

ZnS : Mn²⁺常压吸收谱与高压移位的理论研究

黄小益

王瑞旦

(湖南省郴州师范专科学校物理系, 郴州 423000) (湖南师范大学物理系, 长沙 410006)

摘 要

迄今对 ZnS : Mn²⁺ 五个吸收谱带归属意见不一. 本文采用晶场理论与晶场光谱压力移位理论对 ZnS : Mn²⁺ 的常压光谱、高压移位作了统一的理论计算和分析, 计算结果与实验满意地符合, 并对长期以来未能归属的第四, 五两带作出了正确的归属. 结果表明用一般的晶场理论框架不能解释第三、四带的常压谱值, 本文用共价效应对第三、四带作出了令人满意的计算与解释.

关键词 归属, 移位, 共价

1 引 言

在许多发光材料中, Mn²⁺ 是一种很有效的激活离子, ZnS : Mn²⁺ 是一种广泛应用的重要发光材料. 因此, 在理论上和应用上, ZnS : Mn²⁺ 都引起人们极大的兴趣和重视.

为了清楚了解 ZnS : Mn²⁺ 发光的机理, 就必须深入研究和了解 ZnS : Mn²⁺ 的光谱及相应的电子能谱, 尽管长期以来人们对此做过很多研究, 但仍有许多问题未能解决, 如谱带的归属问题就是一例.

诸文献中对各带的归属意见不一, 主要有如下四种:

	第一带	第二带	第三带	第四带	第五带
(1) ^[1]	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$,	${}^4T_2({}^4G)$,	4E 或 ${}^4A_1({}^4G)$,	${}^2T_2({}^2I)$,	${}^4T_2({}^4D)$
(2) ^[2]	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$,	${}^4T_2({}^4G)$,	4E 或 ${}^4A_1({}^4G)$,	${}^4T_2({}^4D)$,	${}^4T_2({}^4P)$
(3) ^[3]	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$,	${}^4T_2({}^4G)$,	4E 或 ${}^4A_1({}^4G)$,	${}^4T_2({}^4G)$,	${}^4T_2({}^4P)$
(4) ^[4]	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$,	${}^4T_2({}^4G)$,	4E 或 ${}^4A_1({}^4G)$,	${}^2T_2({}^2I)$,	${}^4T_2({}^4P)$

尽管前三带归属意见一致, 但理论计算与实验值相差很大, 至于后两带的归属则分歧很大, 并且均未给出令人信服的理论解释或实验依据, 正如 Curie^[5]评述的: 要正确归属后两带, 过去的实验数据是不够的.

根据晶场光谱高压移位理论^[6,7], 谱带的高压移位反映了该谱带的性质, 从而能在谱带归属中起重要作用. 本文同时考虑常压与高压实验结果, 应用常压下晶场理论与光谱高压红移理论统一地解释计算常压及高压实验结果, 得到了令人满意的归属结论.

2 理论基础

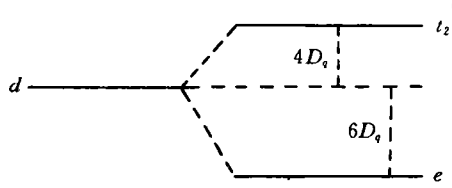
2.1 晶场理论

本文采用强场方案计算晶场能谱, 系统的哈密顿量为^[8]:

$$H = H_0 + H_c + H_e + H_{so} \quad (1)$$

H_0 是电子动能算符及中心离子实的作用; H_c 为晶场作用; H_e 为电子间的库仑作用; H_{so} 是自旋-轨道耦合作用.

在晶场作用下 5d 电子能级分裂为 t_2, e 如下:



Mn²⁺ 外层 5 个电子在上二能级填充形成的强场组态为:

$$t_2^5, t_2^4 e, t_2^3 e^2, t_2^2 e^3, t_2 e^4$$

计入库仑相互作用后, 强场组态能级发生分裂, 形成强场光谱项, 用 $(\alpha S \Gamma)$ 来标记. 进一步引入自旋-轨道耦合作用后, 能谱将产生如下分裂:

$$\Gamma_s \otimes \Gamma = \sum_r \alpha_r \Gamma_r$$

并形成精细结构.

本文采用的基函数为

$$|\alpha S \Gamma \beta \Gamma_r \gamma_r\rangle \quad (\Gamma_r: \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8)$$

有关的能量矩阵元的计算公式如下:

(1) 晶场矩阵元

$$\langle \alpha S \Gamma \beta \Gamma_r \gamma_r | H_c | \alpha S \Gamma \beta \Gamma_r \gamma_r \rangle = [-4n + 6m] D_q \quad (2)$$

(2) 库仑作用矩阵元

$$\begin{aligned} \langle \alpha S \Gamma \beta \Gamma_r \gamma_r | H_e | \alpha' S' \Gamma' \beta' \Gamma'_r \gamma'_r \rangle &= \delta_{SS'} \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\beta\beta'} \delta_{\Gamma_r \Gamma'_r} \delta_{\gamma_r \gamma'_r} \\ &\times \langle \alpha S \Gamma | H_e | \alpha' S' \Gamma' \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

(3) 自旋-轨道耦合矩阵元

$$\begin{aligned} \langle \alpha S \Gamma \beta \Gamma_r \gamma_r | H_{so} | \alpha' S' \Gamma' \beta' \Gamma'_r \gamma'_r \rangle &= \delta_{\Gamma_r \Gamma'_r} \delta_{\gamma_r \gamma'_r} \langle S \Gamma \beta \Gamma_r | H_{so} | S' \Gamma' \beta' \Gamma'_r \rangle \\ &\times \langle \alpha S \Gamma || H_{so} || \alpha' S' \Gamma' \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

2.2 压力移位理论

光谱压力移位理论适合满足下列条件的系统:

- (1) 晶体的压缩是各向同性的.
- (2) 在所考虑的压力范围内没有相变.

在压力作用下, 晶格常数的减小使得电子波函数重迭增加, 离子间的相互作用增强, 这就意味着中心离子的电子径向波函数将随着压力增加而连续地扩展. 在前述条件下可作下述假设: 在加压后电子波函数的角度部分保持不变, 而对波函数的径向部分, 可在 Slater 型轨道(STO)的指数因子中引入一个扩展函数 $\Phi(\kappa)$ 来描述电子云的膨胀.

$\Phi(\kappa)$ 是线性压缩比 κ 的函数. ($\kappa = R/R_0 = (V/V_0)^{1/3}$, R_0, V_0 和 R, V 分别是压缩前后的离子间距和晶体体积). 由此可以推导出库仑参量 B, C , 晶场参量 D_q 和自旋-轨道耦合参量 ζ 随 κ 的变化关系^[6]:

$$B/B_0 = C/C_0 = \Phi(\kappa) \quad (5)$$

$$\zeta/\zeta_0 = \Phi^4(\kappa) \quad (6)$$

$$D_q/D_{q0} = \kappa^{-5} \Phi^{-4}(\kappa) \exp\{-t[\Phi^{-1}(\kappa) - 1] - u[\Phi^{-1}(\kappa) - 1]^2 - v[\Phi^{-1}(\kappa) - 1]^3 - \dots\} \quad (7)$$

$$\Phi(\kappa) = \kappa^{S_0} \exp\left[-\frac{D}{2}(1 + \kappa)^2 - \dots\right] \quad (8)$$

其中 $B_0, C_0, \zeta_0, D_{q0}$ 分别为压缩前的库仑参量、自旋-轨道参量和晶场参量. B, C, ζ, D_q 则为压缩后的相应参量. S_0, D, t, u, v 是决定于基质晶体的待定参量, 通过与压力移位实验数据的拟合确定.

κ 和压力 P 的依赖关系可用 Murnaghan 方程^[9]表示:

$$P = (B_0/B'_0)(\kappa^{3B'_0} - 1) \quad (9)$$

其中 $B_0 = 1622 \text{ kbar}$, $B'_0 = 4.54$.

根据以上各关系式, 可以得出参量 D_q, B, C, ζ 随压力 P 的变化关系. 在不同压力下, 分别把包含参量 D_q, B, C, ζ 的系统的完全能量矩阵对角化, 就可得出不同压力下的能谱, 将各压力下的能谱与常压下的相应能谱相减即可得到压力移位值.

3 ZnS : Mn²⁺ 的理论分析与计算

本文要拟合的 10 个有关实验数据如表 1^[10].

表 1 常压谱、红移率实验值

Table 1 The experimental data of normal pressure spectrum and red-shift rate.

谱带编号	1	2	3	4	5
常压谱带	18700	20000	21505	22989	25253
红移率($\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	-25.0	-18.2	-11.3	-12.5	-6.5

首先我们定性分析五个谱带的归属, 各谱带具有不同的压力移位缘于各自对 D_q, B, C, ζ 等参量的依赖关系^[8]. 而其中尤其以 D_q 对压力移位的贡献最为明显. 文献[3]给出了各较低能级对 D_q 的变化关系如图 1 所示.

在诸自旋四重态能级中, 对 D_q 依赖最明显的是 ${}^4T_1({}^4G)$ 与 ${}^4T_1({}^4P)$, 前者随 D_q 增加而迅速减小, 与随 B, C 减小引起的红移相加, 应该有最大的红移率. 而 ${}^4T_1({}^4P)$ 的变化行

为则随 D_q 增加而迅速增加, 发生蓝移, 与库仑作用引起的红移相消减, 可以预期它对应很小的红移率. 4E 、 ${}^4A_1({}^4G)$ 与 D_q 无关, 可断定它是仅与库仑作用参量 B 、 C 有关的能级, 它们的红移率的大小应介于 ${}^4T_1({}^4G)$ 与 ${}^4T_1({}^4P)$ 之间. ${}^4T_2({}^4G)$ 随 D_q 增加而较快地减小, 减小的速度仅次于 ${}^4T_1({}^4G)$, 因此, ${}^4T_2({}^4G)$ 的红移率应比 ${}^4T_1({}^4G)$ 的红移率明显地小些.

进一步考虑到前人关于温度效应, 单轴应力下谱带分裂等一系列定性的讨论^[1,11], 对比以上关于压力红移率的讨论, 我们可对 ZnS : Mn²⁺ 作出如下推测性归属:

第一带	第二带	第三带	第四带	第五带
${}^4A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	${}^4T_2({}^4G)$	4E 或 ${}^4A_1({}^4G)$?	${}^4T_1({}^4P)$

第三、四带尚待确定, 但我们在高压红移率的计算过程中发现: 第三、四带都是从基态 ${}^6A_1({}^6S)$ 到仅与库仑作用有关的能级的跃迁. 而在所考虑的波数范围内, 这种性质的谱带只有三种可能. 即: ${}^4T_1({}^4G)$, ${}^4E({}^4G)$, ${}^4E({}^4D)$.

按一般的晶场理论, ${}^4A_1({}^4G)$ 与 ${}^4E({}^4G)$ 是简并的, 而 ${}^4E({}^4D)$ 比 ${}^4E({}^4G)$ 高 $7B$ (即约为 5000cm^{-1} 左右), 远大于第三、四带实验值的间距. 而如果考虑共价效应的影响, 则 ${}^4E({}^4G)$ 与 ${}^4E({}^4D)$ 的间距甚至更大, 这样就排除了 ${}^4E({}^4D)$ 的可能性, 于是就只剩下 ${}^4A_1({}^4G)$ 、 ${}^4E({}^4G)$. 但由于 ${}^4A_1({}^4G)$ 与 ${}^4E({}^4G)$ 在晶场理论框架中总是简并的, 要最后确定哪是第三带哪是第四带, 就必须引入新的物理机理.

Parrot 等^[12]认为: 由于 ZnS : Mn²⁺ 的共价性很强, 共价效应是必须考虑的. 共价效应可以消除 ${}^4A_1({}^4G)$ 与 ${}^4E({}^4G)$ 二能级的简并.

本文采用 Parrot 的观点, 取 Curie^[5] 给出的自由离子参量:

$$B_0 = 914\text{cm}^{-1}, C_0/B_0 = \gamma = 3.98, k^2 = 0.84$$

考虑到共价效应(即引入一缩小因子 k)后:

$${}^4A_1({}^4G) \text{ 的能量为 } [12]: 10B' + 5C' = k^2(10B_0 + 5C_0)$$

${}^4E({}^4G)$ 与 ${}^4E({}^4D)$ 由下述矩阵给出^[12]:

	${}^4E({}^4D)$	${}^4E({}^4G)$
${}^4E({}^4D)$	$4B' + 2C' + 9B' + 3C'$	$-2\sqrt{3}B'$
${}^4E({}^4G)$	$-2\sqrt{3}B'$	$8B_0 + 2C_0 + 6B' + 3C'$

其中 $B' = B_0k^2$, $B'' = B_0k^4$, $C' = C_0k^2$, $C'' = C_0k^4$, B_0 、 C_0 为自由 Mn²⁺ 的 Racah 参量. 这样即可最后计算出三个能级值:

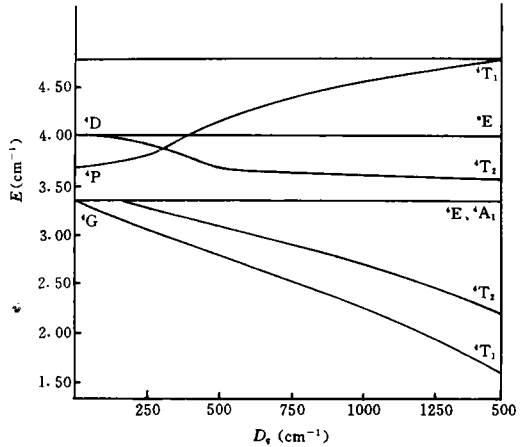


图1 能级随 D_q 的变化关系

Fig. 1 Energy in function of applied D_q .

$${}^4E({}^4G): 21635\text{cm}^{-1}, \quad {}^4A_1({}^4G): 22956\text{cm}^{-1},$$

$${}^4E({}^4D): 29413\text{cm}^{-1}.$$

通过计算可以看出, ${}^4E({}^4D)$ 与 ${}^4E({}^4G)$ 间距在计入共价效应后有增大趋势, 而采用下列归属:

$$\text{第三带: } {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4G)$$

$$\text{第四带: } {}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1({}^4G)$$

则常压吸收谱和高压红移率都能得到很好的解释. 至此五个谱带的归属就最终确定下来了.

4 常压谱及高压红移的拟合计算

确定五个谱带归属以后, 我们以此为基础作定量拟合计算, 借以检验上述论断的正确性. 我们同时考虑常压与高压实验结果, 对所有常压与高压参量作最小二乘法拟合, 通过反复迭代, 最后可定出最佳的参量值. 考虑相对误差, 注意到常压实验数据精度较高, 故给以较大权重因子 g , 我们取 $g=100$.

$$\text{令: } Q = \sqrt{\left[\sum_{m=1}^{n_1} g \left(\frac{\Delta A_m}{A_m} \right)^2 + \sum_{i=1}^{n_2} \left(\frac{\Delta R_i}{R_i} \right)^2 \right] / (n_1 + n_2)}$$

其中 Q 是相对误差的方均根值, 通过拟合调节参量使 Q 趋于最小. n_1 为带数目; n_2 为红移率数目; A_m 、 ΔA_m 分别为带的实验值以及计算值与实验值的差值; R_i 、 ΔR_i 分别为压力移位实验值以及计算值与实验值的差值.

表 2 谱带归属及常压谱、红移率计算值

Table 2 Spectrum assignments and the calculated values of normal pressure spectrum and red-shift rate.

参 量	$(D_0, B, C, \zeta) = (302., 679., 2702., 213.)$ $(S_0, D, t, \mu, \nu) = (0.66, 149., 0., 0., 0.)$				
谱带编号	一	二	三	四	五
常压谱(cm^{-1})	18704.0	19993.5	21505.0	22989.0	25260.6
红移率(cm^{-1})	-23.9	-15.5	-12.7	-13.6	-6.2
谱带归属	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4G)$	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1({}^4G)$	${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$
备 注	常压谱 $\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^5 (\Delta\delta_i)^2 / 4} = 2.0\text{cm}^{-1}$ 红移率 $\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^5 (\Delta\delta_i)^2 / 4} = 1.7\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ $(\Delta\delta = \text{计算值} - \text{实验值})$				

文献[13]推出扩展函数 $\Phi(\kappa)$ 应等于 1 或略小于 1, 由(7)式可知, 参量 t, u, v 则均乘上一个趋于零的因子 $[\Phi^{-1}(\kappa)-1]^n$ (n 依次为 0、1、2). 所以, 为减少参量, 同时考虑到

压力参量 S_0 、 D 、 t 、 u 、 v 在压力移位计算中对参量 D_0 、 B 、 C 、 ζ 的影响的特点, 仅用参量 S_0 、 D 而令 t 、 u 、 v 为零, 对于只计算平均红移率而言, 这已可满足要求。

表 2 中列出拟合得到的参量值, 用这些参量将完全的 d^5 能量矩阵对角化, 得到本征值和本征矢, 以及在 $0\sim 39\text{kbar}$ 范围内的各能级的平均红移率, 根据本征矢中基矢各分量的混合情况可以定出相应的能级归属。经检验, 与前面的定性推断完全吻合。

5 讨 论

本文工作表明, 同时考虑常压光谱与高压移位对晶场能谱的研究是十分重要的。由于高压移位的性质与大小由谱带跃迁能量对 D_0 、 B 、 C 、 ζ 的依赖关系决定。因此, 高压移位既定量且又清楚地反映了谱带跃迁能量的性质, 由此往往能给出判定性的结果

关于 ZnS: Mn²⁺ 第三、四带的归属, 用一般的晶场理论是不能解释的, 必须考虑共价效应, 本文发现: 共价效应能够消除 $A_1(^4G)$ 与 $E(^4G)$ 二能级的简并, 使其分裂达 1500cm^{-1} 左右, 正好与实验值吻合, 从而很好地解释了常压、高压实验结果。

总之, 本文通过定性分析和定量计算明确了 ZnS: Mn²⁺ 的第三带归属, 也附带论证了文献[1-4]关于第四、五带的归属是缺乏根据的。通过比较表 1 和表 2 可以看出本文的计算结果与实验结果符合得非常好。

参 考 文 献

- [1] Sumk, Judd B R. J. Phys. Soc. Jpn., 1964, **19**: 422.
- [2] Gumlich H E, Busse W. J. Chem. Phys., 1966, **44**: 3929.
- [3] Anjani, J. Electrochem. Soc. Solid. Sci., 1977, **1**: 136.
- [4] Fazzio A, Ibuki S. Phys. Rev., 1984, **13**: 3430.
- [5] Curie D, Eberle H G, J. Chem. Phys., 1974, **61**: 3043.
- [6] Ma Dong-ping, Zheng Xi-te, Xu Yi-sing *et al*, Phys. Lett., 1986, **A115**: 245.
- [7] Ma Dong-ping, Zheng Xi-te, Xu Yi-sing *et al*, Phys. Lett., 1987, **A121**: 97.
- [8] Sugano S, Tanabe Y, Kamimura H. Multiples of Transition Metal Ions in Crystal (Academic Press, New York, 1970).
- [9] Orson, Anderson L. J. Phys. Chem. Solid, 1966, **27**: 547.
- [10] Koda. J. Phys. Chem. Solid, 1966, **127**: 1577.
- [11] Parrot R, Naud C, G Endron F. Phys. Rev., 1976, **B13**: 3748.
- [12] Parrot R, Blanchard C. Phys. Rev., 1972, **B6**: 3992.
- [13] Ma Dong-ping, Wang Zhao-ping, Chen Ju-rong *et al*, J. Phys. C, Solid State Phys., 1988, **21**: 3585.

THEORETICAL STUDY OF NORMAL PRESSURE OPTICAL SPECTRUM AND PRESSURE-INDUCED SHIFTS OF $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$

Huang Xiaoyi

(Department of Physics, Chenzhou Teacher's College, Chenzhou 423000)

Wang Ruidan

(Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha 410006)

Abstract

Up to now, no agreement on the assignments of the five absorption peaks of $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$ has been achieved. Crystal field theory and pressure-induced shift theory were used to calculate and explain the normal pressure optical spectrum and pressure-induced shifts of $\text{ZnS} : \text{Mn}^{2+}$. The results agree well with experimental measurements. Moreover, in this paper, we have determined the assignments of the fourth and the fifth peaks, which have not been solved for several decades. Calculations and analysis show that the general crystal field theory can not explain the normal pressure experimental data of the third and the fourth peaks. Adopting the view of Parrot et al. about covalency effect, a satisfied calculation result and explanation are presented.

Key words assignment, shift covalency