

Локальная структура стеклообразных сплавов германий—сера, германий—селен и германий—теллур

© Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков*, Н.И. Анисимова, А.В. Марченко, П.П. Серегин[¶]

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 января 2009 г. Принята к печати 4 февраля 2009 г.)

Методом мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119}Sn и ^{129}Te (^{129}I) показано, что стекла $\text{Ge}_{100-y}\text{X}_y$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), обогащенные халькогеном, построены из структурных единиц, включающих 2-координированные атомы халькогена в цепочках типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$ и $-\text{Ge}-\text{X}-\text{X}-\text{Ge}-$. Германий в этих стеклах только четырехвалентен и 4-координирован, причем в локальном окружении атомов германия находятся только атомы халькогена. Стекла, обедненные халькогеном, построены из структурных единиц, включающих 2-координированные (в цепочках типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$) и 3-координированные атомы халькогена (в цепочках типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$). Германий в этих стеклах стабилизируется как в четырехвалентном и 4-координированном состоянии, так и в двухвалентном и 3-координированном состоянии, причем в локальном окружении атомов германия находятся только атомы халькогена.

PACS: 61.43.Fs, 76.80+y, 78.66.Jg

Поскольку физико-химические свойства стеклообразных полупроводников определяются их локальной структурой, экспериментальное определение структуры ближнего порядка стекол является актуальной задачей [1]. Широкое использование в подобных исследованиях находит мёссбауэровская спектроскопия [2]. Настоящая работа посвящена исследованию локальной структуры атомов халькогена и германия в стеклообразных полупроводниках систем $\text{Ge}_{100-y}\text{X}_y$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) методами абсорбционной на изотопе ^{119}Sn и эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{129}Te (^{129}I). Отметим, что, несмотря на длительное исследование стекол $\text{Ge}_{100-y}\text{X}_y$ различными методами [3], их локальная структура остается предметом дискуссий [4].

1. Методика эксперимента

Стекла синтезировались из элементарных веществ в вакуумированных до 10^{-3} мм рт.ст. тонкостенных кварцевых ампулах при 950°C с последующей закалкой расплава ($\sim 1\text{г}$) в воде. Стеклообразное состояние фиксировали по отсутствию включений, отсутствию линий на дебаеграммах и раковистому излому. Для исследований были выбраны стекла составов $\text{Ge}_{20}\text{S}_{80}$, $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$, $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, а также стекла $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$, $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{S}_{56}$ и аморфный сплав $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$. Олово в виде обогащенного до 92% изотопа ^{119}Sn вводилось в исходную шихту всех стекол (его концентрация составляла 0.5 ат%). Мёссбауэровские источники ^{129}Te (^{129}I) готовились путем плавления стекол, причем в шихту добавлялся препарат безносительного ^{129}Te .

Концентрация ^{129}Te во всех образцах была порядка $10^{16}-10^{17}\text{см}^{-3}$.

При измерении мёссбауэровских спектров ^{119}Sn источником служил $\text{Ca}^{119\text{mm}}\text{SnO}_3$, поверхностная плотность поглотителей составляла $0.1\text{мг}/\text{см}^2$ по ^{119}Sn . Изомерные сдвиги спектров ^{119}Sn приведены относительно CaSnO_3 . При измерении мёссбауэровских спектров ^{129}Te (^{129}I) поглотителем служил K^{129}I с поверхностной плотностью $15\text{мг}/\text{см}^2$ по ^{129}I . Изомерные сдвиги приводятся относительно спектра KI . При измерении мёссбауэровских спектров источник и поглотитель находились при температуре 80 К.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Типичные мёссбауэровские спектры ^{129}Te (^{129}I) стекол приведены на рис. 1 и 2, а мёссбауэровские спектры ^{119}Sn — на рис. 3 и 4. Параметры спектров сведены в табл. 1 и 2.

Для всех стекол $\text{Ge}_{100-y}\text{X}_y$, обогащенных халькогеном ($y \geq 0.66$), мёссбауэровские спектры ^{129}Te (^{129}I) представляют собой наложение двух квадрупольных мультиплетов I и II (рис. 1, *a, b* и 2, *a*). Квадрупольный мультиплет I с меньшими значениями изомерного сдвига IS и постоянной квадрупольного взаимодействия (по модулю $|C|$) отвечает атомам ^{129}I , которые образовались в узлах халькогена после радиоактивного распада ^{129}Te и которые образуют химические связи с атомами германия в своем ближайшем окружении. Для этого мультиплета наблюдается отрицательная величина C и, следовательно, он относится к атомам ^{129}I , замещающим атомы 2-координированного халькогена X в цепочках

[¶] E-mail: ppseregin@hotmail.ru

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров ^{129}Te (^{129}I) сплавов $\text{Ge}_{100-x}\text{S}_x$, $\text{Ge}_{100-x}\text{Se}_x$ и $\text{Ge}_{100-x}\text{Te}_x$

Состав	Состояние	Спектр I Узлы двухкоординированного халькогена –Ge–X–Ge–					Спектр II Узлы двухкоординированного халькогена –Ge–X–X–Ge–					Спектр III Узлы трехкоординированного халькогена –Ge–X–Ge–				
		<i>IS</i>	<i>C</i>	η	<i>G</i>	<i>S</i>	<i>IS</i>	<i>C</i>	η	<i>G</i>	<i>S</i>	<i>IS</i>	<i>C</i>	η	<i>G</i>	<i>S</i>
		$\text{Ge}_{20}\text{S}_{80}$	стекло	0.75	-42.4	0.6	1.75	0.19	1.33	-64.7	< 0.2	1.75	0.80			
$\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$	стекло	0.77	-42.6	0.6	1.75	0.33	1.35	-64.8	< 0.2	1.75	0.67					
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	стекло	0.81	-28.3	< 0.2	1.75	0.85						1.05	25.4	0.9	1.75	0.15
$\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$	стекло	0.81	-28.3	< 0.2	1.75	0.80						1.01	25.1	0.9	1.75	0.20
S	пластическая						1.30	-65.2	< 0.2	1.75	1.00					
GeS	кристалл											1.10	13.0	< 0.2	0.80	1.00
GeS_2	кристалл	0.74	-40.1	0.6	1.75	0.90	1.31	-63.2	< 0.2	1.75	0.10					
$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$	стекло	0.81	-38.4	0.5	1.75	0.21	1.33	-60.7	< 0.2	1.75	0.79					
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	стекло	0.80	-38.6	0.5	1.75	0.35	1.34	-60.8	< 0.2	1.75	0.66					
$\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$	стекло	0.91	-25.3	< 0.2	1.75	0.85						1.03	20.4	0.7	1.75	0.15
$\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$	стекло	0.91	-25.3	< 0.2	1.75	0.80						1.02	20.1	0.7	1.75	0.20
Se	стекло						1.16	-58.8	< 0.2	1.75	1.00					
GeSe	кристалл											1.05	10	< 0.2	0.80	1.00
GeSe_2	кристалл	0.77	-36.4	0.5	1.75	0.95	1.33	-60.4	< 0.2	1.75	0.05					
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	стекло	0.94	-23.8	< 0.2	1.75	0.85	1.25	-17.6	< 0.2	1.75	0.15					
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	кристалл						1.15	-16.9	0.8	1.70	0.80	0.99	3.0	< 0.2	0.80	0.20
$\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$	аморфный	0.92	-23.4	< 0.2	1.75	0.60						1.02	17.2	0.7	1.75	0.40
Te	кристалл						1.18	-16.7	0.8	1.70	1.00					
GeTe	кристалл											0.99	3.0	< 0.2	0.80	1.00

Примечание: погрешности в измерении изомерного сдвига *IS*, постоянной квадрупольного расщепления *C*, параметра асимметрии η , ширины спектральной линии *G* и площади под нормированным мессбауэровским спектром *S* составляли соответственно: ± 0.03 мм/с, ± 0.8 мм/с, ± 0.1 , ± 0.04 мм/с и ± 0.03 .

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров ^{119}Sn сплавов $\text{Ge}_{99.5-x}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_x$, $\text{Ge}_{99.5-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_x$ и $\text{Ge}_{99.5-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_x$

Состав	Состояние	Sn–IV				Sn–II			
		<i>IS</i>	Δ	<i>G</i>	<i>S</i>	<i>IS</i>	Δ	<i>G</i>	<i>S</i>
$\text{Ge}_{19.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{80}$	стекло	1.58		1.21	1.00				
$\text{Ge}_{19.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{80}$	кристалл	1.37		1.19	1.00				
$\text{Ge}_{29.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{70}$	стекло	1.57		1.19	1.00				
$\text{Ge}_{29.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{70}$	кристалл	1.36		1.20	1.00				
$\text{Ge}_{39.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{60}$	стекло	1.56		1.22	0.61	3.43	0.96	0.80	0.39
$\text{Ge}_{39.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{60}$	кристалл					3.44	0.92	0.80	1.00
$\text{Ge}_{28}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$	стекло					3.25	0.99	0.90	1.00
$\text{Ge}_{49.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{50}$	кристалл					3.38	1.03	0.90	1.00
SnS	кристалл					3.44	0.90	0.80	1.00
SnS_2	кристалл	1.30	0.40	0.80	1.00				
$\text{Ge}_{19.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_{80}$	стекло	1.76		1.22	1.00				
$\text{Ge}_{19.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_{80}$	кристалл	1.66		1.20	1.00				
$\text{Ge}_{29.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_{70}$	стекло	1.73		1.19	1.00				
$\text{Ge}_{29.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_{70}$	кристалл	1.63		1.20	1.00				
$\text{Ge}_{39.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_{60}$	стекло	1.73		1.20	0.45	3.45	0.67	0.80	0.55
$\text{Ge}_{39.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_{60}$	кристалл					3.43	0.66	0.80	1.00
$\text{Ge}_{26.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$	стекло					3.41	0.65	0.90	1.00
$\text{Ge}_{49.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_{50}$	кристалл					3.39	0.69	0.90	1.00
SnSe	кристалл					3.45	0.65	0.80	1.00
SnSe_2	кристалл	1.65	0.30	0.8	1.00				
$\text{Ge}_{19.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_{80}$	стекло	2.07		1.03	1.00				
$\text{Ge}_{19.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_{80}$	кристалл					3.52		1.10	1.00
$\text{Ge}_{49.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_{50}$	аморфный								
$\text{Ge}_{49.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_{50}$	кристалл					3.53		1.12	1.00
SnTe	кристалл					3.55		0.94	1.00

Примечание: погрешности в измерении изомерного сдвига *IS*, квадрупольного расщепления Δ , ширины спектральной линии *G* и площади под нормированным мессбауэровским спектром *S* составляли соответственно: ± 0.02 мм/с, ± 0.04 мм/с, ± 0.03 мм/с и ± 0.03 .

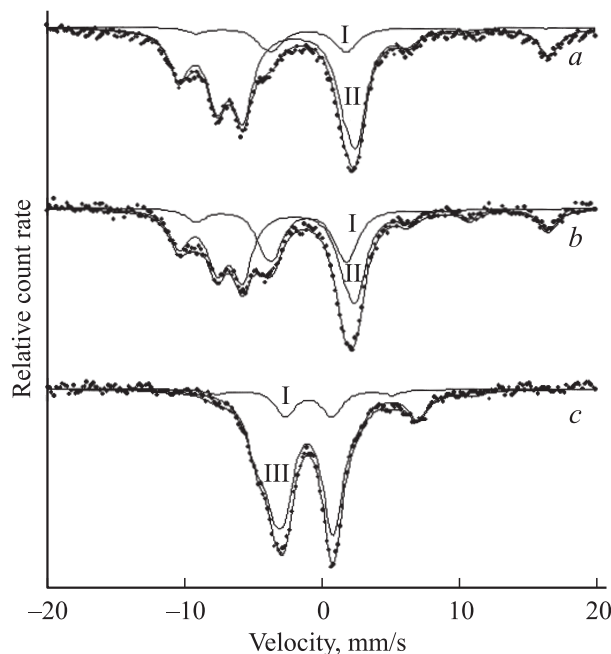


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры ^{129}Te (^{129}I) стекол $\text{Ge}_{20}\text{S}_{80}$ (a), $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ (b), $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ (c). Показано разложение спектров на мультиплеты I (отвечает 2-координированной сере в цепочках $-\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge}-$), II (отвечает 2-координированной сере в цепочках $-\text{Ge}-\text{S}-\text{S}-\text{Ge}-$) и III (отвечает 3-координированной сере в цепочках $-\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge}-$).

типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$. Аналогичные структурные единицы наблюдаются в кристаллических GeSe_2 и GeS_2 , причем степень искажения для них в кристалле и в стекле одинакова, что и приводит к близости величин C для кристаллических GeS_2 , GeSe_2 и стекол (табл. 1).

Квадрупольный мультиплет II с большими значениями IS и $|C|$ следует отнести к атомам ^{129}I , которые образуют химические связи с атомами халькогена в своем ближайшем окружении. Близкие величины IS и C наблюдаются для эмиссионных мёссбауэровских спектров ^{129}Te (^{129}I) в сере и селене (табл. 1). Для этого мультиплета также наблюдается отрицательная величина C и, следовательно, он относится к атомам ^{129}I , замещающим атомы 2-координированного халькогена в цепочках типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{X}-\text{Ge}-$. Очевидно, что после радиоактивного превращения ^{129}Te дочерний атом иода в таких цепочках образует химическую связь только с атомами халькогена. Отметим, что по мере уменьшения индекса y площадь под спектром II для стекол $\text{Ge}_{100-y}\text{S}_y$ и $\text{Ge}_{100-y}\text{Se}_y$ уменьшается, что отражает факт уменьшения содержания цепочек $-\text{Ge}-\text{X}-\text{X}-\text{Ge}-$ в структуре стекол.

Для стекол $\text{Ge}_{100-y}\text{S}_y$ и $\text{Ge}_{100-y}\text{Se}_y$, обедненных халькогеном ($y < 0.66$), мёссбауэровские спектры

^{129}Te (^{129}I) представляют собой наложение двух квадрупольных мультиплетов I и III, различающихся знаком постоянной квадрупольного взаимодействия (рис. 1, c). Квадрупольный мультиплет I, как и в предыдущих случаях, следует отнести к атомам ^{129}I , которые образуют химические связи с атомами германия в своем ближайшем окружении. Для этого спектра наблюдается отрицательная величина C и, следовательно, он относится к атомам ^{129}I , замещающим атомы 2-координированного халькогена в цепочках типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$. Квадрупольный мультиплет III с меньшим значением $|C|$ отвечает атомам ^{129}I , которые образуют химические связи с атомами германия в своем ближайшем окружении. Для этого спектра наблюдается положительная величина C и, следовательно, он относится к атомам ^{129}I , замещающим атомы 3-координированного халькогена в структурных единицах типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$. Аналогичные структурные единицы имеют место в кристаллических GeS и GeSe , однако степень искажения для них в стекле значительно больше, что и приводит к большей величине C (табл. 1).

Объемные стекла системы $\text{Ge}_{100-y}\text{Te}_y$ не могут быть получены в сплавах, обедненных теллуром, и поэтому для идентификации 3-координированного состояния

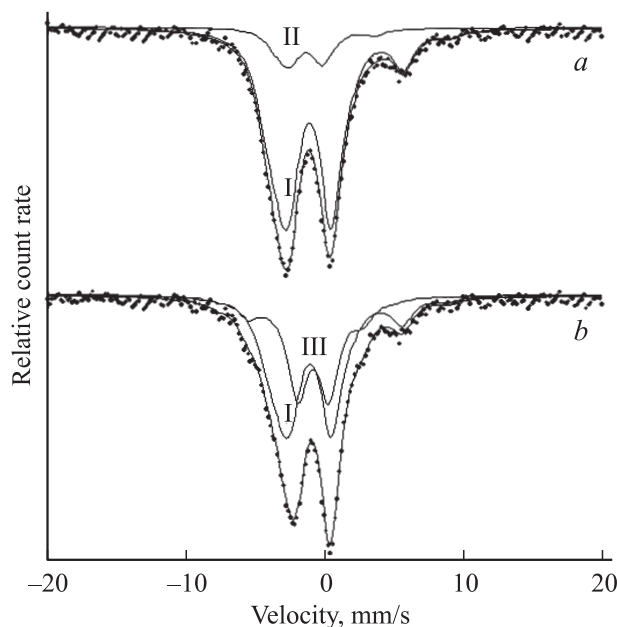


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры ^{129}Te (^{129}I) стеклообразного сплава $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ (a) и аморфного сплава $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ (b). Показано разложение спектров на мультиплеты I (отвечает 2-координированному теллуру в цепочках $-\text{Ge}-\text{Te}-\text{Ge}-$), II (отвечает 2-координированному теллуру в цепочках $-\text{Ge}-\text{Te}-\text{Te}-\text{Ge}-$) и III (отвечает 3-координированному теллуру в цепочках $-\text{Ge}-\text{Te}-\text{Ge}-$).

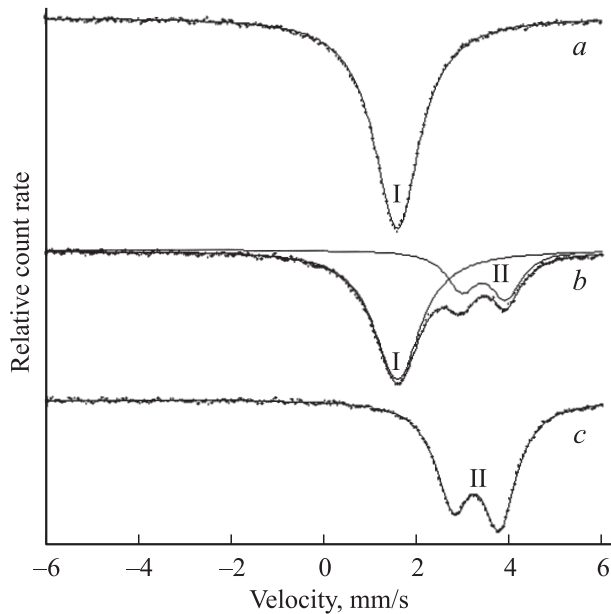


Рис. 3. Мёссбауэровские спектры ^{119}Sn стекол $\text{Ge}_{29.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{70}$ (a), $\text{Ge}_{39.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{60}$ (b) и $\text{Ge}_{28}\text{Sn}_{0.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ (c). Показано разложение спектров на синглет I (отвечает четырехвалентному и 4-координированному олову) и квадрупольный дублет II (отвечает двухвалентному и 3-координированному олову).

атомов теллура мы использовали аморфный сплав стехиометрического состава GeTe, который был получен путем выливания расплава на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом. Мёссбауэровский спектр ^{129}Te (^{129}I) такого сплава представлял собой наложение квадрупольных мультиплетов I и III (рис. 2, b). Мультиплет I отвечает атомам ^{129}I , которые замещают атомы 2-координированного халькогена в цепочках типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$. Мультиплет III отвечает атомам ^{129}I , которые замещают атомы 3-координированного халькогена в структурных единицах типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$. Аналогичные структурные единицы имеют место в кристаллическом GeTe, однако степень искажения для них в аморфном сплаве значительно больше, что и приводит к большей величине C (табл. 1).

Следует отметить, что построение стекол $\text{Ge}_{100-y}\text{X}_y$, обогащенных халькогеном, из структурных единиц типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$ и $-\text{Ge}-\text{X}-\text{X}-\text{Ge}-$ требует стабилизации в структурной сетке стекол четырехвалентного и 4-координированного германия. Если для стекол $\text{Ge}_{100-y}\text{S}_y$ и $\text{Ge}_{100-y}\text{Se}_y$ такая ситуация вполне естественна (существуют стабильные сульфид GeS_2 и селенид GeSe_2 четырехвалентного германия), то для стекла $\text{Ge}_{100-y}\text{Te}_y$ эта ситуация не очевидна, поскольку отсутствует теллурид четырехвалентного германия. В этом случае необходимы дополнительные экспери-

ментальные аргументы в пользу стабилизации в структурной сетке стекла $\text{Ge}_{100-y}\text{Te}_y$ четырехвалентного и 4-координированного германия. С другой стороны, наличие в стеклах $\text{Ge}_{100-y}\text{S}_y$ и $\text{Ge}_{100-y}\text{Se}_y$, обедненных халькогеном, 3-координированного состояния халькогена требует стабилизации части атомов германия в двухвалентном состоянии. Очевидно, что это требование противоречит феноменологическому правилу Мотта–Губанова о стабилизации в структурной сетке халькогенидных стекол атомов с наивысшей валентностью [3]. И в этом случае необходимо независимое экспериментальное подтверждение факта стабилизации германия в двухвалентном состоянии.

Для идентификации валентного и координационного состояния германия нами было предпринято исследование стекол $\text{Ge}_{100-y}\text{X}_y$ методом мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn : предполагалось, что примесные атомы олова изовалентно замещают атомы германия в структурной сетке стекла и локальная структура олова отражает локальную структуру атомов германия.

Мёссбауэровские спектры ^{119}Sn стекол $\text{Ge}_{99.5-y}\text{Sn}_{0.5}\text{X}_y$, обогащенных халькогеном ($y \geq 0.66$), представляют собой одиночные линии I, отвечающие четырехвалентному олову (рис. 3, a, 4, a), причем величина изомерного сдвига спектров стекол, содержащих серу или селен, типична для олова, имеющего в локальном окружении только атомы халькогена (типа спектров соединений GeSe_2 и GeS_2) (табл. 2). Особо отметим,

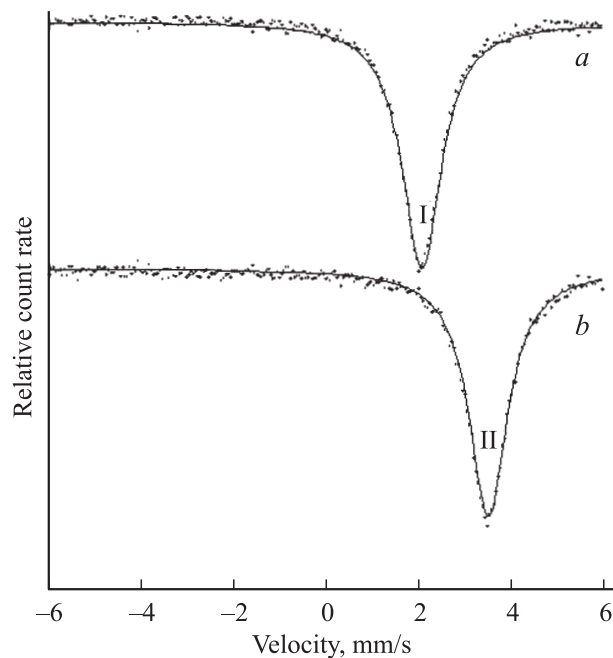


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры ^{119}Sn стеклообразного (a) и кристаллического (b) сплава $\text{Ge}_{19.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_{70}$. Показано разложение спектров на синглет I (отвечает четырехвалентному и 4-координированному олову) и синглет II (отвечает двухвалентному и 3-координированному олову).

что даже стекло $\text{Ge}_{99.5-y}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_y$ демонстрирует присутствие в мёссбауэровском спектре ^{119}Sn только четырехвалентного состояния олова, причем изомерный сдвиг спектра близок к изомерному сдвигу мёссбауэровского спектра $\alpha\text{-Sn}$, для которого известна идеальная система тетраэдрических связей (табл. 2). Иными словами, в стеклах $\text{Ge}_{100-y}\text{X}_y$ атомы германия четырехвалентны и 4-координированы. Кристаллизация стекол, содержащих серу или селен, не изменяет валентного состояния олова (табл. 2), тогда как кристаллизация стекла $\text{Ge}_{19.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_{80}$ сопровождается изменением мёссбауэровского спектра ^{119}Sn — он представляет собой одиночную линию, отвечающую двухвалентному олову (рис. 4, *b*). Иными словами, в кристаллическом сплаве $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, как и ожидалось, германий двухвалентен (что подтверждается данными рентгенофазового анализа — при кристаллизации стекла $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ выделяются фазы GeTe и теллура).

Мёссбауэровские спектры ^{119}Sn стекол $\text{Ge}_{99.5-y}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_y$ и $\text{Ge}_{99.5-y}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_y$, обедненных халькогеном ($y < 0.66$), представляют собой наложение одиночной линии I, отвечающей четырехвалентному олову, и квадрупольного дублета II, отвечающего двухвалентному олову (рис. 3, *b*), изомерный сдвиг которого типичен для спектров соединений двухвалентного и 3-координированного олова SnS и SnSe (табл. 2).

Это позволяет заключить, что валентное и координационное состояние атомов германия в стеклах $\text{Ge}_{100-y}\text{S}_y$ зависит от содержания халькогена в составе стекла: в стеклах, обогащенных халькогеном, германий только четырехвалентен и 4-координирован, тогда как в стеклах, обедненных халькогеном, германий стабилизируется как в четырехвалентном и 4-координированном состоянии, так и двухвалентном и 3-координированном состоянии. Во всех случаях в локальном окружении атомов германия находятся только атомы халькогена.

Особенностью вхождения примесных атомов олова в структурную сетку стекол типа $\text{Ge}_{40}\text{X}_{60}$ является зависимость соотношения двух- и четырехвалентного олова в стекле от присутствия в стекле атомов свинца — для стекол, содержащих свинец ($\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$ и $\text{Ge}_{27}\text{Pb}_{17}\text{Se}_{56}$), в мёссбауэровских спектрах ^{119}Sn наблюдается только двухвалентное олово (рис. 3, *c*). Поскольку свинец в структуре таких стекол только двухвалентен [5], можно сделать вывод, что примесные атомы олова преимущественно стабилизируются в положениях свинца в двухвалентном состоянии.

3. Заключение

Стекла $\text{Ge}_{100-y}\text{X}_y$, обогащенные халькогеном, построены из структурных единиц, включающих двухкоординированные атомы халькогена в цепочках типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$ и $-\text{Ge}-\text{X}-\text{X}-\text{Ge}-$, тогда как стекла, обедненные халькогеном, построены из структурных единиц, включающих двух- (в цепочках типа

$-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$) и трехкоординированные атомы халькогена (в цепочках типа $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$). Валентное и координационное состояние атомов германия в стеклах зависят от содержания халькогена в составе стекла.

В стеклах, обогащенных халькогеном, германий только четырехвалентен и 4-координирован, а в стеклах, обедненных халькогеном, германий стабилизируется как в четырехвалентном и 4-координированном состоянии, так и двухвалентном и 3-координированном состоянии, но во всех случаях в локальном окружении атомов германия находятся только атомы халькогена.

Список литературы

- [1] В.М. Любин, А.В. Клебанов. Изв. Росс. гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена. Физика, **6** (15), 143 (2006).
- [2] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков. ФТП, **43** (1), 7 (2009).
- [3] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М., Мир, 1986).
- [4] P. Boolchand, P. Chen, M. Jin, B. Goodman, W.J. Bresser. *Physica B: Condens. Matter*, **389** (1), 18 (2007).
- [5] Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро. Физика и химия стекла, **32** (3), 431 (2006).

Редактор Л.В. Беляков

Local glass structure of alloys of germanium—sulfur, germanium—selenium and germanium—tellur

G.A. Bordovskiy, E.I. Terukov*, N.I. Anisimova, A.V. Marchenko, P.P. Seregin

Alexander Herzen State Pedagogical University of Russia, 191186 St. Petersburg, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract By Mossbauer spectroscopy on isotopes ^{119}Sn and ^{129}Te (^{129}I) it is shown, that glasses $\text{Ge}_{100-y}\text{X}_y$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), which have been enriched with chalcogenide, are constructed of the structural units including two co-ordinate atoms chalcogenide in chains of type $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$ and $-\text{Ge}-\text{X}-\text{X}-\text{Ge}-$. Germanium in these glasses is only tetravalent and four co-ordinate, and in a local environment of germanium atoms there are only chalcogenide atoms. Glasses, impoverished with chalcogenide, are constructed of the structural units including two (in chains of type $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$) and three co-ordinate chalcogenide atoms (in chains of type $-\text{Ge}-\text{X}-\text{Ge}-$). Germanium in these glasses it is stabilized both in tetravalent and four co-ordinate states, and in bivalent and three co-ordinate states, and in a local environment of germanium atoms there are only chalcogenide atoms.