

ZnO 晶体中 Mn^{2+} 与 Fe^{3+} 杂质中心的缺陷结构研究

董会宁^{1)†} 吴晓轩²⁾ 邬劭轶^{1)‡} 郑文琛^{1)‡}

¹⁾ 四川大学材料科学系, 成都 610064)

²⁾ 中国民用航空飞行学院计算机与信息科学系, 广汉 618307)

³⁾ 四川师范大学固体物理研究所, 成都 610066)

⁴⁾ 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016)

(2001 年 7 月 17 日收到, 2001 年 9 月 15 日收到修改稿)

用建立在强场图像和自旋-轨道耦合机理的高阶微扰公式研究了 ZnO 晶体中 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 杂质中心的零场分裂. 研究发现 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子不能占据准确的 Zn^{2+} 位置, 而是沿 c_3 轴方向各自位移一段距离 ΔR . 这些位移及与此相关的缺陷结构也为 Newman 叠加模型所证实.

关键词: 零场分裂, ZnO 晶体, 晶格畸变, 叠加模型

PACC: 6170R, 7630F, 7170C

1 引 言

材料中掺入杂质离子时, 由于杂质离子的价态和离子半径与它所替代的基质晶体离子不同, 杂质的引入必然会引起基质晶体局部晶格畸变. 研究这些杂质引起的缺陷结构对理解杂质与基质晶体的相互作用, 进而认识材料掺杂的微观机理是有意义的. 鉴于顺磁离子(如过渡金属和稀土离子)的电子顺磁共振(EPR)参量, 特别是零场分裂对其所处环境的局部结构非常敏感, 人们常常通过比较顺磁中心的 EPR 参量的理论计算值与实验值来研究它们的缺陷结构^[1-4]. 本文即用这种方法研究 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 杂质离子在 ZnO 晶体这种多功能材料中的缺陷结构.

2 理论研究

Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子属 6S 态($3d^5$)离子, 这种离子的零场分裂由多种机理引起^[5-7], 一般认为自旋-轨道耦合机理是最主要的^[6,7]. 本文用一种微扰圈图方法来推导基于这种机理的微扰公式. 这种微扰方法曾由 Macfarlane^[8]用于推导 $3d^3$ 离子的三阶和准四阶微扰的零场分裂公式, 其所得计算结果与完全对角化能量矩阵的结果较为一致^[9,10], 故本文将此法用于 $3d^5$ 离子. 这样, 本文得到基于自旋-轨道耦合机

理的 $3d^5$ 离子在三角晶场中零场分裂的三阶和四阶微扰公式为

$$\begin{aligned}
D = D^{(3)} + D^{(4)} = & (1/10)\nu\zeta^2(1/E_1^2 - 1/E_3^2) \\
& + (3\sqrt{2}/10)\nu'\zeta^2(1/E_1E_2 - 1/E_2E_3) \\
& + \nu\{\zeta^2\alpha(1/E_1 - 1/E_3)(5E_1E_3) \\
& + 3\zeta^2B(1/E_1^2 - 1/E_3^2)(5E_2) \\
& - q\zeta^3[(1/E_1^2 + 1/E_3^2)(30E_2) + 1(10E_1E_2E_4) \\
& - 1(15E_1E_2E_5) - 1(15E_2^2E_5) \\
& - 1(15E_2E_3E_5) + 1(10E_2E_3E_6) + \chi(2/E_1 \\
& - 1/E_2 + 2/E_3)(15E_2E_7)]\} \\
& + \sqrt{2}\nu'\{-3\zeta^2[(3B/E_2 + C/E_1)(10E_2E_3) \\
& - 3B(1/E_1 + 1/E_3)(5E_1E_2)] + \zeta^3[(2/E_1 \\
& - 1/E_2)(20E_2E_3) + 1(10E_1^2E_5) \\
& + 1(10E_1E_2E_5) + 1(20E_2^2E_4) \\
& + 1(20E_2^2E_6) - 1(10E_2E_3E_5) \\
& - 1(10E_3^2E_5) - (1/E_1E_3 + 1/E_1^2 \\
& + 1/E_3^2)(5E_8)]\} + \nu^2\zeta^2[2(15E_2^2E_7) \\
& + 1(10E_1^2E_4) + 1(15E_2^2E_5) \\
& + 1(10E_3^2E_6)] + \nu'^2\zeta^2[(1/E_1^2 + 2/E_1E_3 \\
& + 1/E_3^2)(5E_8) + 3(10E_1^2E_5) \\
& - 3(5E_1E_3E_5) + 3(10E_3^2E_5) \\
& + 1(20E_2^2E_4) + 1(20E_2^2E_6)
\end{aligned}$$

†E-mail: zlonghn@yeah.net

$$\begin{aligned}
& + 2(5E_9 \{ 2/E_1 E_3 - 1/E_1^2 - 1/E_3^2 \}) \\
& + \sqrt{2} \nu \nu' \zeta^2 (1/E_1 E_4 - 1/E_1 E_5 \\
& + 2/E_3 E_5 + 1/E_3 E_6) (10E_2), \quad (1)
\end{aligned}$$

式中 ζ 为自旋-轨道耦合系数, B 和 C 为 Racah 参量, ν 与 ν' 为三角晶场参量, 零级能量间隔 E_i ($i = 1-9$) 可写为

$$\begin{aligned}
E_1 &= 10B + 6C - 10Dq, \quad E_2 = 19B + 7C, \\
E_3 &= 10B + 6C + 10Dq, \quad E_4 = 18B + 6C - 10Dq, \\
E_5 &= 13B + 5C, \quad E_6 = 18B + 6C + 10Dq, \\
E_7 &= 13B + 5C, \quad E_8 = 14B + 5C, \\
E_9 &= 22B + 7C, \quad (2)
\end{aligned}$$

式中 Dq 为立方场参量.

据 Newman 的叠加模型^[11], 三角晶场参量可写为

$$\begin{aligned}
\nu &= (-3/7) \bar{A}_2 (R_0 \{ \chi R_0/R_2 \}^2 (3 \cos^2 \theta - 1) \\
&+ \chi R_0/R_1 \}^2) - (20/63) \bar{A}_4 (R_0 \{ \chi R_0/R_1 \}^4 \\
&+ \chi 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) (R_0/R_2 \}^4) \\
&- (20\sqrt{2}/3) \bar{A}_4 (R_0) \sin^3 \theta \cos \chi (R_0/R_2 \}^4), \\
\nu' &= (\sqrt{2}/7) \bar{A}_2 (R_0 \{ \chi R_0/R_1 \}^2 + \chi 3 \cos^2 \theta \\
&- 1 \{ R_0/R_2 \}^2) - (5\sqrt{2}/63) \bar{A}_4 (R_0) (\chi R_0/R_1 \}^4 \\
&+ \chi 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 \{ R_0/R_2 \}^4) \\
&- (10/3) \bar{A}_4 (R_0) \sin^3 \theta \cos \chi (R_0/R_2 \}^4), \quad (3)
\end{aligned}$$

式中结构参量 R_1 为沿 c_3 轴的键距, R_2 为另外三个等长的键距, θ 为 R_2 与 c_3 轴的夹角, t_2 和 t_4 为指数法则系数. 类同于点电荷模型, 人们一般取 $t_2 \approx 3$, $t_4 \approx 5$ ^[11, 12]. R_0 为参考距离, 一般取 $R_0 = \bar{R} = (R_1 + 3R_2)/4$. 对于过渡离子在四面体晶位, $\bar{A}_4(R_0) = -27/16Dq$ ^[7], $\bar{A}_2(R_0) = (9-12)\bar{A}_4(R_0)$ ^[12-14], 这里取 $\bar{A}_2(R_0) = 12\bar{A}_4(R_0)$.

Racah 参量 B 与 C 和立方场参量 Dq 可由光谱获得. 从 Mn²⁺ 在氧四面体的光谱^[15] 估计, 对 ZnO : Mn²⁺ :

$$B = 720 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 2710 \text{ cm}^{-1}, \quad Dq = -650 \text{ cm}^{-1}. \quad (4)$$

晶体中的自旋-轨道耦合系数 $\zeta = N^2 \zeta_d^{[2]}$, 这里 $N^2 \approx (1/2) \{ \sqrt{B/B_0} + \sqrt{C/C_0} \}$, B_0 , C_0 和 ζ_d^0 为自由离子时的对应值, 对自由的 Mn²⁺ 离子^[16], $B_0 = 960$

cm^{-1} , $C_0 = 3325 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_d^0 = 347 \text{ cm}^{-1}$. 将上述参量及基质晶体 ZnO 的结构数据 $R_1 \approx 0.1992 \text{ nm}$, $R_2 \approx 0.1976 \text{ nm}$, $\theta \approx 108.14^\circ$ ^[17] 代入上述公式, 即可算出零场分裂 D , 计算结果和实验值列于表 1.

表 1 ZnO 中 Mn²⁺ 和 Fe³⁺ 杂质中心的零场分裂 D (10^{-4} cm^{-1})

	自旋-轨道机理计算		叠加模型计算		实验值
	I ^{a)}	II ^{b)}	I ^{a)}	II ^{b)}	
ZnO : Mn ²⁺	126	-236	65 ± 30	-235	-236 ^[18]
ZnO : Fe ³⁺	269	-590	358 ± 170	-595	-594 ^[20]

注: a) 为采用基质晶体 ZnO 结构数据计算, b) 为采用了考虑了杂质位移后的缺陷结构数据计算.

从表 1 可见, 计算结果与实验值相差甚远. 这表明 Mn²⁺ 杂质附近的结构参量明显地不同于基质晶体的结构参量. 由于 Mn²⁺ 离子替代 Zn²⁺ 后仍保持三角对称, 为简便起见, 我们如同处理 Mn²⁺ 在 Na₂ZnCl₄ · 3H₂O 中三角对称的氯四面体晶位^[19] 中一样, 假设 Mn²⁺ 并不占据准确的 Zn²⁺ 位置, 而是沿 c_3 轴位移一段距离 ΔR (此处假设 R_1 变小的位移方向为正的方向). 这样, 根据几何关系, 杂质中的缺陷结构参量 R_1 , R_2 和 θ 就是 ΔR 的函数. 据实验的零场分裂^[18], 我们发现这个位移为 $\Delta R \approx 0.0087 \text{ nm}$, 此时理论与实验值符合很好 (见表 1).

类似的计算也可用于 ZnO : Fe³⁺. 应当指出, 由于 Fe³⁺ 的电荷不同于它所替代的 Zn²⁺ 离子, 可能会有电荷补偿发生. 电荷补偿可出现在远离杂质离子的地方, 这样它对杂质的局部结构就没有什么影响 (故叫无电荷补偿中心), 也可能出现在杂质附近, 这常会导致杂质中心对称性降低^[20, 21]. 因此, 同一种杂质在晶体中可产生多个杂质中心, 如 Co²⁺ 在 AgCl 晶体中, 就产生了无电荷补偿的立方中心及无电荷补偿的四角和斜方中心^[21]. 就 ZnO : Fe³⁺ 而言, EPR 谱研究发现主要是无电荷补偿的三角中心^[20]. 虽然 EPR 谱研究也发现在这个三角 Fe³⁺ 中心谱线附近, 也有一些伴随近邻电荷补偿 (Li⁺ 离子) 的 Fe³⁺ 中心谱线, 但由于它们太弱, 且相应的 EPR 参量也未见报道^[20], 故我们只研究无电荷补偿的三角 Fe³⁺ 中心. 这样, 据 ZnO : Fe³⁺ 的光谱^[15] 及 Fe³⁺ 在其他的氧四面体位置的光谱^[16], 可以得到

$$B = 531 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 3091 \text{ cm}^{-1}, \quad Dq = -1070 \text{ cm}^{-1}. \quad (5)$$

对自由的 Fe³⁺ 离子^[24], $B_0 = 1130 \text{ cm}^{-1}$, $C_0 = 4111 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_d^0 = 588.9 \text{ cm}^{-1}$. 这样, 我们发现, 用基质晶体结构参量算得的零场劈裂 D 仍与实验值不一致 (见

表 1)。当位移为 $\Delta R \approx 0.0076 \text{ nm}$, 计算值与理论值符合很好(见表 1)。

由于微扰公式是近似的,为了验证由它获得的杂质位移 ΔR 及由此导致的缺陷结构,我们再用经验的叠加模型^[11]来研究这些零场分裂。大家知道,叠加模型既可用于研究晶场参量,也可用于研究零场分裂^[11],对 S 态离子在三角对称,根据叠加模型^[11],可以得到零场分裂公式为

$$D = b_2^0 = \bar{b}_2(R_0) [(R_0/R_1)^2 + 3/2(3\cos^2\theta - 1)(R_0/R_1)^2], \quad (6)$$

式中 $\bar{b}_2(R_0)$ 和 t_2 为零场分裂时的本征参量和指数律系数,它们可以完全不同于晶场参量中的 $\bar{A}_2(R_0)$ 和 t_2 。通过研究 S 态离子在大量低对称场中的零场分裂数据, Heming 和 Lehmann^[25] 获得了如下标准值: 对 $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 组合, $t_2 \approx 7 \pm 1$, $\bar{b}_2(R_0) \approx -0.026(10) \text{ cm}^{-1}$, $R_0 \approx 0.22 \text{ nm}$; 对 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 组合, $t_2 \approx 7 \pm 1$, $\bar{b}_2(R_0) \approx -0.026(10) \text{ cm}^{-1}$, $R_0 \approx 0.2019 \text{ nm}$ 。 $\bar{b}_2(R_0)$ 较大的误差主要由下述因素引起^[25,26] (1) 不同的基质晶体离子性不同 (2) 不同的基质晶体第二配体球的情况不同 (3) 零场分裂及结构参数实验值的误差。将这些参量代入(6)式,可以计算采用基质晶体结构参量的零场分裂,其结果也列于表 1。可以看出:在理论误差范围内无论是对 Mn^{2+} 或 Fe^{3+} 在

ZnO 晶体,计算的零场分裂都与实验值不符,但如果考虑了杂质位移 ΔR 及由此导致的局部晶格畸变,且在理论误差范围内,对 $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 组合,取 $\bar{b}_2(R_0) \approx -0.026 \text{ cm}^{-1}$, $t_2 \approx 7$; 而对 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 组合,取 $\bar{b}_2(R_0) \approx -0.17 \text{ cm}^{-1}$, $t_2 \approx 6$, 则理论值与实验值很好符合。所以上述缺陷结构是合理的。

3 讨 论

从上面微观的自旋-轨道耦合机理和经验的叠加模型研究都可以发现, Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子在 ZnO 中均不占据准确的 Zn^{2+} 离子位置,而是沿 c_3 轴位移一段距离 ΔR , 这导致缺陷结构参量不同于基质晶体的结构参量。位移量 ΔR 对不同的杂质不一样,鉴于缺陷结构主要决定于杂质离子价态、大小和电负性等与基质晶体离子的差别,上述不同可以理解。

有一些因素会导致杂质离子位移 ΔR 计算值的误差,如(1)在微观机理计算中,其他的一些微观机理如自旋-自旋相互作用机理等的贡献未被考虑;(2)高阶微扰公式是近似的;(3)零场分裂一般由与顺磁中心的结构参量有关的静态部分和与电-声子相互作用有关的振动(动态)部分组成^[27]。在上述计算中,振动部分小的贡献未被考虑。即使如此,由于从两种理论处理方法所得结果都相当一致,上述这些误差不会从根本上改变本文结果的合理性。

- [1] Yu W L, 1993 *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)* **2** 610
 [2] Zheng W C and Wu S Y 1999 *J. Phys.: Condens. Mat.* **11** 3127
 [3] Zhang X M, Zeng B Q and Yu W L 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 637 (in Chinese) [张新明、曾葆青、余万伦 1994 物理学报 **43** 637]
 [4] Wang J Z et al 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1814 (in Chinese) [王俊忠等 1995 物理学报 **44** 1814]
 [5] Jain V K and Lehmann G 1990 *Phys. Stat. Sol. B* **159** 495
 [6] Sharma R R 1968 *Phys. Rev.* **176** 476
 [7] Yu W L and Zhao M G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 9254
 [8] Macfarlane R M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2066
 [9] Yang Z Y 2000 *Chin. J. Chem. Phys.* **13** 190 (in Chinese) [杨子元 2000 化学物理学报 **13** 190]
 [10] Yu W L, Zhang X M, Yang L X and Zen B Q 1994 *Phys. Rev. B* **50** 6756
 [11] Newman D J and Ng B 1989 *Rep. Prog. Phys.* **52** 699
 [12] Wu S Y, Zheng W C and Ren P 2000 *Appl. Magn. Reson.* **18** 565
 [13] Edgar A 1976 *J. Phys. C* **9** 4303

- [14] Newman D T, Pryce D C and Runciman W A 1978 *Am. Mineral* **63** 1278
 [15] Tuero J M G and Ibarra A 1993 *J. Phys. Chem. Sol.* **54** 203
 [16] Griffith J S 1961 *The Theory of Transition-Metal Ions* (London: Cambridge Press)
 [17] Schulz H and Thiemann K H 1979 *Sol. Stat. Commun.* **32** 783
 [18] Schneider V J and Sircar S R 1962 *Z. Naturforschung* **17a** 651
 [19] Zheng W C 1993 *J. Phys. Chem. Sol.* **54** 1587
 [20] Walsh W M and Rupp L W 1962 *Phys. Rev.* **126** 952
 [21] Van Robbroeck L, Goovaerts E and Schoemaker D 1985 *Phys. Stat. Sol. (b)* **132** 179
 [22] Heitz R, Hoffmann A and Broser I 1992 *Phys. Rev. B* **45** 8977
 [23] Sosman L P et al 1999 *Phys. Stat. Sol. A* **176** 1085
 [24] Zhao M G et al 1986 *Proc. Sino-Japan Bilateral Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter Theory* (Singapore: World Scientific) p348

- [25] Heming M and Lehmann G 1987 *Electronic Magnetic Resonance of the Solid State* ed J A Weil (Ottawa :Canadian Chemical Society) p163
- [26] Zheng W C 1992 *Sol . Stat . Commun .* **81** 135
- [27] Shrivatava K N 1975 *Phys . Rep .* **20** 137

Studies on defect structures of Mn^{2+} and Fe^{3+} impurity centers in ZnO crystals

Dong Hui-Ning^{1)B)} Wu Xiao-Xuan²⁾ Wu Shao-Yi^{1)A)} Zheng Wen-Chen^{1)A)}

¹⁾Department of Materials Science , Sichuan University , Chengdu 610064 ,China)

²⁾Department of Physics ,Civil Aviation Flying Institute of China ,Guanghan 618307 , China)

³⁾Institute of Solid State Physics , Sichuan Normal University , Chengdu 610066 ,China)

⁴⁾International Centre for Materials Physics , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 ,China)

(Received 17 July 2001 ; revised manuscript received 15 September 2001)

Abstract

The zero-field splittings for Mn^{2+} and Fe^{3+} impurity centres in ZnO crystals are investigated by using the high-order perturbation formula based on the strong-field scheme and the spin-orbit coupling mechanism. From these studies , it is found that the Mn^{2+} or Fe^{3+} ion should not occupy exactly the host Zn^{2+} sites , but is displaced along the c_3 axis by a distance ΔR . The displacement and the related structural parameters in the Mn^{2+} or Fe^{3+} defect centre in ZnO are verified by the Newman 's superposition model.

Keywords : zero-field splitting , ZnO crystal , structure defect , superposition model

PACC : 6170R , 7630F , 7170C