

Р. А. Кастро

## НАБЛЮДЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ ЕВРОПИЯ В $Pb_{1-x}Eu_xS$

*Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{151}Eu$  показано, что центры европия в катионной подрешетке  $PbS$  являются электрически активной примесью: в образцах  $n$ -типа спектры соответствуют нейтральным донорным центрам ( $Eu^{2+}$ ), тогда как в образцах  $p$ -типа спектры соответствуют ионизованному состоянию этого центра ( $Eu^{3+}$ ). Для частично компенсированного материала наблюдался процесс быстрого электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами.*

В настоящей работе возможности мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{151}Eu$  используются для идентификации нейтральных и ионизованных состояний примесных атомов европия в  $PbS$ . Отметим, что в литературе отсутствуют данные о поведении примесных атомов европия в халькогенидах свинца.

Образцы  $Pb_{1-x}Eu_xS$  получали методом сплавления  $PbS$  и  $EuS$  в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом слитков при  $650^\circ C$  в течение 120 часов. Использовался изотоп  $^{151}Eu$  в химической форме  $EuS$ . Образцы были однофазными и имели структуру типа  $NaCl$ . В качестве компенсирующих примесей использовались либо сверхстехиометрический свинец (донорная примесь), либо натрий (акцепторная примесь). Шихта составлялась в предположении, что примесные атомы европия и натрия замещают атомы свинца (состав образцов записывался в виде  $Pb_{1-x-y}Eu_xNa_yS$ ).

Измерение мессбауэровских спектров  $^{151}Eu$  проводилось на спектрометре MC-2201 с источником  $^{151}Sm_2O_3$ , температуры источника и поглотителя были одинаковыми (295 или 80 K), изомерные сдвиги приводятся относительно спектра соединения  $EuF_3$  при 295 K. Мессбауэровские спектры  $^{151}Eu$  образцов  $Pb_{1-x-y}Eu_xNa_yS$ , измеренные при температуре 295 K, приведены на рис. 1.

Спектры вырожденных электронных ( $Pb_{0,996}Eu_{0,004}S$ ,  $n \sim 8,10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) (рис. 1,а) и дырочных ( $Pb_{0,986}Eu_{0,004}Na_{0,01}S$ ,  $p \sim 5,10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) (рис. 1,д) образцов при температурах 80 и 295 K представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте, близкой к аппаратурной ( $3,59 \pm 0,08 \text{ мм/с}$ ), изомерный сдвиг которых практически не зависит от температуры измерения спектров, но зависит от типа проводимости образца: для электронных образцов изомерный сдвиг типичен для соединений двухвалентного европия ( $\delta_{Eu^{2+}} = -11,51 \pm 0,08 \text{ мм/с}$ ) и для дырочных образцов изомерный сдвиг типичен для соединений трехвалентного европия ( $\delta_{Eu^{3+}} = 0,51 \pm 0,08 \text{ мм/с}$ ). Спектры образцов  $Pb_{0,996}Eu_{0,004}S$  и  $Pb_{0,986}Eu_{0,004}Na_{0,01}S$  следует отнести к изолированным примесным центрам европия в узлах свинца решетки  $PbS$  (октаэдрическое окружение центров европия атомами серы), а различие изомерных сдвигов спектров вырожденных электронных и дырочных образцов объясняется процессом перезарядки примесных атомов европия: в запрещенной зоне  $PbS$  центры европия образуют донорные уровни, так что спектры электронных образцов отвечают нейтраль-

ным донорным центрам европия ( $Eu^{2+}$ , электронная конфигурация  $4f^7$ ), а спектры дырочных образцов отвечают однократно ионизованным донорным центрам европия ( $Eu^{3+}$ , электронная конфигурация  $4f^6$ ). Наблюдается отличие изомерных сдвигов мессбауэровских спектров  $^{151}Eu$  примесных атомов европия от изомерных сдвигов мессбауэровских спектров  $^{151}Eu$  соединений  $EuS$  ( $\delta = -11,93 \pm 0,08$  мм/с) и  $Eu_2S_3$  ( $\delta = 0,78 \pm 0,08$  мм/с), что отражает различие в степени ионности химической связи атомов европия с атомами серы в его первой координационной сфере для случая примесных атомов и соответствующих сульфидов европия.

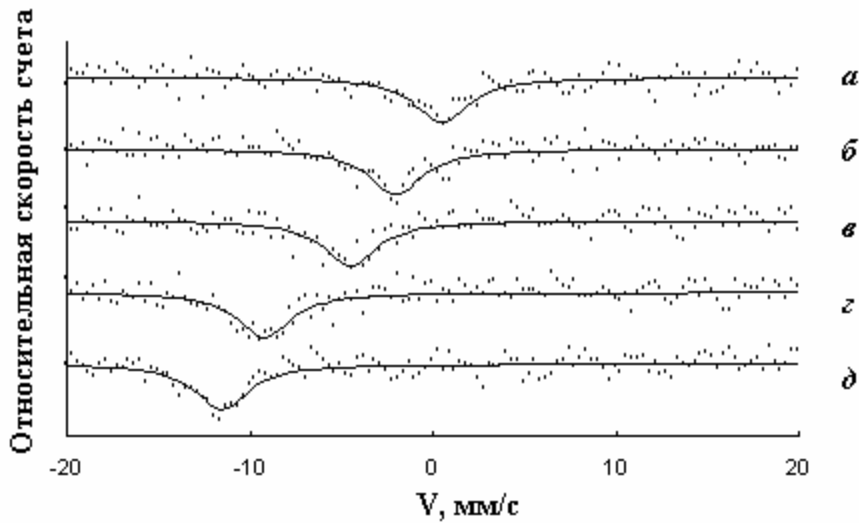


Рис. 1. Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{151}Eu$  в:  
 а —  $Pb_{0,986}Eu_{0,004}Na_{0,01}S$ , б —  $Pb_{0,993}Eu_{0,004}Na_{0,003}S$ , в —  $Pb_{0,994}Eu_{0,004}Na_{0,002}S$ ,  
 г —  $Pb_{0,995}Eu_{0,004}Na_{0,001}S$  и д —  $Pb_{0,996}Eu_{0,004}S$  при 295 К

Спектры частично компенсированных вырожденных образцов  $Pb_{0,995}Eu_{0,004}Na_{0,001}S$  ( $n \sim 6,10^{19}$  см $^{-3}$ ) (рис. 1,б),  $Pb_{0,994}Eu_{0,004}Na_{0,002}S$  ( $n \sim 4,10^{19}$  см $^{-3}$ ) (рис. 1,в) и  $Pb_{0,985}Eu_{0,004}Na_{0,003}S$  ( $n \sim 2,10^{19}$  см $^{-3}$ ) (рис. 1,г) при 80 и 295 К представляют собой одиночные линии, изомерный сдвиг которых закономерно изменяется при изменении соотношения концентраций европия и натрия. Отметим, что аналогичная картина наблюдалась для мессбауэровских спектров примесных атомов  $^{57}Fe$  в частично компенсированном  $GaAs$  [1].

Для объяснения наблюдающегося явления следует иметь в виду, что в частично вырожденных образцах  $Pb_{1-x-y}Eu_xNa_yS$  уровень химического потенциала привязан к донорному уровню европия и тонкая структура мессбауэровских спектров зависит от соотношения между временем жизни мессбауэровского уровня  $^{151}Eu$  ( $\tau_0 \sim 1,4 \cdot 10^{-8}$  с) и временем электронного обмена  $\tau$  между нейтральными и ионизованными донорными центрами европия:

• если  $\tau \ll \tau_0$ , то в мессбауэровском спектре  $^{151}Eu$  будет наблюдаться одна линия, с изомерным сдвигом

$$\delta = \frac{\delta_{Eu^{3+}} + P\delta_{Eu^{2+}}}{1+P}, \quad (1)$$

отвечающая «усредненному» состоянию центров европия, возникающего за счет быстрого электронного обмена между центрами  $Eu^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  (здесь  $P$  — отношение концентраций нейтральных и ионизованных центров европия);

• если  $\tau \gg \tau_0$ , то в мессбауэровском спектре  $^{151}Eu$  будут наблюдаться две линии, отвечающие нейтральным  $Eu^{2+}$  и ионизованным  $Eu^{3+}$  центрам европия.

Очевидно, что спектры на рис. 1, б, в, г демонстрируют ситуацию быстрого электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами европия, возникающую из-за нахождения уровня химического потенциала вблизи энергетического уровня европия (образцы  $Pb_{0,995}Eu_{0,004}Na_{0,001}S$ ,  $Pb_{0,994}Eu_{0,004}Na_{0,002}S$  и  $Pb_{0,993}Eu_{0,004}Na_{0,003}S$  отвечают условию  $P \sim 1$ ).

На рис. 2 показана зависимость изомерного сдвига мессбауэровского спектра усредненного состояния европия  $\delta$  от  $P$  (последняя величина определялась из соотношения концентраций европия и натрия) и видно, что имеется удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин.

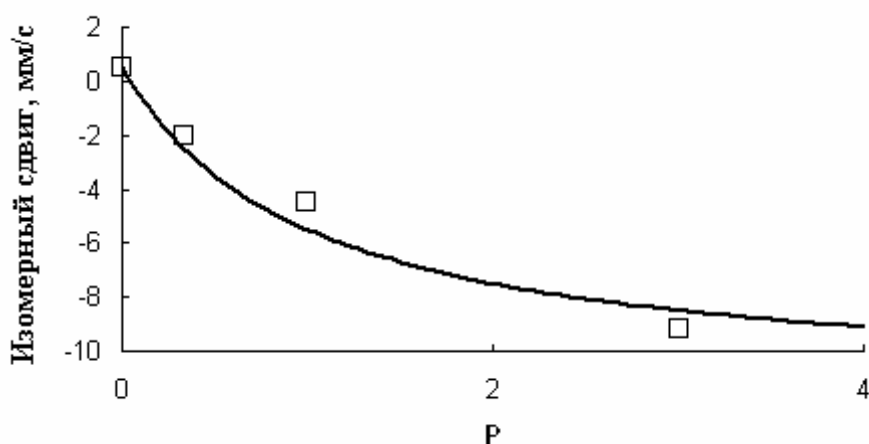


Рис. 2. Зависимость изомерного сдвига мессбауэровского спектра «усредненного» состояния центров европия при 295 К от  $P$ : точками представлены экспериментальные данные, а сплошной линией проведена теоретическая зависимость, описываемая формулой (1)

Таким образом, обнаружен быстрый электронный обмен между нейтральными и ионизованными донорными центрами европия в  $PbS$ . Этот обмен реализуется путем заброса электрона центром  $Eu^{2+}$  в зону проводимости с последующим захватом его центром  $Eu^{3+}$ . Для такого процесса время жизни ионизованного центра  $Eu^{3+}$   $\tau$  определяется скоростью захвата этим центром электрона:

$$\tau = \frac{1}{n\sigma V}, \quad (2)$$

где  $n$  — концентрация электронов,  $V$  — их тепловая скорость,  $\sigma$  — сечение захвата электрона центром  $Eu^{3+}$ . Поскольку для всех исследованных образцов  $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $V \sim 10^7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  и, используя  $\sigma = 10^{-13} \text{ см}^2$  (допустимое значение для сечения захвата электрона кулоновским центром), получим  $\tau \sim 10^{-14} \text{ с}$ , т. е. за время жизни мессбауэровского уровня  $\tau_0$  происходит более  $10^6$  актов переза-

рядки центров европия, и в мессбауэровском спектре  $^{151}\text{Eu}$  наблюдается «усредненное» состояние примесных центров европия.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Серегин П. П., Степанова Т. Р., Кожанова Ю. В., Волков В. П. Мессбауэровское исследование примесных атомов железа в арсениде галлия // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 8. С. 917–921.

*R. Castro*

### OBSERVATION OF ELECTRON EXCHANGE BETWEEN IMPURITIES CENTERS OF Eu IN PbS

*It was shown by means of the Mossbauer spectroscopy on the  $^{151}\text{Eu}$  isotope that the Eu centers in the cation sublattice of PbS acted like an electrically active impurity: in n-type samples the spectrum corresponds to the neutral donor centers ( $\text{Eu}^{2+}$ ), while in p-type samples it corresponds to the ionized state of this center ( $\text{Eu}^{3+}$ ). In partially compensated samples the fast electron exchange between neutral and ionized centers was observed*