

# ZnSe: Fe<sup>2+</sup> 中的动态 Jahn-Teller 效应 和远红外光谱的研究\*

周一阳

(四川师范大学固体物理研究所, 成都 610066)

**摘要:** 推导了 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> 离子基态 <sup>5</sup>D 在立方晶体场、自旋-轨道耦合和动态 Jahn-Teller 效应作用下的哈密顿矩阵, 并用对角化该哈密顿矩阵的方法研究了 Fe<sup>2+</sup> 在 ZnSe 中的远红外光谱, 理论计算与实验符合得好. 研究表明, 在 ZnSe: Fe<sup>2+</sup> 中, 比晶体场理论分析多出的分裂谱线是 Fe<sup>2+</sup> 与 ZnSe 晶格间的动态 Jahn-Teller 效应引起的. 还预测了其它 Jahn-Teller 效应分裂谱. 所推导的哈密顿矩阵对研究 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> 离子在立方晶体中的精细光谱、电子顺磁共振谱和动态 Jahn-Teller 分裂都是有用的.

**关键词:** 动态 Jahn-Teller 效应; 远红外光谱; Fe<sup>2+</sup>; ZnSe

**中图分类号:** O433.5, O482.3 **文献标识码:** A

## 1 引言

过度金属离子和稀土金属离子掺入半导体中是重要的半磁半导体. 研究最早的是 Mn<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 的半磁半导体, 由于 Mn<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 的基态是简并的, 称为 Brillouin 离子, 以 Mn<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 为杂质的半磁半导体称为 Brillouin 半磁半导体; 1988 年, Mycielski 发现, 将 Fe<sup>2+</sup> 掺进 II-VI 半导体中后, 半导体的性质发生戏剧性的变化<sup>[1]</sup>, Fe<sup>2+</sup> 的基态是单态, 具有 Van-Vleck 磁性, 因此相应的半磁半导体称为 Van-Vleck 半磁半导体, 具有非常特殊的磁和磁光性质, 引起众多研究者的兴趣<sup>[1-3]</sup>, 研究这类物质不仅具有重要的理论意义, 而且具有重要的应用价值.

Fe<sup>2+</sup> 在 II-VI 半导体 ZnSe 的远红外光谱已有报道<sup>[4-8]</sup>. Fe<sup>2+</sup> 掺进 ZnSe 晶体后部分替代了非磁性阳离子 Zn<sup>2+</sup> 的位置, 掺杂络离子 (FeSe<sub>4</sub>)<sup>6-</sup> 的局域结构为四面体 T<sub>d</sub> 对称<sup>[4-8]</sup>. 由晶体场理论可知, 自由态 Fe<sup>2+</sup> (3d<sup>6</sup>) 的基态 <sup>5</sup>D 在 ZnSe 中被立方晶体场 (T<sub>d</sub> 对称) 分裂成轨道二重态 <sup>5</sup>E 和三重态 <sup>5</sup>T<sub>2</sub>, 其中 <sup>5</sup>E 是基态, 自旋-轨道耦合进一步将基态 <sup>5</sup>E 分裂为  $\gamma_1(A_1)$ ,  $\gamma_4(T_1)$ ,  $\gamma_3(E)$ ,  $\gamma_5(T_2)$  和  $\gamma_2(A_2)$ , 将激发态 <sup>5</sup>T<sub>2</sub> 分裂为  $\Gamma_5(T_2)$ ,  $\Gamma_4(T_1)$ ,  $\Gamma_3(E)$ ,  $\Gamma_5'$

(T<sub>2</sub>),  $\Gamma_4'(T_1)$  和  $\Gamma_1(A_2)$  能级按照从小到大的顺序排列, 见图 1). 其中基态 <sup>5</sup>E 内的精细结构跃迁谱

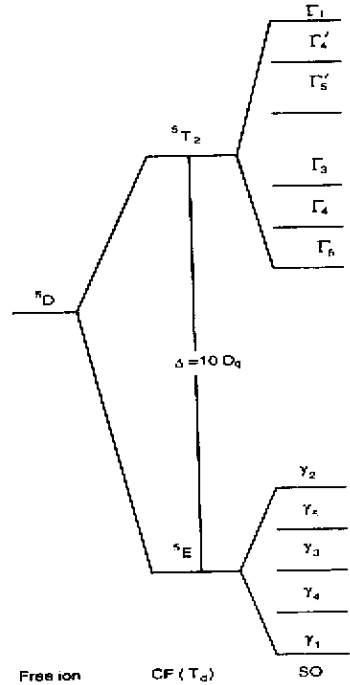


图 1 Fe<sup>2+</sup> 基态 <sup>5</sup>D 在立方晶体场和自旋-轨道作用下的能级分裂  
Fig. 1 Schematic of the energy-level splitting of the ground state <sup>5</sup>D of Fe<sup>2+</sup> due to the cubic crystal-field and spin-orbit interactions

\* 国家自然科学基金(10247006)、四川省教育厅重点科研基金资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: yiyazhou@mail.sc.cninfo.net 收稿日期: 2001-11-15; 修回日期: 2002-06-10.

在远红外谱区域, 激发态  ${}^5T_2$  到基态  ${}^5E$  的跃迁谱在近红外区. 从晶体场理论可以看出, 在远红外区域应有 4 条精细结构谱线, 2 条分别是  $\gamma_4(T_1)$  和  $\gamma_5(T_2)$  到基态  $\gamma_1(A_1)$  的电偶极和磁偶极的允许跃迁, 另外 2 条对应  $\gamma_3(E)$  和  $\gamma_2(A_2)$  到  $\gamma_1(A_1)$  的禁阻跃迁. 但是  $Fe^{2+}$  在 ZnSe 的远红外光谱实验<sup>[7,8]</sup>除这 4 条外, 还发现了多达 5 条附加的谱线, 并且没有发现其它(如交换、离子对等)作用的迹象, 这是晶体场理论无法解释的. 因此, Witowski 等人<sup>[9]</sup>和 Hausenblas 等人<sup>[10]</sup>认为在 ZnSe:  $Fe^{2+}$  中应当存在动态 Jahn-Teller 效应<sup>[7,8]</sup>. 本工作试图用动态 Jahn-Teller 效应模型<sup>[9]</sup>来解释  $Fe^{2+}$  在 ZnSe 中的远红外光谱.

## 2 理 论

在立方晶场中,  $3d^4/3d^6$  离子的哈密顿量可写为<sup>[9]</sup>

$$H = H_e + H_{CF} + H_{SO} + H_{JT} \quad (1)$$

式中,  $H_e = H(B, C)$  是静电库仑作用项,  $B$  和  $C$  为 Racah 静电参量, 仅考虑  ${}^5D$  态时, 其贡献为零;  $H_{CF} = H(10D_q)$  和  $H_{SO} = H(\xi)$  是晶体场势能项和自旋-轨道耦合作用项,  $D_q$  和  $\xi$  分别为立方晶场参量和旋-轨耦合参量<sup>[10-12]</sup>. 由于 Jahn-Teller 作用比较弱<sup>[4-6]</sup>, 可取零级哈密顿为

$$H_0 = H_e + H_{CF} + H_{SO}$$

显然只考虑  ${}^5D$  态时, 对应一个  $25 \times 25$  阶矩阵. 众所周知<sup>[12]</sup> 纯  ${}^5E$  态内的旋-轨耦合为零, 前面提到的  ${}^5E$  态的精细结构分裂能级  $\gamma_i (i=1, 2, 3, 4, 5)$  事实上是由  ${}^5E$  和  ${}^5T_2$  态之间的旋-轨作用(称为二阶旋-轨耦合)产生. 这就是说, 对角化哈密顿  $H_0$  所得到的本征函数应该是  ${}^5E$  态分裂的  $\gamma_i$  和  ${}^5T_2$  分裂的  $\Gamma_i$  和  $\Gamma_i'$  的混合. 换言之, 虽然下面研究动态 Jahn-Teller 效应作用下远红外谱的进一步的分裂时, 只考虑  ${}^5E$  态, 但由于所采用的波函数中的混合, 事实上也间接地将  ${}^5T_2$  态的贡献包括了.

动态 Jahn-Teller 效应描绘中心金属离子的 Jahn-Teller 效应与配体晶格振动之间的耦合. 为此先要了解  $T_d$  对称的晶格的振动模式, 它们有<sup>[13]</sup>:  $A_1, E, {}^2T_2$ .  $A_1$  模式不会引起电子波函数的混合, 即不会产生新的谱线, 而 Ham 和 Slack、Maier 和 Scherz 发现, 只考虑  $E$  模式就可以很好地解释远红外谱了<sup>[14,15]</sup>, Vogel 等人<sup>[16]</sup>和 Testelin 等人<sup>[17]</sup>也证明了在与 ZnSe:  $Fe^{2+}$  晶体结构相同的 CdTe:  $Fe^{2+}$  的远红外

光谱研究中, 仅考虑  $E$  振动模式是正确的<sup>[16,17]</sup>. 在 Jahn-Teller 作用较弱的情形下, 零级振动的波函数可以由振动和电子的波函数的乘积构成, 写为:  $|e, nm\rangle$ , 其中  $|e\rangle$  是电子的波函数, 也就是前面对角化哈密顿  $H_0$  得到的  ${}^5E$  态本征函数,  $|nm\rangle$  是晶格振动波函数<sup>[15]</sup>. 根据群论的方法, 通过相应的变换, 就可以得到考虑了动态 Jahn-Teller 作用后与  $T_d$  对称匹配的波函数  $|\gamma_j, \gamma_i, mn\rangle$ , 其中  $\gamma_i$  对应前面电子的不可约表示. 取动态 Jahn-Teller 作用的哈密顿为<sup>[17]</sup>:

$$H_{JT} = h\omega \sum_{i=1,2} (a_i^+ a_i + \frac{1}{2}) + (h\omega E_{JT})^{1/2} \sum_{i=1,2} (a_i^+ + a_i) D_i \quad (2)$$

式中,  $h\omega$  为  $E$  振动的能量;  $E_{JT}$  为 Jahn-Teller 能量;  $a_i (a_i^+)$  为  $E$  振动第  $i$  行的消灭(产生)算符;  $D_i$  为  $E$  对称的电子矩阵算符. 很明显, 式(2)的矩阵元是  $h\omega$  和  $E_{JT}$  的函数, 而矩阵的阶数取决于计算时考虑的振动量子数  $N = m + n$ , 例如考虑到激发态声子  $N = 2$ ,  $\gamma_1$  和  $\gamma_2$  是 4 阶,  $\gamma_3$  是 8 阶,  $\gamma_4$  和  $\gamma_5$  是 6 阶;  $N = 6$  时, 它们分别是 19、19、36、28、28 阶. 需指出, 这个矩阵公式既适用于  $3d^6 (Fe^{2+}, Co^{3+})$  也适用于  $3d^4 (Cr^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{4+})$  离子, 唯一的区别在于矩阵元中  $3d^6$  和  $3d^4$  离子的  $D_q$  的符号是相反的. 只要知道  $D_q$ 、 $\xi$ 、 $h\omega$  和  $E_{JT}$ , 便可以对角化本工作推导的哈密顿矩阵来计算 ZnSe:  $Fe^{2+}$  中的远红外光谱了.

## 3 计算结果和讨论

Mahoney 等由磁化率的实验确定了 ZnSe:  $Fe^{2+}$  中  $D_q = 293 \text{ cm}^{-1}$  和  $\xi = -380 \text{ m}^{-1}$ <sup>[6]</sup>, 随后的研究<sup>[7,8,16]</sup>大都采取这一数据. 最近, Twasdowski 等人在研究 ZnSe:  $Fe^{2+}$  中的塞曼谱和磁各相异性时<sup>[19,20]</sup>又验证了以上数据. ZnSe 中  $E$  模式的振动能量  $h\omega = 56 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[21]</sup>和 ZnSe:  $Fe^{2+}$  中 Jahn-Teller 能量  $E_{JT} = 235 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[22]</sup>也已经被实验测得. 本工作从  $N = 3$  一直计算到  $N = 12$ , 当  $N = 10$  时, 计算结果与实验符得很好(见表 1).

从表 1 可以看到, 理论计算出的  $\gamma_3$ 、 $\gamma_4$ 、 $\gamma_5$ 、 $\gamma_2$  到  $\gamma_1$  跃迁的 4 条谱线 14.6、30.6、48.5、68.1  $\text{cm}^{-1}$  与实验谱符合得很好<sup>[8]</sup>, 也与前人理论计算出的由旋-轨耦合引起的静电跃迁谱很好地符合<sup>[16,18]</sup>. 特别指出, 由于考虑了动态 Jahn-Teller 效应, 有 4 条由  $\gamma_4$ 、 $\gamma_2$  分裂的谱线  $\gamma_4'$ 、 $\gamma_4''$ 、 $\gamma_4'''$ 、 $\gamma_2'$  (17.7、18.1、

22.3、84.7 cm<sup>-1</sup>)与实验符合得很好,这就证实了 Witowski 等人和 Hausenblas 等人的猜测<sup>[7,8]</sup>,这些比晶体场理论预测多出的分裂确是由动态 Jahn-Teller 效应引起的。

表 1 ZnSe: Fe<sup>2+</sup> 的远红外光谱 (cm<sup>-1</sup>)

Table 1 The far infrared optical spectra of ZnSe: Fe<sup>2+</sup> (cm<sup>-1</sup>)

	Calculated			Observed		
	Ref.[ 18 ]	Ref.[ 20 ]	Ref.[ 6 ]	Ref.[ 7 ]	Ref.[ 8 ]	
$\gamma_1$	0	0	0	0	0	0
$\gamma_4$	14.6	15.0	14.4	12	15.7	14.3
$\gamma_4'$	17.7					17.5
$\gamma_4''$	18.1					18.8
$\gamma_4'''$	22.3					22.5
$\gamma_3$	30.6	30.2	28.9			31
$\gamma_3'$	48.3					43.6
$\gamma_5$	48.5	48.7	46.6		48	48
$\gamma_5'$	55.2					
$\gamma_5''$	59.9					
$\gamma_2$	68.1	67.7	64.7		73	68
$\gamma_2'$	84.7					84

必须指出,由动态 Jahn-Teller 效应引起的分裂  $\gamma_3'$  (48.3 cm<sup>-1</sup>) 与实验测得的 43.6 cm<sup>-1</sup> 还是有一定的差别,但是与  $\gamma_5$  的谱线 (48.5 cm<sup>-1</sup>) 非常接近,形成偶然兼并,这似乎与实验中强的  $\gamma_5$  谱线事实<sup>[7,8]</sup>相符;另外还有 2 条理论计算得到的动态 Jahn-Teller 效应分裂谱线,  $\gamma_5'$  (55.2 cm<sup>-1</sup>)、 $\gamma_5''$  (59.9 cm<sup>-1</sup>), 没有对应的实验数据,这些都有待于理论和实验的进一步的研究。

为了更清晰地看出谱线与动态 Jahn-Teller 效应的关系,图 2 给出了计算谱线能量随晶格振动量子数  $N$  的变化,注意横坐标定义为  $(N-1)/N$  是为了看出  $N \rightarrow \infty$  时的极限情形。4 条上面认定的 Jahn-Teller 分裂谱明显依赖于振动量子数  $N$  (图 2),从而验证了上面对这些谱线的指定。从图 2 还可以明显地看出,当  $N \geq 7$  后, Jahn-Teller 分裂谱线随  $N$  的变化减缓了,当  $N \geq 10$  后,曲线趋于水平。由此可以预见,当  $N \rightarrow \infty$  时极限情形,这与动态 Jahn-Teller 效应理论<sup>[9]</sup>是相符的。

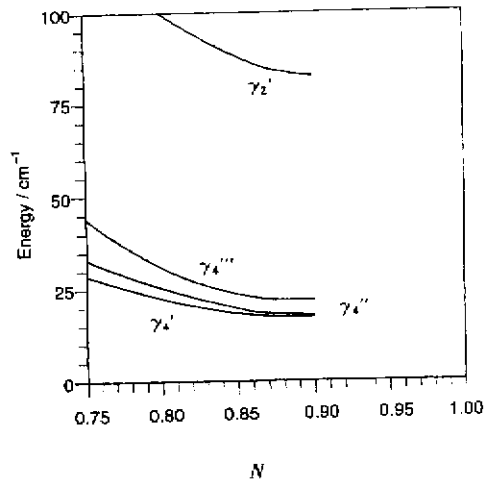


图 2 动态 Jahn-Teller 效应分裂谱线与总振动量子数  $N$  的关系

Fig.2 Dynamic Jahn-Teller splittings as a function of the total number of vibrational quanta  $N$

### 4 结 论

用本工作推导的 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> 离子基态 <sup>5</sup>D 在立方晶体场、自旋-轨道耦合和动态 Jahn-Teller 效应作用下的哈密顿矩阵,研究了 ZnSe: Fe<sup>2+</sup> 中的远红外光谱,与实验对比结果比较满意。合理地指定了其中的 4 条自旋-轨道耦合分裂的静电跃迁谱线、4 条动态 Jahn-Teller 效应分裂谱线。另外还预测有 2 条动态 Jahn-Teller 效应分裂谱线,有待于理论和实验的进一步的研究来检验。

### 参 考 文 献

[ 1 ] Mycielski A. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63** : 3279  
 [ 2 ] Zhou Y Y, Rudowicz C. *J. Magn. Magn. Mat.*, 1996, **163** : 80  
 [ 3 ] Zhou Y Y. *Physica*, 2001, **B305** : 174  
 [ 4 ] Baranowski J M, Allen J W, Pearson G L. *Phys. Rev.*, 1967, **160** : 627  
 [ 5 ] Vallin J T, Slack G A, Bradley C C. *Phys. Rev.*, 1970, **B2** : 4406  
 [ 6 ] Mahoney J P, Lin C C, Brumage W H, et al. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53** : 4286  
 [ 7 ] Witowski A M, Twardowski A, Pohlmann H, et al. *Solid State Commun.*, 1989, **70** : 27  
 [ 8 ] Hausenblas H, Claessen L M, Wittlin A, et al. *Solid State Commun.*, 1989, **72** : 253  
 [ 9 ] Bersuker I B, Polinger V Z. *Vibronic Interaction in Molecular and Crystals*, Springer, Berlin, 1989.

- [ 10 ] Li Zhaomin( 李兆民 ), Li Fuzhen( 李福珍 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 1997 , **10** : 20
- [ 11 ] Li Fuzhen( 李福珍 ), Li Zhaomin( 李兆民 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 1997 , **10** : 501
- [ 12 ] Griffith J S , *The Theory of Transition Metal Ions* , Cambridge University Press , Cambridge , 1960.
- [ 13 ] Sturge M D , in *Solid State Physics* , Academic Press , New York , 1967. 20 , 91
- [ 14 ] Ham F S , Slack G A . *Phys. Rev.* , 1971 , **B4** : 777
- [ 15 ] Maier H , Scherz U . *Phys. Stat. Sol. B* , 1974 , **62** : 153
- [ 16 ] Vogel E E , Rivera-Iratcher J . *Phys. Rev.* , 1980 , **B22** : 4511
- [ 17 ] Testelin C , Rigaux C , Mauger A , *et al.* *Phys. Rev.* , 1992 , **B46** : 2183
- [ 18 ] Krevet R , Kempf P , Von Ortenberg M , *et al.* *Acta Phys. Polonica* , 1991 , **A79** : 381
- [ 19 ] Twardowski A , Liu X C , Heiman D , *et al.* *Solid State Commun.* , 1994 , **89** : 245
- [ 20 ] Fries T , Shapira Y , Twardowski A , *et al.* *Phys. Rev.* , 1994 , **B49** : 11870
- [ 21 ] Hennion B , Moussa F , Pepy G , *et al.* *Phys. Lett.* , 1971 , **36A** : 376
- [ 22 ] Mark C L , Sooryakumar R , Tonker B T , *et al.* *Phys. Rev.* , 1992 , **B45** : 3344

## Study of the Dynamic Jahn-Teller Effect and the Far-infrared Spectra in ZnSe: Fe<sup>2+</sup> \*

Zhou Yiyang

( *Institute of Solid State Physics , Sichuan Normal University , Chengdu 610066* )

**Abstract** A great interest has been recently devoted to the Van Vleck semimagnetic semiconductors which exhibit interesting magnetic and magneto-optical properties. However , the far-infrared spectra in the Van Vleck semimagnetic semiconductors ZnSe: Fe<sup>2+</sup> do not fit the standardized crystal-field theory and in particular exhibit additional lines. The Hamiltonian matrices for the ground state <sup>5</sup>D of 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> ions are derived by taking into account the cubic crystal field interaction , the spin-orbit coupling and the dynamic Jahn-Teller effect , as well as the far-infrared spectra of ZnSe: Fe<sup>2+</sup> are studied by using these matrices. The theoretical results being in good agreement with the experimental observations indicate that the far-infrared spectrum levels in ZnSe: Fe<sup>2+</sup> , which do not exist for the standard crystal-field theory , are due to the dynamic Jahn-Teller effect in this crystal. In addition , some theoretical Jahn-Teller splittings presented are in need of further theoretical and experimental studies. The present matrix is useful for the study of fine structure spectra , EPR parameters and dynamic Jahn-Teller splittings of 3d<sup>4</sup>/3d<sup>6</sup> ions in the cubic crystal field.

**Key words** Dynamic Jahn-Teller effect , Far-infrared spectra , Fe<sup>2+</sup> , ZnSe

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( 10247006 ) and the Educational Department of Sichuan province.

\*\* To whom correspondence should be addressed , E-mail : yiyazhou@mail.sc.cninfo.net