

Мёссбауэровское исследование донорных центров европия в PbS

© Э.С. Хужакулов

Ташкентский областной государственный педагогический институт,
702500 Ангрэн, Узбекистан

(Получена 21 февраля 2005 г. Принята к печати 20 апреля 2005 г.)

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

PACS: 76.80.+y, 71.55.Ht, 61.72.Yx

Мёссбауэровская спектроскопия оказалась эффективным методом идентификации примесных центров олова в халькогенидах свинца: параметры мёссбауэровских спектров позволяют определить зарядовое состояние примесных атомов, их электронную структуру и симметрию локального окружения [1–3]. В настоящей работе возможности мёссбауэровской 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 PbS, легированные европием, получали путем сплавления исходных компонент в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом слитков при 650°C в течение 120 ч. Использовался обогащенный до 90% препарат ^{151}Eu в химической форме EuS. Образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. Поскольку не исключалась возможность электрической активности примесных атомов европия, в качестве компенсирующих примесей использовались либо сверхстехиометрический свинец (донорная примесь), либо натрий (акцепторная примесь), а исходная шихта составлялась в предположении, что примесные атомы европия и натрия замещают атомы свинца, так что состав образцов может быть записан в виде $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Na}_y\text{S}$.

Измерение мёссбауэровских спектров ^{151}Eu проводилось на промышленном спектрометре MC-2201 с источником $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$, причем температуры источника и поглотителя были одинаковыми (295 или 80 K). Калибровка спектрометра осуществлялась по спектрам соединений EuF_3 и EuS с источником $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$. Изомерные сдвиги мёссбауэровских спектров приводятся относительно спектра соединения EuF_3 при 295 K. Типичные мёссбауэровские спектры ^{151}Eu образцов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Na}_y\text{S}$, измеренные при температуре 295 K, приведены на рис. 1.

Мёссбауэровские спектры ^{151}Eu электронных ($\text{Pb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{S}$, $n \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) (рис. 1, *a*) и дырочных ($\text{Pb}_{0.986}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.01}\text{S}$, $p \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) (рис. 1, *e*) образцов с вырожденным газом носителей заряда

при температурах 80 и 295 K представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте, близкой к аппаратной ($3.59 \pm 0.08 \text{ мм/с}$), изомерный сдвиг которых слабо зависит от температуры измерения спектров, но зависит от типа проводимости образца: для электронных образцов изомерный сдвиг типичен для соединений двухвалентного европия $\delta_{\text{Eu}^{2+}} = -(11.51 \pm 0.08) \text{ мм/с}$ и для дырочных образцов изомерный сдвиг типичен для соединений трехвалентного европия $\delta_{\text{Eu}^{3+}} = 0.51 \pm 0.08 \text{ мм/с}$. Мёссбауэровские спектры указанных образцов следует отнести к изолированным примесным центрам европия в узлах свинца решетки PbS (октаэдрическое окружение центров европия атомами серы), а различие изомерных сдвигов спектров 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 нейтральным донорным центрам европия (Eu^{2+} , электронная конфигурация $4f^7$), а спектры

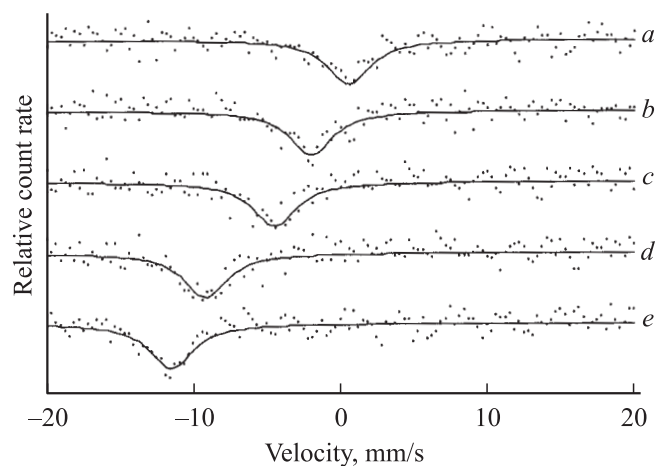


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{151}Eu в $\text{Pb}_{0.996}\text{Eu}_{0.004}\text{S}$ (*a*), $\text{Pb}_{0.995}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.001}\text{S}$ (*b*), $\text{Pb}_{0.994}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.002}\text{S}$ (*c*), $\text{Pb}_{0.993}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.003}\text{S}$ (*d*) и $\text{Pb}_{0.986}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.01}\text{S}$ (*e*) при 295 K.

дырочных образцов отвечают однократно ионизованным донорным центрам европия (Eu^{3+} , электронная конфигурация $4f^6$). Следует подчеркнуть, что наблюдается отличие изомерных сдвигов мёссбауэровских спектров ^{151}Eu примесных атомов европия от изомерных сдвигов мёссбауэровских 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.

Мёссбауэровские спектры ^{151}Eu частично компенсированных вырожденных образцов $\text{Pb}_{0.995}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.001}\text{S}$ ($n \approx 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) (рис. 1, *b*), $\text{Pb}_{0.994}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.002}\text{S}$ ($n \approx 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) (рис. 1, *c*) и $\text{Pb}_{0.993}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.003}\text{S}$ ($n \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) (рис. 1, *d*) при 80 и 295 К представляют собой одиночные линии, изомерный сдвиг которых закономерно изменяется при изменении соотношения концентраций европия и натрия. Аналогичная картина наблюдалась для мёссбауэровских спектров примесных атомов ^{57}Fe в частично компенсированном GaAs [4].

Для объяснения наблюдающегося явления следует иметь в виду, что в образцах $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Na}_y\text{S}$ с частично вырожденным электронным газом уровень химического потенциала привязан к донорному уровню европия. Тонкая структура мёссбауэровских спектров зависит от соотношения между временем жизни мёссбауэровского уровня ^{151}Eu ($\tau_0 \approx 1.4 \cdot 10^{-8}$ с) и временем электронного обмена τ между нейтральными и ионизованными донорными центрами европия:

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

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

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 мёссбауэровском спектре ^{151}Eu будут наблюдаться две линии, отвечающие нейтральным (Eu^{2+}) и ионизованным (Eu^{3+}) центрам европия.

Очевидно, что спектры на рис. 1, *b, c, d* демонстрируют ситуацию быстрого электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами европия, возникающую из-за нахождения уровня химического потенциала вблизи энергетического уровня европия (образцы $\text{Pb}_{0.995}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.001}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.994}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.002}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.993}\text{Eu}_{0.004}\text{Na}_{0.003}\text{S}$ отвечают условию $P \approx 1$).

На рис. 2 показана зависимость изомерных сдвигов мёссбауэровских спектров усредненного состояния европия δ от P (последняя величина определялась из соотношения концентраций европия и натрия) и видно, что имеется удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин.

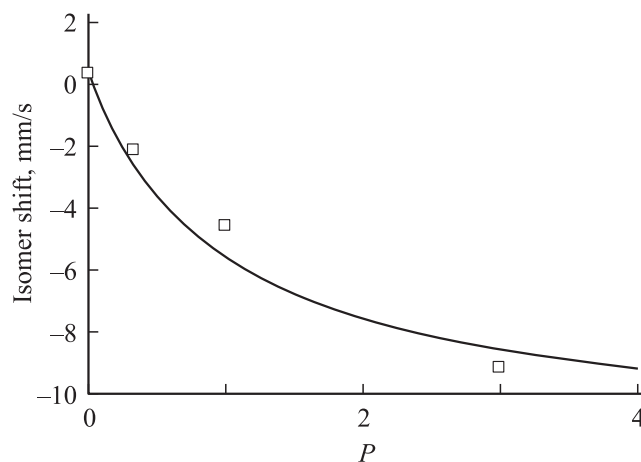


Рис. 2. Зависимость изомерных сдвигов мёссбауэровских спектров „усредненного“ состояния центров Eu при 295 К от отношения концентраций нейтральных и ионизованных центров Eu P . Точками представлены экспериментальные данные, а сплошной линией проведена теоретическая зависимость (1).

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

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

где n — концентрация электронов, V — их тепловая скорость, σ — сечение захвата электрона центром Eu^{3+} . Поскольку для всех исследованных образцов $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $V \approx 10^7 \text{ см/с}$, используя значение $\sigma = 10^{-13} \text{ см}^2$ (допустимое значение для сечения захвата электрона кулоновским центром), получим $\tau \approx 10^{-14}$ с, т. е. за время жизни мёссбауэровского уровня τ_0 происходит более 10^6 актов перезарядки центров европия и в мёссбауэровском спектре ^{151}Eu наблюдается „усредненное“ состояние примесных центров европия.

Список литературы

- [1] С.А. Немов, Н.П. Серегин. ФТП, **36**, 914 (2002).
- [2] С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин. ФТП, **37**, 279 (2003).
- [3] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.П. Серегин. ФТП, **37**, 1414 (2003).
- [4] П.П. Серегин, Т.Р. Степанова, Ю.В. Кожанова, В.П. Волков. ФТП, **37**, 917 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

A Mössbauer study of Eu donor centers in PbS

E.S. Khuzhakulov

Tashkent Regional State Pedagogical Institute,
702500 Angren, Uzbekistan

Abstract It has been shown by means of the Mössbauer spectroscopy on the ^{151}Eu isotope that the Eu center in the cation sublattice of PbS acts like an electrically active impurity: in n -type samples the spectrum corresponds to the neutral state of a donor center (Eu^{2+}), while in p -type samples it relates to the ionized state of this center (Eu^{3+}). In partially compensated samples, fast electron exchange between neutral and ionized centers takes place.