

Н. Д. САМСОНЕНКО, член-корреспондент АН СССР Г. Б. БОРИЙ,
Н. А. ШУЛЬГА, В. И. ТИМЧЕНКО

**О ПРИРОДЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ**

Природные алмазы имеют длину запрещенной зоны $\Delta E = 5,6$ эв и относятся к изоляторам с удельным сопротивлением $\rho > 10^{14}$ ом·см. Различные примеси и точечные дефекты кристаллической решетки образуют в запрещенной зоне локальные глубокие энергетические уровни, которые вызывают большое разнообразие оптических характеристик каждого отдельного кристалла и несущественно влияют на их электрические свойства.

Тем не менее в природе найдены ⁽¹⁾ алмазы с низким удельным сопротивлением ($\rho \approx 10^2 - 10^8$ ом·см), у которых обнаруживается полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности, дырочная проводимость и энергия активации акцепторных центров составляет $\sim 0,35$ эв. Оптические свойства этих кристаллов также имеют характерные особенности. Так, край полосы фундаментального поглощения лежит при длине волны ~ 2250 Å, в п.-к. спектрах отсутствуют полосы в однофоновной области (присутствующие во всех алмазах типа I), но зато имеются полосы, как считалось ранее, характерные только для алмазов типа II в ⁽²⁾ (см. табл. 1) и сплошное поглощение, простирающееся в видимую

Таблица 1

Сравнительные характеристики алмазов типа Ic и IIv

Основные характеристики	Тип Ic	Тип IIv
Распространенность Строение кристаллов	Очень редкие Содержат разориентированные области (на границах областей ряды дислокаций)	Очень редкие Мозаичны (на границах блоков мозаики ряды дислокаций)
Окраска Содержание примесного азота Э.п.р.	Коричневые В различных состояниях с концентрацией $> 10^{18}$ см ⁻³ Наряду со спектрами примесного азота имеется спектр из одной линии ($g = 2,0027$, $\Delta H \approx 2$ э), обусловленный дислокациями	Бесцветные и голубые Присутствует в малых количествах ($< 10^{17}$ см ⁻³) Одиночная линия ($g = 2,0027$, $\Delta H \approx 1,5$ э), обусловленная вероятно, дислокациями
Край полосы фундаментального поглощения, Å	Около 3000	Около 2250
П.-к. поглощение	Система полос, характерная для алмазов типа I (2,3; 2,42; 3,4; 3,5; 4,1; 6,0 мкм)	Система полос, характерная для алмазов типа IIv (1,83; 2,43; 3,4; 3,56; 4,07; 6,0 мкм)
Удельное сопротивление, ом·см	$\sim 10^{10}$	$\sim 10^2 - 10^8$
Тип проводимости Энергия активации акцепторных центров, эв	Дырочная $\sim 0,3$	Дырочная $\sim 0,35$

часть спектра. По данным ряда работ, в частности (3), кристаллы, относящиеся к типу II, имеют мозаичное строение. Последнее является наиболее интересным в вопросе объяснения необычных электрических свойств алмазов этого типа.

Из кристаллографии известно, что границы блоков мозаики состоят из рядов дислокаций. Действительно, ряды дислокаций были обнаружены при электронно-микроскопическом исследовании строения алмазов типа IIв (4).

Шокли (5) и Рид (6) показали, что дислокации с краевой компонентой содержат в ядре разорванные связи (рис. 1), которые образуют дислокационные акцепторные центры в полупроводниках со структурой типа алмаза (Ge, Si) и обеспечивают дырочную проводимость.

Из сказанного выше видно, что для объяснения необычных электрических свойств алмазов типа IIв, наряду с существующими точками зрения — примесный Al (7) и примесный В (8-10), — целесообразно привлечь и дислокационную концепцию природы акцепторных центров в алмазах этого класса. Возможно, в последующих работах придется рассмотреть комплексное влияние на физические свойства алмаза как примесных акцепторных центров, так и акцепторных центров дислокационного происхождения.

С целью дальнейшего исследования влияния дислокаций на электрические и оптические свойства алмазов нами была предпринята попытка отыскать природные алмазы*, заводом содержащие дислокации. К таким алмазам по данным работы (11) относятся коричневые алмазы типа I. В них рентгенографическим методом обнаружены разориентированные области, границы которых включают ряды дислокаций.

В этих кристаллах нам удалось установить новый тип спектра электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.), не связанного с примесью азота (12). В работе (13) показано, что этот тип спектра обусловлен неспаренными спинами электронов, находящихся на разорванных связях в ядре дислокаций. Он аналогичен спектру э.п.р. от разорванных связей на алмазах, облученных нейтронами, и от разорванных связей на поверхности (14). Параметры этого спектра следующие: $g=2,0027$ и $\Delta H=2$ э. Следует добавить, что спектр э.п.р. с аналогичными характеристиками наблюдался и в алмазах типа IIв (15). Естественно предположить, что природа этого спектра во всех указанных случаях общая — разорванные связи.

Среди изучавшихся нами алмазов был обнаружен кристалл, у которого в и.-к. области, наряду с характерными для алмазов типа I полосами поглощения, были разрешены полосы, наблюдавшиеся в алмазах типа IIв (рис. 2а; табл. 1). Если сравнить соответствующие полосы и.-к. спектров нашего образца и алмазов типа IIв (рис. 2; табл. 1), то можно увидеть их соответствие, хотя и не сохраняется отношение их интенсивностей. В алмазах типа IIв наибольшую интенсивность имеет полоса при $\lambda=3,56$ мкм, в нашем образце наиболее интенсивна полоса при $\lambda=6,0$ мкм.

Рассматриваемый алмаз имел удельное сопротивление $\sim 10^{10}$ ом·см, хотя большинство кристаллов этого типа имеют $\rho \geq 10^{13}$ ом·см. Температурная зависимость удельной электропроводности снималась в интервале тем-

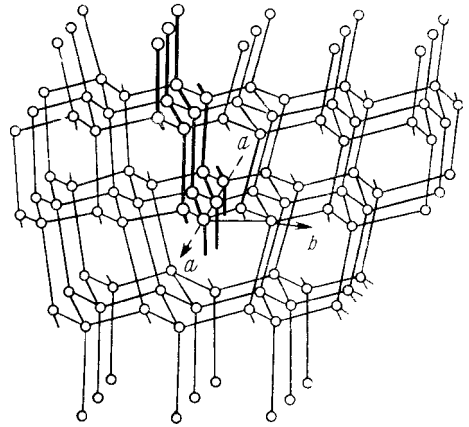


Рис. 1. Пример дислокации, содержащей в ядре разорванные связи (60-градусная дислокация в структуре типа алмаза)

* Авторы выражают благодарность Е. В. Соболеву за предоставление образцов.

ператур от 20 до 400° С. Эта зависимость подчиняется экспоненциальному закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-A\varepsilon/kT),$$

где ε — энергия активации примесных центров, A — коэффициент, равный 1 или $1/2$ (детально этот вопрос будет рассмотрен в других работах). Если принять $A=1$, то энергия активации примесных центров $\varepsilon \approx 0,3$ эв, что близко к энергии активации акцепторных центров в алмазах типа IIв ($\varepsilon \approx 0,35$ эв). При температурах выше 360° наблюдается загиб температурной зависимости, аналогичный загибу в алмазах типа IIв. Это явление, вероятно, обусловлено истощением примесных центров.

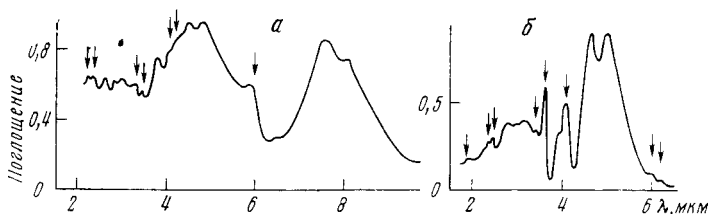


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения алмаза типа Ic (а) и алмазов типа IIв в (б). Стрелками отмечены характерные полосы, обусловленные дислокациями

На этом же образце был обнаружен эффект выпрямления на точечном вольфрамовом контакте. В прямом направлении сопротивление $R = 8 \cdot 10^{10}$ ом, в заперном — $R = 1,4 \cdot 10^{12}$ ом. По знаку эффекта выпрямления установлено, что носителями тока являются дырки.

Одновременное исследование примесной фотопроводимости в области длин волн 5000—6000 Å (в алмазах типа IIв максимум примесной фотопроводимости находится в этой же области) и спектра э.п.р. от дислокаций показало, что увеличение проводимости сопровождается синхронным уменьшением спектра э.п.р. Это свидетельствует о том, что при фотовозбуждении электроны из валентной зоны переходят на акцепторные уровни, в результате чего увеличивается число дырок, участвующих в электропроводности, и уменьшается число свободных разорванных связей, образующих акцепторные центры. Различие энергии активации акцепторных центров при термическом ($\sim 0,3$ эв) и оптическом ($\sim 2,1$ эв) возбуждениях наводит на мысль, что в запрещенной зоне должны существовать примесная зона или несколько примесных зон, разделенных определенными энергетическими интервалами. При оптическом возбуждении имеет место дырочная проводимость всего объема кристалла, при тепловом возбуждении — проводимость по примесной зоне вдоль дислокаций предполагалась Ридом (6) для Ge и Si, но экспериментально не была обнаружена. По-видимому, это связано с тем, что в Ge и Si примесная (дислокационная) зона перекрывается валентной зоной. В алмазе, вероятно, между примесной или примесными зонами и валентной зоной имеют место достаточно большие энергетические щели.

В заключение можно отметить, что несмотря на различия между алмазами типа I и типа II присутствие линейных дефектов (дислокаций) приводит к появлению общих черт как в электрических, так и в оптических свойствах (табл. 1).

Исходя из общепринятой классификации алмазов, описанный выше алмаз типа I, содержащий дислокации и имеющий много сходных характеристик с алмазами типа IIв, можно выделить в отдельную группу алмазов типа Ic.

Авторы благодарны В. С. Вавилову и Е. А. Коноровой за полезное обсуждение результатов нашей работы.

Донецкий государственный университет
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. F. H. Custers, *Physica*, v. 18, 489 (1952). ² A. Halperin, J. Nahum, *J. Phys. Chem. Solids*, v. 18, 297 (1961). ³ R. Robertson, J. J. Fox, A. E. Martin, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, v. A232, 463 (1934). ⁴ T. Evans, C. Phaal, *Proc. Roy. Soc.*, v. A270, 538 (1962). ⁵ W. Shockley, *Phys. Rev.*, v. 91, 228 (1953). ⁶ W. T. Read, *Phil. Mag.*, v. 45, 775 (1954). ⁷ Л. Ф. Верещагин, О. Г. Ревин и др., *ДАН*, т. 192, 1015 (1970). ⁸ В. С. Вавилов, М. И. Гусева и др., *ФТТ*, т. 8, 1964 (1966). ⁹ A. T. Collins, A. W. S. Williams, *J. Phys. C*, v. 4, 1789 (1971). ¹⁰ В. С. Вавилов, М. И. Гусева и др., *Физика и техника полупроводников*, т. 4, 10 (1970). ¹¹ А. А. Урусовская, Ю. Л. Орлов, *ДАН*, т. 154, 1099 (1964). ¹² Е. В. Соболев, Г. Б. Вокий и др., *ЖСХ*, т. 5, 557 (1964). ¹³ Н. Д. Самсоенко, Ю. А. Литвин, В. Г. Шульга, *Синтетические алмазы*, т. 3, 22 (1970). ¹⁴ Н. Д. Самсоенко, Е. В. Соболев, *Письма ЖЭТФ*, т. 5, 304 (1967). ¹⁵ M. D. Bell, *W. J. Leivo*, *J. Appl. Phys.*, v. 38, 337 (1967).