

## 硫化鎘單晶體本徵吸收邊的類氫光譜系\*

趙廣增 徐世秋 王傳珏

(中國科學院應用物理研究所, 北京大學物理系)

## 提 要

利用 CdS 單晶體, 一塊約厚 0.1 毫米, 另一塊約厚 0.05 毫米, 觀察它們在天然光及偏振光下的吸收光譜。在室溫及液態空氣溫度下, 天然光的吸收指示 CdS 晶體長波吸收邊波長隨厚度及溫度而改變。在光譜儀狹縫前放一偏振片觀察到長波吸收邊波長隨晶體 C 軸與偏振光電矢量間介角的改變。

在液態空氣溫度下觀察 CdS 晶體對偏振光的吸收情況, 發現在晶體本徵吸收邊出現由七條強而銳的譜線組成的一個類氫光譜系。

測量結果發現每條譜線的波數滿足下列公式:

$$\nu_k = 20270 - \frac{11754}{k^2} (\text{厘米})^{-1},$$

式內  $k = 3, 4, 5, \dots, 9$ ;  $k = 2$  的線未在光譜中發現。從此式推出的 CdS 晶體能級的系限加以溫度校正為 2.41 電子伏, 與前人用其他方法所得 2.42 電子伏是很相近的。激子的等價質量與電子質量之比為 4.3。

CdS 晶體與 ZnS 晶體結構相似, 常數數值相近, 由此可以猜測 CdS 晶體能級的滿帶可能是屬於  $S^{--}$  離子。所觀察到的激子光譜類氫系可能是  $S^{--}$  離子的激發態。

## 一. 引 言

電機工程上所用的基本物質材料除導體外即係絕緣體及半導體。後者的研究和廣泛的實際應用是最近二三十年來的事情。研究絕緣體或電介質及半導體的各種物理現象的物理學最近得到廣泛的發展, 絕不是偶然的。

科學發展至今天, 物質材料物理性質的研究已從宏觀轉到微觀。只有從晶體結構上深入地瞭解了晶體中原子核在空間排列狀況, 原子核在點陣上振動狀況, 點陣中結構的缺陷及外來原子存在狀況, 電子在點陣中運動狀況, 我們才可能從本質上認識物質材料的物理性質, 才有方法去改進已有的物質材料, 才有方向去發現新的物質材料。

電介質及半導體晶體的能量或者晶體點陣中各種質點系統的能量決定於各個能級

\* 1956 年 1 月 26 日收到。

充滿電子的滿帶及各個能級缺乏電子的空帶彼此間的相對位置,也就是禁帶的寬度、電子各種激發態的能級及晶體結構缺陷所引起的局部電子能級在禁帶中的分佈情況。通過科學研究逐漸積累的這些知識,無疑地可以解釋電介質及半導體基本的物理特性。

研究晶體中電子能級的分佈可利用光學現象。晶體吸收光譜的結構分析是研究晶格內電子的各種激發能級的最直接最準確的方法。

在半導體晶格內電子激發態吸收光譜(即所謂激子光譜)的研究至今只有很短的幾年歷史。實驗事實很少,實驗數據缺乏。到目前已經發現具有線狀結構的激子光譜的晶體只有  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[1-8]</sup>,  $\text{CdS}$ <sup>[9-11]</sup>,  $\text{HgI}_2$ <sup>[12-13]</sup>,  $\text{PbI}_2$ <sup>[14]</sup>,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CuI}$ <sup>[15]</sup> 等六種。即使這些晶體的吸收光譜數據,亦不够完全。

在上面所述的幾種晶體的本徵吸收長波邊出現強而銳的線狀結構激子光譜。在已觀察到的激子光譜中只有少數的情況下,譜線形成具有規律性的類氫系,在多數情況下激子光譜譜線在長波吸收邊的分佈是雜亂紛繁的。

E. Ф. Грозе 及其共同工作者<sup>[7]</sup> 降低液體氮的氣壓使溫度達到  $1.3^\circ\text{K}$ , 在此溫度下,  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶體吸收光譜中出現的譜線數目最多, 因為光譜的背景連續譜大大減弱, 晶格振動對譜線寬度的影響減少很多。在所發現的二個類氫光譜系中, 第一系在光譜的黃色區域, 稱為黃系, 由八條銳線組成; 第二系在光譜的綠色區域, 稱為綠系, 由五條譜線組成。第一系內波長比較長的三條譜線, 在 1950 年 M. Hayashi 及 K. Katsuki<sup>[16]</sup> 研究  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶體的吸收時, 即已觀察到了, 但當時並未指出它們是由於晶體內激子形成的原因。從 Грозе 等所發表的光譜圖片中可看出,  $\text{Cu}_2\text{O}$  內激子光譜的第一系及第二系譜線強度分佈具有完美的順序規律。

S. Nikitine 及其共同工作者<sup>[17]</sup> 在  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶體吸收光譜的橙色區域發現了由四條銳線組成的第三個類氫光譜系, 稱為橙系。但在  $k=2$  及  $k=3$  中間出現了一條  $6111\text{\AA}$  譜線, 使譜線分佈規律性的完整受到破壞。

在液態氮溫度下(約  $20^\circ\text{K}$ ), S. Nikitine 及其共同工作者研究  $\text{CuI}$  晶體的吸收, 在本徵吸收邊觀察到具有雙重結構的類氫光譜系, 觀察到三對雙重結構線。

在  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{CdI}_2$  等晶體的本徵吸收邊附近出現的激子光譜結構非常繁複。有些譜線即使可以挑選成為類氫光譜系, 亦與其他強線重疊在一起, 給全面地進行分析解釋造成困難。

$\text{Cu}_2\text{O}$  及  $\text{CuI}$  晶體屬於立方格子, 晶體是各向同性的, 晶體結構對稱性高。  $\text{CdS}$  及  $\text{PbI}_2$  晶體屬於六角形格子。  $\text{HgI}_2$  紅色結晶態為四角形格子,  $\text{HgI}_2$  黃色結晶態為菱形格子。  $\text{CdI}_2$  有三種不同的結晶態, 培養方法不同, 得到的結晶態亦不一樣。這些晶體都

是各向異性的，晶體結構對稱性低。由於晶體點陣結構不同，晶體內激子光譜繁簡情況亦不一樣，這是可以想像到的。但是最近在我們實驗室觀察 F. Möglich 1954 年到中國所贈給應用物理研究所的幾顆 CdS 單晶體在偏振光下的吸收光譜，實驗結果與以上推論有所出入，這是很興趣的。

## 二. 實驗方法及結果

取兩塊 CdS 單晶體，一塊厚度約為 0.1 毫米，另一塊厚度約為 0.05 毫米，放入雙層低溫吸光管中，觀察它們的吸收光譜。用 100 瓦的鎢絲燈泡作吸收光源。在蘇聯出品的 ИСП-51 型光譜儀中，平光管物鏡選用  $f_1=300$  毫米透鏡組，像鏡選用  $f_2=270$  毫米透鏡組。在光譜的  $5000 \text{ \AA}$  附近光譜儀的色散約為  $50 \text{ \AA} / \text{毫米}$ 。在室溫及液態空氣溫度下，觀察兩塊 CdS 晶體吸收邊波長移動情況，結果如圖 1 中所示。測量 CdS 單晶體本徵吸收邊的波長，結果列在表 1 中。

表 1. CdS 單晶體本徵吸收邊的移動

晶體厚度 溫度	0.1 毫米	0.05 毫米	
20°C	5171 $\text{\AA}$	5157 $\text{\AA}$	14 $\text{\AA}$
-180°C	4948 $\text{\AA}$	4935 $\text{\AA}$	13 $\text{\AA}$
	223 $\text{\AA}$	222 $\text{\AA}$	$\Delta\lambda$

晶體本徵吸收邊的波長隨晶體厚度而有些改變，這可能與 CdS 晶體具有二色性的特性有關。吸收邊的波長隨晶體溫度改變，因為 CdS 晶體的點陣常數及點陣振動與電子相互作用都隨溫度改變，結果影響禁帶寬度。

在 CdS 晶體與光譜儀狹縫之間放一偏振片，觀察吸收邊的偏振情況。晶體的 C 軸落在晶體平面之內，它的方向大約平行於晶體的短邊。令偏振片電矢量方向與光譜儀狹縫平行，每照一條光譜使偏振片旋轉  $15^\circ$ ，共旋轉  $90^\circ$ ，所得結果如圖 2 所示。估計長波吸收邊波長，列在表 2 中。

表 2. 厚 0.05 毫米 CdS 單晶體在室溫下吸收邊的偏振情況

偏振片電矢量位置	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°	無偏振片
波長 ( $\text{\AA}$ )	5141	5160	5171	5153	5141	5139	5137	5135

這種現象前人<sup>[18]</sup>曾觀察到過。

把偏振片放在鎢絲燈連續光源與 CdS 晶體中間,觀察 CdS 單晶體偏振光的吸收光譜.發現在晶體的本徵吸收邊出現一系列完整的類氫光譜系.

用薄的一塊 CdS 晶體在液體空氣溫度下觀察吸收光譜,同時改變偏振片電矢量與晶體  $C$  軸間的角度,使晶體位置固定,每次旋轉偏振片約  $15^\circ$ ,照一光譜,共旋轉  $90^\circ$ .圖 3 為所得結果,其中最後一條光譜是取去偏振片照的.從圖片上可以看到,不管偏振片的位置如何,只要有偏振片存在,即能產生激子吸收光譜.

用厚的一塊 CdS 晶體進行同樣實驗,結果如圖 4 所示.有些光譜在本徵吸收邊可看出有強度的起伏變化,那是弱的激子光譜.

在比較清楚的光譜中,可看出有七條強而銳的譜線重疊在 CdS 晶體本徵吸收邊上.譜線的整個系收斂在連續譜的短波一邊.

測量每條譜線波長,發現每條譜線的波數滿足下列公式:

$$\nu_k = 20270 - \frac{11754}{k^2} (\text{厘米})^{-1},$$

式內  $k = 3, 4, 5 \cdots 9$ ,  $k = 2$  的譜線未在光譜中發現.

利用上邊公式計算每條譜線的波數,並與實驗觀察所得的比較,結果列在表 3 中.

表 3. CdS 單晶體吸收光譜中譜線的位置

譜線序數 $k$	觀 察 值		計 算 值		誤差 $\Delta\nu_k$
	波長 $\lambda_k(\text{\AA})$	波數 $\nu_k(\text{厘米})^{-1}$	波長 $\lambda_k(\text{\AA})$	波數 $\nu_k(\text{厘米})^{-1}$	
1	—		11700	8516	
2	—		5773	17322	
3	5268	18977	5268	18977	0
4	5114	19549	5115	19546	-3
5	5052	19789	5049	19800	+11
6	5017	19927	5013	19941	+19
7	4992	20026	4991	20030	+4
8	4977	20087	4977	20087	0
9	4962	20148	4967	20126	-22
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	
$\infty$	—	—	4932	20270	

光譜儀色散不大,每條譜線具有相當寬度,但從上表看出,實驗值與計算值的比較可

認為是滿意的。

在室溫下薄的一塊 CdS 晶體偏振光的吸收光譜同樣亦出現激子類氫光譜系。圖 5 就是改變偏振片的位置時攝照的光譜。

在目前已發現的一切激子類氫光譜系中，CdS 晶體內的這一吸收系在比較高的溫度下亦可出現。這是由於 И. М. Дыкман 及 С. И. Пекар<sup>[19]</sup> 的激子光譜理論公式

$$\nu_k = \nu_\infty - \frac{R'}{k^2}$$

中， $R'$  的值在 CdS 晶體中比較最大，約為  $11754 \text{ (厘米)}^{-1}$ 。晶體點陣溫度振動對譜線寬度影響的程度不足使相隣兩條譜線模糊不清。因此低溫設備不很完善的實驗室亦可進行激子光譜的研究，給激子光譜研究的發展提供了有利條件。

在我們研究的樣品中，CdS 晶體的類氫光譜系非常純淨，毫無雜線重疊其間。這一類氫系的強度分佈可由圖 6 測微光度計記錄曲線上看出。每條譜線強度分佈都是對稱性的鐘形形狀。利用這一類氫光譜系進行譜線強度分佈與量子數  $k$  的關係及譜線形狀的研究都是比較最適當的。

我們所用二塊 CdS 晶體樣品在偏光顯微鏡下觀察確是屬於纖維鋅礦型結構，不是閃鋅礦型結構。在複雜晶格結構中出現規律完整的類氫光譜系是很有興趣的。

### 三. 討 論

從實驗所得 CdS 單晶體內激子光譜經驗公式，求得常數  $\nu_\infty = 20270 \text{ (厘米)}^{-1}$ 。從此所得 CdS 晶體能級的禁帶寬度加以溫度校正為 2.41 電子伏。這與他人<sup>[20]</sup> 用其他方法所得數值 2.42 電子伏符合得很好。

從經驗公式求得  $R' = 11754 \text{ (厘米)}^{-1}$ 。根據 Дыкман 及 Пекар 激子光譜理論，

$$R' = \frac{R}{n^4} \cdot \frac{\mu}{m},$$

式內  $R$  是瑞德堡常數， $m$  是電子在真空中的質量， $\mu$  是激子的等價質量， $n$  是晶體的折射率。

CdS 晶體是單軸晶體，在 Na 光波長下，其尋常光線的折射率  $n_0 = 2.506$ ，非常光線的折射率  $n_c = 2.529$ 。取其平均數  $n = 2.517$ ，代入上式求得激子等價質量與電子質量之比為  $\mu/m = 4.3$ 。激子在量子態  $k$  時的半徑為：

$$r_k = \frac{k^2 \hbar^2 n^2}{4\pi^2 m e^2}$$

在  $k = 1$  時，激子的半徑為：

$$\begin{aligned} r_1 &= 6.34 \times 0.529 \times 10^{-8} \text{ 厘米} \\ &= 3.4 \times 10^{-7} \text{ 厘米.} \end{aligned}$$

根據最近 S. Nikitine<sup>[21]</sup> 的單軸晶體激子光譜理論, 這種晶體的光譜應有精細結構, 其一般的公式可寫為:

$$\nu_{klm} = \nu_{\infty} - \frac{R'}{k^2} \left( 1 - a_{lm} \frac{\delta n}{n} \right);$$

式內  $a_{lm}$  在給定的量子數  $lm$  的值是一常數,  $\delta n = n_c - n_0$ . 在 CdS 單晶體中, 初步實驗結果指示, 激子光譜可用 Дыкман 及 Пекар 公式代表. 這種結果可能是由於下列原因. CdS 在紅到藍綠區域是單軸正晶體, 在藍綠到藍區域是單軸負晶體, 在波長  $\lambda = 5230 \text{ \AA}$  處, 它是各向同性的. 我們觀察到的類氫光譜系就在這種波長,  $\delta n \cong 0$ , 所以譜線可用 Дыкман 及 Пекар 公式表示.

CdS 及 ZnS 是類似的晶體. 兩種晶體都有  $\alpha$  型及  $\beta$  型結構. 它們的晶格常數如表 4 所示, 非常接近. 表內  $a$  是六角形晶格每邊的寬度,  $c$  是晶格高度,  $d$  是晶格中兩個原子間最近的距離.

表 4. CdS 單晶體晶格結構類型及晶格常數

	晶 格 類 型	晶 格 常 數 (Å)		
		$a$	$c$	$d$
$\alpha$ CdS	閃 鋅 礦	5.82	—	2.52
$\alpha$ ZnS	閃 鋅 礦	5.42	—	2.35
$\beta$ CdS	纖維 鋅 礦	4.14	6.72	2.52
$\beta$ ZnS	纖維 鋅 礦	3.84	6.28	2.36

CdS 晶體本徵吸收邊波長在平常溫度下為  $5200 \text{ \AA}$ , ZnS 晶體本徵吸收邊波長為  $3350 \text{ \AA}$ , 相差不太懸殊. 我們可以猜測 CdS 與 ZnS 晶體的能帶結構是類似的. 在 ZnS 晶體的能帶中<sup>[22]</sup>,  $S^{--}$  離子高於  $Zn^{++}$  離子, 可能在 CdS 晶體中滿帶是屬於  $S^{--}$  離子.

自由 S 原子的電子結構為  $KL 3s^2 3p^4$ , 電子的愛力為  $2.8^{[23]}$  電子伏. 自由  $S^-$  離子的電子結構為  $3p^5$ , 缺一電子形成充滿層, 電子的愛力較大, 約為 5 電子伏. 在 CdS 晶體中  $S^{--}$  離子處在周圍的離子中, 近隣離子影響較大, 遠隣離子影響較小, 所以  $S^{--}$  離子的離化能可能又降落為 2.41 電子伏. 從以上考慮的結果, 可能我們所觀察到的激子類氫光譜系是屬於  $S^{--}$  離子的激發態.

## 參 考 文 獻

- [1] Hayashi, M., *Jour. Facul. Sci.*, Hokkaido Univ., Japan, Ser. II, **6** (1952), 107.
- [2] Hayashi, M. and Katsuki, K., *Jour. Phys. Soc.*, Japan, **7** (1952), 599.
- [3] Гросс, Е. Ф. и Каррыев, Н. А., *ДАН СССР*, **84** (1952), 261.
- [4] ————, 同, **上**, 471.
- [5] Гросс, Е. Ф. и Захарченя, В. П., *ДАН СССР*, **90** (1953), 745.
- [6] ————, *ibid.* **92** (1953), 265.
- [7] Гросс, Е. Ф., Захарченя, В. П. и Рейнов, Н. М., *ДАН СССР*, **79** (1954), 231.
- [8] Nikitine, S., Perny, G. et Sieskind, M., *C. R.* **238** (1954), 67.
- [9] Гросс, Е. Ф. и Якобсон, М. А., *ЖТФ*, **25** (1955), 364.
- [10] ————, *ДАН СССР*, **102** (1955), 485.
- [11] Гросс, Е. Ф. и Белле, М. Л., *ЖТФ*, **25** (1955), 943.
- [12] Nikitine, S., Couture, L., Sieskind, M. et Perny, G., *C. R.* **238** (1954), 1786.
- [13] Гросс, Е. Ф. и Каплянский, А. А., *ЖТФ*, **25** (1955), 1661.
- [14] Nikitine, S. et Perny, G., *C. R.* **240** (1955), 64.
- [15] Nikitine, S., Couture, L., Perny, G. et Reiss, R., *C. R.* **241** (1955), 629.
- [16] Hayashi, M. and Katsuki, K., *Jour. Phys. Soc.*, Japan, **5** (1950), 380.
- [17] Nikitine, S., Perny, G. et Sieskind, M., *C. R.* **259** (1954), 247.
- [18] Gobrecht, H. und Bartschat, A., *Zeit. f. Physik*, **136** (1953), 224.
- [19] Дыкман, И. М. и Пекар, С. И., *ДАН СССР*, **83** (1952), No. 6.
- [20] Жузе, В. П., *ЖТФ*, **25** (1955), 2079.
- [21] Nikitine, S., *C. R.* **240** (1955), 1415.
- [22] Seitz, F., *Modern Theory of Solids*, 1940, p. 449.
- [23] Herzberg, G., *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 1944, p. 219.

## THE HYDROGEN-LIKE SERIES NEAR THE CHARACTERISTIC EDGE OF THE CADMIUM SULPHIDE SINGLE CRYSTALS

CHAO KUANG-TSENG, HSU SHIH-CHIOU, WANG CHUAN-CHUEH

(Institute of Applied Physics, Academia Sinica; Department of Physics, Peking University)

### ABSTRACT

The absorption spectra of cadmium sulphide single crystals were observed with natural light and polarized light, one piece of the crystals having a thickness of about 0.1 mm and another about 0.05 mm. At room and liquid air temperatures, the absorption spectra observed with natural light indicate that the wavelength of the long wavelength limit of CdS depends upon the thickness and the temperature of the crystals. A change of the wavelength of the absorption edge which depended upon the orientation of the electric vector of the polarized light produced by a polaroid plate placed between the crystal and the slit of the spectrograph was observed.

At room and liquid air temperatures, the absorption spectra of the thinner CdS crystal with polarized light were observed. The spectrum at the liquid air temperature was a hydrogen like series which consisted of seven members of strong and sharp lines located in the long wave-

length side of the absorption edge of the crystal.

From the results of the wavelength measurements we found that the wave number of each spectral line fulfils the following relation:

$$\nu_k = 20270 - \frac{11754}{k^2} \text{ cm}^{-1},$$

where  $k=3, 4, 5, \dots, 9$  and the line of  $k=2$  was not seen in the spectrum. From the above empirical formula the series limit of the hydrogen-like series of Cd S crystal after the temperature correction was found to be 2.41 eV, which is in good agreement with the value of 2.42 eV obtained by other methods. The reduced mass of the exciton in Cd S crystal was found to be about 4.3 times the mass of electron.

Cd S and Zn S crystals have a similar structure, and the numerical values of their lattice constants are quite near. It could be inferred that the full band of Cd S crystal is probably due to the  $S^{--}$  ions and the observed hydrogen-like series of the exciton spectra is probably due to the excited state of  $S^{--}$  ions.

**作者注:** 此文付印後, 有人對理論解釋提出另一看法, 尙待進一步研究。