

---

## ФИЗИКА

---

Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, А. Ю. Дашина, П. П. Серегин

### ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ МЫШЬЯКА

*Примесные атомы  $^{129}\text{I}$ , образующиеся после радиоактивного распада атомов  $^{129}\text{Te}$  в стеклах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ , электрически неактивны и находятся в узлах халькогенов, образующих структурные единицы в виде цепочек типа  $(-\text{As}-\text{S}-\text{As}-)$  и  $(-\text{As}-\text{S}-\text{S}-\text{As}-)$ . Примесные атомы  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , образующиеся после радиоактивного распада атомов  $^{119}\text{Sb}$  в структуре стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ , локализируются в узлах мышьяка и играют роль двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией. Большая часть дочерних атомов  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов  $^{119\text{m}}\text{Te}$  в стеклах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ , находится в узлах халькогенов, и они электрически неактивны.*

**Ключевые слова:** примесные центры, стеклообразные халькогениды мышьяка.

G. Bordovsky, A. Marchenko, A. Dashina, P. Seregin

### IMPURITY CENTRES PRODUCED AS A RESULT OF NUCLEAR TRANSFORMATION IN ARSENIC CHALCOGENIDE GLASSES

*Impurity  $^{129}\text{I}$  atoms resulting from radioactive decay of  $^{129}\text{Te}$  atoms in  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  and  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  glasses are electrically inactive and reside in chalcogen sites, forming structural units  $-\text{As}-\text{S}-\text{As}-$  and  $-\text{As}-\text{S}-\text{S}-\text{As}-$  chains. Impurity  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  atoms resulting from radioactive decay of  $^{119}\text{Sb}$  atoms in  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  and  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  glasses reside in arsenic sites and act as two-electron centers with negative correlation energy. Most daughter  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  atoms produced by radioactive decay of parent  $^{119\text{m}}\text{Te}$  atoms in  $\text{As}-\text{S}$  and  $\text{As}-\text{Se}$  glasses are electrically inactive and reside in chalcogen sites.*

**Keywords:** impurity centres, arsenic chalcogenide glasses.

Мессбауэровская спектроскопия широко применяется для исследования состояния примесных атомов в полупроводниках [1]. В частности, использование эмиссионного варианта спектроскопии позволяет стабилизировать примесные атомы, образующиеся после распада радиоактивных материнских изотопов, в необычных положениях кристаллической решетки или структурной сетки стекла.

В настоящей работе для исследования состояния примесных атомов олова и йода в стеклообразных халькогенидах мышьяка используется эмиссионный вариант мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{129}\text{I}$ , когда в исследуемое стекло вводится радиоактивный материнский изотоп ( $^{119}\text{Sb}$ ,  $^{119\text{m}}\text{Te}$  или  $^{129}\text{Te}$ ), после распада которого образуется до-

черный мессбауэровский атом. Схемы распада материнских атомов  $^{119}\text{Sb}$ ,  $^{119\text{m}}\text{Te}$  и  $^{129}\text{Te}$  приведены на рис. 1 и видно, что в зависимости от химической природы материнского изотопа возможно введение дочернего атома либо в структурную сетку, образованную атомами мышьяка (материнские атомы  $^{119}\text{Sb}$ ), либо в структурную сетку, образованную атомами халькогена (материнские атомы  $^{119\text{m}}\text{Te}$  и  $^{129}\text{Te}$ ).

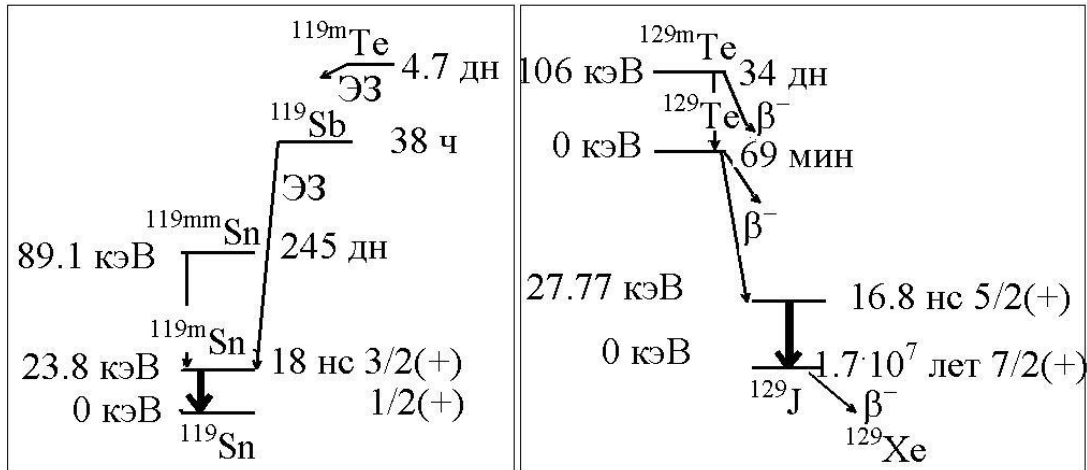


Рис. 1. Схемы распада  $^{119}\text{Sb}$ ,  $^{119\text{m}}\text{Te}$  и  $^{129}\text{Te}$

Объектами исследований служили стеклообразные сплавы систем  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  ( $\text{As}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ ,  $\text{As}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ ,  $\text{As}_{0.286}\text{S}_{0.714}$ ,  $\text{As}_{0.2}\text{S}_{0.8}$ ) и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $\text{As}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ ,  $\text{As}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ,  $\text{As}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ ,  $\text{As}_{0.286}\text{Se}_{0.714}$ ,  $\text{As}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ ) (приведены номинальные составы по составу исходной шихты, определенной с погрешностью  $\pm 0,001$ , что соответствует точности взвешивания 5 мг для отдельных компонент при общей массе образца  $\sim 5$  г). Все стекла синтезировались в вакуумированных кварцевых ампулах при  $700^\circ\text{C}$ . Синтез сплавов, содержащих серу, проводили в две стадии. Первоначально ампулы в печи нагревали со скоростью  $3^\circ\text{C}$  в минуту до температуры  $450^\circ\text{C}$  (при этом протекают процессы плавления серы и взаимодействия ее с мышьяком с образованием  $\text{As}_2\text{S}_3$ ). При  $450^\circ\text{C}$  ампулы выдерживали в течение 5 ч. На второй стадии скорость нагрева ампул до максимальной температуры составляла  $4^\circ\text{C}$  в минуту и расплавы выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. При синтезе сплавов, содержащих селен, температуру в печи поднимали до максимальной со скоростью  $4^\circ\text{C}$  в минуту и расплавы выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Закалка расплава проводилась на воздухе. Стеклообразные корольки массой  $\sim 5$  граммов представляли собой монолитные слитки, верх ампулы не содержал следов возгонки. Критериями стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаеграммах, отсутствие включений и неоднородностей при просмотре полированных поверхностей в металлмикроскопе МИМ-7 и инфракрасном микроскопе МИК-1.

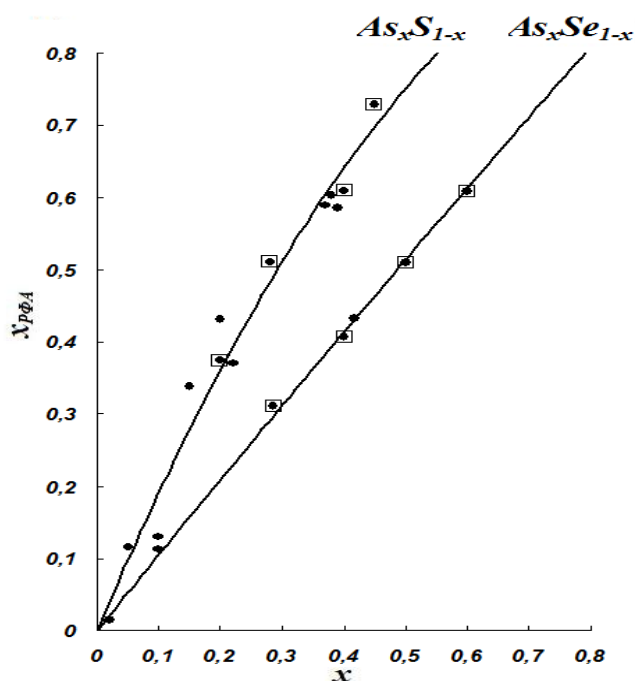
Мессбауэровские источники готовили путем сплавления готовых стеклообразных образцов с безносительными препаратами  $^{119}\text{Sb}$ ,  $^{119\text{m}}\text{Te}$  и  $^{129}\text{Te}$ , так что оценочная концентрация атомов сурьмы и теллура в образцах не превышала  $10^{17}\text{ см}^{-3}$ .

Количественный состав стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа. С этой целью измерялись рентгенофлуоресцентные спектры стекол и для них определялись площади под  $\text{K}_{\alpha 1,2}$ -линиями мышьяка  $\text{S}_{\text{As}}$ , серы  $\text{S}_{\text{S}}$  и селена  $\text{S}_{\text{Se}}$  и по соотношениям

$$x_{P\Phi A} = \frac{S_{As}}{S_{As} + S_S}, \quad x_{P\Phi A} = \frac{S_{As}}{S_{As} + S_{Se}} \quad (1)$$

определялись атомные доли мышьяка  $x_{P\Phi A}$  (здесь индекс «PΦA» означает, что значения  $x$  определены из данных рентгенофлуоресцентного анализа с погрешностью  $\pm 0,0002$ ). Затем строились зависимости  $x_{P\Phi A} = f(x)$  и на рис. 2 приведены указанные зависимости для стекол  $As_xS_{1-x}$  и  $As_xSe_{1-x}$  (измерения проводились при анодном напряжении 12,2 и 30 кВ соответственно). На эти зависимости кроме данных для стекол  $As_{0.45}S_{0.55}$ ,  $As_{0.4}S_{0.6}$ ,  $As_{0.286}S_{0.714}$ ,  $As_{0.2}S_{0.8}$  и  $As_{0.6}Se_{0.4}$ ,  $As_{0.5}Se_{0.5}$ ,  $As_{0.4}Se_{0.6}$ ,  $As_{0.286}Se_{0.714}$  дополнительно нанесены экспериментальные значения  $x_{P\Phi A}$  для стекол  $As_{0.05}S_{0.95}$ ,  $As_{0.1}S_{0.9}$ ,  $As_{0.15}S_{0.85}$ ,  $As_{0.22}S_{0.78}$ ,  $As_{0.28}S_{0.72}$ ,  $As_{0.37}S_{0.63}$ ,  $As_{0.38}S_{0.62}$ ,  $As_{0.39}S_{0.61}$  и  $As_{0.02}Se_{0.98}$ ,  $As_{0.1}Se_{0.9}$ ,  $As_{0.417}Se_{0.583}$ . Видно, что для всех образцов зависимость между величинами  $x$  и  $x_{P\Phi A}$  хорошо описывается полиномом второй степени, а некоторый разброс данных (особенно для стекол  $As_xS_{1-x}$ ) объясняется большей погрешностью в определении  $x$  по составу исходной шихты (не лучше, чем  $\pm 0,001$ ) по сравнению с погрешностью в определении  $x_{P\Phi A}$  (не хуже, чем  $\pm 0,0002$ ).

Рис. 2. Зависимости  $x_{P\Phi A} = f(x)$  для стекол  $As_xS_{1-x}$  и  $As_xSe_{1-x}$ . Точками показаны значения  $x$  и  $x_{P\Phi A}$ , использованные для построения зависимостей  $x_{P\Phi A} = -1,0112x^2 + 2,0064x$  (стекла  $As_xS_{1-x}$ , критерий согласия  $R^2 = 0,9798$ ) и  $x_{P\Phi A} = -0,0585x^2 + 1,0563x$  (стекла  $As_xSe_{1-x}$ , критерий согласия  $R^2 = 0,9995$ ) (эти зависимости проведены сплошными линиями). Квадратными символами показаны значения  $x$  и  $x_{P\Phi A}$  для сплавов  $As_{0.45}S_{0.55}$ ,  $As_{0.4}S_{0.6}$ ,  $As_{0.286}S_{0.714}$ ,  $As_{0.2}S_{0.8}$  и  $As_{0.6}Se_{0.4}$ ,  $As_{0.5}Se_{0.5}$ ,  $As_{0.4}Se_{0.6}$ ,  $As_{0.286}Se_{0.714}$



Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sn}$  снимались при 80 К. В качестве стандартного поглотителя использовался  $\text{CaSnO}_3$  с поверхностной плотностью  $0,1 \text{ мг/см}^2$  по изотопу  $^{119}\text{Sn}$ . Исследуемые образцы халькогенидов мышьяка, легированные с материнскими атомами  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119\text{m}}\text{Te}$ , служили источниками. Изомерные сдвиги приводятся относительно поглотителя  $\text{SnO}_2$ .

Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{129}\text{I}$  снимались при 80 К. Поглотителем служил  $\text{K}^{129}\text{I}$  с поверхностной плотностью  $15 \text{ мг/см}^2$  по  $^{129}\text{I}$ . Изомерные сдвиги приводятся относительно спектра  $\text{KI}$ .

### Материнские атомы $^{129}\text{Te}$

Спектры  $^{129}\text{Te}$  стекол  $As_xS_{1-x}$  в общем случае представляют собой наложение двух квадрупольных мультиплетов, параметры которых (изомерный сдвиг, постоянная квадрупольная

польного взаимодействия, ширина спектральной линии) практически не зависят от состава стекла (см. рис. 3 и табл. 1). Аналогичная ситуация наблюдается и для стекол  $As_xSe_{1-x}$ .

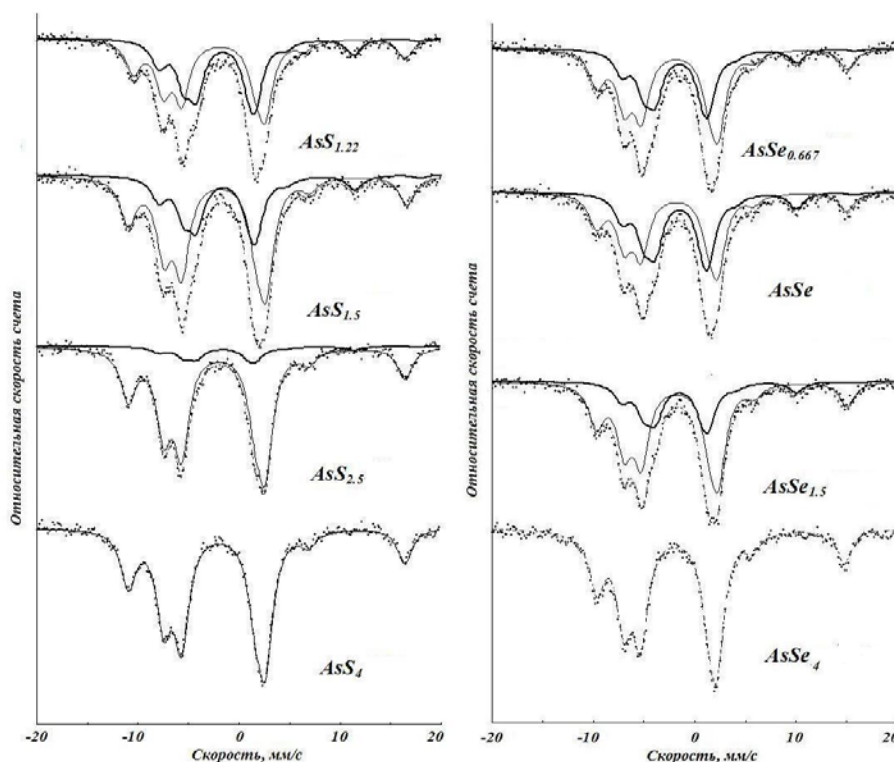


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{129}Te$  стекол  $As_xS_{1-x}$  и  $As_xSe_{1-x}$ . Показано разложение экспериментальных спектров на два квадрупольных мультиплета, отвечающих атомам  $^{129}I$  в цепочках (-As-S-As-) и (-As-Se-As-) (толстая линия) и в цепочках (-As-S-S-As-) и (-As-Se-Se-As-) (тонкая линия)

Таблица 1

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{129}Te$  при 80 К

Стекло	$x$	$IS,$	$C,$	$G,$	$S,$	$IS,$	$C,$	$G,$	$S,$
		мм/с	мм/с	мм/с	отн. ед.	мм/с	мм/с	мм/с	отн. ед.
$As_xS_{1-x}$	0,45	-1,16	-45,5	1,75	0,45	-1,29	-64,5	1,79	0,55
	0,40	-1,18	-45,8	1,77	0,33	-1,33	-65,1	1,83	0,67
	0,286	-1,19	-45,5	1,79	0,10	-1,31	-64,8	1,80	0,90
	0,20	-1,17	-45,5	1,78	0,0	-1,30	-64,8	1,81	1,0
$As_xSe_{1-x}$	0,60	-1,19	-40,7	1,79	0,40	-1,28	-59,2	1,79	0,60
	0,50	-1,18	-40,6	1,76	0,45	-1,31	-59,1	1,83	0,55
	0,40	-1,19	-40,7	1,75	0,30	-1,28	-59,2	1,79	0,70
	0,286	-1,16	-41,1	1,78	0,08	-1,27	-58,6	1,81	0,92
	0,20	-1,17	-41,1	1,79	0,0	-1,29	-58,9	1,77	1,0
Погрешности		$\pm 0,02$	$\pm 0,5$	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$	$\pm 0,02$	$\pm 0,5$	$\pm 0,03$	$\pm 0,04$

Примечание: параметр асимметрии тензора градиента электрического поля для всех спектров был  $\leq 0,2$

Изомерный сдвиг мультиплета с меньшим (по модулю) значением постоянной квадрупольного взаимодействия близок к изомерному сдвигу мессбауэровского спектра  $^{129}I$  со-

единения  $\text{AsI}_3$  [3], что указывает на то, что этот мультиплет отвечает атомам  $^{129}\text{I}$ , образующим химические связи с атомами мышьяка в своем ближайшем окружении. Поскольку для этого спектра наблюдается отрицательная величина  $C$ , то он относится к атомам  $^{129}\text{I}$ , замещающим атомы двухкоординированного халькогена в цепочках  $(-\text{As}-\text{S}-\text{As}-)$  и  $(-\text{As}-\text{Se}-\text{As}-)$ . Спектр с большим (по модулю) значением  $C$  следует отнести к атомам  $^{129}\text{I}$ , замещающих атомы двухкоординированного халькогена в цепочках  $(-\text{As}-\text{S}-\text{S}-\text{As}-)$  и  $(-\text{As}-\text{Se}-\text{Se}-\text{As}-)$  [3].

Следовательно, в структурной сетке стекол атомы халькогена находятся в двух структурно неэквивалентных позициях, причем площади под нормированными мессбауэровскими спектрами, отвечающими этим позициям, зависят от состава стекла: с увеличением содержания в стекле халькогена площадь под спектром, отвечающим цепочкам  $(-\text{As}-\text{S}-\text{S}-\text{As}-)$  и  $(-\text{As}-\text{Se}-\text{Se}-\text{As}-)$ , возрастает. Иными словами, с увеличением содержания халькогена доля атомов халькогена  $X$  в цепочках типа  $(-\text{As}-X-X-\text{As}-)$  возрастает. Это согласуется с традиционными представлениями о строении стекол  $\text{As}-\text{S}$  и  $\text{As}-\text{Se}$  [4].

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

Мессбауэровские спектры  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} \cdot ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} \cdot ^{119}\text{Sb}$  представляют собой наложение одиночной уширенной линии, изомерный сдвиг которой типичен для шестикоординированных соединений четырехвалентного олова ( $\text{Sn}^{4+}$ ), и плохо разрешенного квадрупольного дублета, изомерный сдвиг которого типичен для трехкоординированных соединений двухвалентного олова ( $\text{Sn}^{2+}$ ) (см. рис. 4 и табл. 2). Доля центров  $\text{Sn}^{4+}$  увеличивается с увеличением содержания в стекле атомов халькогена и это коррелирует с отмеченным выше ростом концентрации структурных единиц  $(-\text{As}-X-X-\text{As}-)$  с увеличением содержания в стекле атомов халькогена.

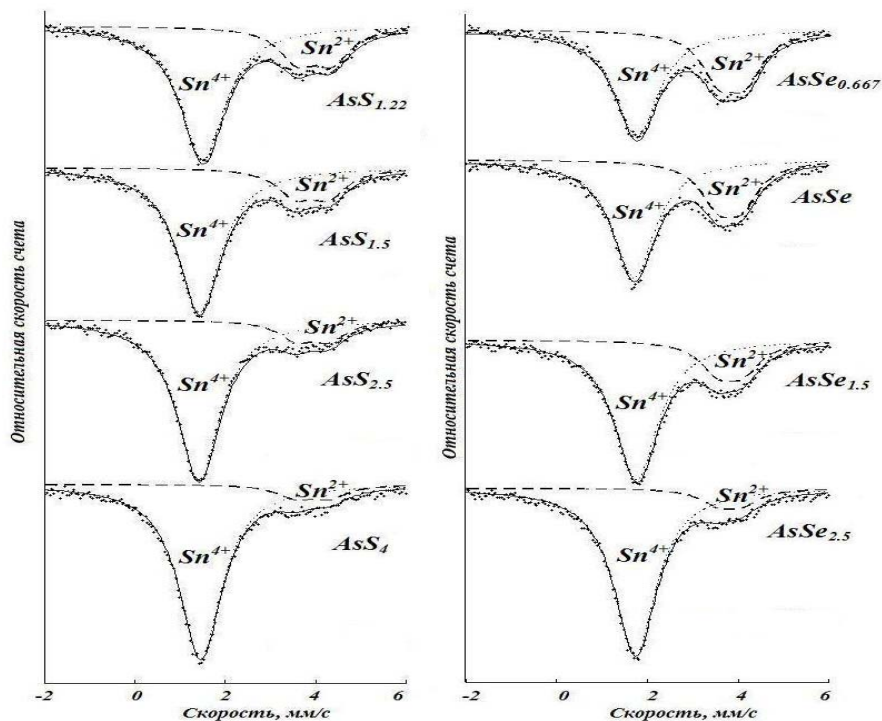


Рис. 4. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119}\text{Sb}$  стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ .

Показано разложение экспериментальных спектров на синглет, отвечающий центрам  $\text{Sn}^{4+}$ , и квадрупольный дублет, отвечающий центрам  $\text{Sn}^{2+}$

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{119}\text{Sb}$  при 80 К

Стекло	$x$	$IS$ ,	$QS$ ,	$G$ ,	$S$ ,	$IS$ ,	$G$ ,	$S$ ,
		мм/с	мм/с	мм/с	отн. ед.	мм/с	мм/с	отн. ед.
		Центры $\text{Sn}^{2+}$				Центры $\text{Sn}^{4+}$		
$\text{As}_x\text{S}_{1-x}$	0,45	3,94	0,77	0,99	0,32	1,48	1,19	0,68
	0,40	3,92	0,75	0,97	0,26	1,44	1,17	0,74
	0,286	3,94	0,74	0,95	0,18	1,43	1,18	0,82
	0,20	3,92	0,75	0,97	0,12	1,46	1,16	0,88
$\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$	0,60	3,85	0,58	0,92	0,45	1,75	1,16	0,55
	0,50	3,83	0,53	0,94	0,39	1,73	1,14	0,61
	0,40	3,81	0,55	0,96	0,28	1,75	1,18	0,72
	0,286	3,82	0,52	0,97	0,14	1,74	1,15	0,86
Погрешности		$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$

При интерпретации мессбауэровских спектров  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} \cdot ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} \cdot ^{119}\text{Sb}$  мы исходили из предположения изовалентного замещения атомами трехвалентной сурьмы атомов трехвалентного мышьяка в структурной сетке стекла. Методом ядерного квадрупольного резонанса на изотопе  $^{75}\text{As}$  в структуре стеклообразных соединений  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  наблюдается одна широкая линия [2; 5]. Таким образом, и в мессбауэровских спектрах  $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot ^{119}\text{Sb}$  следовало ожидать появление одного состояния атомов  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ . Однако в действительности в этих спектрах наблюдаются два состояния атомов олова.

Для объяснения этого факта следует иметь в виду, что электронный распад  $^{119}\text{Sb}$  сопровождается оже-процессом и появлением высокозаряженных дочерних атомов  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ . Эти атомы за время, много меньшее  $\tau_0 \approx 18$  нс, переходят в зарядовое состояние, отвечающее зарядовому состоянию материнских атомов  $^{119}\text{Sn}^{3+}$  и поскольку трехвалентное состояние не характерно для соединений олова, то протекает процесс диспропорционирования



который проявляется в мессбауэровских спектрах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} \cdot ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} \cdot ^{119}\text{Sb}$  в виде линий, отвечающих состояниям  $\text{Sn}_3^{2+}$  и  $\text{Sn}_6^{4+}$ .

Уравнение (2) описывает поведение двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией ( $U^-$ -центров). Идеология  $U^-$ -центров широко используется для объяснения электрических, термических и магнитных свойств аморфных материалов [4]. В частности, считается, что нейтральным состоянием  $U^-$ -центра в халькогенидных стеклообразных полупроводниках является  $X_3^0$  дефект, а заряженными состояниями —  $X_3^+$  и  $X_1^-$  дефекты (здесь  $X$  — атом халькогена, нижний индекс обозначает координационное число, а верхний — заряд). Существенной особенностью  $U^-$  центров является неустойчивость их промежуточного (однократно ионизованного) зарядового состояния. Каждой паре нейтральных центров энергетически выгодно распастись на ионизованные центры:



Сравнивая уравнения (2) и (3), можно заключить, что состояние  $\text{Sn}_3^{2+}$  в мессбауэровских спектрах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x} \cdot ^{119}\text{Sb}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x} \cdot ^{119}\text{Sb}$  отвечает однократно ионизованному акцептору,

состояние  $\text{Sn}_6^{4+}$  отвечает однократно ионизованному донору, а неустойчивое состояние  $\text{Sn}^{3+}$  представляет собой нейтральное состояние амфотерного двухэлектронного центра олова с отрицательной корреляционной энергией.

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

Эмиссионные мессбауэровские спектры стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}\cdot^{119\text{m}}\text{Te}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}\cdot^{119\text{m}}\text{Te}$  представляют собой наложение двух уширенных линий (см. рис. 5 и табл. 3). Более интенсивная линия имеет изомерный сдвиг, который для стекол, обогащенных халькогеном, отвечает атомам олова, имеющим в своем окружении преимущественно атомы халькогена. Этот спектр следует приписать центрам олова  $\text{Sn}^0$ , образовавшимся в структурной сетке стекла, построенной практически только из структурных единиц  $(-\text{As}-\text{X}-\text{X}-\text{As}-)$ , после распада материнских атомов  $^{119\text{m}}\text{Te}$  в узлах халькогена. С ростом содержания в стекле атомов мышьяка в структурной сетке стекла увеличивается число структурных единиц  $(-\text{As}-\text{X}-\text{As}-)$ , вследствие чего изомерный сдвиг этой линии изменяется, отражая появление в локальном окружении атомов олова атомов мышьяка.

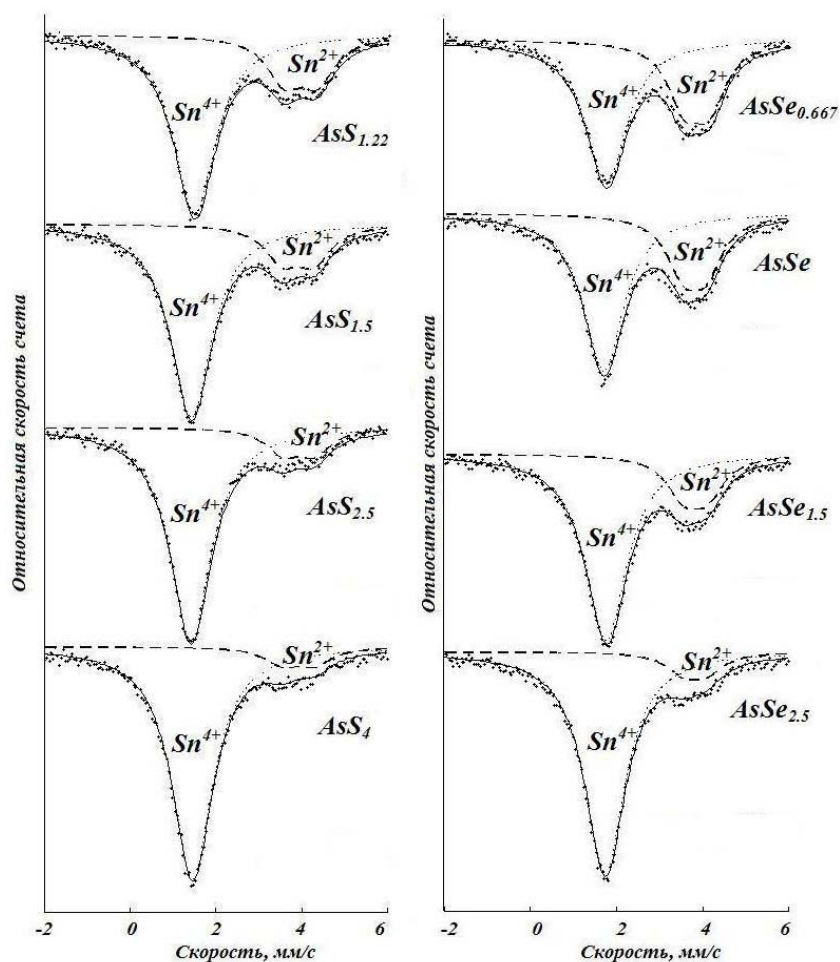


Рис. 5. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{119\text{m}}\text{Te}$  стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ . Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих центрам  $\text{Sn}^{4+}$  и центрам  $\text{Sn}^0$

Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров  $^{119m}\text{Te}$  при 80 К

Стекло	x	IS,	G,	S,	IS,	G,	S,
		мм/с	мм/с	отн. ед.	мм/с	мм/с	отн. ед.
		Центры $\text{Sn}^0$			Центры $\text{Sn}^{4+}$		
$\text{As}_x\text{S}_{1-x}$	0,45	2,64	1,34	0,68	1,47	1,43	0,32
	0,40	2,65	1,35	0,72	1,47	1,42	0,28
	0,286	2,81	1,37	0,75	1,45	1,43	0,25
	0,20	2,81	1,36	0,78	1,48	1,40	0,22
$\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$	0,60	2,66	1,35	0,70	1,71	1,38	0,30
	0,50	2,67	1,34	0,76	1,70	1,37	0,24
	0,40	2,67	1,33	0,81	1,72	1,35	0,19
	0,286	2,79	1,35	0,85	1,73	1,38	0,15
Погрешности		$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$

Для объяснения появления в мессбауэровских спектрах стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ : $^{119m}\text{Te}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ : $^{119m}\text{Te}$  второй (менее интенсивной) линии следует иметь в виду, что образованию мессбауэровского уровня  $^{119m}\text{Sn}$  после распада  $^{119m}\text{Te}$  предшествует двойной электронный захват, причем максимальная энергия отдачи испускания нейтрино для дочернего зонда составляет  $\sim 24$  эВ. Это позволяет ожидать в мессбауэровских спектрах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ : $^{119m}\text{Te}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ : $^{119m}\text{Te}$  появления состояний, отвечающих атомам  $^{119m}\text{Sn}$ , смещенным из этих узлов. Менее интенсивная линия имеет изомерный сдвиг, зависящий от химической природы халькогена, и она отвечает центрам  $^{119m}\text{Sn}^{4+}$ , сместившимся за счет энергии отдачи из структурной сетки, образованной атомами халькогена.

### Заключение

Примесные атомы  $^{129}\text{I}$ , образующиеся после радиоактивного распада  $^{129}\text{Te}$  в стеклах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ , электрически неактивны и находятся в узлах халькогенов, образующих структурные единицы в виде цепочек типа (-As-S-As-) и (-As-S-S-As-), причем доля последних увеличивается с увеличением содержания халькогена в сплаве. Примесные атомы  $^{119m}\text{Sn}$ , образующиеся после радиоактивного распада атомов  $^{119}\text{Sb}$  в структуре стекол  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ , локализируются в узлах мышьяка в зарядовых состояниях  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  и играют роль двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией. Доля  $\text{Sn}^{4+}$  увеличивается с ростом содержания атомов халькогена в стекле. Большая часть дочерних атомов  $^{119m}\text{Sn}$ , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$  в стеклах  $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$  и  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ , находится в узлах халькогенов, и они электрически неактивны. Значительная энергия отдачи дочерних атомов в случае распада  $^{119m}\text{Te}$  приводит к появлению смещенных атомов  $^{119m}\text{Sn}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бордовский Г. А., Марченко А. В. Идентификация  $\text{U}^-$ -центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мессбауэровской спектроскопии. СПб.: Наука, 2010. 290 с.
2. Серегин П. П. Физические основы мессбауэровской спектроскопии. СПб.: СПбГПУ, 2002. 169 с.
3. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. СПб.: Наука, 1996. 486 с.



4. Su T., Hari P., Ahn E., Taylor P. C., Kuhns P. L., Moulton W. G., Sullivan N. S. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. Art. no. 085203.
5. Корнева И. П., Синявский Н. Я., Ostafin M., Nogaj B. Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. Вып. 9. С. 1120–1122.

#### REFERENCES

1. Bordovsky G. A. Marchenko A. V. Identifikaciya U<sup>-</sup>centrov v kristallicheskih i stekloobraznykh poluprovodnikakh i polumetallakh metodom Mossbauerovskoi spektroskopii. Spb.: Nauka, 2010. 290 s.
2. Seregin P. P. Fizicheskie osnovy Mossbauerovskoi spektroskopii. Spb.: SPbGPU, 2002. 169 s.
3. Elektronnye yavleniya v khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh. Spb.: Nauka, 1966. 486 s.
4. Su T., Hari P., Ahn E., Taylor P. C., Kuhns P. L., Moulton W. G., Sullivan N. S. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. Art. no. 085203.
5. Korneva I. P., Sinyavskii N. Ya., Ostafin M., Nogaj B. Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2006. Т. 40. Вып. 9. С. 1120–1122.

*Ю. А. Гороховатский, А. А. Гулякова*

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-02-01065-а)

*Приведены результаты исследования процессов релаксации заряда в пленках ударопрочного полистирола (УПС) без наполнителя и с добавлением диоксида титана (модификация рутил) при помощи методов, таких как: измерение токов термостимулированной деполяризации (ТСД), диэлектрическая релаксационная спектроскопия (ДРС), динамический механический анализ (ДМА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Диэлектрический спектр и спектр токов ТСД в исследуемых образцах обнаруживают два релаксационных процесса. Наличие низкотемпературного релаксационного процесса характерно для всех образцов и может быть соотнесено с переходом стекло–резина в УПС (что подтверждено данными ДСК и ДМА). Внедрение рутила в качестве наполнителя не влияет на температурное положение этого релаксационного пика. Высокотемпературный релаксационный переход обнаружен только для композитных пленок, величина пика токов ТСД и диэлектрических потерь растет с увеличением объемной концентрации наполнителя в образцах. Появление этого пика может быть связано с процессом формирования «квазидиполей» на границе раздела сред полимер–наполнитель. Для этого процесса были определены значения наиболее вероятной энергии активации и эффективного частотного фактора при помощи метода регуляризирующих алгоритмов Тихонова:  $W = 1,1$  эВ,  $\omega = 10^{11}$  с<sup>-1</sup>.*

**Ключевые слова:** ударопрочный полистирол, диэлектрическая спектроскопия, механическая релаксация.

*Yu. Gorokhovatskiy, A. Gulyakova*

### THE INVESTIGATION OF CHARGE RELAXATION IN HIGH-IMPACT POLYSTYRENE FILMS WITH TiO<sub>2</sub> INCLUSIONS

*The charge relaxation processes in pure high-impact polystyrene films (HIPS) and HIPS filled with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) inclusions of rutile modification are investigated by means of the combination of dynamic-mechanical and dielectric methods: thermally stimulated depolarization current (TSDC) measurements, dielectric relaxation spectroscopy (DRS), dynamic mechani-*