

УДК: 537.9

СВЯЗЬ ЭПР С ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ

*С.Н.Самсоненко, Н.Д.Самсоненко,
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры*

Введение. Современная электроника требует развития технологий получения новейших функциональных материалов, способных сохранять свои физические свойства в экстремальных условиях: высокие температуры, работа вблизи ядерных реакторов, в космосе, где стойкость к радиации играет решающую роль. К таким материалам относится в первую очередь алмаз с его высокой теплопроводностью (она у него выше, чем у меди почти в 5 раз), его устойчивость к радиации превосходит традиционные полупроводники на один-два порядка. Но алмаз является изолятором с удельным сопротивлением $\rho = 10^{15} \div 10^{17}$ Ом·см и большой шириной запрещенной зоны ($\sim 5,6$ эВ). Тем не менее, в 1952 были найдены полупроводниковые алмазы типа IIb с удельным сопротивлением $25 \div 10^8$ Ом·см и с дырочной проводимостью.

Открытие полупроводниковых свойств в алмазе (тип IIb) и разработка новейших технологий синтеза алмазных материалов [1] привлекли к алмазу внимание многих исследователей. Тем не менее, проблема полупроводникового алмаза до сих пор остается актуальной и не решенной. В настоящее время продолжается поиск процессов формирования электронных свойств алмаза и условий управления этим процессом.

Так в работе [2] было показано, что в полупроводниковых алмазах типа IIb концентрация акцепторных центров асимптотически равна концентрации парамагнитных центров.

Поэтому в настоящей работе проводится детальное исследование ЭПР в пластически деформированных природных и синтетических алмазах, так как согласно работе [2] парамагнитные центры непосредственно связаны с их электропроводностью.

Исследование ЭПР в пластически деформированных алмазах. Авторы работы [2] нашли, что в алмазах типа IIb спектр ЭПР состоит из одиночной линии с g-фактором в интервале значений $2,0027 \div 2,0040$ и шириной $\Delta H = 0,3 \div 8,3$ Э (образцы DS-1 \div DS-5 в табл. 1 и рис. 1). В работе [2] также высказывается предположение, что этот спектр ЭПР может быть обусловлен не только примесными атомами, но и структурными дефектами кристаллической решетки алмаза.

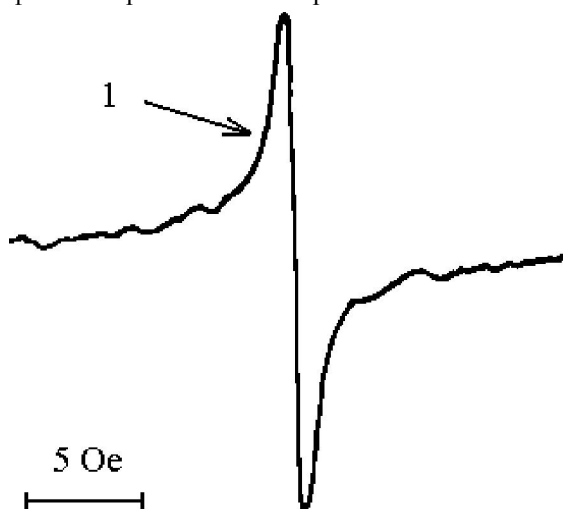


Рис.1. Спектр ЭПР в пластически деформированных алмазах типа IIb. Линия «1» – дислокационная линия

Спустя несколько лет после открытия полупроводниковых алмазов группа ученых под руководством А. Ланга [3] показала, что полупроводниковые алмазы типа IIb появились в природе в результате пластической деформации алмазов типа IIa. Они приобрели мозаичную внутреннюю структуру [4, 5], но границы между блоками мозаики (БМ) состоят из рядов протяженных структурных дефектов – дислокаций. А дислокации с краевой компонентой по Хорнстра содержат в ядре ненасыщенные углеродные связи с неспаренными электронами, то есть парамагнитные центры. Отсюда вытекает, что концентрация этих парамагнитных центров определяется плотностью дислокаций в любых пластически деформированных алмазах.

Таблица 1

Основные параметры ЭПР-спектров природных полупроводниковых алмазов типа Ic и типа Ib и некоторые их электронные свойства

Тип алмаза	Образец	Цвет	Степень деформации	g	$\Delta H, \text{Э}$	$N_s, \text{см}^{-3}$	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$N_A, \text{см}^{-3}$	Литература
Тип Ic	АП-4	Темно коричневый	Сильная	2,0027	6,0	$8,8 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{12}$	-	Эта работа
	АП-8	Коричневый	Средняя	2,0029	1,97	$4,7 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^{14}$	-	Эта работа
	АП-7	Коричневый	Средняя	2,0026	1,7	$4,0 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{14}$	-	Эта работа
	АП-6	Светло коричневый	Слабая	2,0030	1,7	$8,2 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$	-	Эта работа
Тип Ib	DS-1	Голубой	-	2,0028	8,3	$2,1 \cdot 10^{16}$	50	$3 \cdot 10^{14}$	[2]
	DS-2(a)	Голубой	-	2,0031	2,7	$4,3 \cdot 10^{15}$	65	$2 \cdot 10^{14}$	[2]
	DS-2(b)	Бесцветный	-				$3,6 \cdot 10^5$	-	[2]
	DS-3	Голубой	-	2,0030	1,0	$3,4 \cdot 10^{13}$	-	-	[2]
	DS-4	Голубой	-	2,0040	1,6	-	-	-	[2]
	DS-5	Голубой с коричневым оттенком	-	2,0027	0,3	-	-	-	[2]

Мы исследовали ЭПР в полупроводниковых алмазах типа Ic, которые согласно работе [6] образовались в естественных условиях также под действием пластической деформации алмазов типа I с высокой концентрацией примесного азота. При этом указанные алмазы согласно [6] приобрели коричневую окраску, интенсивность которой соответствует степени деформации, а дислокации, возникшие при деформации, образуют дислокационные границы между БМ.

Работа проводилась на стандартном ЭПР-спектрометре РЭ-1301 в 3-сантиметровом диапазоне. Эталоном служила окись магния с примесью двухвалентного марганца Mn^{++} . Изучение образцов алмазов типа Ic проводилось при комнатной температуре и при нагревании в резонаторе от 298 К до 675 К. В них мы обнаружили дополнительно к азотным ЭПР-спектрам новый спектр ЭПР, который несомненно обусловлен ненасыщенными связями в ядре дислокаций (см. табл. 1, образцы АП-4, АП-6, АП-7, АП-8 и Рис.2). Из этой таблицы видно, что концентрация парамагнитных центров этого спектра увеличивается при увеличении интенсивности коричневой окраски, которая характеризует степень их пластической деформации. Таким образом, алмазы типа Ib и типа Ic содержат систему дислокаций, ненасыщенные связи которых обеспечивают в них ЭПР.

Для большей достоверности того, что ЭПР в алмазах типа Ib и типа Ic обусловлены действием пластической деформации мы провели исследование влияния пластической деформации в лабораторных условиях на появление ЭПР в природных и синтетических алмазах от разорванных связей. Нами были подобраны алмазы типа Ia с малым содержанием примесного азота ($< 10^{17} \text{ см}^{-3}$). В этих образцах полностью отсутствовал какой-либо ЭПР-спектр. Пластическая деформация указанных образцов проводилась в камере высокого давления ($50 \div 60 \text{ кбар}$) при высоких температурах ($1773 \div 1873 \text{ К}$) [5].

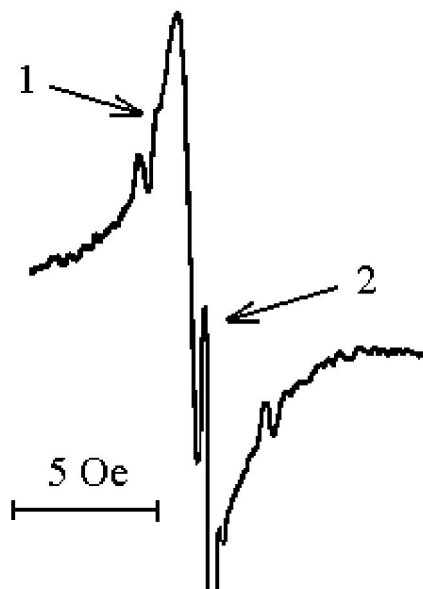


Рис.2. Спектр ЭПР в пластически деформированных алмазах типа Ic.
Линия «1» – дислокационная линия; «2» – азотная линия при $I = 0$

При этих условиях в грани природных алмазов типа IIa вдавливались мелкие синтетические алмазы ($\sim 0,2$ мм). Они действовали как инденторы, которые создавали в исследуемых образцах тонкий деформированный слой ($10 \div 50$ мкм). В этих образцах был обнаружен ЭПР-сигнал с параметрами $g = 0,0027 \pm 0,0005$ и $\Delta H = 2 \div 4$ Э, которые близки к параметрам сигнала ЭПР характерного для алмазов типа IIb и типа Ic (рис. 3).

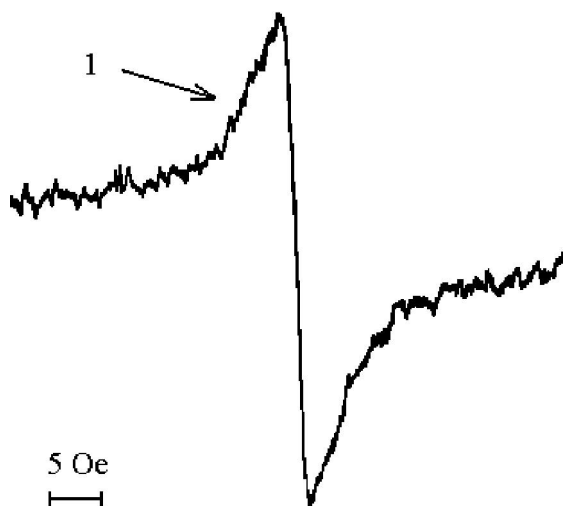


Рис.3. Спектр ЭПР в пластически деформированных алмазах типа IIa после пластической деформации в лаборатории. Линия «1» – дислокационная линия

Такой же эксперимент был проведен нами и с синтетическими алмазами (СА). Из таких кристаллов были отобраны образцы размером от 0,8 до 1,2 мм и с узкой ($\sim 0,3$ Э) линией ЭПР от примесного азота при $g = 2,0024$, которые подверглись пластической деформации аналогичным образом, как и природные алмазы типа IIa. В результате этого форма пиков на лауэграммах [5] указывала на мозаичность этих кристаллов. Исследования ЭПР в этих алмазах показали появление после пластической деформации новой спектральной линии с $g = 2,0027 \pm 0,0005$ и с шириной ~ 2 Э (рис. 4). Этот новый спектр ЭПР такой же, как в полупроводниковых алмазах типа IIb и типа Ic.

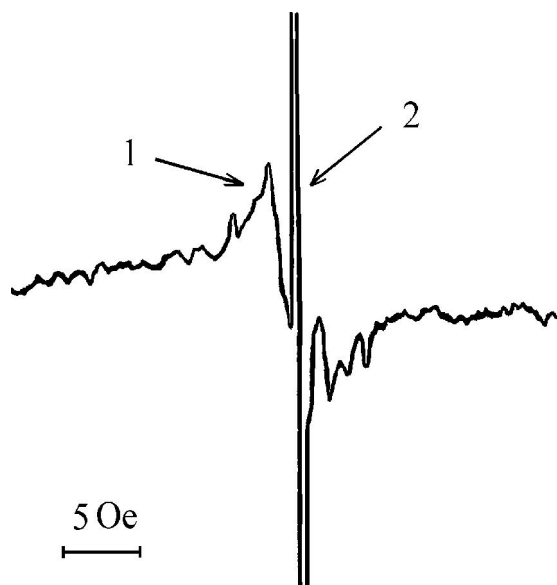


Рис.4. Спектр ЭПР в пластически деформированных синтетических алмазах с большим содержанием азота после пластической деформации в лаборатории. Линия «1» – дислокационная линия; «2» – азотная линия при $I = 0$

Связь ЭПР с электропроводностью пластически деформированных алмазов. В работе [2] было показано, что электропроводность природных полупроводниковых алмазов типа *3b* коррелирует с интенсивностью спектра ЭПР, который наблюдается в этих алмазах. Более того, в табл. 1 для DS-1 и DS-2 представлено соответствие между концентрацией акцепторных центров с электропроводностью и концентрацией парамагнитных центров. Образец DS-2 имеет неравномерную окраску: 1/5 часть имеет голубой цвет – DS-2a и 4/5 части является бесцветной – DS-2(b). При анализе данные табл.1 следует отнести к голубой части образца DS-2, то есть к DS-2a.

Измерение электропроводности в пластически деформированных алмазах проводилось на специально собранной высокочувствительной установке, состоящей из электрометрического усилителя У2-7 и электронного вольтметра. Kontakтами к образцам служили аквадаговые слои, нанесенные на соответствующие поверхности кристаллов. Омичность контактов проверялась путем снятия вольтамперных характеристик. Знак носителей заряда определялся по эффекту выпрямления на зонде из вольфрама и знаку коэффициента термо-ЭДС, который определялся нами методом «горячего зонда».

В наших образцах природных полупроводниковых алмазов типа *1c* из табл. 1 следует, что концентрация спинов из ЭПР исследований связана с электропроводностью этих алмазов, то есть с увеличением концентрации парамагнитных центров растет их электропроводность.

Мы полагаем, что более высокое удельное сопротивление полупроводниковых алмазов типа *1c* по отношению к удельному сопротивлению алмазов типа *3b* объясняется двумя основными факторами: разрывом дислокационной проводимости между контактами на барьерах, образованных пластинчатыми азотными сегрегациями и прослойками изолирующего алмаза между деформированными областями [5].

Из табл. 2 видно также, что пластическая деформация как алмазов типа *1a* с малым содержанием азота, так и синтетических алмазов с большой концентрацией азота ($> 10^{17} \text{ см}^{-3}$) приводит согласно лауэграммам [5] к внутреннему мозаичному строению, к появлению спектра ЭПР с $g = 2,0027$ и к повышению их электропроводности. Удельное сопротивление алмазов типа *1a* после пластической деформации уменьшилось на $1 \div 2$ порядка. При пересчете удельного сопротивления, отнесенного к тонкому деформированному слою, его значение соответствует величине $10^8 \div 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Синтетические кристаллы алмаза в результате их пластической деформации стали также мозаичными. Их удельное сопротивление уменьшилось и в различных опытах могло достигать значений $\sim 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Обсуждение результатов. В нашей работе показано, что пластическая деформация в естественных и в лабораторных условиях вызывает в природных и синтетических алмазах появление ЭПР-спектра, не связанного с примесями. Исследования внутреннего строения деформированных алмазов показали, что такими дефектами являются протяженные структурные дефекты – дислокации, которые содержат в ядре ненасыщенные углеродные связи.

Таблиця 2

Результат действия пластической деформации в лабораторных условиях на ЭПР и электрическую проводимость «безазотных» алмазов типа IIa и «азотных» синтетических алмазов

	Образец	g	$\Delta H, \text{Э}$	$N_s, \text{см}^{-3}$	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	ЭПР
До деформации	IIa	-	-	0	$\sim 10^{16}$	Отсутствует
	CA	2,0024	0,3	$< 1 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{13} \div 7,7 \cdot 10^{13}$	Азотный
После деформации	IIa	2,0027	4,0	$\sim 10^{14}$	$\sim 10^{13}$	Дислокационный
	CA	2,0024	0,3	$< 1 \cdot 10^{17}$	$\sim 10^6$	Азотный
		2,0027	2,0	$\sim 10^{18}$		Дислокационный

А ядра дислокаций, образующих дислокационные границы между БМ, представляют собой частично разупорядоченную систему атомов углерода: в поперечном сечении ядра дислокаций с радиусом $(2 \div 3)a_0$ ($\sim 10 \text{ \AA}$) периодичность алмазной решетки нарушена, а вдоль оси дислокаций периодичность сохраняется, здесь a_0 – параметр алмазной решетки.

Мы рассчитали энергетический спектр электронов, связанных с ядром дислокаций квантово-механическим методом МО ЛКАО в кластерном приближении [7]. В качестве кластера был выбран один из периодов идентичности, которые расположены вдоль оси дислокаций. Решение задачи дало качественную картину распределения энергетических уровней. Удлиненные связывающие орбитали ниже плоскости скольжения дислокаций образуют заполненные дислокационные уровни, расположенные в нижней части запрещенной зоны алмаза. Антисвязывающие орбитали этих же удлиненных связей образуют свободные дислокационные уровни, расположенные в верхней части запрещенной зоны алмаза. Поскольку периодичность вдоль осей дислокаций сохраняется, то отдельные электронные уровни группируются в полосы заполненных дислокационных состояний и в полосы свободных дислокационных состояний. Между разрешенными дислокационными полосами энергий располагаются уровни несвязывающих орбиталей, которые заполнены наполовину, являются парамагнитными и образуют согласно Шокли дислокационные акцепторные центры (ДАЦ). Подобные расчеты энергии электронов в ядре дислокаций в алмазе проводились в [7], но полученные результаты не сопоставлялись с экспериментальными данными.

Поэтому мы провели анализ результатов исследования парамагнитных центров в алмазах типа Ic методом ЭПР, фотопроводимости и температурной зависимости электропроводности, которые показали, что ДАЦ образуют дислокационные акцепторные уровни (ДАУ), заполнение которых контролируется методом ЭПР. При освещении светом с длиной волны 0,64 мкм ($\sim 2,0 \text{ эВ}$) электроны заполняют уровни ДАЦ, при этом увеличивается фотопроводимость, а концентрация парамагнитных центров убывает синхронно с ростом фотопроводимости [7]. При температурных исследованиях электрической проводимости этих же образцов установлено, что их электропроводность при нагревании возрастает, а концентрация ЭПР-центров также синхронно убывает. Вычисления показали, что энергия активации ДАЦ в данном случае равна $\sim 0,3 \text{ эВ}$ [8].

С одной стороны результаты проведенных экспериментальных исследований позволили уточнить расчеты энергетического спектра электронов связанного с дислокациями. С другой стороны, следует, что электрически активными центрами в пластически деформированных алмазах, в том числе и в алмазах типа IIb и типа Ic, являются дислокационные акцепторные центры. По крайней мере, они свидетельствуют о том, что между потолком валентной зоны алмаза и парамагнитными уровнями ДАЦ располагается дислокационная заполненная полоса состояний, по которой осуществляется одномерная дислокационная дырочная проводимость.

При пластической деформации в лабораторных условиях лазерным импульсным излучением природных и синтетических алмазов по технологическим условиям получена суммарная концентрация парамагнитных центров от 36 кратеров лазерного воздействия на алмаз. Суммарная концентрация парамагнитных центров не может быть использована для анализа связи ЭПР с электропроводностью. Тем не менее, отметим, что на основе определенной методом избирательного травления плотности дислокаций, распространяющихся от кратеров, и измерения удельного сопротивления между ними установлена прямая связь между плотностью дислокаций и электрическим сопротивлением этих алмазов [9].

Как видно из выше изложенного, исследование ЭПР в пластически деформированных алмазах играет важную роль. Известно, что ЭПР в традиционных полупроводниках на акцепторных центрах не наблюдается при обычных условиях из-за вырождения валентной зоны при $k = 0$. В них ЭПР может наблюдаться только при одноосном сжатии образцов в резонаторе ЭПР-спектрометра.

Но в алмазе, как известно, в ядре дислокаций устанавливается собственное деформирующее напряжение, вызывающее снятие вырождения валентной зоны при $k = 0$. Поэтому в алмазе для наблюдения ЭПР на ДАЦ нет необходимости создавать дополнительное одноосное сжатие образцов. Такую ситуацию подтверждают все экспериментальные исследования пластически деформированных алмазов.

Основные выводы. Из анализа данных работы [2], наших настоящих исследований и работ [5, 7, 8, 9] можно заключить, что пластическая деформация алмазов приводит к возникновению в них парамагнитных центров, которые одновременно являются и дислокационными акцепторными центрами. Это соответствует тому, что ненасыщенные химические связи в ядре дислокаций с краевой компонентой в алмазе и в полупроводниках со структурой алмаза должны создавать ДАЦ. Последнее согласуется с тем, что все без исключения природные полупроводниковые алмазы типа IIb и типа Ic, а также любые алмазы, деформированные в лабораторных условиях, проявляют только дырочную проводимость пропорциональную концентрации парамагнитных центров. Таким образом, видно, что введение протяженных структурных дефектов расширяет возможности в исследовании формирования электронных свойств алмаза.

РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние пластической деформации на электронный парамагнитный резонанс в природных и синтетических алмазах. Показано, что пластическая деформация алмазов приводит к возникновению в них парамагнитных центров, которые одновременно являются и электрически активными центрами.

SUMMARY

It was investigated the influence of a plastic deformation on the electron paramagnetic resonance in natural and synthetic diamonds. We have showed that plastic deformation of the diamonds leads to a rise in them of the paramagnetic centres which are simultaneously by electrically active centres.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Spitsyn B.V. Origin, state of the art and some prospects of diamond CVD / B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov, A.E.Alexenko // Braz. J. Phys. - 2000. - V.30. - №3. - P.471-481.
2. Bell M.D. Elektron spin resonance in semiconducting diamond / M.D.Bell, W.J.Leivo // J.Appl.Phys. - 1967. -V.38. - P.337-339.
3. Lang A.R. Internal Structure/ A.R.Lang//In The Properties of Diamond ed. by J.E.Field. - London, New York, San Francisco: Academic Press, 1979. - P.425-472.
4. Samsonenko N.D. Investigation of the unit cell parameter and dislocation structure of polycrystalline diamond films / N.D.Samsonenko, S.N.Samsonenko, V.N.Varyukhin, et al. // J.Phys.: Condens. Matter. - 2007. - V.18. - P.5303-5312.
5. Самсоненко Н.Д. Эффекты пластической деформации в алмазе / В.Н.Варюхин, Н.Д.Самсоненко, С.Н.Самсоненко [и др.] // Физика и техника высоких давлений. - 2001. - Т.11. - №2. - С.7-19.
6. Урусовская А.А. О характере пластической деформации кристаллов алмаза / А.А.Урусовская, Ю.Л.Орлов //ДАН СССР. - 1964. - Т.154. - С.1099-1102.
7. Самсоненко Н.Д. Связь электронного энергетического спектра дислокаций с оптическими и фотоэлектрическими свойствами реальных кристаллов алмаза / Н.Д.Самсоненко, В.И.Тимченко // Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазе. - Киев: ИСМ АН УССР, 1986. - С.8-13.
8. Самсоненко Н.Д. Температурные эффекты в ЭПР некоторых примесных и структурных дефектов в природных алмазах / Н.Д.Самсоненко, В.Ш.Зон, С.Н.Самсоненко [и др.] // Сверхтвердые материалы. - 2000. - №1. - С.53-61.
9. Самсоненко Н.Д. Дефектообразование в монокристаллах алмаза при лазерном импульсном воздействии / В.Н.Варюхин, Н.Д.Самсоненко, С.Н.Самсоненко [и др.] // Физика и техника высоких давлений. - 2001. - Т.11. - №4. - С.30-38.

Поступила в редакцию 21.04.2010 г.