

# Примесные центры олова в стеклообразных халькогенидах германия

© Г.А. Бордовский, П.В. Гладких, М.Ю. Кожокарь, А.В. Марченко,  
П.П. Серегин<sup>¶</sup>, Е.И. Теруков\*

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 11 апреля 2011 г. Принята к печати 15 апреля 2011 г.)

Атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада примесных атомов  $^{119m}\text{Sn}$  и  $^{119}\text{Sn}$  в структуре стекол  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ , стабилизируются в виде ионов  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  и отвечают ионизованным состояниям амфотерного двухэлектронного центра с отрицательной корреляционной энергией ( $\text{Sn}^{2+}$  является ионизованным акцептором, а  $\text{Sn}^{4+}$  — ионизованным донором), тогда как нейтральное состояние центра  $\text{Sn}^{3+}$  оказывается нестабильным. Атомы  $^{119}\text{Sn}$ , образующиеся после радиоактивного распада примесных атомов  $^{119m}\text{Te}$  в структуре стекол  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ , стабилизируются как в узлах халькогенов (они электрически неактивны), так и в узлах германия.

## 1. Введение

Для описания поведения примесных атомов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) широко используются представления о существовании в структурной сетке стекла двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией ( $U^-$ -центров) [1]. Гипотеза о существовании таких центров в неупорядоченной структурной сетке ХСП позволяет объяснить электрические, термические и магнитные свойства указанных материалов (отсутствие примесной проводимости, стабилизацию химического потенциала вблизи середины запрещенной зоны, отсутствие сигнала электронного парамагнитного резонанса). Впервые такие центры были обнаружены методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{119}\text{Sn}$  в халькогенидных стеклах, полученных традиционным методом синтеза из расплава, при котором атомы олова входят в неупорядоченную сетку стекла с образованием собственных структурных единиц [2]. Тем не менее, несмотря на большое число опубликованных исследований  $U^-$ -центров методом мессбауэровской спектроскопии, остается нерешенной проблема принципиального плана: несмотря на эффективность теории  $U^-$ -центров для объяснения электронно-оптических свойств ХСП, методом мессбауэровской спектроскопии такие центры непосредственно в узлах структурной сетки ХСП обнаружены не были [3,4]. В этом отношении особый интерес представляют исследования состояния примесных атомов олова в халькогенидах свинца методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ),  $^{119}\text{Sb}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) и  $^{119m}\text{Te}$  ( $^{129m}\text{Sn}$ ) — например, в зависимости от химической природы материнского атома (олово, сурьма, теллур) оказалось возможным введение дочернего атома (олова) в различные подрешетки халькогенидов

свинца [5]. По аналогии, использование эмиссионной спектроскопии на указанных изотопах позволяет осуществить введение атомов олова в анионную и катионную структурные сетки стеклообразных халькогенидов германия.

Все это побудило нас провести исследование  $U^-$ -центров олова в стеклообразных халькогенидах методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ),  $^{119}\text{Sb}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) и  $^{119m}\text{Te}$  ( $^{129m}\text{Sn}$ ), когда в исследуемый материал вводится радиоактивный материнский изотоп, после распада которого образуется дочерний атом  $^{119m}\text{Sn}$ . Эмиссионный вариант спектроскопии позволяет исследовать примесные атомы с предельно низкой концентрацией, что является принципиально важным для понимания природы электрической активности олова в халькогенидах свинца и германия.

## 2. Методика эксперимента

Стеклообразные сплавы  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{Ge}_{0.283}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.150}\text{S}_{0.565}$  и  $\text{Ge}_{0.268}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.170}\text{Se}_{0.560}$  синтезировались при температуре  $950^\circ\text{C}$ . Закалка расплава проводилась на воздухе. Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаеграммах, отсутствие включений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей в металлографическом микроскопе МИМ-7 и инфракрасном микроскопе МИК-1. Состав стекол контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Мессбауэровские источники готовили путем сплавления готовых образцов с металлическим оловом, меченым изотопом  $^{119m}\text{Sn}$ , безносительными препаратами  $^{119}\text{Sb}$ ,  $^{119m}\text{Te}$ , так что оценочная концентрация примесных атомов олова в образцах не превышала  $10^{18}\text{ см}^{-3}$ , а сурьмы и теллура —  $10^{17}\text{ см}^{-3}$ . Изотопы  $^{119m}\text{Sn}$ ,  $^{119m}\text{Te}$  и  $^{119}\text{Sb}$  получали по реакциям

<sup>¶</sup> E-mail: ppseregin@mail.ru

Параметры эмиссионных ( $^{119m}\text{Sn}$ ( $^{119m}\text{Sn}$ ),  $^{119}\text{Sb}$ ( $^{119m}\text{Sn}$ ),  $^{119m}\text{Te}$ ( $^{119m}\text{Sn}$ )) и абсорбционных ( $^{119}\text{Sn}$ ) мессбауэровских спектров стеклообразных сплавов и кристаллических соединений олова при 80 К

Состав	Материнский изотоп	Центры $\text{Sn}_6^{4+}$			Центры $\text{Sn}_3^{2+}$				Центры $\text{Sn}^0$		
		IS, мм/с	G, мм/с	S, отн.ед.	IS, мм/с	QS, мм/с	G, мм/с	S, отн.ед.	IS, мм/с	G, мм/с	S, отн.ед.
$\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.670}$	$^{119m}\text{Sn}$	1.56	1.21	1.00							
$\text{Ge}_{0.398}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.600}$	$^{119m}\text{Sn}$	1.57	1.22	0.65	3.42	1.02	0.90	0.35			
$\text{Ge}_{0.283}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.150}\text{S}_{0.565}$	$^{119m}\text{Sn}$				3.29	1.06	0.90	1.00			
$\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.670}$	$^{119m}\text{Sn}$	1.73	1.17	1.00							
$\text{Ge}_{0.398}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.600}$	$^{119m}\text{Sn}$	1.75	1.19	0.43	3.44	0.68	0.90	0.57			
$\text{Ge}_{0.268}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.170}\text{Se}_{0.560}$	$^{119m}\text{Sn}$				3.30	0.67	0.90	1.00			
$\text{Ge}_{0.33}\text{S}_{0.67}$	$^{119}\text{Sb}$	1.36	1.17	1.00							
$\text{Ge}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	$^{119}\text{Sb}$	1.35	1.15	0.81	3.71	0.81	0.96	0.19			
$\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67}$	$^{119}\text{Sb}$	1.67	1.16	1.00							
$\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	$^{119}\text{Sb}$	1.65	1.19	0.76	3.71	0.61	0.97	0.24			
$\text{Ge}_{0.33}\text{S}_{0.67}$	$^{119m}\text{Te}$	1.36	1.38	0.20					2.47	1.35	0.80
$\text{Ge}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	$^{119m}\text{Te}$	1.36	1.39	0.18					2.45	1.34	0.82
$\text{Ge}_{0.33}\text{Se}_{0.67}$	$^{119m}\text{Te}$	1.66	1.33	0.16					2.51	1.32	0.84
$\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	$^{119m}\text{Te}$	1.67	1.32	0.17					2.49	1.34	0.83
SnS	$^{119}\text{Sn}$				3.44	0.90	0.80	1.00			
SnSe	$^{119}\text{Sn}$				3.45	0.65	0.80	1.00			
SnS <sub>2</sub>	$^{119}\text{Sn}$	1.30	0.80	1.00		0.40					
SnSe <sub>2</sub>	$^{119}\text{Sn}$	1.65	0.80	1.00		≤ 0.30					
SnAs	$^{119}\text{Sn}$	2.70	0.80			≤ 0.20			2.70	0.80	1.00
Погрешности		±0.01	±0.02	±0.02	±0.01	±0.02	±0.02	±0.02	±0.01	±0.02	±0.02

Примечание. IS — изомерный сдвиг, QS — кварупольное расщепление, G — ширина спектральной линии, S — площадь под спектром.

$^{118}\text{Sn}(n, \gamma)^{119m}\text{Sn}$ ,  $^{116}\text{Sn}(\alpha, n)^{119m}\text{Te}$  и  $^{119}\text{Sn}(p, n)^{119}\text{Sb}$ . Безносительные изотопы  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$  выделяли методом анионного обмена.

Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$ ( $^{119m}\text{Sn}$ ) измерялись при 80 и 295 К с поглотителем  $\text{CaSnO}_3$  (поверхностная плотность по олову  $5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Спектр с таким поглотителем и источником  $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$  представлял собой одиночную линию с шириной на полувысоте  $\Gamma = (0.79 \pm 0.01) \text{ мм/с}$ , которая принималась за аппаратную ширину спектральной линии.

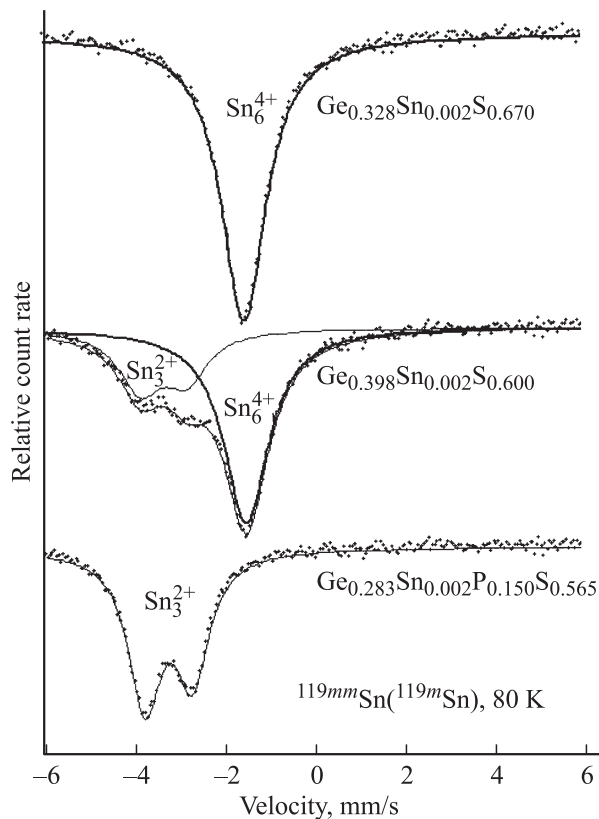
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией могут существовать в трех зарядовых состояниях: для донорных центров это  $D^{2+}$ ,  $D^+$  и  $D^0$ , а для амфотерных центров —  $A^+$ ,  $A^0$ ,  $A^-$ , и они соответствуют наличию 0, 1 и 2 электронов на центре соответственно. Естественно, промежуточное зарядовое состояние таких центров неустойчиво и для него реализуется реакция диспропорционирования:  $2D^+ \rightarrow D^0 + D^{2+}$  или  $2A^0 \rightarrow A^- + A^+$ .

В соответствии с этим идентификация  $U^-$  — центров методом мессбауэровской спектроскопии сводится к следующему: обнаружению двух зарядовых состояний центра, различающихся на  $2e$  ( $e$  — заряд электрона), обнаружению зависимости заселенности этих состояний от положения химического потенциала, фиксации отсутствия промежуточного зарядового состояния центра. Если два зарядовых состояния центра имеют одинаковую локальную структуру (одинаковое координационное число, одинаковую симметрию локального окружения и одинаковые атомы в локальном окружении), то  $U^-$ -центр является либо двухэлектронным донором, либо двухэлектронным акцептором (устойчивыми являются нейтральное и двукратно ионизованное состояния, неустойчивым является однократно ионизованное состояние центра). Если два зарядовых состояния центра имеют различную локальную структуру, то  $U^-$ -центр является двухэлектронным амфотерным центром (устойчивыми являются однократно ионизованные донорные и акцепторные состояния, неустойчивым является нейтральное состояние амфотерного центра).

#### 3.1. Материнские атомы $^{119m}\text{Sn}$ ( $^{119m}\text{Sn}$ )

Предполагалось, что примесные атомы олова изовалентно замещают атомы германия в структурной сетке



**Рис. 1.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) стекол  $\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.670}$ ,  $\text{Ge}_{0.398}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.600}$  и  $\text{Ge}_{0.283}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.150}\text{S}_{0.565}$ . Показано разложение спектров на компоненты, отвечающие  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ . Закалка расплава проводилась от  $900^\circ\text{C}$  на воздухе.

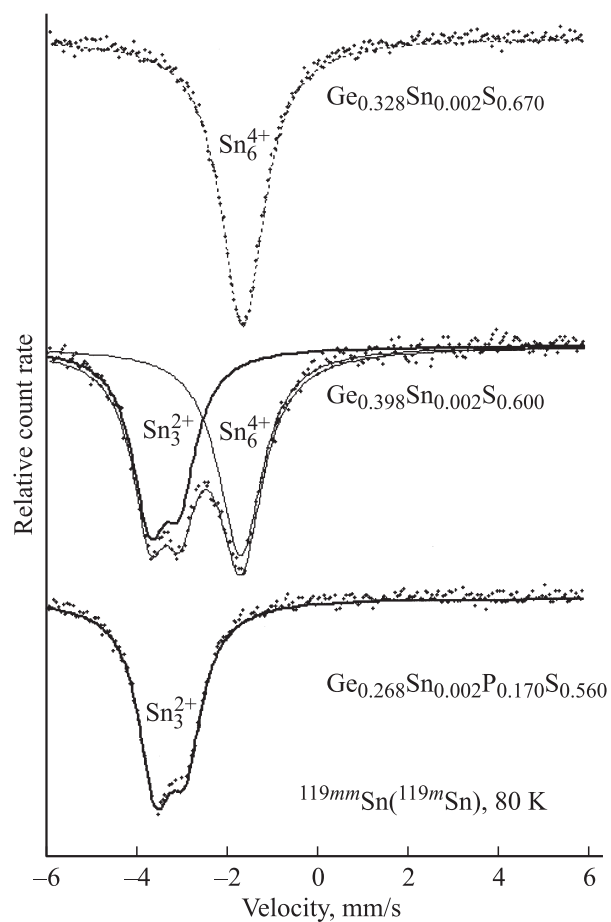
стекла и локальная структура олова отражает локальную структуру атомов германия. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) стекол  $\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.670}$  и  $\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.670}$  представляют собой уширенные линии, причем параметры спектров стекол типичны для спектров соединений четырехвалентного шестикординированного олова  $\text{Sn}^{4+}$ , имеющего в локальном окружении только атомы халькогена (типа спектров соединений  $\text{SnSe}_2$  и  $\text{SnS}_2$ ) (см. рис. 1, 2 и таблицу).

Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) стекол  $\text{Ge}_{0.398}\text{Sn}_{0.002}\text{S}_{0.600}$  и  $\text{Ge}_{0.398}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.600}$  представляют собой наложение уширенной линии спектра (отвечает центрам  $\text{Sn}_6^{4+}$ ) и квадрупольного дублета, отвечающего двухвалентному олову, параметры которого типичны для спектров соединений двухвалентного трехкоординированного олова  $\text{Sn}^{2+}$ , имеющего в локальном окружении только атомы халькогена (типа спектров соединений  $\text{SnSe}$  и  $\text{SnS}$ ) (см. рис. 1, 2 и таблицу).

Наконец, эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) стекол, содержащих свинец ( $\text{Ge}_{0.283}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.150}\text{S}_{0.565}$  и  $\text{Ge}_{0.268}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.170}\text{Se}_{0.560}$ ), представляют собой квадрупольные дублеты, отвечающие центрам  $\text{Sn}_3^{2+}$  (рис. 1 и 2).

Таким образом, валентное и координационное состояние атомов олова, образующихся после радиоактивного распада  $^{119m}\text{Sn}$  в стеклах  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ , зависит как от содержания халькогена в составе стекла (в стеклах, обогащенных халькогеном, олово стабилизируется только в состоянии  $\text{Sn}_6^{4+}$ , тогда как в стеклах, обедненных халькогеном, олово стабилизируется в состояниях  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ ), так и от содержания свинца (в этих стеклах олово стабилизируется только в состоянии  $\text{Sn}_3^{2+}$ ). В мессбауэровских спектрах стекол не отмечалось появления трехвалентного олова. Такое поведение примесных атомов олова можно объяснить, если предположить, что олово в структуре стекол образует  $U^-$ -центры амфотерного типа: состояние  $\text{Sn}_6^{4+}$  отвечает ионизованному донорному центру олова, а состояние  $\text{Sn}_3^{2+}$  — ионизованному акцепторному центру олова, тогда как состояние нейтрального центра  $\text{Sn}^{3+}$  оказывается нестабильным.

Влияние состава стекол на соотношении концентраций центров  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$  может быть объяснено в рамках модели, согласно которой избыточные атомы халькогена

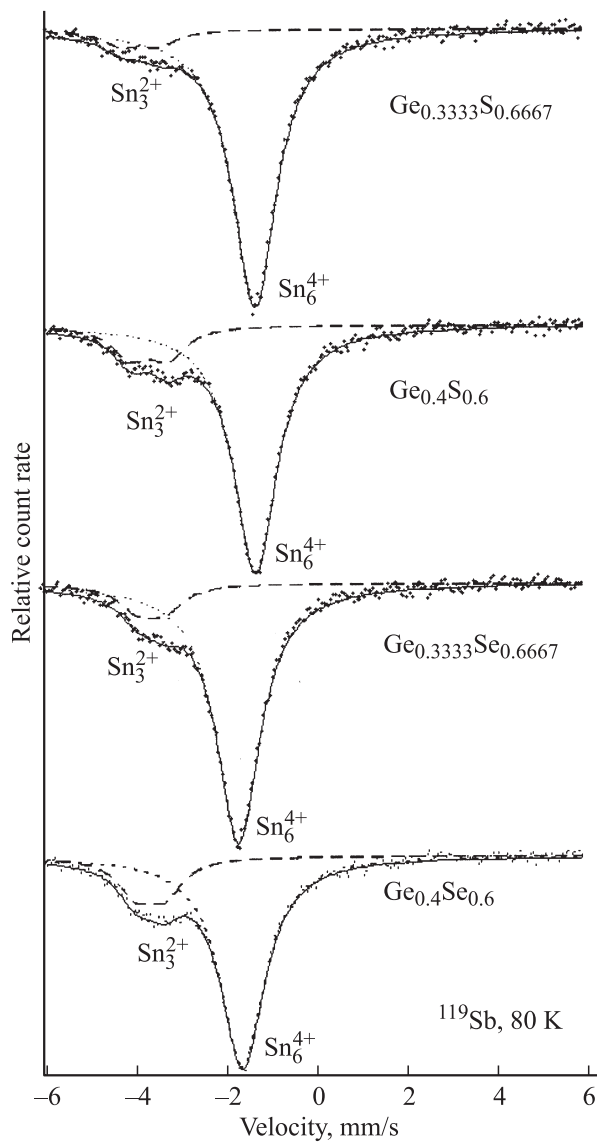


**Рис. 2.** Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119m}\text{Sn}$  ( $^{119m}\text{Sn}$ ) стекол  $\text{Ge}_{0.328}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.670}$ ,  $\text{Ge}_{0.398}\text{Sn}_{0.002}\text{Se}_{0.600}$  и  $\text{Ge}_{0.268}\text{Sn}_{0.002}\text{Pb}_{0.170}\text{Se}_{0.560}$ . Показано разложение спектров на компоненты, отвечающие  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ . Закалка расплава проводилась от  $900^\circ\text{C}$  на воздухе.

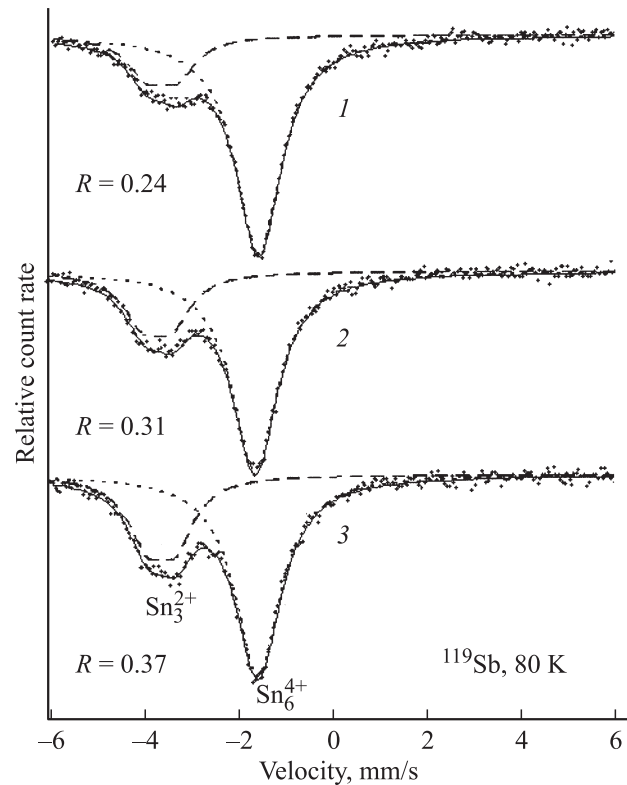
(по отношению к стехиометрическим составам GeS и GeSe) в структуре стекол  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  являются мелкими акцепторами, а атомы свинца — мелкими донорами. Тогда увеличение концентрации халькогена должно приводить к увеличению доли ионизованных донорных центров олова  $\text{Sn}_6^{4+}$ , а введение свинца в состав стекла — к стабилизации олова в состоянии  $\text{Sn}_3^{2+}$ . Именно это и наблюдается на опыте.

### 3.2. Материнские атомы $^{119}\text{Sb}$

Мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$  стекол  $\text{Ge}_{0.3333}\text{S}_{0.6667}$ ,  $\text{Ge}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ ,  $\text{Ge}_{0.3333}\text{Se}_{0.6667}$  и  $\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$  (рис. 3) представляют собой наложение уширенной линии, параметры которой отвечают  $\text{Sn}_6^{4+}$ ,



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры  $\text{Ge}_{0.4}\text{S}_{0.6} : ^{119}\text{Sb}$ ,  $\text{Ge}_{0.3333}\text{S}_{0.6667} : ^{119}\text{Sb}$ ,  $\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_{0.6} : ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{Ge}_{0.3333}\text{Se}_{0.6667} : ^{119}\text{Sb}$ . Показано положение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ . Закалка расплава проводилась от  $900^\circ\text{C}$  на воздухе.

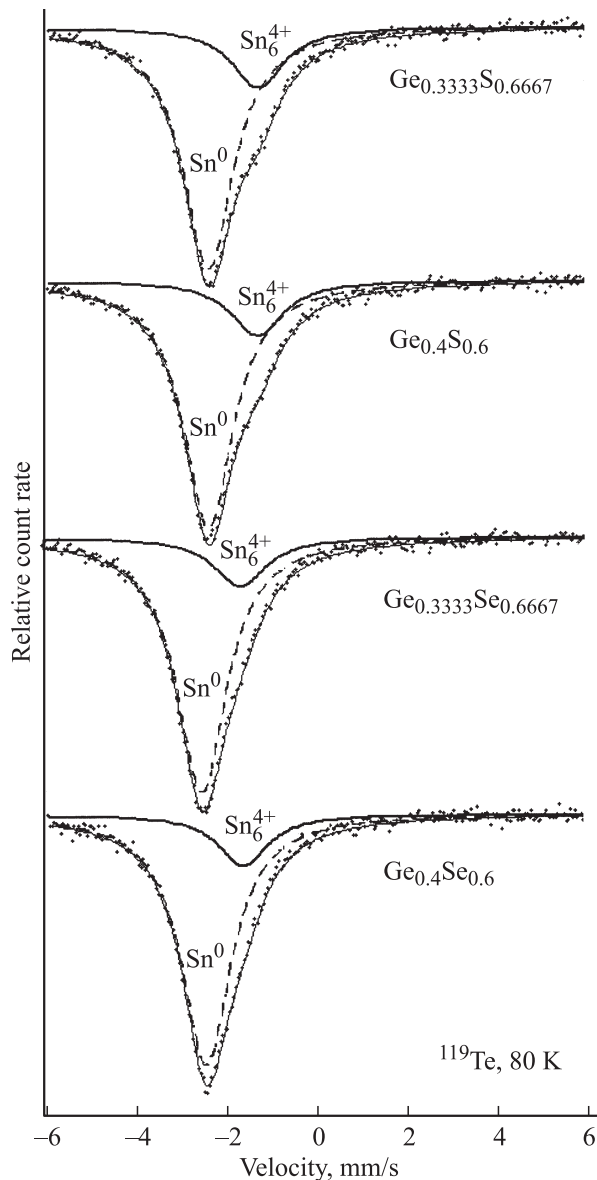


**Рис. 4.** Мессбауэровские спектры  $\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_{0.6} : ^{119}\text{Sb}$ . Показано положение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ . Закалка расплава проводилась от  $900^\circ\text{C}$  на воздухе (1), от  $1050^\circ\text{C}$  на воздухе (2) и от  $1050^\circ\text{C}$  выливанием на металлическую плиту (3).  $R = S(2)/[S(2) + S(4)]$ , где  $S(4)$  и  $S(2)$  — площади под спектрами  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$ .

и квадрупольного дублета, параметры которого отвечают  $\text{Sn}_3^{2+}$ . Заселенности состояний  $\text{Sn}_6^{4+}$  и  $\text{Sn}_3^{2+}$  зависят от режима закалки — увеличение температуры расплава и увеличение скорости закалки приводят к увеличению доли центров  $\text{Sn}_3^{2+}$  (см. рис. 4 и таблицу). Можно заключить, что атомы олова, образующиеся после радиоактивного распада  $^{119}\text{Sb}$  в структуре стекол  $\text{Ge}_{0.3333}\text{S}_{0.6667}$ ,  $\text{Ge}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ ,  $\text{Ge}_{0.3333}\text{Se}_{0.6667}$  и  $\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ , создают амфотерные  $U^-$ -центры, причем состояние  $\text{Sn}_6^{4+}$  отвечает однократно ионизованному донору, а состояние  $\text{Sn}_3^{2+}$  — однократно ионизованному акцептору. Электрическая активность центров олова подтверждается зависимостью тонкой структуры спектров  $^{119}\text{Sb}(^{119m}\text{Sn})$  от режима закалки — повышение температуры расплава и увеличение скорости закалки приводят к увеличению концентрации точечных дефектов донорного типа и к увеличению заселенности состояния  $\text{Sn}_3^{2+}$ .

### 3.3. Материнские атомы $^{119m}\text{Te}$

Типичные спектры  $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$  стеклообразных халькогенидов германия приведены на рис. 5, а результаты их обработки сведены в таблице. Спектры представ-



**Рис. 5.** Мессбауэровские спектры  $\text{Ge}_{0.4}\text{S}_{0.6} : ^{119m}\text{Te}$ ,  $\text{Ge}_{0.3333}\text{S}_{0.6667} : ^{119m}\text{Te}$ ,  $\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_{0.6} : ^{119m}\text{Te}$  и  $\text{Ge}_{0.3333}\text{Se}_{0.6667} : ^{119m}\text{Te}$ . Показано положение линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Sn}^0$ . Закалка расплава проводилась от  $900^\circ\text{C}$  на воздухе.

ляют собой наложение двух уширенных линий. Более интенсивная линия (площадь под ней составляет  $\sim 80\%$  от площади всего спектра) имеет параметры, близкие к параметрам спектров интерметаллических соединений олова (типа SnAs). Этот спектр следует приписать центрам олова  $\text{Sn}^0$ , образовавшимся после распада материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$ , находящихся в узлах халькогенов. Менее интенсивная линия имеет параметры, зависящие от химической природы халькогена (см. таблицу), и она отвечает атомам олова, сместившимся за счет энергии отдачи (энергия отдачи для атома олова после распада  $^{119m}\text{Te}$  составляет  $\sim 24$  эВ) из узлов халькогена в узлы германия.

## 4. Заключение

Примесные атомы олова в структуре стеклообразных халькогенидов германия замещают атомы германия. Валентное и координационное состояние атомов олова, образующихся после радиоактивного распада атомов  $^{119m}\text{Sn}$  в стеклах  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ , зависит как от содержания халькогена в составе стекла, так и от содержания свинца. В мессбауэровских спектрах стекол не отмечалось появления трехвалентного олова. Такое поведение примесных атомов олова объясняется тем, что олово в структуре стекол  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  образует  $U^-$ -центры амфотерного типа: состояние  $\text{Sn}_4^{4+}$  отвечает ионизованному донорному центру олова, а состояние  $\text{Sn}_3^{2+}$  — ионизованному акцепторному центру олова, тогда как состояние нейтрального центра  $\text{Sn}^{3+}$  оказывается нестабильным.

Примесные атомы сурьмы в структуре стеклообразных халькогенидов германия образуют собственные структурные единицы и атомы олова, появляющиеся после радиоактивного распада атомов  $^{119}\text{Sb}$ , играют роль амфотерных двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией, причем состояние  $\text{Sn}_3^{2+}$  соответствует однократно ионизованному акцептору, состояние  $\text{Sn}_6^{4+}$  — однократно ионизованному донору, а нейтральные состояния этих центров ( $\text{Sn}_6^{3+}$  и  $\text{Sn}_3^{3+}$ ) оказываются нестабильными.

Большая часть атомов  $^{119m}\text{Sn}$ , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$  в стеклообразных халькогенидах германия, находится в узлах халькогенов и они электрически неактивны. Значительная энергия отдачи дочерних атомов в случае распада  $^{119m}\text{Te}$  приводит к появлению смещенных атомов  $^{119m}\text{Sn}$ .

Работа финансировалась в рамках Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (гос. контракт 02.740.11.0544).

## Список литературы

- [1] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина. (СПб., Наука, 1996).
- [2] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко. *Идентификация  $U^-$ -центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мессбауэровской спектроскопии*. (СПб., Наука, 2010).
- [3] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, Е.И. Теруков, П.П. Серегин, Т.В. Лиходеева. *ФТП*, **42**, 1353 (2008).
- [4] Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков, Н.И. Анисимова, А.В. Марченко, П.П. Серегин. *ФТП*, **43**, 1232 (2009).
- [5] N.P. Seregin, P.P. Seregin, S.A. Nemov, A.Yu. Yanvareva. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 7591 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

## Impurity centres of tin in glassy chalcogenides of germanium

G.A. Bordovsky, P.V. Gladkikh, M.Yu. Kozhokar,  
A.V. Marchenko, P.P. Seregin, E.I. Terukov\*

Herzen State Pedagogical University of Russia,  
191186 St. Petersburg, Russia

\* Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Tin atoms, formed after radioactive decay of impurity atoms  $^{119m}\text{Sn}$  and  $^{119}\text{Sb}$  in the structure of  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  and  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  glasses are stabilised in the form of  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  ions and correspond to ionized two-electron states of amphoteric centre with negative correlation energy ( $\text{Sn}^{2+}$  is an ionized acceptor, and  $\text{Sn}^{4+}$  — an ionized donor), whereas the neutral state of  $\text{Sn}^{3+}$  centre appears to be unstable. Tin atoms, formed after radioactive decay of  $^{119m}\text{Te}$  impurity atoms in the structure of  $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$  and  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  glasses are stabilised in chalcogen sites (they are electrically inactive) and in germanium sites.