



HAL
open science

INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE SUR LES SPECTRES OPTIQUES DES IONS DE LA SÉRIE DU FER DANS ZnS

T. Buch, A. Geoffroy, B. Lambert

► **To cite this version:**

T. Buch, A. Geoffroy, B. Lambert. INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE SUR LES SPECTRES OPTIQUES DES IONS DE LA SÉRIE DU FER DANS ZnS. Journal de Physique Colloques, 1974, 35 (C3), pp.C3-159-C3-164. 10.1051/jphyscol:1974322 . jpa-00215570

HAL Id: jpa-00215570

<https://hal.science/jpa-00215570v1>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE SUR LES SPECTRES OPTIQUES DES IONS DE LA SÉRIE DU FER DANS ZnS

T. BUCH (*), A. GEOFFROY et B. LAMBERT

Université de Paris VI, Laboratoire de Luminescence (**),
4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Résumé. — Le ZnS cristallise dans différentes structures : blende, wurtzite et polytypiques ; la wurtzite est instable à basse température. D'autre part, les fautes d'empilement sont fréquentes dans les différentes structures du ZnS. On s'attend donc à trouver différents sites d'impuretés dans ces composés. Un calcul des coefficients du potentiel cristallin dans différentes structures ou fautes d'empilement nous a montré qu'il existe seulement quatre sites : un site cubique dans la blende, un site axial dans la wurtzite et deux autres sites axiaux dans les fautes d'empilement ou les polytypes. Pour confirmer l'existence de ces quatre sites nous avons sélectionné des cristaux de ZnS ayant différentes structures et différentes densités de fautes d'empilement : en particulier, nous avons sélectionné des aiguilles ayant une phase wurtzite prédominante. Nous avons d'abord obtenu une confirmation de notre modèle en observant les quatre sites par des mesures de résonance paramagnétique électronique dans l'état fondamental ${}^6A_1({}^6S)$ de l'ion Mn^{2+} . Nous avons observé les spectres d'émission et d'excitation correspondant aux différentes transitions (${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4G)$, ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ et ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$) de l'ion Mn^{2+} dans les cristaux de ZnS précédemment sélectionnés. Nous avons vérifié quantitativement notre modèle sur le niveau ${}^4E({}^4G)$. Dans ce niveau il n'y a pas de levée de dégénérescence due au champ cristallin axial. Par contre son déplacement est proportionnel à la variation du paramètre de champ cristallin cubique quand on passe d'un site à l'autre. Ce fait est expliqué par une variation des paramètres de Racah B et C due à une modification de la distribution des charges conséquente à une variation du paramètre cubique.

L'existence de différents sites axiaux est connue pour diverses impuretés telles que Cr^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} (états D), Co^{2+} et Ni^{2+} (états F). Dans les cas où la levée de dégénérescence due au champ axial n'est pas observable, nous avons vérifié que le déplacement des raies à zéro phonon était proportionnel aux variations du champ cristallin cubique. Notre théorie rend compte de cet effet.

Abstract. — ZnS crystallizes in different structures : zinc blende, wurtzite and polytypes. Wurtzite is instable at low temperatures. Besides these crystal structures, stacking faults are frequent in all structures. One expects therefore the existence of several possible impurity sites in these crystals. A calculation of the crystal field parameters at different sites in all of these structures has proven only four different sites can exist. One of these is the cubic site found in Zinc blende ; another, the hexagonal site in wurtzite ; and the other two sites exist side by side in stacking faults and polytypes. In order to demonstrate the existence of these four sites we have examined ZnS crystals having different structures and different densities of stacking faults. We have also examined needles in which the wurtzite phase was predominant. We have first been able to confirm our model through the observation of electron spin resonance in the ground state ${}^6A_1({}^6S)$ on Mn^{2+} ions occupying these sites. We have further observed emission and excitation spectra, corresponding to the transitions of Mn^{2+} in these ZnS crystals. We have verified our model quantitatively on the level ${}^4E({}^4G)$ of Mn^{2+} . This level is not split by trigonal fields, but it is shifted by an amount proportional to the change in the cubic field for the different sites. To explain this field dependence of this level, we observe that the Racah parameters B and C should change when a change in the cubic field modifies the covalence of the bonding of Mn^{2+} to its neighbors.

The existence of axial sites has been known for several other ions with crystal-field-split D or F ground states, such as Cr^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} . For all these cases, the displacements are proportional to the changes in the cubic field, when the axial field splitting are quenched. This effect is also considered by our theory.

1. Nature cristallographique des sites dans ZnS. —

1.1 DESCRIPTION DES SITES. — Le sulfure de zinc cristallise dans des structures [1] où les atomes de soufre constituent un empilement compact et les atomes de zinc occupent certains sites tétraédriques intersti-

tiels. Ainsi, chaque structure consiste en une succession de séquences formées de couches alternées de Zn et de S. On distingue :

— la structure blende (système cubique compact) symbolisée par la suite $axb\beta cy\alpha ab\beta cy \dots$ où les lettres latines et grecques représentent respectivement les couches de zinc et de soufre formant une séquence ;

(*) Centro-Atómico-Bariloche, Rio Negro, Argentina.

(**) Equipe de Recherche associée au C. N. R. S.

— la structure wurtzite (système hexagonal compact) notée $\alpha z\beta\beta\alpha z\beta\beta\dots$

— les polytypes qui correspondent à des combinaisons de séquences de types wurtzite et blende se répétant périodiquement suivant l'axe d'empilement.

Mais dans de nombreux cas, les cristaux de ZnS présentent à la fois des séquences cubiques et hexagonales, sans qu'il y ait périodicité des fautes d'empilement correspondant aux changements de séquences : il s'agit alors de cristaux fautés.

Une impureté métallique substituée à un zinc a pour premiers voisins quatre atomes de soufre formant un tétraèdre régulier dans le cas de la blende. Dans le cas d'une structure axiale telle la wurtzite, le tétraèdre peut être déformé. Cependant l'analyse de clichés de rayons X d'échantillons de ZnS cubiques et hexagonaux ne révèle pas de différences significatives dans les paramètres définissant les déformations éventuelles du tétraèdre. La différence entre les empilements n'est donc significative qu'au niveau des deuxièmes voisins qui sont au nombre de douze ; six sont dans le plan d'empilement contenant l'impureté et les six autres forment soit un prisme trigonal (P), soit un anti-prisme (A) (Fig. 1). Le troisième voisinage est parfois constitué d'un seul atome (noté S) placé sur l'axe d'empilement ; l'absence de cet atome est notée N. En se limitant aux trois premiers voisinages on trouve quatre différents sites [2] notés AN, AS, PN et PS (Fig. 1). Les sites AN et PS correspondent respectivement à la blende et à la wurtzite.

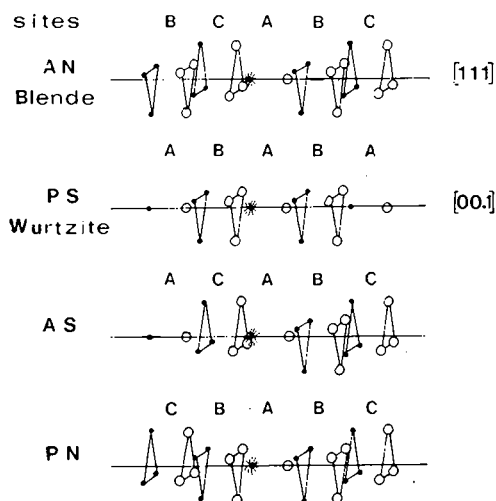
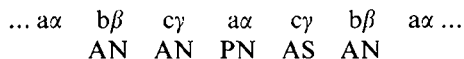


FIG. 1. — Comparaison entre les différents sites rencontrés dans ZnS ; O Soufre, • Zinc, * Site considéré.

Nous venons de voir que le changement de structure ne change l'environnement qu'au niveau des seconds voisins. On s'attend donc à une faible différence d'énergie pour une faute d'empilement. Ces fautes sont fréquentes dans les différentes structures de ZnS.

Une faute d'empilement dans une structure cubique, par exemple, est notée :



Nous voyons que les sites PN et AS sont en nombre égal dans les fautes d'empilement.

1.2 CALCUL DES COEFFICIENTS DU POTENTIEL CRISTALLIN. — En effectuant le développement du potentiel cristallin dans le site d'une impureté de symétrie C_{3v} , et en ne retenant que les coefficients utiles, nous avons, par rapport à l'axe trigonal,

$$V = \gamma_{20} r^2 C_{20} + \gamma_{40} r^4 C_{40} + \gamma_{43} r^4 C_{43} \quad (1)$$

où les C_{1m} sont des harmoniques tesseraux et les γ_{1m} les coefficients du champ cristallin. Dans le cas de la symétrie T_d , $\gamma_{20} = 0$ et $\gamma_{40}/\gamma_{43} = -2\sqrt{5/7}$. Nous pouvons donc réécrire l'éq. (1) en posant

$$V = V_{ax} + V_{cub}$$

où

$$V_{cub} = -\gamma_{43} \sqrt{7/20} r^4 (C_{40} - 2\sqrt{5/7} C_{43}) =$$

$$= -\gamma_c r^4 (C_{40} - \sqrt{20/7} C_{43})$$

$$V_{ax} = \gamma_2 r^2 C_{20} + \gamma_4 r^4 C_{40} \quad (2)$$

avec $\gamma_2 = \gamma_{20}$ et $\gamma_4 = \gamma_{40} + \sqrt{7/20} \gamma_{43}$. Le champ cubique est donc défini par γ_{43} .

Pour obtenir les coefficients avec suffisamment de précision, il a été nécessaire d'effectuer une sommation sur un certain nombre de plans d'empilement compact [3], [4]. Le calcul de ces coefficients γ_{1m} a été effectué pour les différents sites AN, PN, AS et PS, en considérant le cas des structures blende (3 C), wurtzite (2 H), polytypiques (4 H et 6 H) et celui des cristaux cubiques fautés.

Les valeurs calculées des coefficients γ_2 , γ_4 et γ_c sont données dans le tableau I. On remarque que les paramètres calculés pour les quatre sites AN, PN, AS et PS sont caractéristiques de chacun de ces sites et indépendants de la structure cristalline où ils se trouvent. Leurs valeurs sont fixées par l'arrangement des trois premiers voisins et indépendantes du mode d'empilement au-delà. Il ne peut donc y avoir que quatre types de sites dans les différentes structures cristallographiques de ZnS : un site cubique AN où $\gamma_2 = \gamma_4 = 0$ et trois sites axiaux AS, PN et PS.

TABLEAU I

Coefficients du potentiel cristallin correspondant aux différents sites (unités atomiques xR^{l+1})

Sites	γ_2	γ_4	γ_c
AN	- 0,0043	0,0000	+ 1,10
PN	- 0,0041	+ 0,0891	+ 1,19
AS	- 0,0563	- 0,0534	+ 1,12
PS	- 0,0553	+ 0,0367	+ 1,20

L'existence d'un coefficient de champ axial d'ordre 2 dépend exclusivement du caractère N ou S du site : seuls les sites AS et PS ont des coefficients γ_2 non nuls dont les valeurs sont d'ailleurs très voisines. Les coefficients d'ordre 4 dépendent de la nature du site. Le coefficient du champ cubique γ_c dépend principalement de l'arrangement des seconds voisins : les sites antiprismatiques (A) ont un coefficient proche de 1,10 et les sites P un coefficient proche de 1,20.

Nous avons vérifié [2] notre modèle en effectuant des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) sur l'état fondamental ${}^6A_1(S)$ des ions $3d^5$ (Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}). Les cristaux utilisés étaient cubiques avec différentes densités de fautes d'empilement. Nous avons observé, outre le site cubique, deux sites axiaux, qui ont été identifiés aux sites AS et PN existant dans les fautes d'empilement : en effet les raies correspondant à ces deux sites ont la même intensité et la proportion de chacun d'eux est égale à la densité des fautes d'empilement. De plus, des aiguilles ayant une phase wurtzite prédominante [5] ont permis d'observer le troisième site axial caractéristique de la wurtzite (site PS).

2. Résultats expérimentaux en optique. — 2.1 CENTRE MANGANÈSE $Mn^{2+}(3d^5)$. — Nous avons étudié, aux températures de l'hélium liquide, les spectres de raies qui apparaissent dans les bandes d'absorption et d'émission correspondant aux transitions entre l'état fondamental 6A_1 et les états excités issus du terme 4G sur des cristaux de blende et de wurtzite, fautés ou non. Nous avons observé des raies différentes pour chacune de ces structures. Ces résultats contredisent ceux de Langer et Ibuki [6] : il semble que ces auteurs n'aient disposé que de cristaux cubiques fautés.

La transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ correspond à la bande d'absorption à $21\,500\text{ cm}^{-1}$ ($4\,650\text{ \AA}$). La transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ n'est pas observée dans cette région du spectre : l'effet de la covalence [7], [8] est suffisamment important pour lever la dégénérescence entre les niveaux 4A_1 et 4E d'environ $1\,000\text{ cm}^{-1}$ et la probabilité de transition [8] est plus faible vers le niveau 4A_1 que vers 4E . La figure 2 montre les résultats pour des cristaux cubiques, cubiques fautés et de structure wurtzite prédominante. Dans les cristaux purement cubiques (densité de faute d'empilement $\alpha = 0$), on observe (Fig. 2) un « triplet » bien résolu centré à $21\,237\text{ cm}^{-1}$. Cette structure correspond à une transition à zéro phonon et est attribuée aux couplages spin-orbite au second ordre et spin-spin au premier ordre [8]. Les bandes larges (Fig. 2) de plus haute énergie par rapport aux raies à zéro phonon sont attribuées aux phonons acoustiques. Dans les cristaux cubiques fautés ($\alpha = 22\%$, Fig. 2), on voit apparaître deux structures supplémentaires identiques à la structure cubique et déplacées par rapport à cette dernière de $14,9\text{ cm}^{-1}$ et $86,5\text{ cm}^{-1}$. Finalement, dans les cristaux ayant une structure wurtzite prédominante, nous

observons un déplacement de $100,1\text{ cm}^{-1}$ par rapport à la structure observée dans les cristaux cubiques.

Il est relativement simple de relier ces différentes raies aux quatre sites prévus dans ZnS. On remarque en effet, que le déplacement des raies par rapport à la raie cubique est proportionnel aux variations $\delta\gamma_c$ du champ cristallin cubique. Les structures déplacées de $14,9\text{ cm}^{-1}$, $86,5\text{ cm}^{-1}$ et $100,1\text{ cm}^{-1}$ par rapport aux raies cubiques (AN) sont attribuées respectivement aux sites AS, PN et PS.

Des effets similaires sont observés pour deux autres transitions [9] du Mn^{2+} : la bande d'absorption ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ possède une raie à zéro phonon « cubique » située à $19\,684\text{ cm}^{-1}$ ($5\,080\text{ \AA}$) ainsi que des structures supplémentaires déplacées de 97 cm^{-1} vers les hautes énergies dans les cristaux fautés, et de $176,8\text{ cm}^{-1}$ dans la wurtzite. La bande d'émission (${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$) présente une raie sans phonon à $17\,891\text{ cm}^{-1}$ dans les cristaux cubiques, et des raies déplacées vers les hautes énergies dans les cristaux cubiques fautés et dans la wurtzite.

Les raies correspondant à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ possèdent une structure dont les composantes sont partiellement polarisées [9]. Cette structure est beaucoup moins importante que celle qu'on pourrait attendre compte tenu de l'effet du couplage spin-orbite et du champ axial sur ces niveaux. Il est possible qu'un effet Jahn-Teller complexe [10] soit à l'origine de cette « réduction ».

2.2 CAS DES AUTRES IONS DE LA SÉRIE $3d^n$. — Des résultats analogues à ceux décrits ci-dessus pour $Mn^{2+}(3d^5)$ ont été trouvés pour d'autres ions de la série $3d^n$, notamment $Cr^{2+}(3d^4, {}^5D)$, $Fe^{2+}(3d^6, {}^5D)$, $Cu^{2+}(3d^9, {}^2D)$, $Co^{2+}(3d^7, {}^4F)$, $Ni^{2+}(3d^8, {}^3F)$. Dans tous les cas l'état fondamental est dégénéré orbitalement et les transitions optiques s'effectuent entre des niveaux séparés par le champ cristallin.

Les ions libres Cr^{2+} et Fe^{2+} ont un état fondamental 5D qui est dédoublé en 5T_2 et 5E par le champ cristallin cubique. Le spectre d'absorption [14] de Cr^{2+} est aux alentours de $5\,500\text{ cm}^{-1}$ et correspond à la transition ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$; par contre, avec Fe^{2+} , l'absorption [15] se situe vers $3\,000\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$ et correspond à la transition ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$. Dans les deux cas, les résultats obtenus avec les cristaux cubiques ont été interprétés à l'aide d'un effet Jahn-Teller (J-T) agissant sur 5T_2 mais non sur 5E , couplant ces niveaux à un ou deux modes de vibration de symétrie E . Avec les cristaux fautés, il apparaît des raies supplémentaires. Avec Cr^{2+} elles sont déplacées de 36 et 97 cm^{-1} vers les basses énergies par rapport aux raies « cubiques ». Il n'existe pas, à notre connaissance, de données expérimentales relatives aux cristaux ayant une phase wurtzite importante. Avec Fe^{2+} , les raies sont décalées de 12 cm^{-1} et de 120 cm^{-1} dans les cristaux fautés [16].

L'ion $Cu^{2+}(3d^9, {}^2D)$, présente, en absorption et en émission [17], une raie sans phonon à $6\,927\text{ cm}^{-1}$;

TABLEAU II

Déplacements, exprimés en cm^{-1} , des raies dues aux centres axiaux mesurés par rapport à la raie « cubique » (AN) ; les valeurs entre parenthèses correspondent à l'énergie de la raie à zéro phonon « cubique » ; la variation du champ cristallin cubique est notée $\delta\gamma_c$.

Sites	$\delta\gamma_c$	Cr^{2+} ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$	Fe^{2+} ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$	Co^{2+} ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$	Ni^{2+} ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_2$	Cu^{2+} ${}^2\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$
AN	0	(5 220)	(2 900-3 000)	(3 518)	(4 383)	(6 927)
AS	0,02	- 36		- 18	- 11	
PN	0,09	- 97	- 120	- 122	- 102	- 110
PS	0,10			- 133	- 113	

une raie supplémentaire à $6\,913\text{ cm}^{-1}$ apparaît en émission. Ces résultats ont aussi été interprétés [18] à l'aide d'un couplage J-T de l'état fondamental ${}^2\text{T}_2$ à un mode E. Dans les cristaux fautés, on observe deux groupes de raies différemment polarisés [17] : l'un est situé au voisinage des raies « cubiques » et l'autre est déplacé d'environ 110 cm^{-1} vers les basses énergies.

Les spectres d'absorption et d'émission [19] de l'ion Co^{2+} au voisinage de $3\,500\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la transition ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$. Dans un cristal cubique, la raie à zéro phonon à $3\,518\text{ cm}^{-1}$ est attribuée [20] à la transition entre l'état fondamental $\Gamma_8({}^4\text{A}_2)$ et l'état Γ_8^a qui correspond à l'état le plus bas issu de ${}^4\text{T}_2$. Les résultats concernant cet état excité ont reçu une interprétation dans un modèle simple de champ cristallin. Dans un cristal cubique fauté on observe [21] deux raies supplémentaires déplacées vers les basses énergies de 18 cm^{-1} et de 122 cm^{-1} par rapport à la raie « cubique ». Dans un cristal ayant une phase wurtzite importante apparaît une quatrième raie déplacée de 133 cm^{-1} . Par ailleurs un calcul [20] montre que la levée de dégénérescence du niveau $\Gamma_8^a({}^4\text{T}_2)$ par le champ axial d'ordre 2 ne peut être supérieure à 1 cm^{-1} .

Le spectre d'absorption de Ni^{2+} vers $4\,350\text{ cm}^{-1}$ correspond à la transition ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{F})$ [19]. Dans les cristaux cubiques on observe une seule raie à zéro phonon à $4\,383\text{ cm}^{-1}$ attribuée [21] à la transition $\text{A}_1({}^3\text{T}_1) \rightarrow \text{T}_2({}^3\text{T}_2)$. Dans un cristal ayant une phase wurtzite prédominante, on observe une raie à $4\,270\text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs, dans un cristal présentant à la fois les phases blende, wurtzite et polytypique ${}^6\text{H}$, s'ajoutent deux autres raies situées à $4\,372\text{ cm}^{-1}$ et $4\,281\text{ cm}^{-1}$. Le fait qu'à chaque site axial ne corresponde qu'une raie s'interprète [22] en faisant intervenir un effet Jahn-Teller dynamique sur l'état excité ${}^3\text{T}_2$.

Le tableau II groupe les résultats expérimentaux concernant les ions à couches incomplètes. Dans le cas des ions Co^{2+} et Ni^{2+} , où la levée de dégénérescence due au champ axial n'est pas visible, on voit apparaître quatre raies. On vérifie que le déplacement des raies correspondant aux trois sites axiaux AS, PN et PS est proportionnel aux variations $\delta\gamma_c$ du potentiel cristallin cubique. Les résultats relatifs aux autres ions sont

plus complexes et incomplets. Cependant nous avons tenté d'identifier certaines raies supplémentaires qui apparaissent dans les cristaux cubiques fautés. Dans tous les cas, ces raies sont déplacées vers les basses énergies par rapport à la raie « cubique ».

TABLEAU III

Déplacements calculés (en cm^{-1}) des raies dues à Mn^{2+} dans les centres axiaux, par rapport à la raie « cubique » (AN).

Sites	${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$	${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$	${}^4\text{E}({}^4\text{G})$
AS	+ 4 ± 20	+ 20 ± 15	+ 35 ± 10
PN	+ 10 ± 60	+ 70 ± 40	+ 130 ± 30
PS	+ 30 ± 80	+ 90 ± 55	+ 160 ± 40

3. Théorie de l'effet du potentiel cubique dans le modèle covalent. — Il apparaît que dans la plupart des cas étudiés, le déplacement des raies est proportionnel à la variation $\delta\gamma_c$ du paramètre du potentiel cubique calculé sur la base de notre modèle. Cette observation augure bien de la validité de ce modèle dans ses aspects quantitatifs.

Si l'on tente d'interpréter les déplacements des raies sans phonon dans un modèle simple du champ cristallin, on est confronté dans tous les cas à des difficultés ou à des contradictions. En effet, dans un tel modèle :

— La transition ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{G})$ de l'ion Mn^{2+} est indépendante de γ_c , alors qu'en fait on trouve un déplacement des raies pouvant aller jusqu'à 100 cm^{-1} dans le cas du site PS. En outre, l'énergie des autres transitions de Mn^{2+} varie dans un sens opposé à celui qui est observé.

— Les déplacements des raies des autres ions s'effectuent aussi en sens inverse et sont beaucoup plus importants que ceux qui sont mesurés.

Nous proposons donc une explication de l'effet de la variation du champ cubique qui fait intervenir la covalence. Dans cette optique, une variation $\delta\gamma_c$ du champ cubique provoque une redistribution de la densité des charges entre l'impureté et les atomes

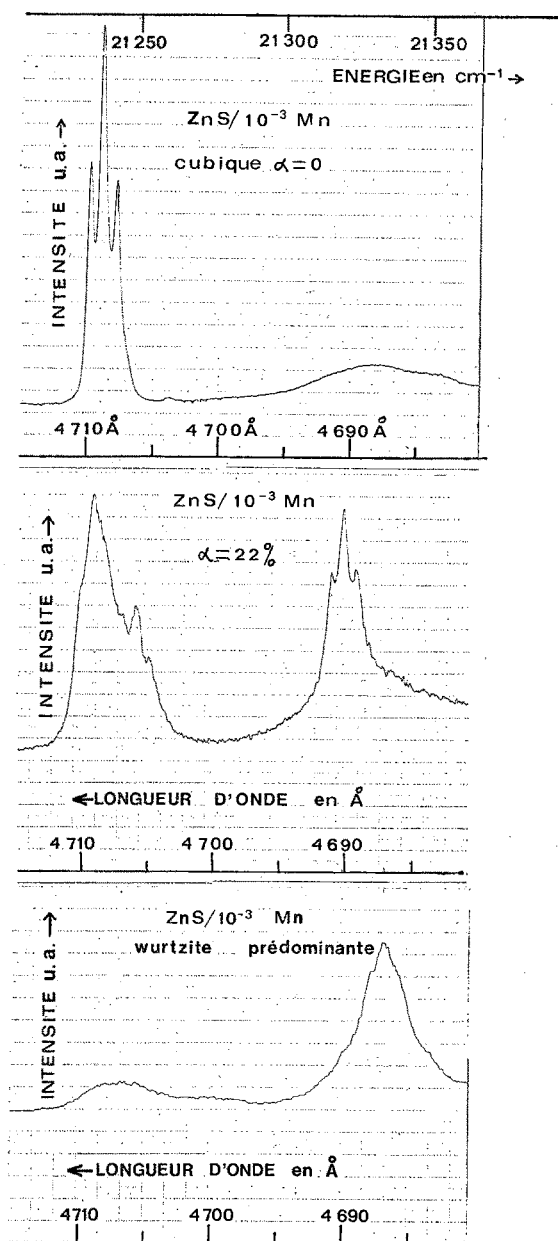


FIG. 2. — Spectre d'excitation de la luminescence de Mn^{2+} correspondant à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ dans des cristaux purement cubiques, cubiques fautés (densité de fautes d'empilement $\alpha = 22\%$) et de phase wurtzite prédominante.

soufre voisin (ligandes) ; cette redistribution implique une modification des paramètres de Racah A, B, C et du paramètre Δ ; elle peut être calculée à partir de la théorie des orbitales moléculaires [11].

L'énergie des niveaux d'une impureté dépend de Δ et de A, B, C ($E(A, B, C, \Delta)$). La forme précise de cette dépendance est donnée par les matrices de Tanabe et Sugano [13]. Cependant, dans les cas d'une délocalisation des électrons, les orbitales n'étant plus strictement des orbitales d, la covalence intervient dans ces expressions car les paramètres A, B et C ne sont pas les mêmes pour les électrons t_2 et e. Pour

ne citer qu'un exemple, l'expression de l'énergie des états 5E et 5T_2 de $Cr^{2+}(d^4)$ devient :

$$E({}^5E) = (3A - 15B)_{t_2t_2} + (3A - 6B)_{e_2e} - 3/5 \Delta \quad (3a)$$

$$E({}^5T_2) = (A - 5B)_{t_2t_2} + (4A - 8B)_{e_2e} + (A - 8B)_{ee} + 2/5 \Delta \quad (3b)$$

au lieu de $E({}^5D) = 6A - 21B$. Nous voyons que dans cette approximation, la transition ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ ne dépend plus seulement de Δ .

Par ailleurs, Δ n'est plus proportionnel à γ_c . On a

$$\frac{d\Delta}{d\gamma_c} = \frac{\partial \Delta}{\partial \gamma_c} + \frac{\partial \Delta}{\partial x} \frac{dx}{d\gamma_c} \quad (4)$$

où x est un paramètre décrivant la covalence, et où le deuxième terme est calculé à l'aide des orbitales moléculaires. On trouve que ce terme est négatif, ainsi $d\Delta/d\gamma_c < \partial \Delta/\partial \gamma_c$.

Le déplacement des niveaux d'énergie est donné par

$$\frac{dE}{d\gamma_c} = \frac{\partial E}{\partial \Delta} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \gamma_c} + \sum_i \frac{\partial \Delta}{\partial x_i} \frac{dx_i}{d\gamma_c} \right) + \sum_{i,j} \frac{\partial E}{\partial P_i} \frac{\partial P_i}{\partial x_j} \frac{dx_j}{d\gamma_c} \quad (5)$$

Dans cette expression $P_i = A, B$ ou C et les paramètres x_j décrivent la covalence. Les dérivées partielles $\partial E/\partial \Delta, \partial E/\partial P_i$ sont obtenues à partir des matrices de Tanabe et Sugano modifiées en tenant compte des éq. (3a) et (3b). L'ordre de grandeur est typiquement [9] de 0,10.

Dans un travail précédent [9] nous avons calculé des déplacements des raies du Mn^{2+} en utilisant un seul paramètre pour décrire la covalence. Dans ce cas $P_i = xP_i^0, P_i^0$ étant la valeur pour l'ion libre. L'accord entre les résultats expérimentaux et ceux du calcul (Tableau III) sont satisfaisants pour la bande ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$. Les déplacements calculés sont légèrement plus forts que ceux observés. L'accord est moins bon pour les triplets orbitaux 4T_1 et 4T_2 .

Pour les autres ions, afin d'expliquer les effets, il est nécessaire d'employer deux paramètres, x et y , pour les orbitales t_2 et e respectivement. Ainsi par exemple : $B_{t_2t_2} = x^2 B_0, B_{t_2e} = xyB_0, B_{ee} = y^2 B_0$. En ce qui concerne les ions Cr, Fe, Co, Ni le paramètre A figure dans les expressions de l'énergie, ce qui n'a pas permis de calculer les valeurs précises des déplacements. En effet, A ne figure pas dans les expressions habituelles des énergies des raies spectrales, et il n'y a pas de données sur sa valeur pour les différents ions. Si l'on admet que notre théorie explique quantitativement les déplacements, on obtient pour A des valeurs de quelques milliers de cm^{-1} , ce qui est tout à fait raisonnable.

Nous voulons cependant souligner les limites de cette interprétation ; notamment l'effet Jahn-Teller doit jouer un rôle important au moins dans tous les niveaux triplement dégénérés, comme le montre la disparition des dédoublements dus au champ axial. Un tel rôle reste encore à déterminer.

Bibliographie

- [1] ROTH, W. L., *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. Chap. 3 (North-Holland Publ. Co-Amsterdam) 1967.
- [2] BUCH, T., CLERJAUD, B., LAMBERT, B. et KOVACS, P., *Phys. Rev. B* **7** (1973) 184.
- [3] RYSKIN, A. I. et KHIL'KO, G. I., *Sov. Phys. Solid State* **11** (1970) 3104.
- [4] BARTHOU, B., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **271** (1970) 966.
- [5] LAMBERT, B., BUCH, T., GEOFFROY, A. et KOVACS, P., *Solid State Commun.* **12** (1973) 147.
- [6] LANGER, D. et IBUKI, S., *Phys. Rev.* **138** (1965) A 809.
- [7] KOIDE, S. et PRYCE, M. H. L., *Phil. Mag.* **3** (1958) 607.
- [8] BLANCHARD, C. et PARROT, R., *Solid State Commun.* **10** (1972) 413.
- [9] LAMBERT, B., BUCH, T. et GEOFFROY, A., *Phys. Rev. B* **8** (1973) 863.
- [10] VINK, A. T. et VAN GORKAM, G. G. P., *J. of Lumin.* **5** (1972) 379.
- [11] BUCH, T. et GELINEAU, A., *Phys. Rev. B* **4** (1971) 1444.
- [12] GRIFFITH, J. S., *The Theory of Transition Metal Ions*, (Cambridge UP London) 1961.
- [13] TANABE, Y. et SUGANO, S., *J. Phys. Soc. Japan* **9** (1954) 753.
- [14] VALLIN, J. T., SLACK, G. A., ROBERTS, S. et HUGHES, A. E., *Phys. Rev. B* **2** (1970) 4313.
- [15] HAM, F. S. et SLACK, G. A., *Phys. Rev. B* **4** (1971) 777.
- [16] KAZANSKII, S. A., RYSKIN, A. I. et KHIL'KO, G. I., *Opt. Spectr.* **27** (1969) 156.
- [17] BROSER, I. et MAIER, H., *J. Phys. Soc. Japan* **21** suppl. (1966) 254.
- [18] CLERJAUD, B. et GELINEAU, A., *Phys. Rev. B* (à paraître).
- [19] KAZANSKII, S. A., RYSKIN, A. I. et KHIL'KO, G. I., *Sov. Phys. Solid State* **10** (1969) 1899.
- [20] RYSKIN, A. I. et KHIL'KO, G. I., *Opt. Spectr.* (1971) 405.
- [21] RYSKIN, A. I., SYSOJEV, P. A. et KHIL'KO, G. I., *Fiz. Tver. Tel.* **14** (1971) 911 ; *Sov. Phys. Solid State* **14** (1972) 779.
- [22] KAUFMAN, U., KOIDE, P. et SCHIRMER, O. F., *J. Phys. C* **6** (1973) 310.