

При  $\rho = 2.2$  Ом·см приращение проводимости приповерхностного слоя становится равным уменьшению проводимости объема, примерно на этой же стадии термообработки коэффициент термоэдс изменяет знак. В процессе дальнейшей термообработки увеличение  $\sigma$ , обуславливает рост  $|\alpha|$  и  $\rho^{-1}$  (участок PF).

Полученные результаты указывают на существенную зависимость коэффициента термоэдс пленок PbTe от концентрации и подвижности носителей заряда в приповерхностном слое.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Herring C. Phys. Rev., 1954, vol. 96, N 5, p. 1163—1187.  
 [2] Быкова Т. Г. В сб.: Электронные процессы на поверхности и в монокристаллических слоях полупроводников. Новосибирск: 1967, с. 181—187.  
 [3] Бойков Ю. А., Данилов В. А., Кутасов В. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3473—3476.  
 [4] Бойков Ю. А., Кутасов В. А. ФТТ, 1987, т. 29, № 5, с. 1604—1606.

Физико-технический институт  
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
 Ленинград

Поступило в Редакцию  
 3 июля 1987 г.

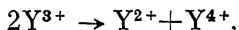
У ДК 621.315.592:534.28

Физика твердого тела, том 29, с. 12, 1987  
 Solid State Physics, vol. 29, № 12, 1987

## АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ $\gamma$ -ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА (ИАГ)

С. Н. Иванов, В. В. Медведь, А. Б. Рахманов, Е. Н. Хазанов

В [1] сообщалось о наблюдении в  $\gamma$ -облученных образцах ИАГ (ИАГ:  $\gamma$ ), ориентированных вдоль кристаллографического направления [110] пика релаксационного поглощения продольных акустических волн (АВ) при  $T \approx 20$  К. Было выдвинуто предположение, что пик поглощения АВ обусловлен парамагнитными ионами  $Y^{2+}$ , образующимися при  $\gamma$ -облучении в результате реакции «диспропорционирования»



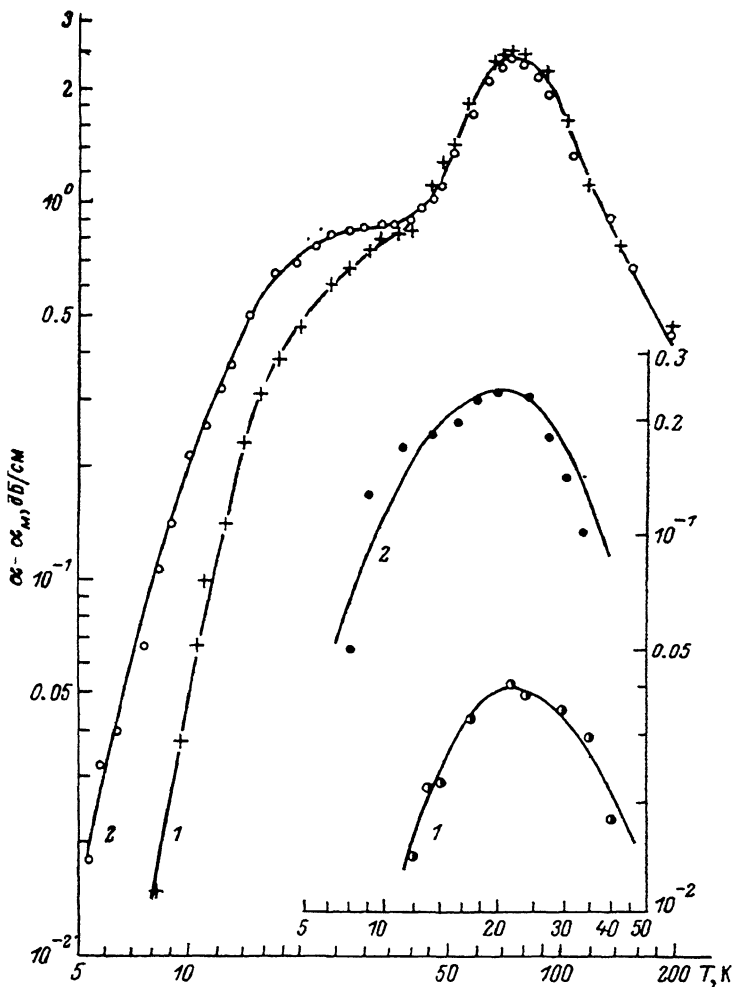
при которой ионы  $Y^{3+}$  в октаэдрических позициях (сверхстехиометрический избыток [2]) переходят в четырехвалентное состояние, отдав электрон ближайшему иону  $Y^{3+}$  основной координации.

Цель настоящей работы — показать, что релаксационный пик поглощения в ИАГ:  $\gamma$  действительно обусловлен ионами  $Y^{2+}$ , находящимися в основных додекаэдрических позициях.

Измерения поглощения сдвиговых и продольных АВ проводились импульсным эхо-методом в образцах ИАГ, ИАГ: Со,  $Lu_3Al_5O_{12}$  и  $Yb_3Al_5O_{12}$ , ориентированных вдоль кристаллографических направлений [100] и [110] в интервале частот 1—2.5 ГГц и температур 4.2—300 К. Образцы облучались до дозы  $10^8$  Р от источника  $Co^{60}$  с энергией  $\gamma$ -квантов 1 МэВ. Возбуждение и прием АВ осуществлялись с помощью пленочных пьезопреобразователей из окиси цинка.

На кривой зависимости от температуры поглощения как сдвиговых, так и продольных АВ в образцах ИАГ, ориентированных вдоль [100], четко регистрируется релаксационный пик с максимумом в области  $T \approx 20$  К. Температурное положение пика, энергетическое значение парамагнитного уровня и времени спин-фононной релаксации позволяют

отождествить его с пиком, наблюдавшимся в образцах ИАГ :  $\gamma$ , ориентированных вдоль  $[110]$  [1]. Применение к полученным результатам в данным [1] правил отбора для взаимодействия компонент деформации упругой волны с дефектом [3] позволяет определить симметрию исследуемого дефекта как ромбическую с ориентацией  $[110]$ . Это соответствует его положению в додекаэдрическом узле решетки граната.



Зависимость поглощения сдвиговой АВ частоты 1.5 ГГц от температуры.

1 — ИАГ : Со, 2 — ИАГ : Со :  $\gamma$ . Врезка. Зависимость разности поглощения сдвиговых АВ частоты 1.5 ГГц от температуры. 1 — (ИАГ :  $\gamma$  - ИАГ), 2 — (ИАГ : Со :  $\gamma$  - ИАГ : Со).

Для получения дополнительных данных о справедливости предложенной модели образования дефекта, согласно реакции (1), нами были выполнены следующие эксперименты.

1. Измерены температурные и частотные зависимости поглощения АВ в кристаллах  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , облученных до дозы  $10^8 \text{ P}$ . Они показали отсутствие изменений поглощения по сравнению с результатами для необлученных образцов, это позволяет утверждать, что релаксационное поглощение в ИАГ :  $\gamma$  обусловлено именно атомами иттрия в решетке граната.

2. Проведены эксперименты по распространению в ИАГ :  $\gamma$  неравновесных тепловых фононов, согласно методике [4]. В образцах ИАГ :  $\gamma$  наблюдалось увеличение (по сравнению с ИАГ) диффузного рассеяния неравновесных тепловых фононов. Это свидетельствует о появлении в исследованных образцах дополнительных центров рассеяния, воз-

можно [5] двухуровневых систем. При введении в ИАГ малых концентраций ионов скандия эффект дополнительного диффузионного рассеяния неравновесных фононов при  $\gamma$ -облучении уменьшался. Эти данные в сочетании с результатами [1], где указывалось на уменьшение пика поглощения при введении в ИАГ ионов Sc (Sc эффективно вытесняет сверхстехиометрический избыток иттрия), однозначно указывают на определяющую роль иттрия в эффектах избыточного рассеяния неравновесных фононов и избыточного поглощения АВ. Причем для того, чтобы перечисленные эффекты имели место, необходимо не только наличие иттрия в основном положении, но и «поставщик», который при облучении отдает ему электроны. Это — иттрий в октаэдрической координации.

3. Для подтверждения роли иттрия в октаэдрической координации был поставлен вопрос: какая примесь в гранате может заменить сверхстехиометрический иттрий для выполнения роли «поставщика» электронов? В работе [6] в ИАГ : Со наблюдалось избыточное по сравнению с ИАГ поглощение АВ, которое обусловлено ионами  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрических, тетраэдрических узлах и междоузлиях, и проявляется в виде трех релаксационных пиков на температурной зависимости поглощения АВ.

В настоящем разделе работы исследованы образцы ИАГ : Со :  $\gamma$ . На рисунке показана температурная зависимость поглощения сдвиговых АВ, распространяющихся в направлении [100] в образцах облученного и необлученного ИАГ : Со. В ИАГ : Со для волны выбранной поляризации в соответствии с правилами отбора пик, связанный с октаэдрическим  $\text{Co}^{2+}$ , не проявляется.

Зависимость от температуры разности поглощения АВ в ИАГ : Со :  $\gamma$  и ИАГ : Со имеет характерный для релаксационного механизма пик с положением максимума по температуре  $T=20$  К, совпадающим с положением максимума релаксационного пика в ИАГ :  $\gamma$  (см. врезку на рисунке). Вычисленные из эксперимента параметры двухуровневой системы, ответственной за пик поглощения ИАГ : Со :  $\gamma$ , полностью совпадают с аналогичными параметрами для пика релаксационного поглощения в ИАГ :  $\gamma$ .

Исследования поглощения продольных волн в ИАГ : Со :  $\gamma$ , распространяющихся в направлении [110], показали, что в этом случае также появляется дополнительный пик в области  $T \approx 20$  К (как и для сдвиговых АВ в [100]), но одновременно пропадает пик поглощения, обусловленный собственно ионами Со в октаэдрических позициях, проявляющийся в ИАГ : Со при  $T \approx 70$  К. Таким образом, в кристаллах ИАГ : Со (как и для ИАГ)  $\gamma$ -облучение приводит к образованию ионов  $\text{Y}^{2+}$ , взаимодействие с которыми АВ проявляется в виде релаксационного пика в области  $T \approx 20$  К. Возникновение  $\text{Y}^{2+}$  в ИАГ : Со :  $\gamma$  связано с перезарядкой ионов кобальта в октаэдрических позициях.

Проведенная группа экспериментов позволяет сделать окончательные выводы о том, что избыточное поглощение АВ в ИАГ :  $\gamma$  обусловлено парамагнитными ионами  $\text{Y}^{2+}$  в основных додекаэдрических позициях. Симметрия данного парамагнитного дефекта — ромбическая с ориентацией [110]. Введение примеси кобальта в ИАГ благоприятствует образованию ионов  $\text{Y}^{2+}$  при  $\gamma$ -облучении.

Предложенная модель образования ионов  $\text{Y}^{2+}$  в ИАГ : Со :  $\gamma$  позволяет по результатам проведенных измерений оценить константу спин-фононной связи  $\langle V \rangle$  для ионов кобальта и их концентрации, что мы не смогли выполнить в [6]. Согласно предложенной модели, концентрация ионов  $\text{Y}^{2+}$ , образовавшихся в результате  $\gamma$ -облучения кристаллов ИАГ : Со, равна концентрации ионов  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической позиции. В [1] была оценена константа спин-фононной связи для случая взаимодействия АВ с ионами  $\text{Y}^{2+}$ ,  $\langle V \rangle \approx 57$  см<sup>-1</sup>. Исходя из данного значения и значения поглощения АВ в максимуме релаксационного пика, мы оценили концентрацию ионов  $\text{Co}^{2+}$  в октаэдрической позиции  $N_{\text{окт}} \approx 2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Тогда, согласно [7], полная концентрация ионов  $\text{Co}^{2+}$   $N_{\text{полн}} = 6 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Это позволило нам оценить константы спин-фононной связи ионов  $\text{Co}^{2+}$

в тетраэдрической, октаэдрической позициях и междоузлиях. Получены следующие значения констант спин-фононной связи:  $\langle V \rangle_{\text{тетр}} \approx 80 \text{ см}^{-1}$ ,  $\langle V \rangle_{\text{окт}} \approx 320 \text{ см}^{-1}$ ,  $\langle V \rangle_{\text{межд}} \approx 253 \text{ см}^{-1}$ , которые близки к значениям констант спин-фононной связи ионов группы железа [8].

### Л и т е р а т у р а

- [1] Иванов С. Н., Медведь В. В., Разманов А. В. ФТТ, 1985, т. 27, № 3, с. 902—904.  
 [2] Воронько Ю. К., Соболев А. А. Материалы и устройства квантовой электроники. Труды ФИАН, 1977, т. 98, с. 41—77.  
 [3] Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 470 с.  
 [4] Иванов С. Н., Хазапов Е. Н., Таранов А. В. ЖЭТФ, 1985, т. 89, № 5, с. 1824—1829.  
 [5] Eisenmenger W., Karlyanski A. A. Nonequilibrium Phonons in Nonmetallic Crystals. Elsevier Science Publishers B. V., 1986. 320 p.  
 [6] Иванов С. Н., Медведь В. В., Разманов А. В. Тез. докл. XIII Всесоюз. конф. по акустоэлектронике и квантовой акустике. Черновцы: Изд-во Киевского гос. унив., 1986, с. 100—101.  
 [7] Joshiaki Chiba, Taturu Yoshida, Muneyuki Date. J. Phys. Soc. Japan, 1981, vol. 50, N 12, p. 3925—3931.  
 [8] Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединенных элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.

Институт радиотехники  
электроники АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
6 июля 1987 г.

УДК 539.143.43+541.67

Физика твердого тела, том 29, в. 12, 1987  
Solid State Physics, vol. 29, № 12, 1987

## ЯМР $^{203}\text{Tl}$ и $^{205}\text{Tl}$ В ТРОЙНЫХ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ $\text{TlInS}_2$ , $\text{TlGaS}_2$ И $\text{TlGaSe}_2$

А. М. Панич, С. П. Габуда, Н. Т. Мамедов, С. Н. Алиев

В настоящей работе проведено ЯМР-исследование слоистых полупроводников  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlGaS}_2$  и  $\text{TlGaSe}_2$ . Структура всех трех соединений моноклиная (пространственная группа  $C2/c - C_{2h}^6$ ,  $z=16$  [1, 2]) и представляет собой совокупность анионных слоев из атомов А и В (А=In, Ga; В=S, Se), между которыми расположены катионы  $\text{Tl}^+$ . Параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1.

Спектры ЯМР  $^{203}\text{Tl}$  и  $^{205}\text{Tl}$  монокристаллических образцов  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2$  и поликристаллического образца  $\text{TlGaSe}_2$  при комнатной температуре регистрировались на спектрометре ЯМР с автодинным датчиком на частоте 23.07 МГц. Полученные спектры (см. рисунок) представляют собой широкие линии; в случае  $\text{TlInS}_2$  в ориентации  $H_0 \parallel N$  (где  $H_0$  — приложенное магнитное поле, а  $N$  — нормаль к плоскости слоев, совпадающая с направлением оси  $C$  кристалла) наблюдается плохо разрешенная

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки соединений  $\text{TlAB}_2$

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , град
$\text{TlInS}_2$	10.95	10.95	15.14	100
$\text{TlGaS}_2$	10.40	10.40	15.17	100
$\text{TlGaSe}_2$	10.772	10.771	15.636	100.06

Таблица 2

Значения вторых моментов  $M_2$  спектров ЯМР  $^{203}\text{Tl}$  и  $^{205}\text{Tl}$  в соединениях  $\text{TlAB}_2$  ( $\text{Гс}^2$ ) при комнатной температуре

Соединение	$M_2$ ( $^{203}\text{Tl}$ )		$M_2$ ( $^{205}\text{Tl}$ )	
	$H_0 \parallel C$	$H_0 \perp C$	$H_0 \parallel C$	$H_0 \perp C$
$\text{TlInS}_2$	$87.5 \pm 5.8$	—	$84.5 \pm 1.4$	$90.0 \pm 0.5$
$\text{TlGaS}_2$	$9.15 \pm 1.3$	—	$8.1 \pm 0.6$	$13.1 \pm 1.1$
$\text{TlGaSe}_2$	$15.1 \pm 0.3$		$13.2 \pm 0.5$	