

Zn_{1-x}Co_xS 和 Zn_{1-x}Ni_xS 新吸收 谱线的测量与分析

姜 山 居逸群 马可军 朱浩荣 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放研究实验室, 上海, 200083)

顾霞敏

(中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050)

摘要——在 12K 和 300K 下测量了半磁半导体 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 和 Zn_{0.97}Ni_{0.03}S 的吸收光谱, 分别发现 3 个新的吸收峰。根据晶体场理论和群论分析结果, 它们分别对应于 Co²⁺ 的 ⁴A₂(F)→²T₁(H)、⁴A₂(F)→²T₁(G) 和 ⁴A₂(F)→²T₂(P) 的跃迁吸收及 Ni²⁺ 的 ³T₁(F)→¹A₁(G), ³T₁(F)→¹T₁(G) 和 ³T₁(F)→¹E(G) 的跃迁吸收, 并用晶体场理论分析了跃迁的选择定则和跃迁的相对强度。

关键词——半磁半导体, 3d 电子内跃迁, 跃迁选择定则。

1. 引 言

目前对半磁半导体中磁性离子内跃迁性质方面的研究工作已做了很多, 特别是对 Mn²⁺ 的研究已经取得了许多有意义的结果, 如在 Zn_{1-x}Mn_xSe、Cd_{1-x}Mn_xS 和 Cd_{1-x}Mn_xTe 等吸收光谱中发现了多条 Mn²⁺ 内跃迁吸收光谱^[1~3]。但到目前为止, 对于 Co²⁺、Ni²⁺ 等离子的工作还做得很少, 只有 J. M. Noras^[4] 和 H. J. Schulz^[5] 等人报导了一些结果, 而且还仅限于研究 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 以杂质形式掺入 ZnS 中的光谱, Co 和 Ni 的含量是很低的。

本工作通过测量混晶 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 和 Zn_{0.97}Ni_{0.03}S 的吸收光谱, 观察到多条 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸收跃迁, 采用晶体场理论和群论方法分析了可能的跃迁机制和跃迁强度, 并与理论结果进行了比较。

2. 实验方法及实验结果

用改进的布里奇曼方法生长出具有闪锌矿结构的三元混晶半磁半导体单晶材料。将晶

体切成薄片,把两个表面抛光,然后放入 PAB32-2A 型内循环致冷机的冷指上.这种致冷机在 12~300K 温度范围内可调,可进行低温电学和光学测量.本实验采用石英窗口,可在可见和近红外波段测量吸收光谱.

测量中使用 250 W 的溴钨灯作为光源、51 W 型 500 mm 单色仪为分光仪、R456 型光电倍增管为探测器,信号经过锁相放大后输入单板机,整个测量系统用单板机控制,光路如图 1 所示.

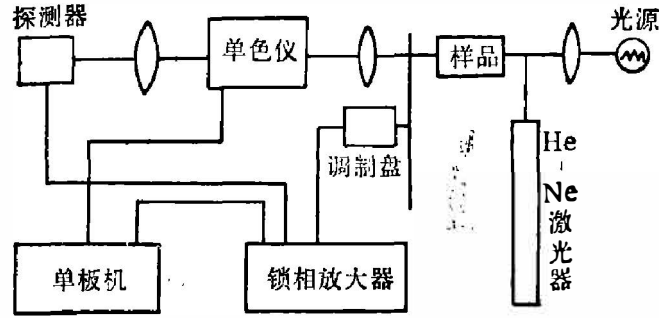


图 1 测量光路图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental arrangement for optical spectroscopy.

2.1 $Zn_{0.95}Co_{0.05}S$ 吸收光谱

图 2(a) 和 2(b) 分别是在 300K 和 12K 温度下、900~450 nm 光谱范围内测得的 $Zn_{0.95}Co_{0.05}S$ 的吸收光谱.从图 2(a) 中可见,在 300 K 时,在 1.8 eV 附近有一个很宽的吸

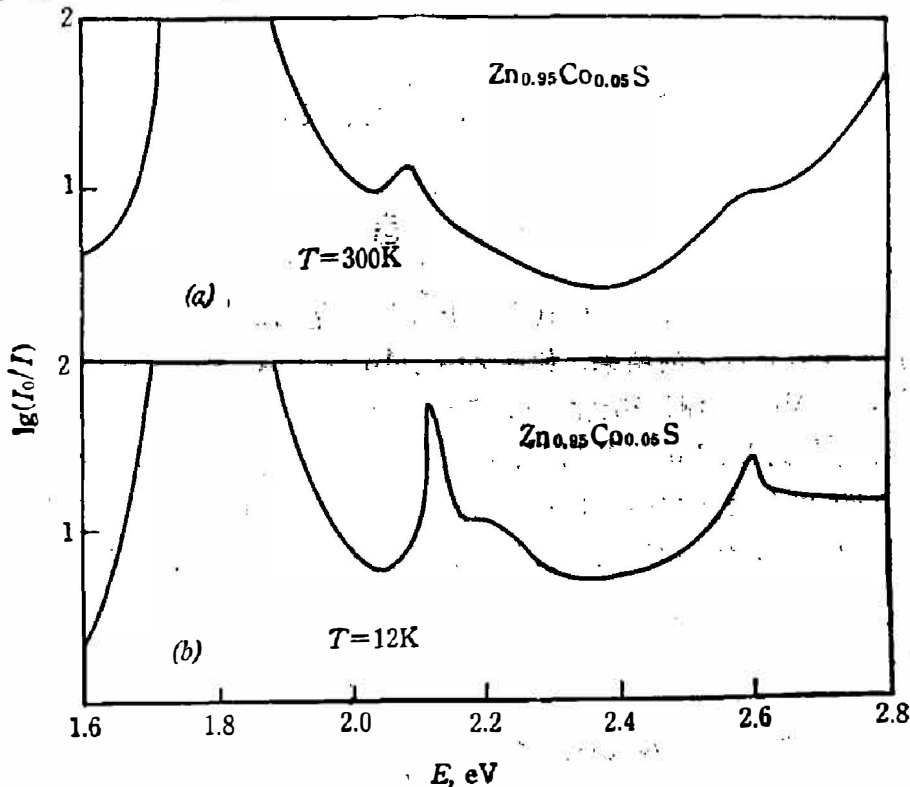


图 2 (a) 300 K 时 $Zn_{0.95}Co_{0.05}S$ 吸收光谱, (b) 12 K 时 $Zn_{0.95}Co_{0.05}S$ 吸收光谱

Fig. 2 (a) Absorption spectrum of $Zn_{0.95}Co_{0.05}S$ at 300K,

(b) Absorption spectrum of $Zn_{0.95}Co_{0.05}S$ at 12K.

收峰, 在 2.1eV 和 2.6eV 附近有两个比较弱的吸收峰. 当温度降到 12K 时, 可以看到 1.8eV 附近的吸收峰能量位置基本不变, 但在 2.1eV 和 2.6eV 的吸收峰强度增加, 而且变得比较尖锐, 另外在 2.2eV 处又出现了一个新的吸收峰.

2.2 Zn_{0.97}Ni_{0.03}S 吸收光谱

图 3(a) 和 (b) 分别是 Zn_{0.97}Ni_{0.03}S 在 300 K 和 12 K 温度下的吸收光谱. 在 300 K 时, 从图 3(a) 可看到 1.6 eV 处有一个很强的吸收峰, 在 1.9 eV 附近还有一个不太明显的吸收峰. 当温度降到 12 K 时, 从图 3(b) 可见 1.6 eV 处的吸收峰仍然存在, 能量位置变化不大, 在 1.8 eV 附近出现了两个吸收峰, 而 1.9 eV 的吸收峰变得尖锐清晰.

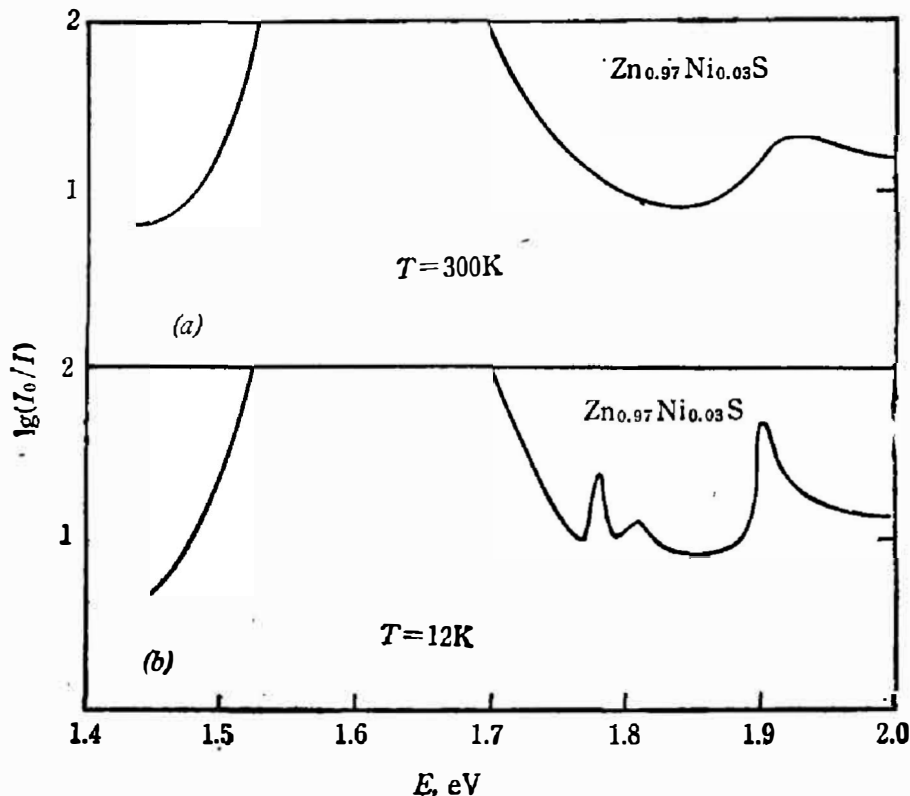


图 3(a) 300 K 下 Zn_{0.97}Ni_{0.03}S 吸收光谱, (b) 12 K 下 Zn_{0.97}Ni_{0.03}S 吸收光谱

Fig. 3 (a) Absorption spectrum of Zn_{0.97}Ni_{0.03}S at 300 K,
(b) Absorption spectrum of Zn_{0.97}Ni_{0.03}S at 12 K.

3. 理论分析

由图 2 和图 3 可知, 这几个吸收峰的能量都小于能隙(能隙能量约为 3.6 eV, 由于设备条件所限, 本实验未测到如此高的能量范围), 显然, 这些吸收峰与带间跃迁无关, 而与 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的内跃迁有关. 我们知道 Co 和 Ni 的电子组态分别为 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁷4s² 和 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁸4s², 当 Co 和 Ni 取代 Zn 后, 最外层的 2 个 s 电子参与形成半导体能带, 这时 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的最外层电子与 Zn²⁺ 有很大不同. Zn²⁺ 的最外层是 3d¹⁰, 也就是说 Zn²⁺ 的电子云是封闭的球对称分布, 它的各个态都是满的, 因此在光激发下不会产生 3d 电子各态之间的跃迁. 而 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的最外层分别是 3d⁷ 和 3d⁸ 电子, 是不满的壳层, 在光激发下可以产生 3d 电子的各个态之间的内跃迁, 因此在 Zn_{0.95}Co_{0.05}S 和 Zn_{0.97}Ni_{0.03}S 中可

以看到在 ZnS 中看不到的吸收峰。根据上面分析,我们判定图 2 和图 3 中的几个吸收峰是 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的 3d 电子内跃迁吸收峰。

我们知道 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的内层电子分布是球对称的,它们对外层电子影响很小,只对核起屏蔽作用,使核对外层电子的吸引减弱,因此,在分析光谱结构时只需考虑最外层的 3d 电子。描述 1 个电子状态需要 1 组量子数 (n, l, m, s), 当电子数多于 1 个时要考虑电子间的耦合。

3.1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ 中 Co^{2+} 的能级

Co^{2+} 的最外层是 $3d^7$, 在 L-S 图象下的能级为 ${}^3D, {}^3(P, D, F, G, H), {}^4(P, F)$ ^[6], 根据 J. S. Griffith 的计算可知^[7]

$$\begin{cases} {}^4F = 3A - 15B, \\ {}^4P = 3A, \\ {}^3H = {}^3P = 3A - 6B + 3C, \\ {}^3G = 3A - 11B + 3C, \\ {}^3F = 3A + 9B + 3C, \\ {}^3D = 3A + 5B + 5C + (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2}. \end{cases} \quad (1)$$

式中 A, B, C 是 Racah 静电参数, 都是大于零的正数, 一般有 $C/B \approx 4.5$ 。从式(1)可得 Co^{2+} 的能级能量从低到高依次为 ${}^4F, {}^4P, {}^3G, {}^3H, {}^3P, {}^3F, {}^3D$ 。

以上我们讨论的是自由 Co^{2+} 的能级及其能量, 在晶体中这些能级会发生分裂, 分裂结果取决于晶体的对称性。表 1 列出了各个能级在 O_h, T_d 和 D_{4h} 群中的分裂。 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{S}$ 是闪锌矿结构的半导体材料, 具有 T_d 群对称性, 从表 1 中可以看到除了 4P 和 3P 能级外, 其它各个能级都会发生分裂。另外, Co^{2+} 在半导体中还会受到其它电子的作用, 它的 d 电子能级除了会产生分裂外, 其能量位置也要移动。目前对于 d^n 电子在 III-V 族和 II-VI 族半导体中能级位置的计算已有不少报道^[8~10], 特别是 A. Fazzio 等人获得了比较理想的结果^[11], 图 4 给出了他们对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$ 的计算结果。

表 1 在 O_h, T_d, D_{4h} 对称性下的电子能级分裂

Table 1 The split of electron energy levels in O_h, T_d and D_{4h} symmetries

能级类型	O_h	T_d	D_{4h}
S	a_1	a_1	a_1
P	t_1	t_1	$a_2 + e$
D	$e + t_2$	$e + t_2$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
F	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_2 + b_1 + b_2 + 2e$
G	$a_1 + e + t_1 + t_2$	$a_1 + e + t_1 + t_2$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + 3e$
H	$e + 2t_1 + t_2$	$e + t_1 + 2t_2$	$a_1 + 2a_2 + b_1 + b_2 + 3e$
I	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$	$2a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2 + 3e$

把实验结果与群论和 J. S. Griffith 以及 A. Fazzio 等人的理论结果比较, 可以将图 2 中的 4 个吸收峰归结为 Co^{2+} 的 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P) + {}^2T_1(G) + {}^3E(G)$ 、 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(H)$ 、 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(G)$ 和 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^3T_2(P)$ 的内跃迁吸收, 其中 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P) + {}^2T_1(G) + {}^3E(G)$ 的跃迁吸收已有报道^[5], 由于 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 的跃迁吸收系数很大, 而本实验所用样品的 Co 含量又很高, 因此在这个吸收区基本上是完全不透明的, 所以我们没能将这 3 个吸收峰

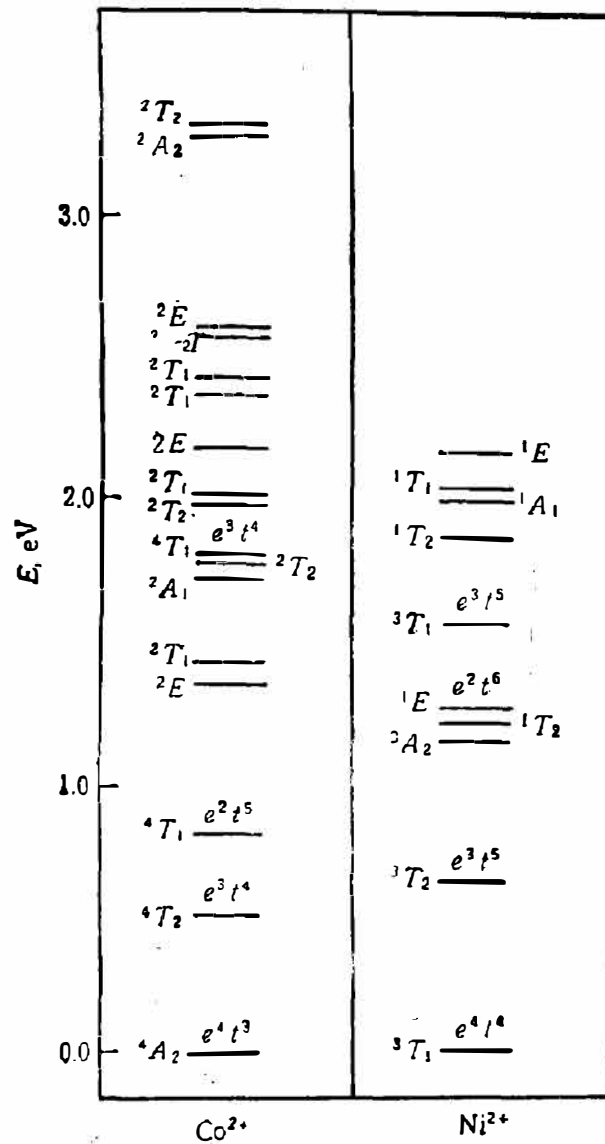


图4 ZnS中3d杂质电子能级的计算结果

Fig. 4 Calculated result of multiplet structure for 3d impurities in ZnS.

区分开,而只看到1个宽吸收峰,即3个峰叠在一起。⁴A₂(F)→²T₁(H)、⁴A₂(F)→²T₁(G)和⁴A₂(F)→²T₂(P)3个峰是本文首次报道的,结果列于表2,可以看出实验值与理论值基本一致。

表2 Co²⁺内跃迁能量的实验值与理论值

Table 2 The experimental and theoretical results of intraionic transition energies of Co²⁺.

跃迁能级	⁴ A ₂ (F)→ ⁴ T ₁ (P)+ ² T ₂ (G)+ ² E(G)	⁴ A ₂ (F)→ ² T ₁ (H)	⁴ A ₂ (F)→ ² T ₁ (G)	⁴ A ₂ (F)→ ² T ₂ (P)
实验值	1.80eV	2.11eV	2.29eV	2.60eV
理论值*	1.70eV	2.25eV	2.30eV	2.52eV

* 根据 A. Fazzio 等^[11]的计算结果。

3.2 Zn_{1-x}Ni_xS 中 Ni²⁺ 的能级

Ni²⁺ 最外层是 3d⁸ 电子, 按照对 Co²⁺ 同样的分析得到 Ni²⁺ 在 L-S 耦合下的能级为 ¹(S, D, G), ³(P, F), 根据 J.S.Griffith 的计算结果^[7], 自由 Ni²⁺ 能级的能量为

$$\begin{cases} {}^3F = A - 8B, \\ {}^3P = A + 7B, \\ {}^1G = A + 4B + 2C, \\ {}^1D = A - 3B + 2C, \\ {}^1S = A + 14B + 7C. \end{cases} \quad (2)$$

如果取 $C/B \sim 4.5$, 能量从低到高依次为 3F 、 1D 、 3P 、 1G 、 1S . 当 Ni^{2+} 处于 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$ 中时, 这些能级会发生分裂和移动, 表 1 列出了各能级在 T_d 对称性下的能级分裂, 图 4 给出了 A. Fozzio 等的计算结果, 考虑到 J. S. Griffith 给出的自由 Ni^{2+} 能级的能量排列及群论和 A. Fazzio 等的结果, 可以把实验中出现的 4 个吸收峰分别归结为 Ni^{2+} 的 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P) + {}^1T_2(G)$ 、 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1A_1(G)$ 、 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1T_1(G)$ 和 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1E(G)$ 的跃迁吸收. 其中 Ni^{2+} 的 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P) + {}^1T_2(G)$ 跃迁已有报道^[12], 而 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1A_1(G)$ 、 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1T_1(G)$ 和 ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1E(G)$ 的跃迁吸收结构本文首次报道, 测量结果和理论结果列于表 3, 由表 3 可以看到理论与实验基本符合.

表 3 Ni^{2+} 内跃迁能量的实验值与理论值

Table 3 The experimental and theoretical results of intraionic transition energies of Ni^{2+} .

跃迁能级	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P) + {}^1T_2(G)$	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1A_1(G)$	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1T_1(G)$	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1E(G)$
实验值	1.60 eV	1.78 eV	1.81 eV	1.90 eV
理论值*	1.60 eV	1.90 eV	1.95 eV	2.10 eV

* 根据 A. Fazzio 等^[11]的计算结果.

4. 讨 论

从图 2 可知, Co^{2+} 的 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P) + {}^2T_2(G) + {}^2E(G)$ 的跃迁吸收非常强, 而 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(H)$ 、 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(G)$ 和 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_2(P)$ 的吸收则相对较弱. 这是因为 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(H)$ 、 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(G)$ 和 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_2(P)$ 的跃迁不符合 $\Delta S = 0$ 的选择定则, 应该是禁戒的. 但事实上确实发生了这类跃迁, 这是因为晶体中晶格振动与电子发生了相互作用, 产生振动-电子耦合现象, 使跃迁成为“弱允许”的, 因此在吸收光谱中能观察到这类跃迁, 但跃迁强度较小. Co^{2+} 的 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 跃迁也不满足 $\Delta L = 0, \pm 1$ 的跃迁选择定则, 但 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ 具有 T_d 对称性, 属于非中心对称化合物, 在非中心对称的配位场中 d 轨道和 p 轨道可能会混合, 如果金属离子 d^n 组态的两个不同电子状态含有不同数量的 p 特征, 那么从一个状态到另一个状态的跃迁将可能是 $d \rightarrow p$ 或 $p \rightarrow d$ 的跃迁, 这样跃迁就成为允许的了. 另外从对称性上分析, 直积 $A_2 \times T_1 \times T_2$ 的各种表示可约化成

$$A_2 \times T_1 \times T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2. \quad (3)$$

因为式中有 A_1 表示, 根据电子波函数的对称性, $A_2 \rightarrow T_1$ 的跃迁也是允许的, 这样, 从两方面考虑 $A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 的跃迁都应该有较大的跃迁几率. 由于本实验所用样品 Co^{2+} 含量较高, 因此 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 的跃迁应有较强的吸收强度, 这与图 2 所得结果一致. 关于 Ni^{2+} 的讨论与 Co^{2+} 类似, 这里不再详述.

综上所述, 我们的工作证明在 Zn_{1-x}Co_xS 和 Zn_{1-x}Ni_xS 中可以存在多个 Co²⁺ 和 Ni²⁺ 的内跃迁吸收, 它们的跃迁能量与用多电子相互作用理论计算结果基本一致, 它们的跃迁强度可以用晶体场理论解释.

参 考 文 献

- [1] Jiang Shan et al., *Solid State Commun.*, **70** (1989), 1:1
- [2] 姜山等, 红外研究, **8** (1989), 2: 145.
- [3] Shan Wei, Shen Xuechu and Zhu HaoRong, *Solid State Commun.*, **55** (1985), 475.
- [4] Noras J. M., Szawelska H. R. and Allen J. W., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **14** (1981): 3255.
- [5] Schulz H. J. and Thiede M., *Phys. Rev.*, **B35** (1987), 1:18.
- [6] F. A. 科顿, 群论在化学中的应用, 刘春万、游效曾、赖伍江译, 北京: 科学出版社, 1975.
- [7] Griffith J. S., *The Theory of Transition Metal. Ions.*, Cambridge University Press, London, 1961.
- [8] Mattheiss L. F., *Phys. Rev.*, **B5** (1972), 306.
- [9] Wilson T. M., *Int. J. Quantum Chem.*, 38(1970) 757.
- [10] Brandow B. H., *Adv. Phys.*, **26** (1977), 651.
- [11] Fazzio A., Caldas M. J. and Zunger Alex, *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 3430.
- [12] Rousseau G. and Schulz H. J., *Phys. Status Solidi*, **B100**(1980), 577.

THE MEASUREMENT AND ANALYSIS OF NEW ABSORPTION LINES IN $Zn_{1-x}Co_xS$ and $Zn_{1-x}Ni_xS$

JIANG SHAN, JU YIQUN, MA KEJUN, ZHU HAORONG, SHEN XUECHU
(*Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, 200083, Shanghai, China*)

GU XIAMIN

(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, 200050, Shanghai, China*)

ABSTRACT

The absorption spectra of $Zn_{0.95}Co_{0.05}S$ and $Zn_{0.97}Ni_{0.03}S$ have been measured at 300K and 12K. Three absorption peaks have been observed in $Zn_{0.95}Co_{0.05}S$ and $Zn_{0.97}Ni_{0.03}S$, respectively, which are attributed to the transitions of ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(H)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(G)$ and ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_2(P)$ of Co^{2+} and the transitions of ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1A_1(G)$, ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1T_1(G)$ and ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1E_1(G)$ of Ni^{2+} , respectively, in the light of crystal field theory and group theory. In addition, the selection rule of transition and the transition intensity have been discussed by the crystal field theory.