
АНТИСТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ СПЛАВАХ Ge–Te, As–Te И Ge–As–Te

© 2019 г. Г. А. Бордовский¹, А. В. Марченко¹, Ф. С. Насрединов², Е. А. Карулина¹,
П. П. Серегин^{1, *}, К. Б. Шахович¹

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Россия, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

*e-mail: ppseregin@mail.ru

Поступила в редакцию 24.09.18 г.

После доработки 11.02.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

Эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию на изотопах ^{119m}Sn (^{119m}Sn), ^{119}Sb (^{119m}Sn), ^{119m}Te (^{119m}Sn), ^{125m}Te (^{125}Te), ^{125}Sb (^{125}Te), ^{125}Sn (^{125}Te) и ^{129m}Te (^{129}I) использовали в качестве метода создания и идентификации антиструктурных дефектов в стеклообразных сплавах $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$ в виде атомов олова в узлах теллура и мышьяка, а также атомов теллура в узлах германия и мышьяка. Атомы олова в позициях мышьяка и теллура, как и атомы теллура в позициях германия и мышьяка перестраивают свое локальное окружение, тогда как симметрия локального окружения узлов германия не изменяется при их изовалентном замещении атомами олова.

Ключевые слова: стеклообразные сплавы, антиструктурные дефекты, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.1134/S0132665119040036

ВВЕДЕНИЕ

Антиструктурные дефекты (АСД) возникают, когда размеры атомов разных подрешеток близки, а ионная составляющая химической связи мала [1]. Это может быть атом (или пара атомов из разных подрешеток), оказавшийся в узле соседней подрешетки. АСД наблюдали в нелегированном арсениде галлия, в котором кроме вакансий и междоузельных атомов мышьяка и галлия были обнаружены атомы мышьяка в узлах галлия и атомы галлия в узлах мышьяка [2]. Концентрации таких дефектов малы. Их влияние на свойства кристалла минимально, они мало изучены. В [3] показано, что использование эмиссионной мессбауэровской спектроскопии позволяет создавать в результате ядерных превращений и четко идентифицировать АСД в полупроводниковых соединениях.

В настоящей работе приведены результаты использования эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119m}Sn (^{119m}Sn), ^{119}Sb (^{119m}Sn), ^{119m}Te (^{119m}Sn), ^{125m}Te (^{125}Te), ^{125}Sb (^{125}Te), ^{125}Sn (^{125}Te) и ^{129m}Te (^{129}I) для исследования АСД в стеклообразных полупроводниковых сплавах $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$.

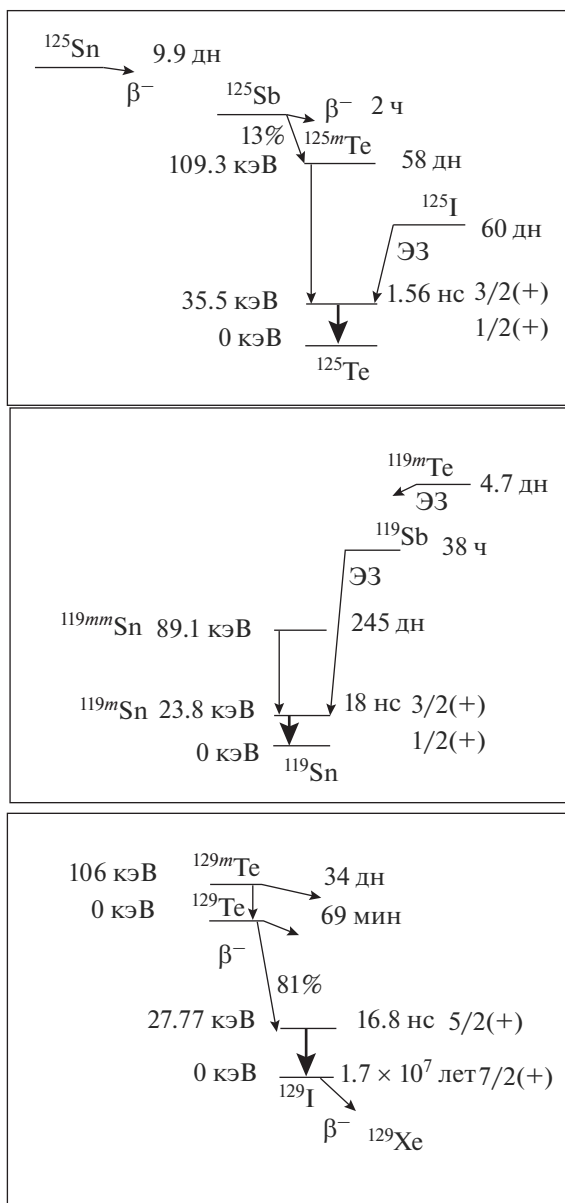


Рис. 1. Схемы распада ядер ^{125}Sn , ^{125}Sb , ^{125m}Te , $^{119mm}\text{Sn}$, ^{119}Sb , ^{119m}Te и ^{129m}Te .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные компоненты (Ge, As и Te чистоты не хуже 99.999%) сплавляли в вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах, выдерживали при 1050°C в течение 24 ч, затем закаляли в ледяной воде для получения стеклообразных сплавов.

Схемы распадов изотопов $^{119mm}\text{Sn}$, ^{119}Sb , ^{119m}Te , ^{125m}Te , ^{125}Sb , ^{125}Sn и ^{129m}Te приведены на рис. 1. Изотопы $^{119mm}\text{Sn}$, ^{119}Sb , ^{119m}Te , ^{125m}Te , ^{125}Sb , ^{125}Sn и ^{129m}Te получали по реакциям

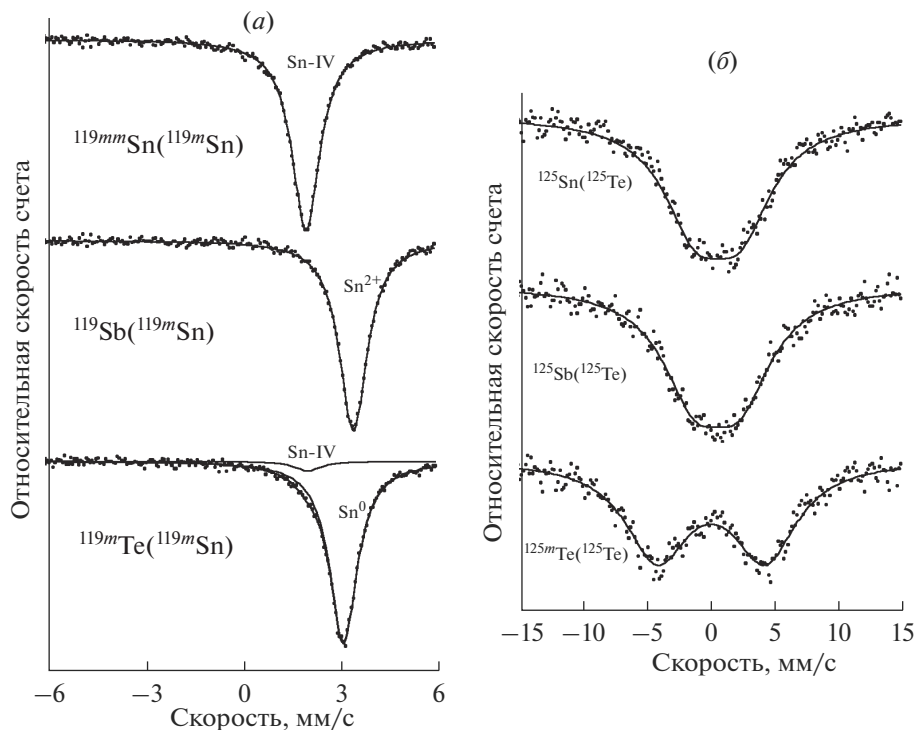


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119m}\text{Sn}(^{119m}\text{Sn})$, $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$, $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ (а) и $^{125}\text{Sn}(^{125}\text{Te})$, $^{125}\text{Sb}(^{125}\text{Te})$, $^{125m}\text{Te}(^{125}\text{Te})$ (б) стеклообразного сплава $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$. Показано положение спектров, отвечающих центрам ^{119m}Sn в узлах германия (Sn-IV), в узлах теллура (Sn^0) и в узлах примесных атомов сурьмы (Sn^{2+}).

$^{118}\text{Sn}(n, \gamma)^{119m}\text{Sn}$, $^{120}\text{Sn}(p, 2n)^{119}\text{Sb}$, $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119m}\text{Te}$, $^{124}\text{Te}(n, \gamma)^{125m}\text{Te}$, $^{124}\text{Sn}(n, \gamma)^{125}\text{Sn}$ и $^{128}\text{Te}(n, \gamma)^{129m}\text{Te}$. Для выделения безносительных изотопов ^{119}Sb , ^{119m}Te и ^{125}Sb использовали процедуру хроматографического разделения. Мессбауэровские источники готовили путем сплавления стекол с препаратами ^{119m}Sn , ^{119}Sb , ^{119m}Te , ^{125}Sn , ^{125m}Te и ^{129m}Te . Концентрация примесных атомов ^{119m}Sn и ^{129}I , образующихся после распада материнских изотопов, не превышала 10^{16} ат/см³.

Мессбауэровские спектры ^{119m}Sn , ^{125}Te и ^{129}I измеряли на спектрометре SM 4201 TERLAB при 80 К с поглотителями $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$, Zn^{125}Te и K^{129}I соответственно. На спектрах указанных поглотителей с источниками $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$, $\text{Zn}^{125m}\text{Te}$ и $\text{Zn}^{129m}\text{Te}$ можно видеть одиночные линии с шириной на полувысоте 0.80(3), 6.10(9) и 1.10(3) мм/с соответственно, которые принимали за аппаратную ширину спектральных линий. Изомерные сдвиги приводятся относительно поглотителей $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$, Zn^{125}Te и K^{129}I . Типичные спектры приведены на рис. 2–6, а их параметры сведены в табл. 1.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании радиоактивных материнских атомов ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te в результате их распада образуется дочернее ядро ^{119m}Sn и эмиссионные мессбауэровские

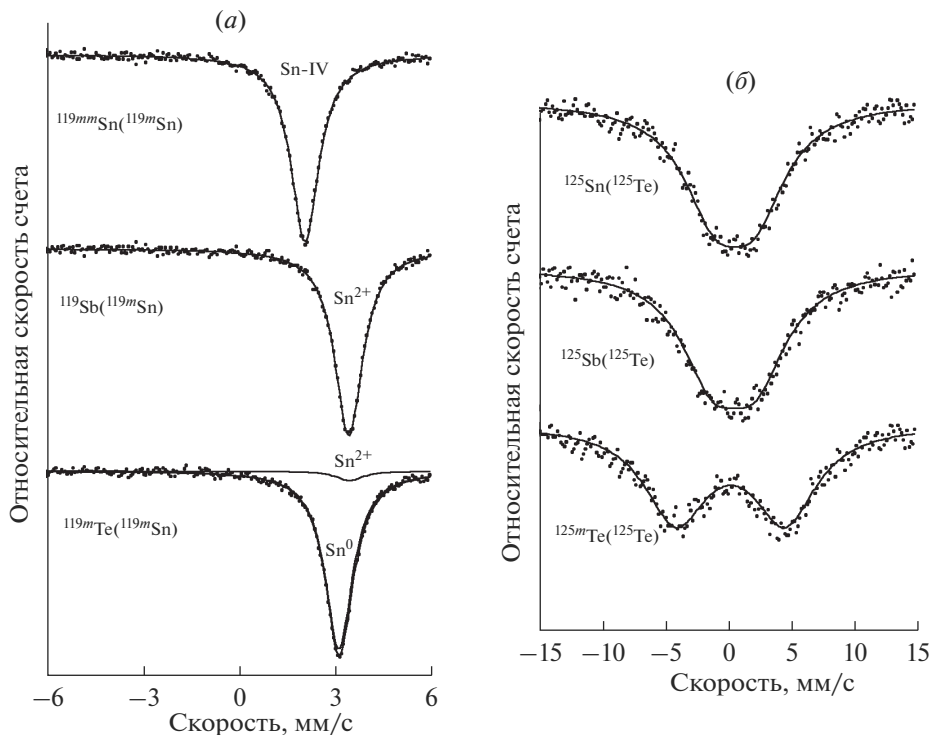


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119m}\text{Sn}(^{119m}\text{Sn})$, $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$, $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ (а) и $^{125}\text{Sn}(^{125}\text{Te})$, $^{125}\text{Sb}(^{125}\text{Te})$, $^{125m}\text{Te}(^{125}\text{Te})$ (б) стеклообразного сплава $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$. Показано положение спектров, отвечающие центрам ^{119m}Sn в узлах мышьяка (Sn^{2+}), в узлах теллура (Sn^0) и в узлах примесных атомов олова (Sn-IV).

спектры позволяют получить информацию о состоянии атомов ^{119m}Sn , оказавшихся в узлах, занимаемых атомами олова, сурьмы или теллура. Аналогичным образом, при использовании радиоактивных материнских атомов ^{125m}Te , ^{125}Sb и ^{125}Sn в результате их распада образуется дочернее ядро ^{125}Te и эмиссионные мессбауэровские спектры позволяют получить информацию о состоянии атомов ^{125}Te , оказавшихся в узлах, занимаемых атомами теллура, сурьмы и олова.

Мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{119m}Sn . Мессбауэровские спектры ^{119m}Sn всех исследованных стекол представлены одиночными уширенными линиями или суперпозицией двух уширенных линий. При обработке спектров предполагали, что уширение линий можно объяснить неоднородным изомерным сдвигом (т.е. вариацией длин связей и валентных углов в структурных единицах олова).

Полученные значения изомерного сдвига IS и площадей под нормированными мессбауэровскими спектрами S сведены в таблице.

Материнские атомы ^{119m}Sn . Мессбауэровские спектры ^{119m}Sn стекол $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$ с материнскими атомами ^{119m}Sn представлены одиночными линиями с изомерными сдвигами $IS \sim 2.05\text{--}2.09$ мм/с (см. рис. 2 и 4), которые близки к изомерному сдвигу мессбауэровского спектра ^{119}Sn элементарного олова, в котором реализу-

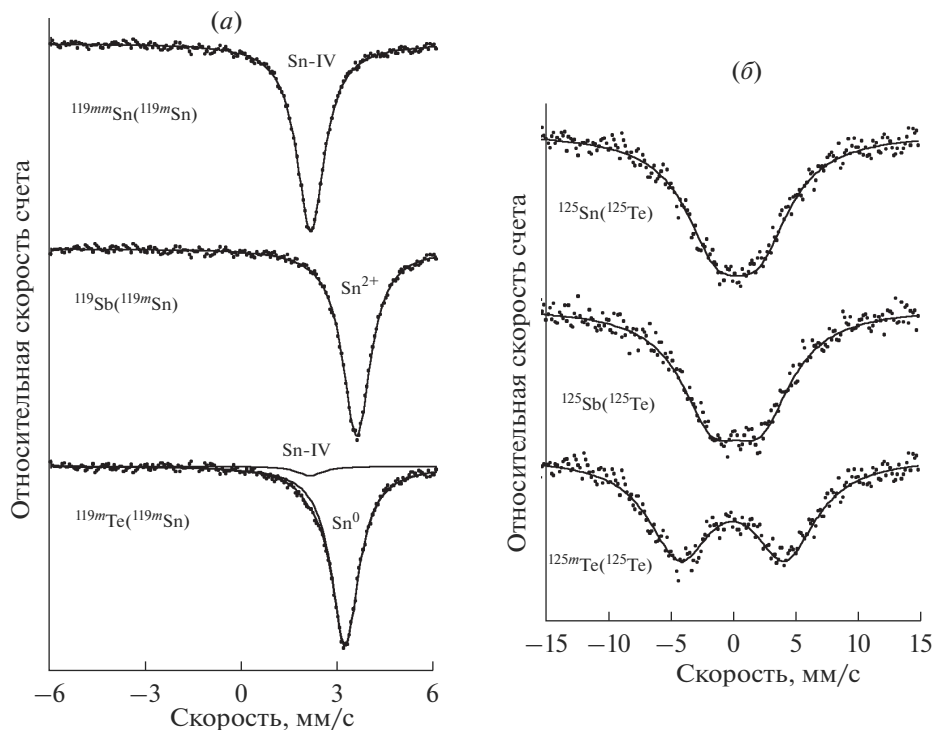


Рис. 4. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119m}\text{Sn}(^{119m}\text{Sn})$, $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$, $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ (а) и $^{125}\text{Sn}(^{125}\text{Te})$, $^{125}\text{Sb}(^{125}\text{Te})$, $^{125m}\text{Te}(^{125}\text{Te})$ (б) стеклообразного сплава $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$. Показано положение спектров, отвечающие центрам ^{119m}Sn в узлах германия (Sn-IV), в узлах теллура (Sn^0) и в узлах мышьяка (Sn^{2+}).

ется тетраэдрическое окружение атомов. На рис. 2 и 4 это состояние олова обозначено как Sn-IV. Согласно рентгеноструктурным данным [4] германий в стеклообразных сплавах $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ образует тетраэдрическую систему химических связей. Можно сделать вывод, что в стеклах $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$ олово изовалентно замещает четырехкоординированный германий и воспроизводит его ближайшее окружение.

В случае материнских атомов ^{119m}Sn в стекле $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ заранее не известно положение зонда ^{119m}Sn в структурной сетке стекла, но на эмиссионном мессбауэровском спектре ^{119m}Sn стекла $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$, как и для стекол $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$, отмечаются одиночная линия (рис. 3), изомерный сдвиг которой отвечает четырехкоординированному олову (см. табл. 1). В стекле $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ атомы мышьяка трехкоординированы, атомы теллура двухкоординированы [5]. Атомы ^{119m}Sn не могут замещать мышьяк или теллур, а образуют в структурной сетке стекла новые узлы с тетраэдрическим локальным окружением, подобным окружению атомов германия в стеклах $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$. Мессбауэровский зонд ^{119m}Sn , возникающий после распада таких атомов ^{119m}Sn , наследует их окружение.

Мессбауэровский зонд ^{119m}Sn , образовавшийся после изомерного перехода в материнском атоме ^{119m}Sn не может являться антиструктурным дефектом в исследованных стеклах. Он может становиться атомом замещения в узлах германия структурной

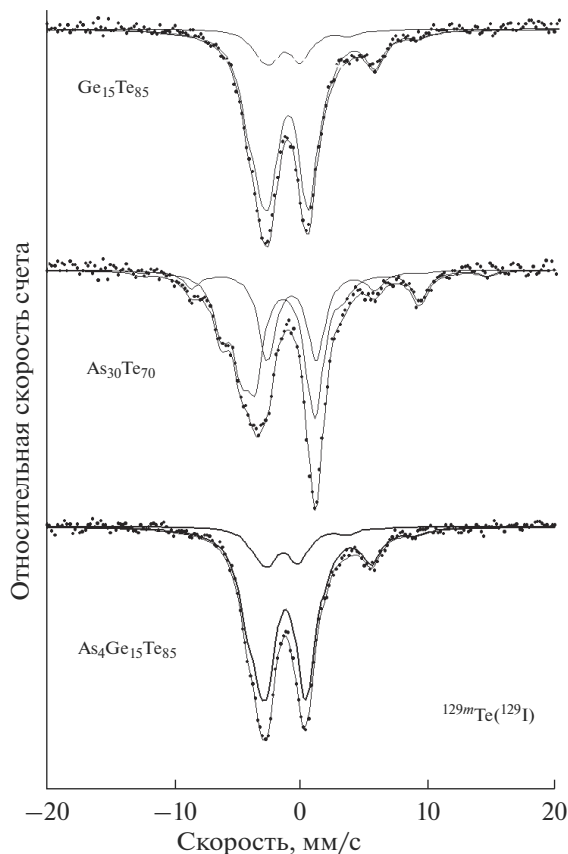


Рис. 5. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$ стеклообразных сплавов $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$. Показано разложение экспериментальных спектров на два квадрупольных мультиплета, отвечающих двум структурно неэквивалентным центрам теллура (см. табл. 1).

сетки $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$ или образовывать узел, отличный от узлов мышьяка и теллура в $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$.

Материнские атомы ^{119}Sb . На эмиссионных спектрах ^{119m}Sn с материнскими атомами ^{119}Sb в стеклах $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$ (рис. 3, 4) видны одиночные линии с изомерными сдвигами $IS \sim 3.46\text{--}3.52$ мм/с (табл. 1), близкими к изомерному сдвигу мессбауэровского спектра двухвалентного шести-координированного олова в SnTe ($\sim 3.45\text{--}3.55$ мм/с, [3]). Сурьма является электронным аналогом мышьяка, и в структурной сетке стекол $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$ материнские атомы ^{119}Sb изовалентно замещают атомы мышьяка. Образовавшийся после электронного захвата дочерний зонд ^{119m}Sn также оказывается в узлах мышьяка с атомами теллура в ближайшем окружении. Близость параметров мессбауэровских спектров олова в стеклах $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$ и в теллуриде олова свидетельствует о том, что за время жизни ядра ^{119m}Sn (27 нс) оно успевает перестроить свое окружение так, что координационное число изменяется с трех для мышьяка (сурьмы) до шести.

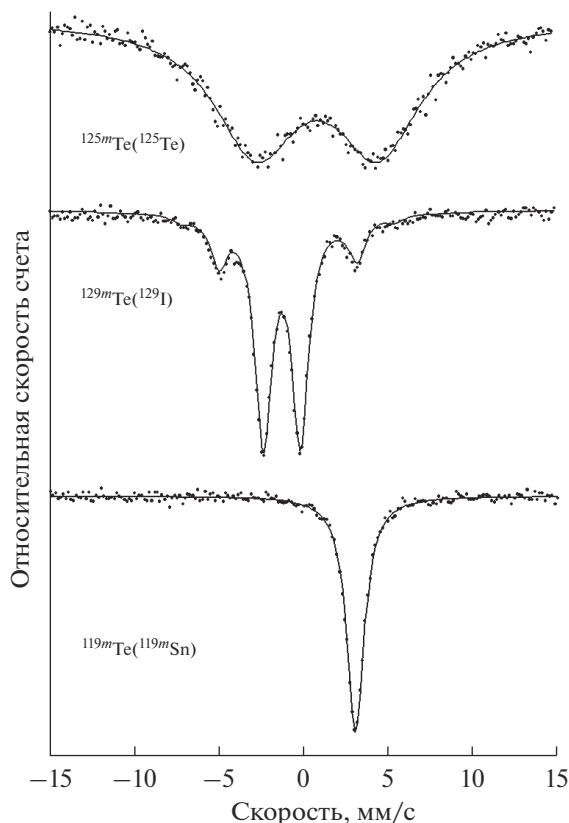


Рис. 6. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{125m}\text{Te}(^{125}\text{Te})$, $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$ и $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ элементарного теллура. Сплошными линиями представлены расчетные спектры для случая единственного состояния атомов теллура.

Эмиссионный спектр ^{119m}Sn с материнскими атомами ^{119}Sb в стекле $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ (рис. 2) представлен одиночной линией с изомерным сдвигом $IS \sim 3.51$ мм/с (табл. 1), близким к сдвигам спектров $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$. В этом стекле материнские атомы ^{119}Sb не замещают атомы германия или теллура, а образуют собственные трех-координированные узлы структурной сетки [5]. В ближайшем окружении атомов сурьмы находятся только атомы теллура. Дальнейший процесс трансформации окружения дочернего атома ^{119m}Sn происходит так, как это описано выше для стекол $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$.

Мессбауэровский зонд ^{119m}Sn , образовавшийся после распада материнских атомов ^{119}Sb в узлах мышьяка (или сурьмы) структурной сетке стекол $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, $^{119}\text{Sb}_x$, $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$, по-видимому, не следует считать антиструктурным дефектом, т. к. частично сохраняется исходное окружение материнских атомов.

Материнские атомы ^{119m}Te . На спектрах ^{119m}Sn всех стекол с материнскими атомами ^{119m}Te (рис. 2–4) можно видеть суперпозицию двух одиночных линий различной интенсивности (табл. 1). Согласно [1–3], после электронного захвата в материнских атомах ^{119m}Te часть дочерних атомов ^{119}Sb и смещается из узлов теллура. Менее интенсив-

Таблица 1. Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров ^{119m}Sn , ^{125}Te и ^{129}I стекол $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, $\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$ и кристаллического теллура

Состав	Изотопы	IS , мм/с	C , мм/с	S , отн.ед.	Локализация зонда
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	^{119m}Sn (^{119m}Sn)	2.05			^{119m}Sn в узлах Ge
$\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$	^{119m}Sn (^{119m}Sn)	2.09			^{119m}Sn в узлах Sn
$\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$	^{119m}Sn (^{119m}Sn)	2.09			^{119m}Sn в узлах Ge
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	^{119}Sb (^{119m}Sn)	3.51			^{119m}Sn в узлах Sb
$\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$	^{119}Sb (^{119m}Sn)	3.46			^{119m}Sn в узлах As
$\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$	^{119}Sb (^{119m}Sn)	3.52			^{119m}Sn в узлах As
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	^{119m}Te (^{119m}Sn)	3.17		0.95	^{119m}Sn в узлах Te
		2.07		0.05	^{119m}Sn в узлах Ge
$\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$	^{119m}Te (^{119m}Sn)	3.15		0.95	^{119m}Sn в узлах Te
		3.48		0.05	^{119m}Sn в узлах As
$\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$	^{119m}Te (^{119m}Sn)	3.16		0.90	^{119m}Sn в узлах Te
		2.07		0.05	^{119m}Sn в узлах Ge
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	^{125}Sn (^{125}Te)	0.65	7.00		^{125}Te в узлах Ge
$\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$	^{125}Sn (^{125}Te)	0.67	3.20		^{125}Te в узлах Sn
$\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$	^{125}Sn (^{125}Te)	0.62	6.80		^{125}Te в узлах Ge
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	^{125}Sb (^{125}Te)	0.10	16.50		^{125}Te в узлах Te
$\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$	^{125}Sb (^{125}Te)	0.62	3.45		^{125}Te в узлах As
$\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$	^{125}Sb (^{125}Te)	0.53	3.90		^{125}Te в узлах As
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	^{125m}Te (^{125}Te)	0.22	16.70		^{125}Te в узлах Te
$\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$	^{125m}Te (^{125}Te)	0.30	17.40		^{125}Te в узлах Te
$\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$	^{125m}Te (^{125}Te)	0.12	8.45		^{125}Te в узлах Te
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	^{129m}Te (^{129}I)	1.25	-17.6	0.15	^{129}I в узлах Te
		0.94	-23.8	0.85	^{129}I в узлах Te
$\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$	^{129m}Te (^{129}I)	-1.08	-38.5	0.23	^{129}I в узлах Te
		-1.10	16.0	0.77	^{129}I в узлах Te
$\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$	^{129m}Te (^{129}I)	1.23	-17.7	0.17	^{129}I в узлах Te
		0.97	-23.6	0.83	^{129}I в узлах Te
Te	^{119m}Te (^{119m}Sn)	3.02			^{119}Sn в узлах Te
	^{125m}Te (^{125}Te)	0.99	14.70		^{125}Te в узлах Te
	^{129m}Te (^{129}I)	1.15	-16.7		^{129}I в узлах Te

Примечания: IS – изомерный сдвиг спектров (погрешности в определении для изотопов ^{119m}Sn , ^{125}Te и ^{129}I составляют ± 0.01 , ± 0.06 и ± 0.02 мм/с соответственно); C – постоянная квадрупольного взаимодействия (погрешности в определении для изотопов ^{125}Te и ^{129}I составляют ± 0.09 и ± 0.04 мм/с соответственно); S – площадь под нормированным мессбауэровским спектром (погрешности в определении для изотопов ^{119m}Sn и ^{129}I составляют ± 0.02 и ± 0.05 соответственно).

ную линию на спектрах следует приписывать атомам ^{119m}Sn , образовавшимся из смещенных атомов ^{119}Sb . Величина изомерного сдвига этой линии отвечает состоянию Sn-IV (рис. 2, 3), которое наблюдалось в стеклах, легированных ^{119m}Sn . Это свидетельствует о том, что за время жизни (38 ч) смещенные атомы ^{119}Sb (или их часть) успевают встроиться в узлы германия.

Более интенсивные линии на спектрах имеют изомерный сдвиг $IS \sim 3.16$ мм/с, который соответствует мессбауэровским спектрам интерметаллических соединений олова ($\sim 2.30\text{--}3.20$ мм/с [3]). Отсутствие в спектрах стекол квадрупольного расщепления указывает на кубическую симметрию локального окружения олова. На рис. 2–4 это состояние олова обозначено как Sn⁰.

Независимую информацию о симметрии локального окружения атомов теллура в исследованных стеклах мы получили с использованием эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{129}I с материнскими атомами ^{129m}Te . Мессбауэровские спектры $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$ всех стекол представлены суперпозицией двух квадрупольных мультиплетов, различающихся по величине постоянной квадрупольного взаимодействия C (рис. 5, табл. 1). В стеклах локальная симметрия дочерних атомов йода в узлах теллура ниже кубической и теллур занимает две структурно неэквивалентные позиции. Согласно мессбауэровским спектрам $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ этих стекол (рис. 2–4) дочерние атомы олова занимают единственную позицию в структурной сетке с почти кубической симметрией локального окружения. Такое противоречие данных мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ и $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$ может быть следствием различия химических свойств дочерних атомов-зондов, получаемых из материнских атомов теллура, и разницы во времени формирования зонда (38 час. через долгоживущее промежуточное ядро ^{119}Sb в случае ^{119m}Sn и 17 нс для ^{129}I).

Были измерены эмиссионные мессбауэровские спектры элементарного теллура с использованием изотопов $^{125m}\text{Te}(^{125}\text{Te})$, $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$ и $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ (рис. 6, табл. 1). На спектре $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ видна уширенная одиночная линия, а в спектрах $^{125m}\text{Te}(^{125}\text{Te})$, $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$ отмечается квадрупольное расщепление (отличие тонкой структуры спектров ^{125}Te и ^{129}I объясняется различием спинов ядер ^{125}Te и ^{129}I). Во всех случаях материнские атомы ^{125m}Te , ^{129m}Te и ^{119m}Te занимают узлы теллура и что подавляющая часть дочерних атомов (^{125}Te , ^{129}I и ^{119m}Sn) не покидает этих узлов. Однако различие структуры мессбауэровских спектров указывает на разную локальную симметрию узлов кристаллической решетки теллура, занятых зондами ^{125}Te , ^{129}I или ^{119m}Sn . В частности, мессбауэровские спектры $^{125m}\text{Te}(^{125}\text{Te})$, $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$ однозначно указывают на некубическое окружение узлов теллура, занятых зондами ^{125}Te и ^{129}I , что согласуется с рентгеноструктурными данными [6]. В то же время, мессбауэровский спектр $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ соответствует кубической симметрии узлов, занятых мессбауэровским зондом ^{119m}Sn . Аналогичная ситуация возникает в стеклах $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, $\text{As}_{20}\text{Te}_{80}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$ при образовании атома олова в узле теллура. Это ведет к возникновению антиструктурного дефекта, в котором атом олова находится в окружении атомов металла (вероятнее всего, германия).

Мессбауэровские спектры на изотопе ^{125}Te . Материнские атомы ^{125}Sn . Если учесть изложенные выше результаты с материнскими атомами ^{119m}Sn , примесные центры теллура ^{125}Te , возникающие после распада материнских атомов ^{125}Sn , должны находиться или в узлах германия (стекла $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$), либо в узлах олова (стекла $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$: ^{125}Sn). Из рис. 2–4, видно что, эмиссионные спектры ^{125}Te с материнскими атомами ^{125}Sn всех стекол представляют собой одиночные уширенные линии с изо-

мерными сдвигами $IS \sim 0.62-0.67$ мм/с, которые близки к изомерному сдвигу мессбауэровского спектра ^{125}Te элементарного теллура. Примесные центры теллура ^{125}Te , возникающие после распада материнских атомов ^{125}Sn , находятся либо в узлах германия (стекла $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$), либо в узлах олова (стекла $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ $^{125}\text{Sn}_x$) и образуют химические связи только с атомами теллура в своем локальном окружении. Следует отметить, что мессбауэровский спектр ^{125}Te элементарного теллура представляет собой квадрупольный дублет (рис. 6), тогда как эмиссионные спектры ^{125}Te в узлах германия стекол – уширенные синглеты (рис. 2–4), т.е., локальное окружение атомов ^{125}Te в элементарном теллуре и в узлах стекол различны. Решетка элементарного теллура образована винтообразными цепями, тогда как в узлах германия его окружение представлено атомами теллура, но является тетраэдрическим, как было показано выше на примере зонда ^{119m}Sn , образовавшегося после распада ^{119m}Sn .

Атом ^{125}Te , образовавшийся в узле германия, следует считать антиструктурным дефектом.

Материнские атомы ^{125m}Te . Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{125}Te с материнскими атомами ^{125m}Te всех стекол (рис. 2–4) представляют собой квадрупольные дублеты ($QS \sim 8.35 - 8.45$ мм/с) с близкими значениями изомерных сдвигов ($IS \sim 0.66$ мм/с). В стеклах атомы ^{125}Te , возникающие после изомерного перехода в ^{125m}Te , могут находиться только в узлах теллура, и мессбауэровские спектры несут информацию о локальном окружении этого узла. В большинстве случаев зонд ^{125}Te образует химические связи с атомами теллура, причем окружение центров ^{125}Te оказывается близким к их окружению в элементарном теллуре, что видно по значению константы квадрупольного взаимодействия C . Образовавшийся зонд ^{125}Te является атомом замещения, но не антиструктурным дефектом.

Материнские атомы ^{125}Sb . Эмиссионные спектры ^{125}Te с материнскими атомами ^{125}Sb в стеклах $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$ (рис. 2–4) представлены уширенной линией ($G \sim 7.85$ мм/с), которая представляет собой неразрешенный дублет с изомерным сдвигом $IS \sim 0.63$ мм/с. Материнские атомы ^{125}Sb замещают трех-координированный мышьяк и после β -распада превращаются в атом-зонд ^{125}Te , который может сохранить конфигурацию узла мышьяка или, разрушив ее, войти в состав цепочки атомов теллура. Поскольку квадрупольное расщепление спектра ^{125}Te оказывается существенно меньше, чем для цепочек в элементарном теллуре, то для $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$ вторую возможность можно исключить. Таким образом, атом ^{125}Te , образовавшийся после β -распада ^{125}Sb , следует рассматривать как антиструктурный дефект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распад радиоактивных материнских атомов ^{119m}Sn , ^{119}Sb , ^{119m}Te , ^{125m}Te , ^{125}Sb и ^{125}Sn в узлах структурной сетки стеклообразных сплавов $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, $\text{As}_{30}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$ в ряде случаев сопровождается стабилизацией примесных центров “нормального типа” (примесные атомы ^{119m}Sn в узлах германия и мышьяка). В других случаях это приводит к созданию антиструктурных дефектов (примесные атомы ^{119m}Sn в узлах теллура, примесных атомов ^{125}Te в узлах германия и мышьяка). Изовалентное замещение германия атомами олова не изменяет структуры ближнего порядка германия, тогда как атомы олова и теллура в узлах атомов другой химической природы перестраивают свое локальное окружение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jiawei Z., Bolin L., Gang C.* First-principles calculations of thermal, electrical, and thermoelectric transport properties of semiconductors // *Semiconductor Science and Technology*. 2016. V. 31. 043001.
2. *Overhof H., Spaeth J.-M.* Defect identification in the AsGa family in GaAs // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. 115205.
3. *Seregin N.P., Seregin P.P., Nenov S.A., Yanvareva A.Yu.* Antistructural defects in lead chalcogenides // *J. Physics: Condensed Matter*. 2003. V. 15. P. 7591–7597.
4. *Betts F., Bienenstock A., Ovshinsky S.R.* Radial distribution studies of amorphous $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys // *J. Non-Crystalline Solids*. 1970. V. 4. P. 554–563.
5. *Борисова З.У.* Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л. Изд. ЛГУ. 1983. 344 с.
6. *Kim S., Boolchand P.* Chemical bonding in sulfur, selenium, and tellurium from ^{129}Te and ^{125}Te Mössbauer investigations // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 19. P. 3187–3197.