

# Études sur les centres d'impureté de fer dans les semiconducteurs II-VI ZnTe et ZnS par spectrométrie Mössbauer d'absorption et d'émission

C. Garcin

## I. Considérations méthodologiques sur la spectrométrie Mössbauer en absorption et en émission [1]

La spectrométrie Mössbauer est une technique microscopique devenue aujourd'hui d'usage courant en physique et chimie du solide et des matériaux.

Toutefois, alors que la spectrométrie Mössbauer d'absorption (ci-après désignée par SMA) est utilisée dans de nombreux laboratoires comme technique de caractérisation et d'étude, la spectrométrie Mössbauer d'émission (ci-après désignée par SME) est d'usage beaucoup moins courant.

Rappelons qu'à la différence de la SMA, en SME la matrice n'est pas dopée avec l'isotope Mössbauer lui-même (en l'occurrence  $^{57}\text{Fe}$ ) mais avec son parent radioactif (en l'occurrence  $^{57}\text{Co}$ ). Dans les deux cas, cependant, la transition Mössbauer observée est la transition nucléaire de 14,4 KeV de  $^{57}\text{Fe}$ . Alors que, en SMA, le spectre d'absorption de  $^{57}\text{Fe}$  est relevé en utilisant une source mobile de référence à raie unique telle que  $^{57}\text{Co}$  dans Rh par exemple, en SME le spectre d'émission de  $^{57}\text{Fe}$  est relevé en utilisant un absorbeur mobile de référence à raie unique tel que  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$  par exemple.

On pourrait penser, a priori, que les deux spectrométries sont strictement équivalentes et que ce n'est que la commodité d'utilisation qui justifie la préférence accordée à la SMA.

En fait, deux caractères essentiels différencient la SME de la SMA, la concentration de l'isotope Mössbauer dans la matrice et les conditions temporelles de l'observation du photon  $\gamma$  émis ou absorbé par la sonde Mössbauer, c'est-à-dire par le noyau de cet isotope.

En SMA, l'isotope Mössbauer est, suivant les cas, un constituant normal de la matrice ou bien un élément dopant introduit en substitution d'un autre élément lorsque la chimie le permet. Les concentrations atomiques requises en  $^{57}\text{Fe}$  doivent être généralement supérieures à  $10^{-3}$  pour permettre l'observation du spectre d'absorption. Par contre, en SME, les spectres d'émission peuvent être observés à partir de concentrations atomiques en  $^{57}\text{Co}$  extrêmement faibles, de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-9}$ .

En SMA, la configuration électronique de l'atome (ou de l'ion) Mössbauer est nécessairement à l'équilibre thermodynamique. En SME, l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  résulte de la transformation radioactive par capture K de l'isotope  $^{57}\text{Co}$  et l'observation du  $\gamma$  Mössbauer émis par  $^{57}\text{Fe}$  intervient après un laps de temps d'environ  $10^{-7}\text{s}$  correspondant à la durée de vie  $\tau_n$  de l'état nucléaire excité de 14,4 keV de cet isotope. En un laps de temps aussi court après la transformation radioactive, le retour à l'équilibre du cortège électronique de la sonde Mössbauer n'est pas nécessairement achevé.

Par voie de conséquence, la mise en œuvre de la SME permet d'accéder :

- d'une part, à l'étude des impuretés isolées sans interactions mutuelles,
- d'autre part, à l'étude spécifique d'états de charge ou de spin métastables ou d'autres configurations électroniques instables, ainsi qu'à leur retour à l'équilibre thermodynamique (relaxation), sous réserve que leur durée de vie  $\theta$  soit plus grande ou au moins du même ordre que la durée de vie  $\tau_n$  de l'état nucléaire excité émetteur du  $\gamma$  Mössbauer.

## II. Considérations générales concernant les centres d'impureté de fer dans ZnTe et dans ZnS [2, 3, 4]

Ainsi, l'utilisation couplée de la SME, et de la SMA sur l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  nous a permis d'effectuer une étude approfondie des divers centres d'impureté du fer substitué au zinc dans les deux composés extrêmes de la série des chalcogénures de zinc, le sulfure ZnS (blende de zinc) et le tellurure ZnTe.

Dans ces deux matrices diamagnétiques et semiconductrices (ZnS est de type n et ZnTe est de type p), le cation  $\text{Zn}^{2+}$  se trouve en site tétraédrique régulier (groupe de symétrie  $T_d$ ) avec coordination 4, et peut être facilement substitué par une impureté 3d telle que le fer. Les deux matrices présentent toutefois une diffé-

*Maître de conférences de physique à l'université Pierre et Marie Curie.*

*Laboratoire de spectrométrie Mössbauer, Service de physique du solide et de résonance magnétique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette.*

rence de degré de covalence, ZnTe étant nettement plus covalent que ZnS.

Lorsqu'il est substitué au zinc, le fer se présente normalement sous forme d'un ion  $Fe^{2+}$  ( $3d^6$  :  $L=2$ ,  $S=2$ ) et possède donc le même type de schéma de niveaux électroniques dans les deux matrices. Du fait du caractère diamagnétique de ces matrices, il n'y a pas de champ interne et donc pas d'interaction hyperfine magnétique. De plus, le caractère cubique de la symétrie du site implique que, en principe, il n'y a pas de gradient de champ électrique et donc pas d'interaction quadrupolaire. Toutefois, l'ion  $Fe^{2+}$  peut être sensible aux interactions quadrupolaires induites par les contraintes aléatoires inhérentes à tout cristal réel. Les effets de ces contraintes sont généralement faibles, sauf dans certaines conditions d'observation très particulières (cf. § VI).

### III. Étude comparée en SME de l'état de charge $Fe^{1+}$ dans ZnTe et dans ZnS stoechiométriques [2, 5]

Comme on peut le voir sur les figures 1 et 2 (spectres a), le spectre d'émission Mössbauer de l'impureté  $^{57}Fe$  substituée au zinc se compose dans les deux matrices à la température ambiante, tout comme le spectre d'absorption, d'une raie unique correspondant à l'état de charge normal  $Fe^{2+}$  caractérisé par son déplacement isomérique : celui-ci est plus faible dans ZnTe que dans ZnS (par référence au fer métallique,  $\epsilon = (0,59 \pm 0,02)$  mm/s dans ZnTe et  $\epsilon = (0,64 \pm 0,02)$  mm/s dans ZnS), ce qui reflète le caractère plus covalent de ZnTe que de ZnS.

Lorsque la température décroît, alors qu'aucune modification n'intervient dans le spectre d'absorption jusque vers 50 K, une deuxième raie apparaît sur le flanc droit de la raie principale dans le spectre d'émission, au-dessous de 255 K dans ZnS et au-dessous de 130 K dans ZnTe comme le montrent les spectres b des figures 1 et 2. Cette deuxième raie, qui représente  $(10 \pm 2)\%$  de la surface du spectre d'émission dans ZnS et  $(22 \pm 2)\%$  dans ZnTe, présente un déplacement isomérique plus grand que celui

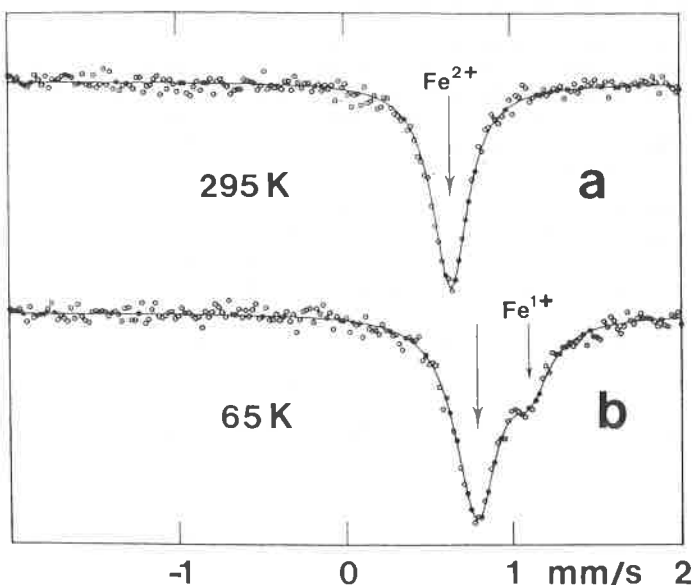


FIGURE 1. - Spectres d'émission Mössbauer d'une source stoechiométrique de  $ZnTe(^{57}Co)$  à 295 K (spectre a) et à 65 K (spectre b) : les raies correspondant aux états de charge  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{1+}$  sont indiquées par des flèches. (Conditions expérimentales : les spectres sont relevés avec un absorbeur à raie unique (ferrocyanure de potassium naturel), les énergies croissantes des transitions Mössbauer correspondant aux vitesses croissantes).

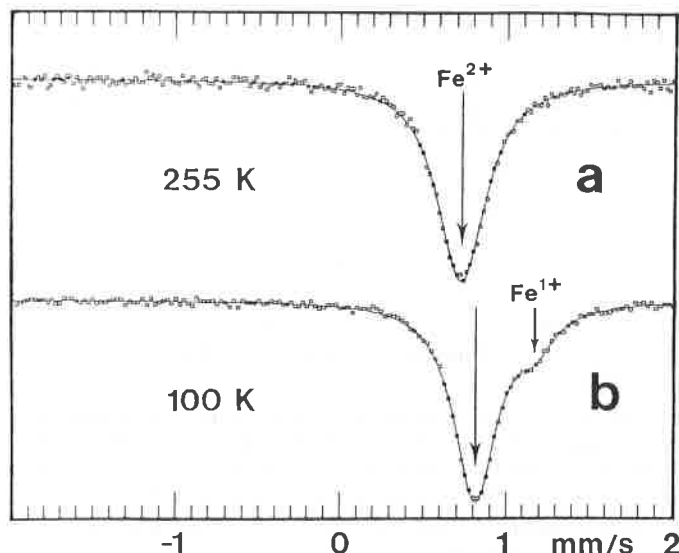


FIGURE 2. - Spectres d'émission Mössbauer d'une source stoechiométrique de  $ZnS(^{57}Co)$  à 255 K (spectre a) et à 100 K (spectre b) : les raies correspondant aux états de charge  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{1+}$  sont indiquées par des flèches. (Mêmes conditions expérimentales que pour la figure 1).

de la raie principale  $Fe^{2+}$  et correspond à l'état de charge transitoire  $Fe^{1+}(3d^7)$ . L'écart  $\Delta\epsilon$  entre le déplacement isomérique de cette raie et celui de la raie principale diminue lorsqu'on passe de ZnS à ZnTe ( $\Delta\epsilon = (0,34 \pm 0,02)$  mm/s dans ZnS et  $\Delta\epsilon = (0,30 \pm 0,02)$  mm/s dans ZnTe), ce qui confirme le caractère plus covalent de ZnTe que de ZnS.

L'évolution thermique de la raie  $Fe^{1+}$  s'explique bien par la compétition entre les deux phénomènes de décroissance impliqués :

- d'une part, la transformation de l'état de charge transitoire  $Fe^{1+}$ , de durée de vie  $\theta$ , en état de charge stable  $Fe^{2+}$ , laquelle s'effectue avec un taux de transition  $W = \frac{1}{\theta}$ ,

- et, d'autre part, la décroissance de l'état nucléaire excité (de durée de vie  $\tau_n$ ) émetteur du  $\gamma$  Mössbauer de 14,4 keV, laquelle s'effectue avec le taux de transition  $\Gamma = \frac{1}{\tau_n}$ .

Tant que la durée de vie  $\theta$  de l'état de charge  $Fe^{1+}$  est très supérieure à la durée de vie nucléaire  $\tau_n$  ( $\theta \gg \tau_n \iff W \ll \Gamma$ ), le  $\gamma$  Mössbauer est émis par le noyau de l'isotope  $^{57}Fe$  alors que celui-ci est encore dans une configuration électronique  $3d^7$  correspondant à cet état de charge.

En revanche, lorsque la durée de vie de l'état de charge  $Fe^{1+}$  devient, à plus haute température, très inférieure à la durée de vie nucléaire  $\tau_n$  ( $\theta \ll \tau_n \iff W \gg \Gamma$ ), le  $\gamma$  Mössbauer est émis par le noyau de l'isotope  $^{57}Fe$  alors que celui-ci est revenu dans la configuration électronique stable  $3d^6$  correspondant à l'état de charge normale  $Fe^{2+}$ .

La cohérence de l'interprétation dynamique est confirmée par l'analyse théorique. En première approximation, celle-ci montre que la variation relative du poids  $P$  de la contribution de l'état de charge  $Fe^{1+}$  au spectre d'émission mesurée par l'aire de la raie correspondante, ainsi que l'élargissement dynamique de la largeur  $G$  de cette raie, peuvent être reliés au taux de transition électronique  $W = \frac{1}{\theta}$  et au taux de transition nucléaire  $\Gamma = \frac{1}{\tau_n}$  par les deux relations ci-après [6] :

$$\begin{cases} \frac{\Delta P}{P} = \frac{P_0 - P}{P} = \frac{W}{\Gamma} \\ \Delta G = G - G_0 = 2W \end{cases}$$

dans lesquelles  $P_0$  et  $G_0$  sont les valeurs limites de  $P$  et de  $G$  lorsque  $W \ll \Gamma$  ( $\theta \gg \tau_n$ ).

Lorsque la durée de vie  $\theta$  de l'état de charge  $Fe^{1+}$  est du même ordre de grandeur que la durée de vie nucléaire  $\tau_n$  ( $\theta \sim \tau_n \leftrightarrow W \sim \Gamma$ ), il en résulte que :

$$\begin{cases} \frac{\Delta P}{P} = \frac{P_0 - P}{P} \sim 1 \rightarrow P \sim \frac{P_0}{2} \\ \Delta G = G - G_0 = 2W \rightarrow G \sim 2\Gamma \end{cases}$$

ce que confirment les résultats expérimentaux rapportés sur la figure 3 (a et b) malgré une certaine dispersion des mesures de largeur de raie.

L'étude de la dynamique du transfert de charge accompagnant la transformation  $Fe^{1+} \rightarrow Fe^{2+}$  nécessite l'analyse rigoureuse de la forme de raie de relaxation par la théorie de Kankeleit relative à la décroissance d'un système à deux niveaux [7, 8].

Comme le montre la figure 4 relative à la transformation  $Fe^{1+} \rightarrow Fe^{2+}$  observée en SME dans ZnTE, cette analyse a révélé que la

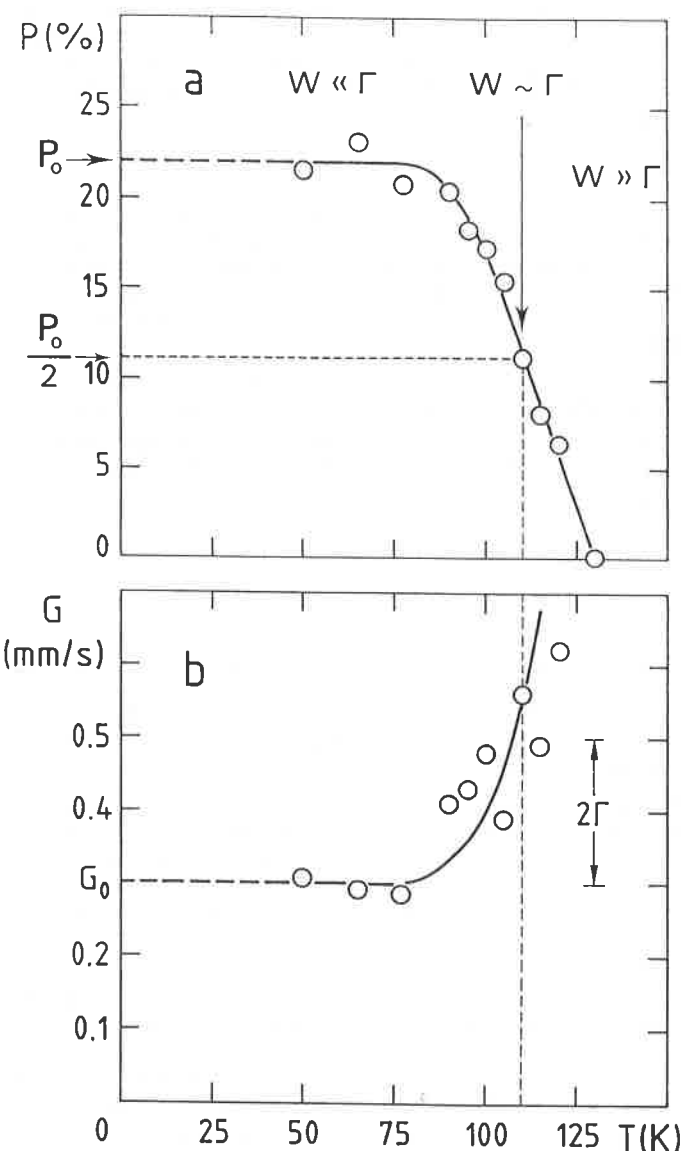


FIGURE 3. - Évolution thermique comparée, entre 50 K et 130 K, de l'aire relative  $P$  (Fig. a) et de la largeur  $G$  (Fig. b) de la raie d'émission correspondant à l'état de charge  $Fe^{1+}$  dans la source stoechiométrique de  $ZnTe$  ( $^{57}Co$ ). La corrélation entre les variations de  $P$  et de  $G$  au voisinage de 110 K corrobore le caractère transitoire de l'état de charge  $Fe^{1+}$ .

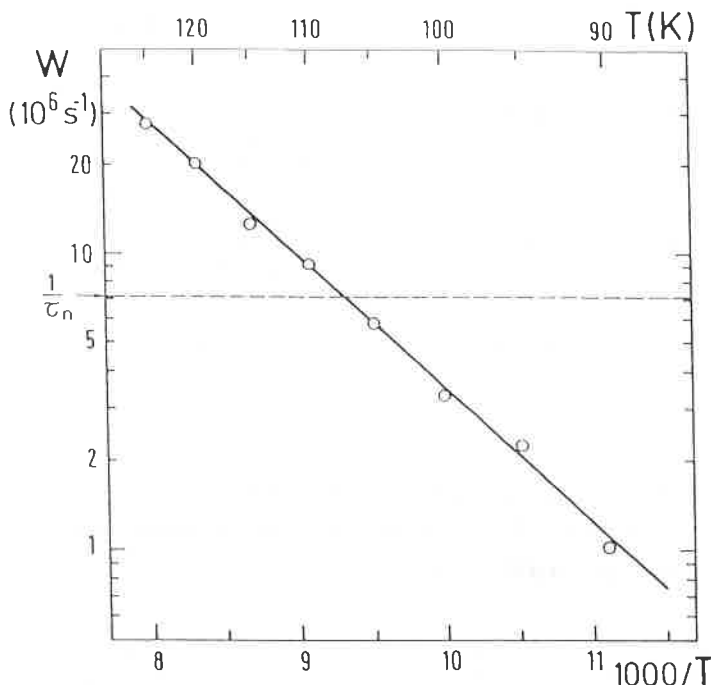


FIGURE 4. - Variation en échelle logarithmique du taux de transition électronique  $W = \frac{1}{\theta}$  de l'état de charge transitoire  $Fe^{1+}$  en état de charge normale  $Fe^{2+}$  en fonction de l'inverse de la température  $T$ , caractéristique d'une loi d'activation thermique. La valeur du taux de transition  $\Gamma = \frac{1}{\tau_n}$  du niveau nucléaire de 14,4 keV émetteur du  $\gamma$  Mössbauer est indiquée en trait interrompu.

variation thermique du taux de transition électronique  $W$  suit une loi d'Arrhénius :

$$W = \frac{1}{\theta} = W_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad \text{avec } W_0 = 1,07 \cdot 10^{11} \text{s}$$

et avec une énergie d'activation  $E = (0,09 \pm 0,02)$  eV.

Dans ZnS, l'analyse de la variation thermique du taux de transition électronique  $W$  a montré qu'elle suit également une loi d'Arrhénius dans laquelle l'énergie d'activation est  $E = (0,22 \pm 0,02)$  eV [9], et l'état de charge  $Fe^{1+}$  que nous avons observé en SME a été confirmé par étude optique de la relaxation consécutive à une excitation photoinduite [10].

Finalement, on est fondé à conclure que l'état de charge  $Fe^{1+}$  observé en SME dans ZnS et dans ZnTe est un état de charge transitoire qui se transforme en état de charge stable  $Fe^{2+}$  selon un processus de décroissance thermiquement activé suivant une loi d'Arrhénius :

- soit par recombinaison d'un électron 3d et d'un trou lié :



- soit par réémission d'un électron 3d vers la bande de conduction :



#### IV. Existence probable en SME d'un état de charge $Fe^0$ précurseur de l'état de charge $Fe^{1+}$ [5, 11]

Lorsque la température continue à décroître au-dessous de 25 K

dans le spectre d'émission de ZnTe(<sup>57</sup>Co), la raie Fe<sup>1+</sup> semble s'élargir en même temps que son déplacement isomérique semble augmenter.

Après examen et discussion des différentes hypothèses d'ajustement possibles, notamment pour le spectre à 1,5 K, nous pensons qu'il apparaît dans le spectre d'émission une nouvelle raie dont le déplacement isomérique est nettement plus grand que celui de la raie Fe<sup>1+</sup>, comme on peut le constater sur la figure 5. L'écart  $\Delta\varepsilon$  entre le déplacement isomérique de cette nouvelle raie et celui de la raie principale Fe<sup>2+</sup> ( $\Delta\varepsilon = (0,60 \pm 0,04)$  mm/s) est environ le double de l'écart existant entre le déplacement isomérique de la raie Fe<sup>1+</sup> et celui de la raie Fe<sup>2+</sup>. De plus, cette nouvelle raie représente  $(18 \pm 4)$  % de la surface du spectre d'émission, proportion tout à fait analogue à celle de la raie Fe<sup>1+</sup> qui représente  $(22 \pm 2)$  % du spectre à plus haute température.

Dans ces conditions, nous pensons que cette nouvelle raie correspond à un état de charge doublement accepteur Fe<sup>0</sup>(3d<sup>8</sup>), précurseur de l'état de charge simplement accepteur Fe<sup>1+</sup>(3d<sup>7</sup>) observé à plus haute température.

Enfin, en ce qui concerne l'évolution thermique de cette raie Fe<sup>0</sup> dans le spectre d'émission, sa transformation en raie Fe<sup>1+</sup> lorsque la température croît de 1,5 K à 20 K semble analogue à la transformation de la raie Fe<sup>1+</sup> en raie Fe<sup>2+</sup> lorsque la température croît de 90 K à 130 K.

Dans ZnS(<sup>57</sup>Co) à basse température, la complexité des spectres d'émission due à l'apparition d'une structure hyperfine de la composante principale Fe<sup>2+</sup> (cf. § VI) ne permet pas l'identification de la raie Fe<sup>0</sup>. Mais l'élargissement de la raie Fe<sup>1+</sup> au-dessous de 50 K laisse cependant présager son existence.

## V. Existence en SME d'un état de charge Fe<sup>3+</sup> dans ZnTe non stoechiométrique à caractère p renforcé [5, 11]

Contrairement à ZnS, dont le caractère n est difficilement modifiable, le caractère p de ZnTe croît avec la teneur en lacunes de zinc et peut être fortement augmenté par un recuit approprié en présence d'un excès de tellure.

Après un tel traitement, on observe deux modifications importantes dans le spectre d'émission de ZnTe(<sup>57</sup>Co). D'une part, les états de charge accepteurs Fe<sup>1+</sup> et Fe<sup>0</sup> sont inobservables jusqu'aux températures les plus basses. D'autre part, dès la température ambiante, on constate la présence d'une nouvelle raie sur le flanc gauche de la raie principale Fe<sup>2+</sup> et, de plus, cette raie existe dans le spectre jusqu'aux températures les plus basses comme le montre la figure 6. Cette nouvelle raie, qui représente  $(38 \pm 2)$  % de la surface du spectre d'émission, présente un déplacement isomérique plus petit que celui de la raie principale Fe<sup>2+</sup>. L'écart  $\Delta\varepsilon$  entre le déplacement isomérique de la raie Fe<sup>2+</sup> et celui de cette nouvelle raie ( $\Delta\varepsilon = (0,33 \pm 0,02)$  mm/s) se révèle être du même ordre de grandeur que l'écart correspondant entre les déplacements isomériques de la raie Fe<sup>1+</sup> et de la raie Fe<sup>2+</sup> dans ZnTe stoechiométrique. Nous attribuons donc cette nouvelle raie à l'état de charge donneur Fe<sup>3+</sup>(3d<sup>5</sup>) qui apparaît stable jusqu'à la température ambiante.

Finalement, après cette étude en SME des différents états de charge de l'isotope <sup>57</sup>Fe dans ZnTe stoechiométrique à caractère p normal et dans ZnTe non stoechiométrique à caractère p renforcé, on peut conclure à l'existence d'une forte corrélation entre la stabilité des états de charge du fer et l'état électronique du matériau : plus le caractère p augmente, plus la stabilité des états de charge se déplace des états subionisés à caractère accepteur (Fe<sup>0</sup> et Fe<sup>1+</sup>) vers les états surionisés à caractère donneur (Fe<sup>3+</sup>), ce que résume la relation suivante analogue à une équation de réaction :

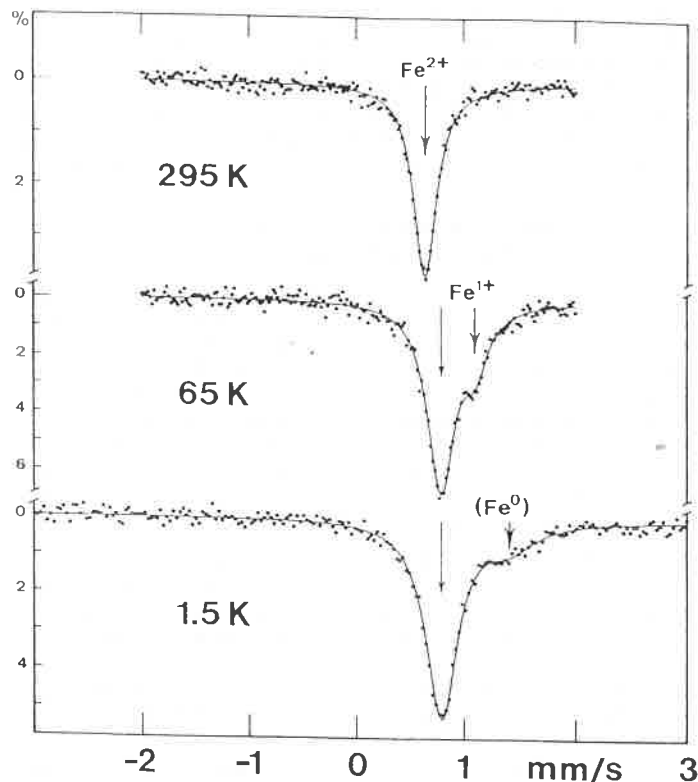
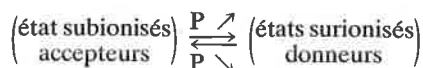


FIGURE 5. - Spectres d'émission Mössbauer de la source stoechiométrique de ZnTe(<sup>57</sup>Co) à 295 K, 65 K et 1,5 K : les raies correspondant aux différents états de charge sont indiquées par des flèches. (Mêmes conditions expérimentales que pour la figure 1).

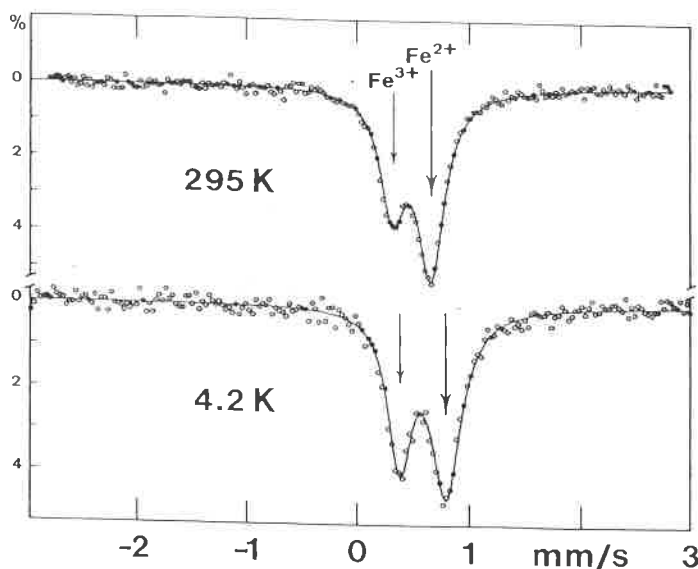


FIGURE 6. - Spectres d'émission Mössbauer d'une source non stoechiométrique de ZnTe(<sup>57</sup>Co) à caractère p renforcé, à 295 K et à 4,2 K : les raies correspondant aux états de charge Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> sont indiquées par des flèches. (Mêmes conditions expérimentales que pour la figure 1).

## VI. Étude comparée en SME de l'état de charge normal $Fe^{2+}$ dans ZnS et dans ZnTe stoechiométriques [3, 11]

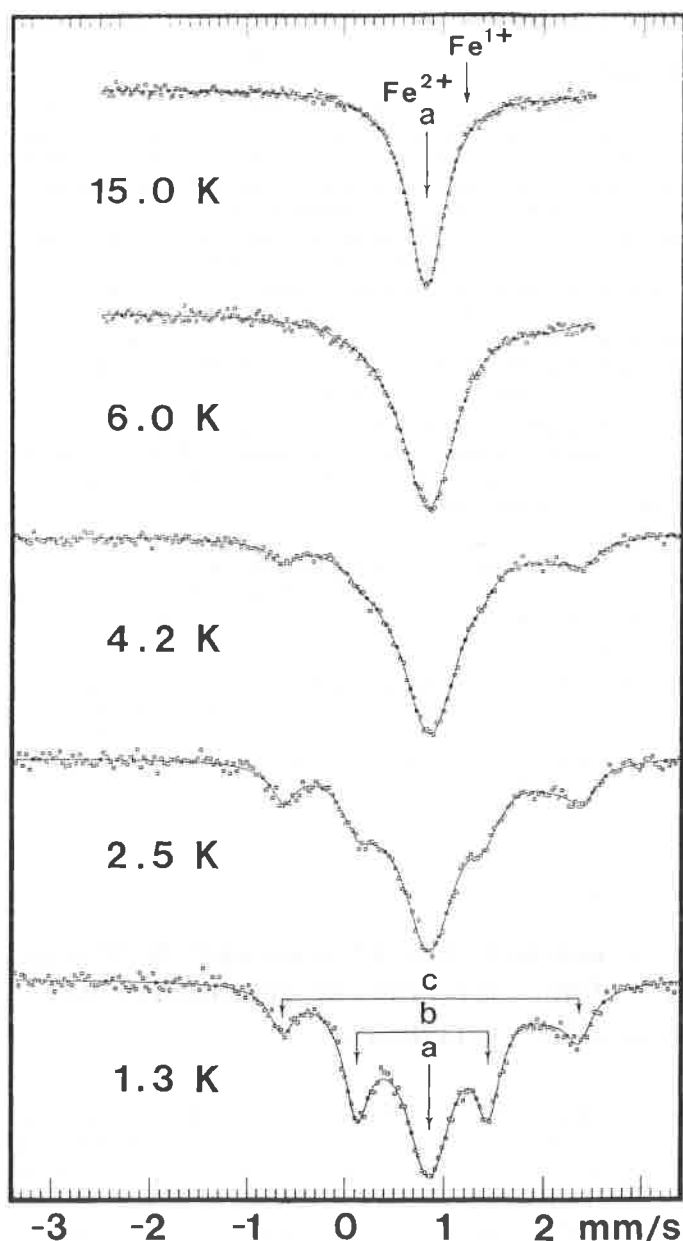
Dans ZnS, la raie principale  $Fe^{2+}$  observée tant en SME qu'en SMA présente un élargissement important au voisinage de 8 K. Cette anomalie de largeur a été attribuée au ralentissement des processus de relaxation électronique impliquant le premier niveau excité de l'ion  $Fe^{2+}$  : le triplet de spin-orbite  $\Gamma_4$  issu du doublet orbital fondamental  $^5E$  de l'ion  $Fe^{2+}$  en site tétraédrique cubique et situé à  $15\text{ cm}^{-1}$  du singulet de spin-orbite fondamental  $\Gamma_1$ .

En SMA, ce triplet se dépeuple rapidement au-dessous de 8 K et la raie redevient fine, comme le montre la figure 7.

En SME, on assiste au contraire, lorsque la température continue à décroître au-dessous de 8 K, à l'éclatement hyperfin de la raie principale  $Fe^{2+}$  et à l'apparition successive, au-dessous de 5 K et au-dessous de 3 K, de deux doublets quadrupolaires comme on peut le voir sur la figure 8. Ainsi que nous l'avons démontré [3], ces deux doublets correspondent aux contributions respectives au spectre d'émission de  $ZnS(^{57}Co)$  des deux triplets de spin-orbite  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$ , d'énergies respectives  $15\text{ cm}^{-1}$  et  $45\text{ cm}^{-1}$  au-dessus du singulet fondamental  $\Gamma_1$ , peuplés hors équilibre thermique et en relaxation lente avec celui-ci.

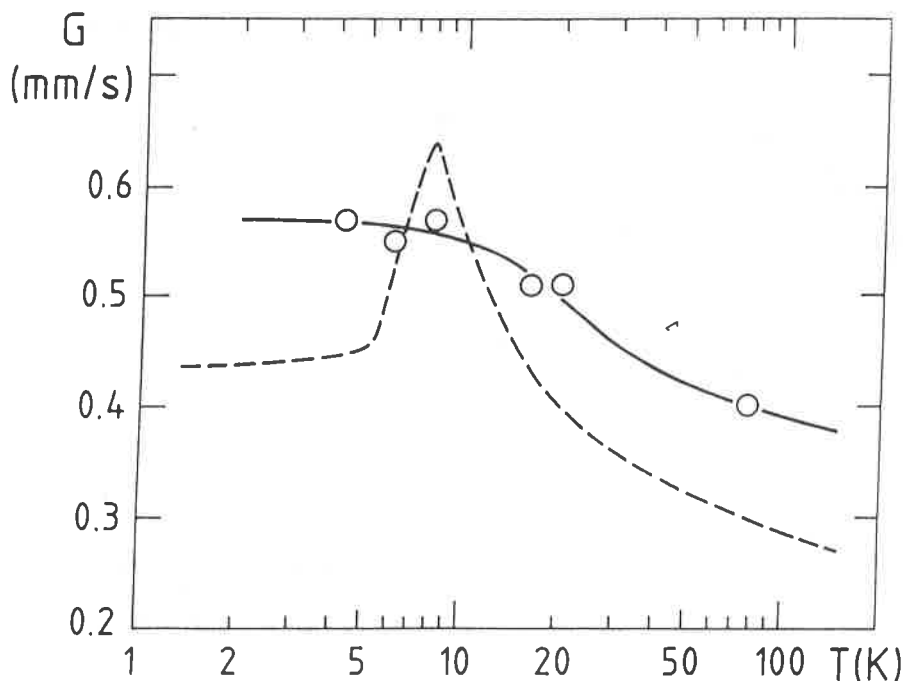
Dans ZnTe, la largeur de la raie  $Fe^{2+}$  observée tant en SME qu'en SMA ne présente pas d'anomalie vers 8 K, comme le montre la figure 7. De plus, aucun doublet quadrupolaire n'apparaît dans le spectre d'émission jusqu'à 1,5 K, comme on peut le voir sur la figure 5. Ainsi, dans la source  $ZnTe(^{57}Co)$ , la relaxation électronique demeure donc rapide au sein de la multiplicité de spin-orbite issue du doublet orbital fondamental  $^5E$  de l'ion  $Fe^{2+}$ . Plus précisément, les taux de transition entre les niveaux  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_1$  d'une part, et les niveaux  $\Gamma_5$  et  $\Gamma_1$  d'autre part, sont d'au moins deux ordres de grandeur plus rapides dans ZnTe que dans ZnS, de sorte que l'équilibre thermique est atteint dans ces niveaux avant l'émission du  $\gamma$  Mössbauer, même aux températures les plus basses explorées.

Ajoutons que, dans ZnS, l'étude de la relaxation effectuée en SMA sur  $ZnS(^{57}Fe)$  d'après l'évolution thermique de la forme du spectre Mössbauer et en SME sur  $ZnS(^{57}Co)$  d'après l'évolution thermique de l'intensité des doublets quadrupolaires associés aux triplets de spin-orbite  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$ , a permis d'établir que le méca-



▲ FIGURE 8. - Quelques spectres d'émission Mössbauer de la source stoechiométrique de  $ZnS(^{57}Co)$  au-dessous de 15 K :

a : raie centrale  $Fe^{2+}$  ;  
 b : doublet quadrupolaire  $Fe^{2+}$  interne : contribution du triplet de spin-orbite  $\Gamma_5$  ;  
 c : doublet quadrupolaire  $Fe^{2+}$  externe : contribution du triplet de spin-orbite  $\Gamma_4$ .



◀ FIGURE 7. - Évolution thermique comparée de la largeur  $G$  (largeur à mi-hauteur) de la raie d'absorption Mössbauer correspondant à l'état de charge normale  $Fe^{2+}$  dans un absorbeur de  $ZnTe(^{57}Fe)$  (ligne en trait plein) et dans un absorbeur de  $ZnS(^{57}Fe)$  (ligne en trait interrompu).

nisme responsable de la relaxation électronique est un processus à deux phonons de type Raman.

De plus, il a également été possible d'établir que la loi générale qui gouverne ces processus est une loi de puissance à caractère polynômial dont les termes vont de  $T^4$  à  $T^7$ . De ce fait, la loi classique en  $T^7$ , réputée caractéristique de ces processus, n'en constitue qu'une forme limite approchée qui cesse d'être valable dès lors que l'énergie thermique  $k_B T$  devient inférieure à la séparation des niveaux électroniques concernés par la relaxation.

Ajoutons enfin, que l'observation, dans  $ZnS(^{57}Co)$  à très basse température, des structures hyperfines des niveaux électroniques de l'ion  $Fe^{2+}$  en relaxation lente, impossible en SMA par suite du dépeuplement des niveaux concernés, nous a permis, en SME où ces niveaux sont peuplés hors équilibre thermique, de mesurer l'interaction quadrupolaire dans les triplets de spin-orbite  $\Gamma_4$  et  $\Gamma_5$ . Ainsi, il nous a été possible d'atteindre les facteurs de réduction de Ham  $q(\Gamma_4)$  et  $q(\Gamma_5)$  caractéristiques de l'effet Jahn-Teller dynamique dans chacun de ces niveaux.

Ainsi, nous avons pu fournir une explication cohérente de l'ensemble des données expérimentales relatives à l'ion ferreux substitué au zinc dans la blende de zinc, aussi bien pour les énergies des niveaux de spin-orbite mesurées antérieurement en spectrométrie optique par Slack, Ham et leurs collaborateurs que pour les facteurs  $q(\Gamma_4)$  et  $q(\Gamma_5)$  déterminés dans notre étude en SME, et ce avec seulement deux paramètres ajustables :

- d'une part, la séparation de spin-orbite effective  $\delta_{so}$  que nous avons évaluée à  $19,5 \text{ cm}^{-1}$ ,
- et, d'autre part, l'énergie Jahn-Teller  $E_{JT}$  que nous avons évaluée à  $14 \text{ cm}^{-1}$ .

De plus, à partir de la séparation de spin-orbite effective  $\delta_{so}$ , nous avons pu évaluer l'effet de la covalence sur le paramètre de spin-orbite  $\lambda$  de l'ion  $Fe^{2+}$  qui, de  $-100 \text{ cm}^{-1}$  pour l'ion libre, est réduit à  $-88 \text{ cm}^{-1}$  lorsqu'il est substitué au zinc dans  $ZnS$ .

## Conclusion

L'ensemble de ces études, effectuées sur les centres d'impureté de fer dans les deux composés semiconducteurs extrêmes de la série des chalcogénures de zinc,  $ZnS$  et  $ZnTe$ , illustre bien les potentialités spécifiques de la SME et révèle tout l'intérêt qui s'attache à une utilisation couplée de la SME et de la SMA.

En effet, la mise en œuvre de cette méthodologie nous a notamment permis :

- a) d'effectuer dans  $ZnS$  la première observation, dans une source Mössbauer, de niveaux électroniques peuplés hors équilibre

thermique et en relaxation lente : nous avons alors utilisé ces conditions spécifiques :

- d'une part, pour préciser la dynamique de leur retour à l'équilibre thermique et élucider leur mécanisme de relaxation,
  - d'autre part, pour mettre en évidence et analyser le couplage Jahn-Teller dynamique et l'effet de covalence dans la multiplicité de spin-orbite issue du doublet orbital fondamental  $^5E$  de l'ion  $Fe^{2+}$ .
- b) d'effectuer dans  $ZnTe$  la première observation de quatre états de charge du fer, dans une même matrice dont il était possible de modifier la stoechiométrie : nous avons alors utilisé cette situation particulière :
- d'une part, pour effectuer une étude quantitative de la dynamique de transformation de l'état de charge transitoire  $Fe^{1+}$  en état de charge stable  $Fe^{2+}$ ,
  - d'autre part, pour effectuer une première détermination qualitative de la stabilité des différents états de charge du fer en fonction de l'état électronique de la matrice.

*Remerciements* : L'auteur tient à remercier tout particulièrement P. Imbert et A. Gérard avec lesquels ces études ont été effectuées en étroite collaboration. Il tient également à remercier P. Bonville et G. Jéhanno de leurs précieux concours.

## Références

- [1] P. Imbert, in "Applications of the Mössbauer Effect", Proceed, ICAME-1983 (Alma-Ata, USSR), Yu.M. Kagan, I.S. Lyubutin, (Eds), Gordon and Breach Science, New York, 1985, 319.
- [2] C. Garcin, P. Imbert, G. Jéhanno, A. Gérard, J. Danon, *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, 41, 1969.
- [3] P. Bonville, C. Garcin, A. Gérard, P. Imbert, G. Jéhanno, *Phys. Rev. B.*, Part I : 1981, 23, 4293 ; Part II : 1981, 23, 4310.
- [4] F.S. Ham, *J. Phys. (Paris)*, Suppl., 1974, 35, C6-121.
- [5] C. Garcin, A. Gérard, P. Imbert, *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, 51, 1281.
- [6] P. Bonville, P. Imbert, *Hyp. Int.*, 1987, 36, 149 and 371.
- [7] E. Kankleit, *Z. Phys.*, 1975, A 275, 119.
- [8] E. Kankleit, A. Kording, *J. Phys. (Paris)*, 1976, 37, C6-65.
- [9] A. Gérard, M. Lehro, *Hyp. Int.*, 1986, 29, 1373.
- [10] H. Zimmermann, R. Boyn, N. Nagel, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1983, 117, 229.
- [11] A. Gérard, C. Garcin, P. Imbert, *J. Cryst. Growth*, 1990, 101, 493.