

文章编号: 0253-2239(2008)02-0392-06

$d^{2,8}$ 电子体系共价效应对光谱的影响

谢林华^{1,2} 朱世富^{1*}

(¹ 四川大学材料科学系, 四川 成都 610064)
(² 四川师范大学物理系, 四川 成都 610066)

摘要 在含过渡金属离子的半磁半导体的光学和磁学性质研究中, 由于体系的共价性较强, d 轨道不再是纯 d 轨道, 而是混合轨道 t_{2g} 或 e_g 。相应地, 需要引入两个共价因子 N_t 和 N_e 。建立在混合轨道上的含有共价因子的能量矩阵称为广义能量矩阵。建立了 $d^{2,8}$ 电子体系的 (45×45) 阶广义能量矩阵。在广义能量矩阵中, 拉卡(Racah)参量 A 不再是相加常量, 同时, d^8 电子体系不能简单地视为互补的 d^2 空穴体系, 因为它们的能量矩阵形式不同。 N_t 和 N_e 虽然是属于两个不同轨道的不同的共价因子, 但在数值上不能有大的差别, 因为考虑进共价效应后, 拉卡静电参量 A 对能级计算有极大的影响。这意味着在通常的光谱拟合中所采用的 $BC\Delta$ 方案是好的近似。以上结论被应用于 $ZnS:Ni^{2+}$ 的 $d-d$ 跃迁谱, 计算结果与实验符合。

关键词 光谱学; 共价性; 晶体场; 光学和磁学性质; 拉卡参量

中图分类号 O433 **文献标识码** A

Influence of Covalence Effect on the Optical Spectra of $d^{2,8}$ Electron Systems

Xie Linhua^{1,2} Zhu Shifu²

(¹ Material Science Department, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China)
(² Physics Department, Sichuan Normal University, Chengdu, Sichuan 610066, China)

Abstract In the investigation of optical and magnetic properties of semimagnetic semi-conductors containing transition-metal ions, one electronic d -orbital should not be treated as a pure d -orbit, instead of a mixed orbit t_{2g} or e_g because of strong covalence. In consequently, two covalent factors N_t and N_e should be introduced according to it. The energy matrix constructed on the mixed wave functions and including the covalent factors is called generalized energy matrix. We constructed the generalized energy matrices (45×45) for the d^2/d^8 electron systems. In the generalized forms, Racah electrostatic parameter A is no longer an additive constant, and d^8 electron system is not identical to d^2 hole system because their energy matrices are different. Furthermore, though N_t and N_e are the two different covalent factors belonging to different wave functions, their difference in numerical values should be small, because Racah electrostatic parameter A plays a great role in the calculation of energy levels when the covalence effect is considered. It means that the conventional $BC\Delta$ scheme is a good approximation. These conclusions are then extended to the application of the $d-d$ transitions of $ZnS:Ni^{2+}$, the calculated results agree well with the experimental values.

key words optical spectroscopy; covalence; crystal field; optical and magnetic properties; Racah parameter

1 引 言

局域态理论(如晶体场理论和配位场理论^[1, 2])已成功地用于解释含过渡金属离子的离子性晶体的光学和磁学性质。拉卡(Racah)引入了三个静电参量 A, B, C 来解释自由离子的光谱, 后来又引入晶

场分裂 Δ , 将这一方法应用到含过渡金属离子的固体光磁性质研究之中。事实上, 在能级计算中, 拉卡静电参量 A 只出现在能量矩阵的对角元, 并对所有谱项都相同, 因而对能级差没有贡献。这一方案即是常用的 $BC\Delta$ 方案。

收稿日期: 2007-05-11; 收到修改稿日期: 2007-10-01

基金项目: 四川省教育厅科研基金青年项目(2006B036)资助课题。

作者简介: 谢林华(1974—), 男, 副教授, 博士生, 主要从事凝聚态物质的光学和磁学性质等方面的研究。

E-mail: xielh1974@163.com

* 通信联系人。E-mail: sfzhu@scu.edu.cn

半磁半导体^[3~5]比离子性晶体有更大的共价性,掺入过渡金属离子后,杂质中心 d 电子轨道不再是纯 d 轨道,而是形成中心金属离子 d 轨道与周围配体离子价电子轨道的混合轨道 t_{2g} 或 e_g 。 t_{2g} 轨道应与 e_g 轨道相区别^[6~10],相应地需要引入两个共价因子 N_t 和 N_e 来描述这种共价性。

考虑进混合轨道后,共价因子不仅要影响旋轨耦合,更要影响到静电相互作用和晶场势。荷载在混合轨道上包含共价性因子的能量矩阵称为广义能量矩阵。广义能量矩阵是对纯 d 轨道能量矩阵形式的推广。本文通过建立广义能量矩阵说明,在广义能量矩阵中,拉卡静电参量 A 不再是相加常量,且远大于其他参量,因而为了合理地解释光谱, N_t 和 N_e 在数值上不能有大的差别,在通常的光谱拟合中所采用的 $BC\Delta$ 方案是好的近似。如果要考虑共价性,那么 d^8 电子体系就不能简单地视为互补的 d^2 空穴体系,因为它们的能量矩阵形式不同。以上结论应用于 $ZnS:Ni^{2+}$ 的 $d-d$ 跃迁谱,计算结果与实验符合。选择 $ZnS:Ni^{2+}$ 的原因是 ZnS 晶体是重要的半磁半导体材料,在基质、衬底、红外和窗体材料中有实际应用^[11~14],掺杂的 ZnS 晶体在光学在发光二极管和光折变研究中有潜在的重要价值。

2 互补态 d^2/d^8 电子在立方晶场中的广义能量矩阵

在立方(O_h 或 T_d)晶场中,单电子 d 轨道分裂为三重简并的 t_{2g} 轨道和二重简并的 e_g 轨道。 d^n 电子体系的零级波函数按 Sugano-Tanabe 方案由 t_{2g} 轨道和 e_g 轨道波函数构造。

稀磁半导体材料比离子性晶体有更大的共价性,在能级计算中采用基于纯 d 轨道波函数建立的能量矩阵是不合适的^[9,15],需将 t_{2g} 和 e_g 轨道区别开来,表示为

$$\begin{aligned} |t_{2g}\rangle &= N_t(|d_t\rangle + \lambda_t|L_t\rangle), \\ |e_g\rangle &= N_e(|d_e\rangle + \lambda_e|L_e\rangle). \end{aligned} \quad (1)$$

其中 d 和 L 分别是中心过渡金属离子 d 轨道和配体离子价电子轨道。 N_t 和 N_e 是归一化因子, λ_t 和 λ_e 是轨道混合系数。下标 t 和 e 分别表示立方对称群的 t_{2g} 和 e_g 不可约表示。 N_t 和 N_e 通过重叠积分和轨道混合系数计算,或作为参量进行拟合。由于 N_t 和 N_e 体现了共价性,因而有时也称为共价性因子。

静电矩阵参量 $a-j$ 定义^[16~18] 为

$$\begin{aligned} a &= (\xi^2, \xi^2) = N_t^4(A_0 + 4B_0 + 3C_0), \\ b &= (\xi^2, \eta^2) = N_t^4(A_0 - 2B_0 + C_0), \\ c &= (\theta\xi, \xi^2) = N_t^2 N_e^2 2\sqrt{3}B_0, \\ d &= (\epsilon^2, \xi^2) = N_t^2 N_e^2 (A_0 - 2B_0 + C_0), \\ e &= (\epsilon^2, \epsilon^2) = N_e^4(A_0 + 4B_0 + 3C_0), \\ f &= (\theta\xi, \theta\xi) = N_e^4(4B_0 + C_0), \\ g &= (\theta\xi, \theta\xi) = N_t^2 N_e^2 (B_0 + C_0), \\ h &= (\epsilon\eta, \theta\eta) = N_t^2 N_e^2 \sqrt{3}B_0, \\ i &= (\eta\xi, \theta\xi) = N_e N_t^3 \sqrt{3}B_0, \\ j &= (\eta\xi, \eta\xi) = N_t^4(3B_0 + C_0). \end{aligned} \quad (2)$$

$\theta, \epsilon, \zeta, \eta$ 和 ξ 是强场轨道参量,在立方晶场中, θ, ϵ 构成二重简并的 e_g 轨道。而 ξ, η, ζ 构成三重简并的 t_{2g} 轨道,拉卡静电参量下标 0 表示是自由离子。

d^{10-n} ($n = 2, 3, 4, 5$) 与互补态 d^n 的非对角元相同,而对角元不同:

$$\begin{aligned} &\langle t_{2g}^{6-m}(S_1\Gamma_1)e^{4-l}(S_2\Gamma_2)S\Gamma M_S M_\Gamma \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| t_{2g}^{6-m}(S_1\Gamma_1)e^{4-l}(S_2\Gamma_2)S\Gamma M_S M_\Gamma \rangle - \\ &\langle t_{2g}^m(S_1\Gamma_1)e^l(S_2\Gamma_2)S\Gamma M_S M_\Gamma \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| t_{2g}^m(S_1\Gamma_1)e^l(S_2\Gamma_2)S\Gamma M_S M_\Gamma \rangle = \\ &(3-m)a + 4(3-m)b + (24-4m-6l)\left(\frac{c}{\sqrt{3}} + d\right) + (6-3l)e + \\ &(5l-10)f + (2m+3l-12)g + (2m+3l-12)\frac{h}{\sqrt{3}} - 2(3-m)j. \end{aligned} \quad (3)$$

其中整数 m 和 l 满足关系 $m+l = n$ 或 $m+l = 10-n$ 。由以上关系,可构造 $d^{n,10-n}$ 电子体系的广义静电矩阵元。

在立方晶场中,对于纯 d 轨道,单电子立方晶场矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle d_t | V | d_t \rangle &= -4Dq_0, \\ \langle d_t | V | d_e \rangle &= 0, \\ \langle d_e | V | d_e \rangle &= 6Dq_0. \end{aligned} \quad (4)$$

其中 V 是晶场单粒子算符, Dq_0 是晶场参量。在化合物中,须考虑电子云伸展效应,这一效应使得实际的

晶场参量 Dq 比 Dq_0 小。 t_{2g} 和 e_g 轨道的共价性是不同的^[19]。因此,单电子立方晶场矩阵元应推广为^[20]

$$\begin{aligned}\langle t_2 | V | t_2 \rangle &= N_t^2 \langle d_t | V | d_t \rangle, \\ \langle t_2 | V | e \rangle &= N_t N_e \langle d_t | V | d_e \rangle, \\ \langle e | V | e \rangle &= N_e^2 \langle d_e | V | d_e \rangle.\end{aligned}\quad (5)$$

对多电子体系,得到 $t_2^m e^l$ 组态与互补态 $t_2^{6-m} e^{4-l}$ 满足如下关系:

$$\begin{aligned}\langle t_2^m e^l | V | t_2^m e^l \rangle &= (-4mN_t^2 + 6lN_e^2)Dq_0, \\ \langle t_2^{6-m} e^{4-l} | V | t_2^{6-m} e^{4-l} \rangle &= \\ (-24N_t^2 + 24N_e^2)Dq_0 &- \langle t_2^m e^l | V | t_2^m e^l \rangle.\end{aligned}\quad (6)$$

(6)式与通常所谓的互补态的单粒子算符矩阵元反号的结论是不同的。仅当 N_t 和 N_e 相等时,(6)式才退化到通常的情况。

根据以上构造方法,可建立 $d^{2,8}$ 电子体系的 45×45 阶广义能量矩阵。

为了说明广义能量矩阵中共价效应对能级的影响,以晶场分裂为例来进行分析。立方 T_d 对称下,在 d^8 电子系统中,以强场基标识的谱项有四个自旋三重态:

${}^3T_2(t_2^5 e^3), {}^3A_2(t_2^6 e^2), {}^3T_1(t_2^4 e^4), {}^3T_1(t_2^5 e^3)$ 和七个自旋单态:
 ${}^1T_1(t_2^5 e^3), {}^1A_1(t_2^6 e^2), {}^1A_1(t_2^4 e^4), {}^1E(t_2^6 e^2),$
 ${}^1E(t_2^4 e^4), {}^1T_2(t_2^4 e^4), {}^1T_2(t_2^5 e^3)$ 。
基态为 ${}^3T_1(t_2^4 e^4)$,晶场分裂为 ${}^3T_2(t_2^5 e^3)$ 与 ${}^3A_2(t_2^6 e^2)$ 之间的能级差。

对于互补的 d^2 电子系统,若不考虑共价效应,则 3T_2 与 3A_2 包含静电和晶场的能量矩阵元为

$$\begin{aligned}{}^3A_2(e^2): & A - 8B + 12Dq, \\ {}^3T_2(t_2 e): & A - 8B + 2Dq.\end{aligned}\quad (7)$$

对 d^8 电子系统,则为

$$\begin{aligned}{}^3A_2(t_2^6 e^2): & 28A - 50B + 21C - 12Dq, \\ {}^3T_2(t_2^5 e^3): & 28A - 50B + 21C - 2Dq.\end{aligned}\quad (8)$$

d^8 电子系统的能量矩阵与 d^2 电子系统的能量矩阵除对角元相差一个不引起能级差变化的常量 ($27A - 42B + 21C$) 外,晶场参量差一个负号。因而 d^8 电子系统常作为 d^2 空穴系统处理。

但是,如果考虑了共价效应后,对 d^2 电子系统则有

$$\begin{aligned}{}^3A_2(e^2): & e - 3f + 12Dq_3, \\ {}^3T_2(t_2 e): & -1/\sqrt{3}c + d - g - \sqrt{3}h - 4Dq_1 + 6Dq_3.\end{aligned}\quad (9)$$

而对 d^8 电子系统则是

$$\begin{aligned}{}^3A_2(t_2^6 e^2): & 3a + 12b + 4\sqrt{3}c + 12d + e - 3f - 6g - 2\sqrt{3}h - 6j - 24Dq_1 + 12Dq_3, \\ {}^3T_2(t_2^5 e^3): & 2a + 8b + (13\sqrt{3}/3)c + 15d + 3e - 5f - 8g - (10\sqrt{3}/3)h - 4j - 20Dq_1 + 18Dq_3.\end{aligned}\quad (10)$$

可见,考虑了共价效应后,不能简单地把 d^8 电子系统视为 d^2 空穴系统。

从(10)式得晶场分裂大小为

$$\Delta = a + 4b - (\sqrt{3}/3)c - 3d - 2e + 2f + 2g + (4\sqrt{3}/3)h - 2j - 4Dq_1 - 6Dq_3.\quad (11)$$

利用(2)式和(5)式,把上式用 N_t, N_e, A_0, B_0, C_0 , 和 Dq_0 表示出来,有

$$\begin{aligned}\Delta &= (5N_t^4 - 3N_t^2 N_e^2 - 2N_e^4)A_0 + (-10N_t^4 + 10N_t^2 N_e^2)B_0 + (5N_t^4 - N_t^2 N_e^2 - 4N_e^4)C_0 + \\ &(-4N_t^2 - 6N_e^2)Dq_0.\end{aligned}\quad (12)$$

这样,晶场分裂不仅与晶场参量有关,还与 N_t, N_e 和静电参量有关。当 $N_t = N_e$ 时,(12)式退回到通常的情况 $\Delta = 10|Dq|$ 。

由(12)式知,当 $N_t \neq N_e$ 时,拉卡静电参量 A_0, B_0, C_0 和晶场参量 Dq_0 对晶场分裂的贡献分别为

$$\begin{aligned}\Delta_A &= (5N_t^4 - 3N_t^2 N_e^2 - 2N_e^4)A_0, \\ \Delta_B &= (-10N_t^4 + 10N_t^2 N_e^2)B_0, \\ \Delta_C &= (5N_t^4 - N_t^2 N_e^2 - 4N_e^4)C_0, \\ \Delta_{Dq} &= (-4N_t^2 - 6N_e^2)Dq_0.\end{aligned}\quad (13)$$

图 1 给出了晶场分裂 Δ 及 $\Delta_A, \Delta_B, \Delta_C, \Delta_{Dq}$ 随 N_t/N_e

的变化。作图中采取了实际的 $\text{ZnS}:\text{Ni}^{2+}$ 的参量 $A_0 = 196002 \text{ cm}^{-1}, B_0 = 1208 \text{ cm}^{-1}, C_0 = 4459 \text{ cm}^{-1}, Dq_0 = -694.8 \text{ cm}^{-1}$ 及 $N_t = 0.8274$ 。 N_t/N_e 的变化范围取为 $0.995 \sim 1.005$ 。由图 1 可以看出,当 $N_t = N_e$ 时,拉卡静电参量对晶场分裂没有贡献。 $\Delta_A = \Delta_B = \Delta_C = 0, \Delta = \Delta_{Dq}$ 。而当 N_e 发生变化时, Δ_B 线, Δ_C 线和 Δ_{Dq} 线几乎水平,变化很小,而 Δ_A 则发生了很大的变化。这反映了 N_e 与 N_t 不相等时,晶场参量和静电参量对晶场分裂都有贡献。而对于晶场分裂的变化,拉卡静电参量 A_0 的影响起主导

作用,其它参量相比较而言则小得多。其原因是 A_0 的数值远大于 B_0, C_0 和 Dq_0 。

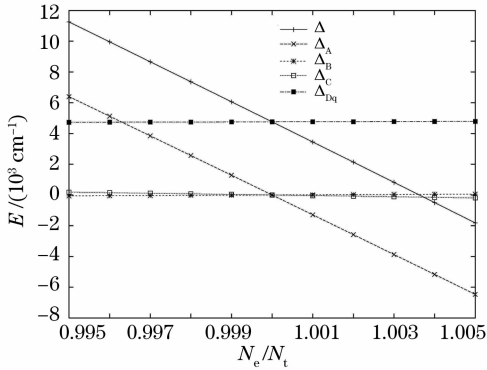


图 1 ZnS: Ni²⁺ 晶场分裂随 N_e/N_t 的变化

Fig. 1 Variation of crystal-field splitting with N_e/N_t

在图 2 给出了自旋三重态随 N_t/N_e 的变化,以 $N_t=N_e=0.8274$ 时基态 ${}^3T_1(t_2^4 e^4)$ 的能级为能量零点,参量选取与图 1 取值相同。从图 2 可见, N_e 与 N_t 稍有偏离就会使能级有很大的变化。这反映了拉卡参量 A 对能级的巨大影响。当 $N_t=N_e$ 时,能级可得到很好地解释。而当 N_e 与 N_t 的偏离较大时,能级结构将受到破坏。如 $N_t/N_e=1.005$ 时,能级最低的状态已变成 ${}^3A_2(t_2^6 e^2)$,而不是原来的基

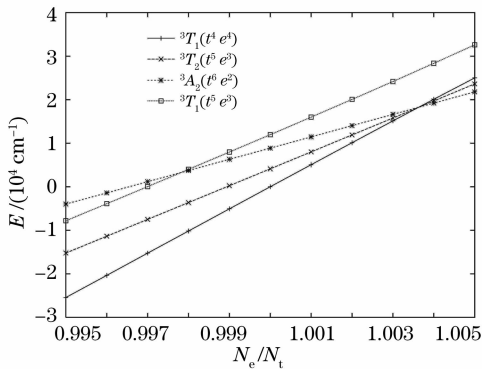


图 2 ZnS: Ni²⁺ 自旋三重态能级随 N_e/N_t 的变化

Fig. 2 Variation of the energy levels of the spin triplets of ZnS: Ni²⁺ with N_e/N_t

态。而当 $N_t/N_e=0.995$ 时, ${}^3A_2(t_2^6 e^2)$ 能级则高于 ${}^3A_2(t_2^5 e^3)$ 能级,与实验结果相反。因此要使能级结构得到正确地解释,就只能是使 N_e 与 N_t 接近。实际应用中可取 $N_t=N_e=N$ 作为好的近似。

3 ZnS: Ni²⁺ 能级计算

包含静电、晶场和旋轨耦合的哈密顿量为

$$H = H_e + H_{cf} + H_{so}, \quad (14)$$

其中

$$H_e = \sum_i \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i,j} e^2 / r_{ij}, \quad (15)$$

$$H_{cf} = \sum_{kq} B_{kq} C_q^{(k)}(i), \quad (16)$$

$$H_{so} = \sum_i \zeta_d \mathbf{l}(i) \cdot \mathbf{s}(i). \quad (17)$$

以上式子中 $C_q^{(k)}$ 是球谐张量,其它符号与通常约定一致。

对自由 Ni²⁺ 离子,采用 Zhao 的半自洽场波函数模型^[21]

$$R_{3d}(r) = 0.73947 f_{STO}(5.511) + 0.5000 f_{STO}(1.5746), \quad (18)$$

式中 f_{STO} 表示斯莱特(Slater)原子轨道,由此可得

$$\begin{aligned} A_0 &= 196002 \text{ cm}^{-1}, & B_0 &= 1208 \text{ cm}^{-1}, \\ C_0 &= 4459 \text{ cm}^{-1}, & \zeta_d^0 &= 636 \text{ cm}^{-1}, \\ \langle r^2 \rangle_0 &= 1.8904 a_0^2, & \langle r^4 \rangle_0 &= 13.4043 a_0^2, \\ \langle r^{-3} \rangle_0 &= 6.7608 a_0^{-3}. \end{aligned} \quad (19)$$

按点荷-偶极子模型,

$$Dq_0 = \left(\frac{4}{9} \right) \frac{eq \langle r^4 \rangle_0}{6R^5} \left(1 + \frac{5\mu}{qR} \right), \quad (20)$$

由前面的讨论,取 $N_t = N_e = N$,因此

$$\begin{aligned} A &= N^4 A_0, & B &= N^4 B_0, & C &= N^4 C_0, \\ \zeta_d &= N^2 \zeta_d^0, & \langle r^n \rangle &= N^2 \langle r^n \rangle_0. \end{aligned} \quad (21)$$

对 $S^{2-}, q = -2e$, 键长取基质键长 $R = 0.2341 \text{ nm}$, 并取 $N = 0.8274, \mu = -0.1593e \text{ nm}$, 可得 ZnS: Ni²⁺ 的 $d-d$ 跃迁谱,见表 1。

表 1 ZnS: Ni²⁺ 的 $d-d$ 跃迁谱

Table 1 The $d-d$ transitions of ZnS: Ni²⁺

Transition	Calculated value	Experimental value ^[22]	Experimental value ^[23]	Experimental value ^[24]	Experimental value ^[25]
${}^3T_1(t_2^4 e^4)$	0				
	279.5				
	790.1				
	888.9				
${}^3T_2(t_2^5 e^3)$	4682.3	~4635		4386	
	4742.5				
	4753.2				
	4974.5				

(续表)

Transition	Calculated value	Experimental value ^[22]	Experimental value ^[23]	Experimental value ^[24]	Experimental value ^[25]
$^1T_2(t_2^4 e^4)$	8483.3		8760		
$^1E(t_2^4 e^4)$	8801.5		9180		
$^3A_2(t_2^6 e^2)$	9610.1	9611.6 ± 242.3	9750	9127	8723
$^3T_1(t_2^5 e^3)$	12439.1	12438.6 ± 16.2	12436	12406	12382
	12479.5		12484		
	12812.1		12779		
	12938.6		12933		
$^1T_2(t_2^5 e^3)$	14313.9	14377.1 ± 242.3	15320		15354
$^1A_1(t_2^4 e^4)$	15327.1	15346.3 ± 161.5			
$^1T_1(t_2^5 e^3)$	15744.5				
$^1E(t_2^6 e^2)$	18679.0				
$^1A_1(t_2^5 e^3)$	32336.4				

由表 1 可见,理论与实验符合(在光谱解释中,只需要按拟合两个参量, N 和 μ)。这说明,当 $N_i = N_e$ 时,可以正确地解释 ZnS: Ni²⁺ 的 $d-d$ 跃迁谱。

4 结 论

在半磁半导体研究中,由于共价性较强, d 轨道不再是纯 d 轨道,而是混合轨道。因此在能级计算中,应使用以混合轨道为基础建立的广义能量矩阵。

在广义能量矩阵中, d^8 电子体系不能简单地视为互补的 d^2 空穴体系,因为它们的能量矩阵形式不同。

拉卡参量 A 不再是相加常量,并且对能级计算有极大的影响。

要使光谱能级结构得到合理的解释, N_i 和 N_e 在数值上不能有大的差别。这意味着在通常的光谱拟合中所采用的 $BC\Delta$ 方案是好的近似。

采用了 Zhao 半自洽场波函数。如果采用别的波函数,如文献中常用的 Clementi 波函数 $R_{3d} = f_{STO}(\zeta)$ 。则自由 Ni²⁺ 的斯莱特(Slater)指数 $\zeta(\text{Ni}) = 4.1765^{[26]}$,由此,可以计算得拉卡静电参量 $A = 227567 \text{ cm}^{-1}$, $B = 1625 \text{ cm}^{-1}$, $C = 6465 \text{ cm}^{-1}$ 。旋轨耦合参量 $\zeta_d = 356 \text{ cm}^{-1}$ 。可见拉卡参量 A 数量级同样为 10^5 cm^{-1} ,远大于其他参量。因此以上结论对采用其他波函数计算也是成立的。对于其它的 $3d$ 离子拉卡参量 A 也是在同样的数量级。Lohr, Curie^[18] 和 Bird^[27] 给出了自由 Mn²⁺ 离子的拉卡 A 的数值是 178400 cm^{-1} (Watson 自洽场波函数^[28] 计算值是 177666 cm^{-1}),自由 Co²⁺ 离子的拉卡 A 的数值约 199100 cm^{-1} 。事实上,对于斯莱特型波函数,不论是瓦特森(Watson)的或者是 Clementi 的波

函数,可以从数学上证明拉卡参量的比值总是满足 $A/B \approx 140$, $A/C \approx 35$ 。因此,一旦考虑了共价性后,拉卡参量 A 对能级的影响就不只是一个修正,而是远大于其他参量的影响。

致谢 感谢赵敏光教授的指导。

参 考 文 献

- 1 J. S. Griffith. *The Theory of Transition-Metal Ions* [M]. London: Cambridge University Press, 1961
- 2 Satoru Sugano, Yu Kito Tanabe, Hiroshi Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal ions in crystals* [M]. New York, London: Academic Press, 1970
- 3 Andziej Mycielski. Fe-based semimagnetic semiconductors[J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(8): 3279~3284
- 4 Li Fuzhen, Zhou Yiyang. A study of anisotropy of the fine-structure splittings of the ground state in ZnSe: Fe²⁺ [J]. *Acta Physica Sinica*, 1998, **47**(3): 472~477
李福珍,周一阳. ZnSe: Fe²⁺ 的基态精细分裂和磁的各向异性理论研究[J]. *物理学报*, 1998, **47**(3): 472~477
- 5 Yiyang Zhou. Dynamic Jahn-Teller effect in the near-infrared spectra of Fe²⁺ ions in ZnS[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(11): 6870~6872
- 6 A. Fazzio, M. J. Caldas, Alex Zunger. Many-electron multiplet effects in the spectra of $3d$ impurities in heteropolar semiconductors[J]. *Phys. Rev. B*, 1984, **30**(6): 3430~3455
- 7 M. J. Caldas, S. K. Figueiredo, A. Fazzio. Theoretical investigation of the electrical and optical activity of vanadium in GaAs[J]. *Phys. Rev. B*, 1986, **33**(10): 7102~7109
- 8 Wang Mingzhou, Du Maolu, Wu Xiaoxuan. Theoretical study of optical spectrum of GaAs: Co²⁺ [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, **41**(12): 1075~1078
王明灼,杜懋陆,吴晓轩. GaAs: Co²⁺ 光谱的理论研究[J]. *科学通报*, 1996, **41**(12): 1075~1078
- 9 Du Maolu, Tae Ho Yeom. Energy levels of the d^{*8} electron and d^{*2} hole system[J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(7): 4881~4887
- 10 Lin-Hua Xie, Ping Hu, Min-Guang Zhao. Study on the covalence effect of the transition-metal in solids and its application for the electron states of ZnS: Co²⁺ crystal[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2004, **111**(2~3): 182~188
- 11 Li Yangping, Liu Zhengtang, Zhao Hailong *et al.*. Preparation

- and IR properties of GeC/GaP antireflective and protective thin films on ZnS substrates[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(10): 1589~1593
- 李阳平,刘正堂,赵海龙等. ZnS衬底上 GeC/GaP 增透保护膜系的制备及红外光学性质[J]. *光学学报*, 2006, **26**(10): 1589~1593
- 12 Wang Sumei, He Hongbo, Shao Jianda *et al.*. ZnS birefringent sculptured thin film prepared by glancing angle deposition technique [J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(12): 1699~1702
王素梅,贺洪波,邵建达等. 倾斜角沉积技术制备 ZnS 双折射雕塑薄膜[J]. *中国激光*, 2005, **32**(12): 1699~1702
- 13 Lin Li, Lianhe Dong, Liangzhao Huang. Antireflective films optimization of ZnS ceramics infrared windows[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(10): 619~620
- 14 Yu Tianyan, Zhu Furong, Liu Dingquan *et al.*. Design and deposition of broadband IR antireflection coatings on ZnS Lenses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(2): 270~273
于天燕,朱福荣,刘定权等. 硫化锌透镜中波长红外宽带增透膜的研制[J]. *光学学报*, 2005, **25**(2): 270~273
- 15 R. R. Sharma, M. H. Viccaro, S. Sundaram. Generalized d -electron interaction matrices-their derivation and impact on existing results[J]. *Phys. Rev. B*, 1981, **23**(2): 738~751
- 16 J. W. Richardson, G. J. M. Janssen. Theoretical analysis of orbital and correlation effects on the electronic absorption spectrum of the MnS_4 center in zinc-blende crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 1989, **39**(8): 4958~4977
- 17 C. J. Ballhausen, H. B. Gray. The electronic structure of the vanadyl ion[J]. *Inorg. Chem.*, 1962, **1**(1): 111~122
- 18 Daniel Curie, Carlos Barthou, Bernard Canny. Covalent bonding of Mn^{2+} ions in octahedral and tetrahedral coordination[J]. *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**(8): 3048~3062
- 19 S. Koide, M. L. Pryce. Intensity calculation of some optical absorption lines in hydrated manganous salts[J]. *Philos. Mag.*, 1958, **3**: 607~623
- 20 M. G. Zhao, L. H. Xie. Ligand field treatment for the electronic levels of Cr^{2+} ion in II-VI compound of ZnS[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2000, **75**(1): 72~77
- 21 Zhao Min-Guang, Du Mao-Lu, Sen Guo-Yin. A μ - k - α correlation ligand-field model for the $Ni^{2+} - 6X^-$ cluster[J]. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1987, **20**(33): 5557~5571
- 22 G. F. Schötz, W. Sedlmeier, M. Lindner *et al.*. The pressure dependence of the intrapurity absorption and the charge transfer process of ZnS:Ni and ZnSe:Ni[J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1995, **7**(4): 795~802
- 23 Herbert A. Weakliem. Optical spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals [J]. *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**(8): 2117~2140
- 24 G. Roussos, H. J. Schultz. A new infrared luminescence of nickel-doped ZnS and its interpretation by means of absorption spectroscopy with Ni^{2+} ions[J]. *Phys. Stat. Solid (B)*, 1980, **100**(2): 577~587
- 25 Wasik D, Liro Z, Baj M. Optical investigation of ZnS:Ni under hydrostatic pressure[C]. *Proc. 19th. Int. Conf. On Physics of Semiconductors*, Warsaw, 1988, ed. W. Zawadzki, Prace IF PAN 1989. 1107
- 26 E. Clementi, D. L. Raimondi. Atomic screening constants from SCF functions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**(11): 2686~2689
- 27 B. D. Bird, Elspeth A. Cooke, P. Day *et al.*. Derivation and testing of a molecular orbital description of ligand field spectra[J]. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1974, **276**: 277~339
- 28 R. E. Watson. Hartree-Fock Calculation for Mn^{++} in cubic fields[J]. *Phys. Rev.*, 1960, **117**(3): 742~747