

03

## Анизотропия формы линии ЭПР от дислокационных акцепторных центров в полупроводниковых алмазах типа Ic

© С.Н. Самсоненко

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,  
Макеевка, Украина

E-mail: snsamsonenko@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2013 г.)

Исследована анизотропия формы ЭПР-линий от разорванных углеродных связей в ядре дислокаций с краевой компонентой в природных полупроводниковых алмазах типа Ic. Установлено, что на ступеньках, порогах или перегибах дислокаций образуются парамагнитные электрически активные центры акцепторного типа. Определено расстояние между парамагнитными центрами.

### 1. Введение

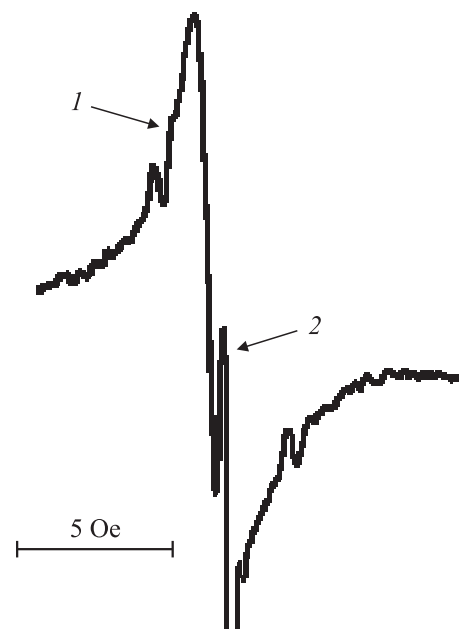
В работе [1] установлено, что ЭПР в природных полупроводниковых алмазах типа IIb непосредственно связан с электрически активными центрами, которые определяют их дырочную проводимость. Такой же спектр ЭПР установлен в пластически деформированных „азотных“ алмазах типа I, которые обозначены в [2] как алмазы типа Ic. Он непосредственно связан с пластической деформацией в естественных условиях, которая изменяет окраску алмазов и приводит к появлению в них полупроводниковых свойств. Такие алмазы также обладают исключительно дырочной проводимостью. Появление ЭПР-спектров в пластически деформированных алмазах подтверждено при деформации алмазов-изоляторов в лабораторных условиях [3].

Согласно минералогическим исследованиям [4], деформация природных алмазов происходит при выбросе их с больших глубин на поверхность. Быстрое снятие высокого давления приводит к деформации кристаллов алмаза. На основе исследований, проведенных Лангом и его сотрудниками [5,6], можно сделать вывод, что деформация происходила равномерно во всех направлениях.

Однако полупроводниковые алмазы типа Ic по данным авторов [7] подверглись одноосной деформации вдоль одной из осей  $\langle 110 \rangle$ . В алмазах типа Ic нами было установлено, что ненасыщенные связи в ядре дислокаций являются парамагнитными центрами и одновременно электрически активными центрами, которые формируют дырочную проводимость всех полупроводниковых алмазов [8]. При исследовании ориентационной зависимости ЭПР-спектра в алмазах типа Ic относительно внешнего магнитного поля можно ожидать анизотропию  $g$ -фактора или анизотропию его формы, так как дислокации обладают одномерной кристаллографической симметрией в решетке алмаза.

### 2. Экспериментальные исследования ЭПР в природных полупроводниковых алмазах типа Ic

В настоящей работе был использован ЭПР-спектрометр РЭ-1301, работающий в  $X$ -диапазоне, его чувствительность  $\sim 3 \cdot 10^{10}$  спинов. Цилиндрический резонатор спектрометра позволяет исследовать образцы, ориентация которых относительно внешнего магнитного поля могла изменяться путем вращения образца в двух плос-



**Рис. 1.** Спектр ЭПР в полупроводниковом природном алмазе типа Ic: образец АП-4 с концентрацией парамагнитных центров  $N_S = 8.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . 1 — спектр ЭПР парамагнитных центров от разорванных связей в ядре дислокаций, 2 — опорная линия от СТС примесного азота ( $I = 0$ ), не зависящая от ориентации образцов во внешнем магнитном поле.

Основные характеристики ЭПР от ненасыщенных углеродных связей в ядре дислокаций полупроводниковых алмазов типа Ic

Образец	$g$	$\Delta H, G$	$N_S, \text{cm}^{-3}$	Второй момент $\overline{\Delta H^2}, G^2$			$\bar{r}_{jk}, \text{\AA}$
				$H_0 \parallel [100]$	$H_0 \parallel [110]$	$H_0 \parallel [111]$	
АП-6	$2.0030 \pm 0.0005$	1.7	$8.7 \cdot 10^{15}$	10.8	12.0	10.3	20.2
АП-8	$2.0029 \pm 0.0005$	2.0	$4.2 \cdot 10^{16}$	12.8	14.4	12.8	19.6
АП-4	$2.0027 \pm 0.0005$	6.0	$8.8 \cdot 10^{17}$	14.0	22.0	17.0	17.0

костях. На рис. 1 (образец АП-4) и рис. 2 (образец АП-8) приведены типичные линии ЭПР в полупроводниковых алмазах типа Ic.

Широкая линия ЭПР 1 обусловлена ненасыщенными углеродными связями в ядре дислокаций. Узкая линия 2 ( $\sim 0.2 \text{ Oe}$ ) представляет собой компоненту сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР азота с  $g = 2.0024$  для спина ядра  $I = 0$ . Эта линия СТС спектра ЭПР примесного азота не зависит от ориентации образцов в магнитном поле. Линия 2 была использована как внутренний эталон, который представляет реперную (опорную) линию [9]. Относительно этой линии определялась ширина линий ЭПР от ненасыщенных углеродных связей в ядре дислокаций.

Оказалось, что в каждом образце линия 1 имеет разные значения  $g$ -фактора, лежащие в интервале от 2.0026 до 2.0030 (см. таблицу), но в пределах каждого образца ее  $g$ -фактор не изменяется при его различной ориентации во внешнем магнитном поле.

Следующим этапом экспериментальной работы было исследование ориентационной зависимости формы линии ЭПР во внешнем магнитном поле. Было выбрано три основных оси в монокристаллах алмаза: [100], [110]

и [111], которые легко идентифицируются для монокристаллов. Для каждого образца были записаны линии ЭПР, обусловленные ненасыщенными углеродными связями в ядре дислокаций. Данные таблицы свидетельствуют о том, что максимальное значение вторых моментов во всех образцах получено для ориентации магнитного поля вдоль оси [110].

Согласно данным [10], только оси винтовой, краевой и 60-градусной дислокаций совпадают с кристаллографическими осями в решетке алмаза  $\langle 110 \rangle$ .

Винтовая дислокация не имеет разорванных связей в ядре. Следовательно, она исключается из рассмотрения. Ядро краевой дислокации, имеющей плоскость скольжения  $\langle 100 \rangle$ , включает разорванные связи, но при нагревании происходит его реконструкция. При реконструкции в ядре дислокаций исчезают разорванные связи, и оно становится более стабильным при повышенных температурах. Остается только одна дислокация с ненасыщенными связями в ядре — 60-градусная дислокация, которая обладает самой высокой энергией напряжения Пайерлса–Набарро. Такие дислокации в решетке алмаза являются более стабильными даже при нагревании.

Таким образом, наиболее вероятными источниками электрически активных центров в алмазе являются 60-градусные дислокации.

### 3. Обсуждение результатов

Для анализа полученных экспериментальных результатов исследования спектра ЭПР от ненасыщенных углеродных связей в ядре дислокаций применяется теория Ван Флека, которая была разработана для магнитных взаимодействий ядер между собой при изучении ядерного магнитного резонанса.

Несмотря на то что на диполь-дипольные магнитные взаимодействия электронов с неспаренными спинами накладывают отпечаток спин-орбитальные взаимодействия, периодическое кристаллическое электрическое поле, обменные взаимодействия и другие факторы, мы с осторожностью для оценочных расчетов применили уравнение Ван Флека для вторых моментов [11]. Такой подход ранее применялся для оценки среднего расстояния между произвольно расположенными парамагнитными центрами электронов, связанных с примесным азотом в природных алмазах типа I [12]. На основе метода линейных анаморфоз и экстраполяции линейных

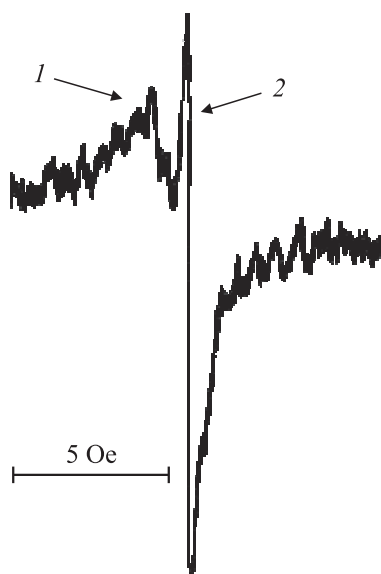


Рис. 2. Спектр ЭПР в полупроводниковом природном алмазе типа Ic: образец АП-8 с концентрацией парамагнитных центров  $N_S = 4.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . 1, 2 — то же, что на рис. 1.

участков экспериментальных линий ЭПР до значений  $(I'_0)_G$  были построены линии, соответствующие форме Гаусса, что означает лишь учет диполь-дипольного уширения и исключение обменного сужения. Здесь  $(I'_0)_G$  — первая производная функции Гаусса, которая описывает диполь-дипольное взаимодействие парамагнитных центров. Такой прием позволяет более точно оценить анизотропию экспериментальных линий. Для случайно распределенных парамагнитных электронных центров выражение для второго момента имеет следующий вид [12]:

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{12\pi}{5} g^2 \beta^2 S(S+1) \sum_k r_{jk}^{-6}, \quad (1)$$

где  $g$  —  $g$ -фактор электрона,  $S$  — спин электрона,  $r_{jk}$  — усредненное расстояние между электронами,  $\beta$  — магнетон Бора.

Из таблицы видно, что для каждого образца оси [110] являются особенными. Вдоль этих осей вторые моменты во всех образцах принимают максимальные значения. Очевидно, это обусловлено тем, что парамагнитные центры преимущественно взаимодействуют между собой вдоль одной оси — оси [110]. С учетом изложенного выше и данных таблицы выражение (1) трансформировано нами в выражение для случая линейного расположения парамагнитных центров вдоль кристаллографической оси [110] в решетке алмаза. В нашем случае парамагнитными центрами являются ненасыщенные углеродные связи в ядре дислокаций с краевой компонентой. Было принято, что вклад в значение вторых моментов линий вносят только ближайшие парамагнитные центры с одной и другой стороны рассматриваемого атома углерода. Поскольку вторые моменты в основном зависят от  $\bar{r}_{jk}$  в шестой степени, выражение (1) приобретает следующий вид:

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{18\pi^2}{5} g^2 \beta^2 \bar{r}_{jk}^{-6}, \quad (2)$$

где  $g$  для каждого образца принимает свое определенное значение (см. таблицу),  $\bar{r}_{jk}$  — среднее расстояние между спинами вдоль оси [110]. С помощью выражения (2) нами была проведена оценка  $\bar{r}_{jk}$  для каждого образца по формуле

$$\bar{r}_{jk} = \sqrt[6]{\frac{18\pi^2 g^2 \beta^2}{5\overline{\Delta H^2}}}. \quad (3)$$

Результаты оценки расстояния между спинами также приведены в таблице. Из этих оценок видно, что среднее расстояние между спинами уменьшается с ростом концентрации парамагнитных центров. Кроме того, при концентрациях спинов меньше  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  величина вторых моментов приближается к их изотропному случайному распределению. Для больших концентраций парамагнитных центров разница величин вторых моментов увеличивается.

Еще одним важным результатом нашего исследования является следующее. При расстояниях между парамагнитными центрами  $\sim 2.1 \text{ \AA}$  ширина линии была бы настолько широкой, что ЭПР-спектрометр не смог бы зафиксировать резонанс из-за того, что спектр ЭПР перекрывался бы шумами самого прибора.

На основе полученных результатов сделано предположение, что электроны на соседних ненасыщенных связях в ядре дислокаций спариваются по спину и их результирующий спин равен нулю. Однако на расстояниях, определенных по формуле (3), условия спаривания электронов могут нарушаться. Это может происходить на порогах дислокаций, ступеньках, перегибах и других дефектах кристаллической решетки. Предполагается, что именно эти центры становятся парамагнитными и играют роль дислокационных акцепторных центров.

В экспериментах по температурной зависимости электропроводности ЭПР [8] в интервале температур от 196 до 474 К и фотопроводности [13] не установлено наличия особенностей, характерных для традиционных полупроводников, где мотт-хаббардовские пары, в частности, играют роль в смене знака проводимости дислокаций [14] или в результате пластической деформации возникновение дислокационной проводимости вызывает подавление собственной проводимости в узкозонных полупроводниках с шириной запрещенной зоны около 0.12 eV [15].

## 4. Заключение

На основе экспериментальных исследований анизотропии линий парамагнитного резонанса в полупроводниковых алмазах типа Ic и анализа работ [2,3,8,12], а также структурных исследований [10] было установлено следующее.

1. В полупроводниковых алмазах основными протяженными структурными дефектами являются 60-градусные дислокации, в ядре которых образуются парамагнитные центры, являющиеся одновременно и акцепторными центрами, определяющими их дырочную проводимость.

2. Указанные парамагнитные центры расположены вдоль осей дислокаций  $\langle 110 \rangle$ , которые совпадают с кристаллографическими осями алмаза  $\langle 110 \rangle$ .

3. Предполагается, что между спинами парамагнитных центров происходит спаривание; таким образом, не все разорванные связи в ядре дислокаций являются парамагнитными центрами.

4. Условия спаривания спинов нарушаются на порогах дислокаций, ступеньках, перегибах и других дефектах кристаллической решетки; в этих местах появляются парамагнитные.

5. Анизотропия формы линии ЭПР от разорванных связей является функцией концентрации парамагнитных центров; на основе теории Ван Флека оценены расстояния между парамагнитными цен-

трами вдоль оси  $\langle 110 \rangle$ : для  $N_S = 8.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$   $\bar{r}_{jk} = 20.2 \text{ \AA}$ , для  $N_S = 4.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$   $\bar{r}_{jk} = 19.6 \text{ \AA}$ , для  $N_S = 8.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$   $\bar{r}_{jk} = 17 \text{ \AA}$ .

Из приведенных выше результатов и сопоставления их со свойствами традиционных полупроводников, в которых под действием пластической деформации происходит изменение знака носителей [14], а также узкозонных полупроводников, где обнаружено подавление собственной проводимости [15], следует, что пластическая деформация не только формирует электронные свойства алмазов, но и является более общим фактором формирования электронных свойств полупроводников и изоляторов.

## Список литературы

- [1] M.D. Bell, W.J. Leivo. *J. Appl. Phys.* **38**, 337 (1967).
- [2] Н.Д. Самсоненко, Г.Б. Бокий, Н.А. Шульга, В.И. Тимченко. *ДАН СССР* **218**, 1336 (1974).
- [3] В.Н. Варюхин, Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко, В.И. Тимченко, И.В. Сельская. *ФТВД* **11**, 7 (2001).
- [4] Ю.Л. Орлов. *Минералогия алмаза*. Наука, М. (1973). 224 с.
- [5] A.R. Lang. *Internal structure* / Ed. J.E. Field. Academic Press, London–N.Y.–San Francisco (1979). P. 425.
- [6] P.L. Hanley, I. Kiflawi, A.R. Lang. *Phys. Trans. Roy. Soc. (London) A* **284**, 329 (1977).
- [7] А.А. Урусовская, Ю.Л. Орлов. *ДАН СССР* **154**, 1099 (1964).
- [8] Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко, В.И. Тимченко. *ФТП* **44**, 1176 (2010).
- [9] А. Леше. *Ядерная индукция*. ИЛ, М. (1963). 684 с.
- [10] J. Hornstra. *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 129 (1958).
- [11] J.H. Van Vleck. *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
- [12] Н.Д. Самсоненко. *ФТТ* **6**, 3086 (1964).
- [13] Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко. В сб.: *Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазе* / Отв. ред. В.Г. Малоголовец, Л.А. Шульман. ИСМ АН УССР, Киев (1986). С. 8.
- [14] *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках* / Под ред. Ю.А. Осипьяна. Эдиториал УРСС, М. (2000). 320 с.
- [15] Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. *ФТТ* **50**, 227 (2008).