k 心的吸收光谱与实验值也符合很好.

[参考文献]

- [1] Leung C H , Branet G , Song K S. Off-center Equilibrium Configuration of Self-Trapped Exciton in Alkali Chloride[J]. J Phys C : Solid State Phys ,1985 ,18(23) :4459—4470.
- [2] Marrone M J , Kabler M N. Recombination Luminescence from Self-Trapped Excitons in Ammonium Halide Crystal[J]. Phys Rev , 1968 ,176(3 ~ 15) :1070—1075.
- [3] Itoh M. Luminescence from Self-Trapped Excitons in NH₄Cl Crystals[J]. J Phys Soc Jpn ,1981 ,50(7) :2303—2304.
- [4] Itoh M. Studies of Self-Trapped Exciton Luminescence in Ammonium Halides[J]. J Phys Soc Jpn ,1988 ,57(1) :372—381.
- [5] Itoh M. Coexistence of Free and Self-Trapped Excitons in NH₄ [J]. J Phys Soc Jpn ,1989 ,58(8) :2994—3000.
- [6] Itoh M. Relaxed Exciton Luminescence Induced by the Strutural Phase Change in Ammonium Bromide[J]. J Phys Soc Jpn ,1989 ,58(1) :329—334.
- [7] Patten F W , Marrone M J. V_k-Center in NH₄Br and NH₄Cl Single Crystals[J]. Phys Rev ,1966 ,142(2 ~ 11) :513—518.
- [8] Itoh M. Studies of Self-Trapped Exciton Luminescence in Ammonium Halides[J]. J Phys Soc Jpn ,1988 ,57(1) :372—381.
- [9] Reitz J R , Seitz R N , Genberg R W. Closed-Shell ion-ion interactions in calcium fluorid[J]. J Phys Chem Solides ,1961 ,19(1—2) :73—78.
- [10] Bartrom R H , Stoncham A M , Gash P. Ion-Size Effects in Color Centers[J]. Phys Rev ,1968 ,176(3 ~ 15) :1014—1024.

Study for Luminescence Energies of Self-Trapped Exciton (STE) and Absorption Energies of V_k-Center in NH₄Cl and NH₄Br Crystals

Cao Jun

(School of Physical Science and Technology ,Nanjing Normal University , 210097 , Nanjing , China)

Abstract On the basis of one-electron Hartree-Fock approximation ,the extended-ion method has been used to investigate luminescence energies of the Self-Trapped Exciton(STE) and absorption energies of the V_k-center in NH₄Cl and NH₄Br crystals. The energy and the corresponding equilibrium configuration of the crystal is determined by minimizing the total energy of the system. A hybrid pseudopotential method is used to determine the energy and states of the defect electron. The electron wave-function and lattice relaxation are determined in a self-consistent way. The results show that the luminescence energies of the STE and the absorption energies of the V_k-center are in good agreement with the experimental results.

Key words self-trapped exciton , V_k-center , extended-ion method , NH₄Cl , NH₄Br

[责任编辑 :丁蓉]