

# Дислокационная электрическая проводимость пластически деформированных природных алмазов

© С.Н. Самсоненко<sup>¶</sup>, Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,  
86123 Макеевка, Украина

(Получена 17 февраля 2009 г. Принята к печати 17 февраля 2010 г.)

Приведены результаты изучения температурной зависимости электропроводности природных полупроводниковых алмазов типа Ic. Определены энергии активации дислокационных акцепторных центров  $\epsilon_3 = 0.29-0.36$  эВ, связанных с пластической деформацией. Для доказательства появления уровней с энергией активации  $\epsilon_3$  в полупроводниковых алмазах была проведена пластическая деформация четырех природных алмазов типа IIa с удельным сопротивлением  $10^{15}-10^{16}$  Ом·см. В результате деформации удельное сопротивление уменьшилось примерно на один-два порядка, и появился новый уровень с энергией  $\epsilon_3 = 0.29$  эВ, характерный для полупроводниковых алмазов. Мы полагаем, что деформация производит дислокационные центры не только в алмазах типа Ic, но и в природных полупроводниковых алмазах типа IIb.

## 1. Введение

Открытие природных полупроводниковых алмазов типа IIb [1,2] в одном из месторождений ЮАР обусловило возникновение нового направления в физике твердого тела. Ведутся интенсивные поиски условий управления электронными свойствами алмаза и формирования их полупроводниковых свойств.

Алмаз привлекает исследователей тем, что он обладает наибольшей теплопроводностью (почти в 5 раз выше, чем у меди), высокой радиационной стойкостью (выше на 1–2 порядка, чем у известных полупроводниковых материалов Ge, Si и др.), химически инертен в водных растворах солей, кислот и щелочей, для него характерны самые низкие коэффициенты диффузии и самодиффузии, высокая электрическая прочность, высокая прозрачность и др. На природных полупроводниковых алмазах создан экспериментальный вариант выпрямителя, который работает почти до 773 К.

Однако алмаз — изолятор с удельным сопротивлением  $10^{14}-10^{17}$  Ом·см и большой шириной запрещенной зоны,  $\sim 5.6$  эВ. На данном этапе главной задачей исследований является объяснение того, как алмаз становится полупроводником и как управлять формированием его электронных свойств. Для этих целей используются традиционные методы: легирование изолирующих природных алмазов путем ионного внедрения [3], легирование искусственных алмазов путем введения в исходную шихту легирующих элементов [4] и другие. Однако окончательных ответов на поставленные задачи пока не получено.

Иным направлением, на наш взгляд, является исследование влияния на электронные свойства алмазов не примесных, а структурных дефектов. Аналогичные исследования проводятся применительно к традиционным полупроводниковым материалам [5,6].

В работах [7,8] Ланг с коллегами, изучая структуру полупроводниковых алмазов, установили, что они имеют

внутреннюю мозаичную структуру с дислокационными границами между блоками мозаики [7,8], образовавшуюся в результате пластической деформации „безазотных“ алмазов типа IIa в естественных условиях. Как известно [9,10], дислокации в изоляторах создают свою систему энергетических уровней электронов, которая располагается в запрещенной зоне кристаллической матрицы. При этом авторы [9] теоретически установили, что вдоль дислокаций возможно движение носителей тока по разрешенным дислокационным полосам энергии электронов. Таким образом, дислокации могут влиять на формирование электронных свойств кристаллов, особенно изолирующих. В работе [11] Шокли предсказал, что ненасыщенные химические связи в ядре частичных дислокаций с краевой компонентой в структурах типа алмаза образуют дислокационные акцепторные центры. Таким образом, дислокации приводят к дырочной проводимости, а полупроводниковые алмазы типа IIb имеют все без исключения только дырочную проводимость.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния пластической деформации на формирование электронных свойств природных „азотных“ (содержащих азот) алмазов типа I.

## 2. Пластически деформированные „азотные“ алмазы типа I в естественных условиях

В нашем сообщении [12] мы отметили, что пластически деформированные в естественных условиях „азотные“ (с примесью азота) природные алмазы типа I обладают полупроводниковыми свойствами, как и алмазы типа IIb. Поскольку эти алмазы содержат азот, мы их выделили в отдельную малочисленную группу алмазов типа Ic [12]. Качественно эти алмазы имеют все особенности электронных свойств, характерные для алмазов типа IIb. Однако количественно эти свойства в алмазах типа Ic отличаются. Следует отметить, что алмазы типа Ic имеют коричневый цвет, а интенсивность

<sup>¶</sup> E-mail: snsamsonenko@mail.ru

Характеристики природных полупроводниковых алмазов типа Ic и образцов типа IIa, пластически деформированных в лабораторных условиях

Образец	Окраска	Степень деформации	Удельное сопротивление $\rho$ , Ом · см	Энергии активации в интервале температур 300–700 К			Источник
				$\varepsilon_1$ , эВ	$\varepsilon_3$ , эВ	$\varepsilon_5$ , эВ	
АП-4	Темно-коричневая	Сильная	$2 \cdot 10^{12}$	—	0.3	—	Данная работа и [13] То же
АП-7	Коричневая	»	$8 \cdot 10^{14}$	0.15	0.29	2.15	
АП-6	Светло-коричневая	Слабая	$1 \cdot 10^{15}$	—	0.36	2.17	» »
АП-9	Тип IIa, прозрачный То же	До деформации	$3.3 \cdot 10^{15}$	0.2	—	2.2	» »
		После деформации	$3.4 \cdot 10^{13}$	0.2	0.29	2.2	Данная работа и [14]

коричневой окраски, согласно [13], соответствует степени пластической деформации этих алмазов.

Характеристики исследованных нами образцов приведены в таблице. Из таблицы видно, что при увеличении интенсивности окраски, т.е. при увеличении степени деформации, удельное сопротивление алмазов уменьшается.

В рассматриваемых образцах нами исследована температурная зависимость электропроводности в диапазоне от комнатной температуры до температуры  $T = 673$  К, не превосходящей температуру окисления алмаза 773 К.

Температурная зависимость электропроводности  $\sigma(T)$  образцов алмаза приведена на рис. 1. Омические контакты были приготовлены на основе аквадага. Из прямолинейных участков зависимости  $\sigma(T)$  в координатах рис. 1 были определены энергии активации электрически активных центров. Особенностью этих алмазов оказалось появление уровней с энергией активации  $\varepsilon_3$ , что

характерно для полупроводниковых алмазов типа IIb (см. таблицу).

По эффекту выпрямления установлено, что эти алмазы имеют так же дырочную проводимость, как и алмазы типа IIb. Знак носителей заряда определялся следующим образом. Измерялся ток между точечным контактом из вольфрама и алмазом. Ток носителей заряда увеличивался, когда отрицательный электрод источника питания присоединялся к зонду, и уменьшался, когда к нему присоединялся положительный электрод. Такая ситуация указывает на дырочный характер носителей заряда. Знак носителей заряда в пластически деформированных алмазах был также подтвержден положительным знаком термоэдс, который определялся на холодной стороне образца.

### 3. Пластическая деформация природных алмазов в лабораторных условиях

Для достоверности результатов, полученных при изучении электрических свойств алмазов типа Ic, были поставлены специальные эксперименты. Из „безазотных“ изолирующих алмазов типа IIa с удельным сопротивлением  $\rho = 10^{15} - 10^{16}$  Ом · см были отобраны четыре кристалла DN-3, DN-13, DN-39 и DN-40. Эти образцы были пластически деформированы при больших давлениях и высоких температурах в установке Ю.А. Литвина (Институт экспериментальной минералогии РАН) [14].

Деформация осуществлялась следующим образом. Кристаллы природного алмаза в специальной капсуле погружались в среду из мелких синтетических алмазов со средним размером зерна 0.2 мм. Эта капсула, в свою очередь, помещалась в камеру высокого давления и нагревалась до температур  $\sim (1773 - 1873)$  К при давлениях  $\sim (50 - 60)$  кбар. Каждый кристаллик вдавливался как индентор в алмазные грани исследуемого образца. Таким образом, в гранях алмаза типа IIa создавался пластически деформированный слой толщиной 10–50 мкм.

В результате такой обработки общее сопротивление образцов уменьшилось на 1–2 порядка. Удель-

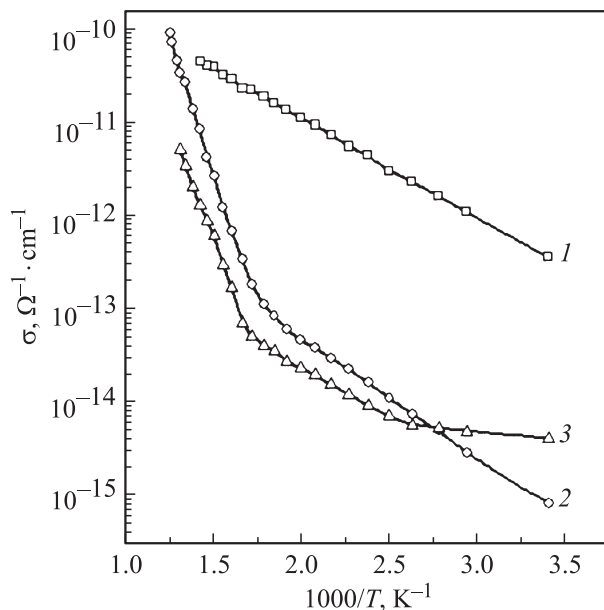
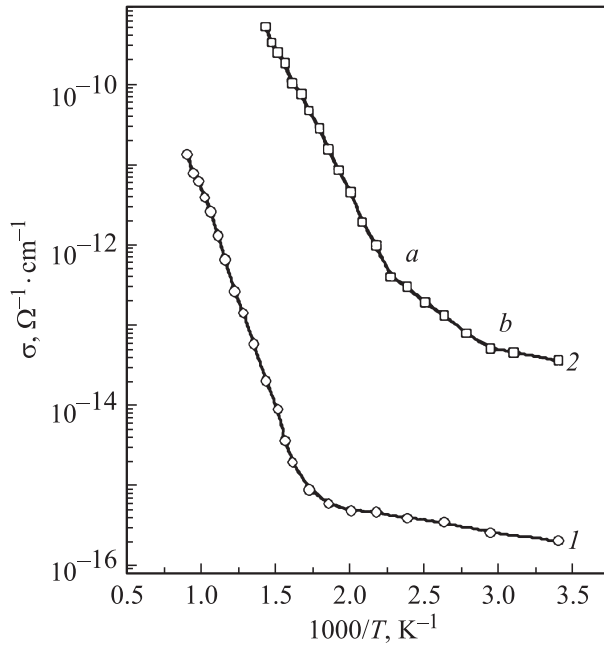


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности образцов полупроводниковых алмазов типа Ic: АП-4 (1), АП-7 (2), АП-6 (3).



**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности одного из образцов алмазов типа Па АП-9 до (1) и после (2) деформации в лабораторных условиях. Участок *a-b* появился в результате деформации, энергия активации  $\varepsilon_3 = 0.29$  эВ.

ное сопротивление деформированного слоя составляло  $10^8 - 10^9$  Ом·см.

Типичная температурная зависимость удельной электропроводности этих образцов в логарифмическом масштабе приведена на рис. 2. Она состоит из 3 прямолинейных участков, которые определяют энергии активации электрически активных центров:  $\varepsilon_1 \approx 0.2$  эВ,  $\varepsilon_3 \approx 2.9$  эВ и  $\varepsilon_5 \approx 2.2$  эВ. На этом рисунке кривая 1 соответствует зависимости  $\rho(T)$  образца до деформации, кривая 2 — после деформации. Участку *a-b* соответствует энергия  $\varepsilon_3$ , проявившаяся в результате пластической деформации.

В соответствии с вышеприведенными соображениями об образовании дислокациями своей подзонной системы энергии электронов в запрещенной зоне алмазной матрицы за счет удлинения связей, в ядре ниже плоскости скольжения дислокаций образуются дислокационные заполненные и свободные полосы энергий.

Согласно нашим экспериментальным исследованиям дислокационных акцепторных центров, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было установлено, что эти центры одновременно являются и парамагнитными. С одной стороны, было установлено, что концентрация ЭПР-центров убывает синхронно с ростом температуры и электропроводности с энергией активации  $\varepsilon_3 \approx 0.29$  эВ. С другой стороны, при освещении образцов с длиной волны  $\lambda \approx 0.6$  мкм ( $\sim 2.0$  эВ) в резонаторе ЭПР-спектрометра концентрация ЭПР-центров синхронно убывает с ростом фотопроводимости.

Эти эксперименты показали, что энергия  $\varepsilon_3$  соответствует тепловым переходам электронов из ближайшей дислокационной заполненной полосы энергий на уровни дислокационных акцепторных центров, а энергия фотовозбуждения  $\sim 2$  эВ соответствует переходам электронов из валентной зоны алмазной матрицы на те же уровни.

Полученные данные позволили уточнить положение как уровней дислокационных акцепторных центров в запрещенной зоне алмазной матрицы относительно потолка валентной зоны, так и ближайшей дислокационной заполненной полосы энергий, по которой осуществляется одномерная электрическая проводимость.

## 4. Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты настоящего сообщения свидетельствуют о том, что именно пластическая деформация в природных и в лабораторных условиях переводит алмазы-изоляторы в алмазы-полупроводники.

Этот процесс справедлив как для „безазотных“ алмазов типа Па, так и для „азотных“ алмазов типа I. Алмазы типа Па переходят в полупроводниковые алмазы типа Пб, а алмазы с примесью азота типа I переходят в полупроводниковые алмазы типа Ic.

Нами экспериментально показано, что дислокации, возникшие в процессе пластической деформации алмаза, переводят монолитные монокристаллы в монокристаллы с мозаичной структурой. Блоки мозаики слегка разориентируются, между ними возникают дислокации, а дислокации образуют в запрещенной зоне алмазной матрицы свою энергетическую структуру [9,10]. Энергетическая дислокационная структура представляет собой разрешенные заполненные и свободные полосы энергий. Эти полосы локализованы вдоль осей дислокаций и, согласно [9], по этим полосам возможно движение носителей заряда. В соответствии с этими же работами дислокации придают кристаллу, который исходно является изолятором, свойства полупроводникового материала [15]. Это происходит, если ненасыщенные углеродные связи в ядре дислокаций с краевой компонентой, согласно представлениям Шокли [9], образуют дислокационные акцепторные уровни, которые и обеспечивают всем полупроводниковым алмазам (типа Пб и типа Ic) только дырочную проводимость.

К этому следует добавить, что удельное сопротивление алмазов типа Ic ( $10^9 - 10^{15}$  Ом·см) выше, чем полупроводниковых алмазов типа Пб ( $50 - 10^8$  Ом·см). Этот результат может быть объяснен внутренней структурой алмазов типа I и особенностями их пластической деформации в природных условиях. С одной стороны, алмазы типа I содержат пластинчатые сегрегаты с включениями примесного азота [16]. Их линейные размеры колеблются от нескольких сот до  $\sim 1000$  Å. Эти пластинчатые сегрегаты представляют собой барьеры для движения дислокаций, которые возникают при

пластической деформации. С другой стороны, анализ лауэграмм указывает на то, что пластически деформированные области в алмазах типа Ic изолированы друг от друга недеформированными, т. е. изолирующими, прослойками алмаза [13]. Дополнительно к этому наши наблюдения двулучепреломления в алмазах типа Ic в инфракрасных лучах также указывают на присутствие в этих алмазах пластически деформированных областей с разной степенью напряжения [17], отделенных друг от друга слоями ненапряженного алмаза с его обычными физическими свойствами.

Поэтому большая часть дислокаций и их дислокационная проводимость в алмазах типа Ic терпят разрывы на пластинчатых сегрегатах и на ненапряженных областях кристаллов. Именно эти основные факторы определяют достаточно высокое удельное сопротивление природных полупроводниковых алмазов типа Ic.

Более интенсивная пластическая деформация алмазов всех типов с удельным сопротивлением  $10^{12} - 10^{14}$  Ом·см лазерным импульсным излучением приводит к образованию в них полупроводниковых областей с удельным сопротивлением  $10^2 - 10^3$  Ом·см [18,19]. Полученный нами в [18,19] результат находится в соответствии с результатами работы [20], в которой было показано, что лазерное импульсное воздействие на монокристаллические пластины алмаза и кремния, имеющего структуру типа алмаза, производит следующие эффекты. При условии, что  $L < R$  ( $L$  — длина пробега дислокаций,  $R$  — радиус кратера), вокруг кратера образуется слой сильно деформированного кристалла. Его толщина равна  $\sim 0.3R$ . Если  $L \approx R$ , то вокруг кратера образуется дефектная структура из 6 сходящихся пучков дислокаций в направлениях  $\langle 112 \rangle$ . Если  $L \gg R$ , то образуются пучки дислокаций, расходящиеся от кратера по осям  $\langle 110 \rangle$  алмазной решетки. Именно эти области алмаза с пучками дислокаций и были исследованы нами. Они обладают полупроводниковыми свойствами с указанными выше параметрами.

Энергии активации дислокационных акцепторных центров (0.29–0.35 эВ) практически близки и не зависят от типа алмазов, от степени и способа их деформации.

Из рис. 1 и таблицы следует, что с увеличением интенсивности пластической деформации в алмазах типа Ic протяженность участка температурной зависимости электропроводности, который описывается дислокационной энергией активации  $\epsilon_3$ , увеличивается. Последнее достаточно хорошо согласуется с температурной зависимостью проводимости полупроводниковых алмазов типа Ib.

Кроме этого известно, что в кристаллах дислокации извиваются между плоскостями скольжения. Это приводит к образованию порогов и ступенек, на которых носители заряда непременно испытывают скачки при своем движении. Следовательно, в случае переноса заряда по дислокационным полосам энергии температурная зависимость концентрации носителей будет описываться выражением Мотта, справедливым для неупорядоченных

полупроводников. Это позволяет отказаться от идеи компенсации акцепторных центров донорными. В природе полупроводниковых природных алмазов с электронной проводимостью  $n$ -типа при комнатных температурах не было обнаружено.

## 5. Основные выводы и заключение

Представленные результаты работы позволяют сделать следующие выводы.

— Исследование температурной зависимости электропроводности природных полупроводниковых алмазов типа Ic (алмазы типа I с примесью азота после пластической деформации их в природных условиях) позволило определить энергию активации электрически активных центров  $\epsilon_3$ ; ее значения для различных образцов лежат в интервале от 0.29 до 0.36 эВ.

— Уровни акцепторных центров с энергией активации  $\epsilon_3$  в полупроводниковых природных алмазах типа Ib и в полупроводниковых алмазах типа Ic возникают в результате пластической деформации в природных условиях.

— Так как пластическая деформация предполагает появление в алмазах обоих типов дислокаций, которые представляют собой протяженные структурные дефекты, образующие полосы энергий электронов и дислокационные акцепторные центры, полупроводниковая проводимость в этих алмазах имеет дислокационную природу.

— Пластическая деформация изолирующих алмазов в лабораторных условиях привела к уменьшению их удельного электрического сопротивления и к энергии активации дислокационных акцепторных центров 0.29 эВ, как и в полупроводниковых алмазах типа Ib и типа Ic.

— Экспериментальные исследования влияния деформации в лабораторных условиях на формирование электронных свойств алмаза показали, что пластическая деформация при больших давлениях и высоких температурах приводит к тем же свойствам алмаза, которые выявлены в природных полупроводниковых алмазах типа Ib и типа Ic.

Мы полагаем, что дислокационная концепция формирования электронных свойств широкозонных веществ, в том числе и алмаза, позволит создавать принципиально новые электронные устройства современной и будущей электроники.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Литвину за помощь в работе.

## Список литературы

- [1] I.F.H. Custers. Physica, **18**, 489 (1952).
- [2] I.F.H. Custers. Physica, **20**, 181 (1954).
- [3] В.С. Вавилов, Е.А. Конорова. УФН, **118** (4), 611 (1976).
- [4] В.К. Баженов, И.М. Викулин, А.Г. Гонтарь. ФТП, **19**, 1345 (1985).

- [5] Г. Матаре. *Электроника дефектов в полупроводниках* (М., Мир, 1974).
- [6] *Электронные свойства дислокаций в полупроводниках*, под ред. Ю.А. Осипьяна (М., Эдиториал, УРСС, 2000).
- [7] A.R. Lang. In: *The Properties of Diamond*, ed. by J.E. Field (London – N. Y. – San Francisco, Academic Press, 1979) p. 425.
- [8] P.L. Hanley, I. Kiflawi, A.R. Lang. *Phil. Trans. R. Soc. London A*, **284**, 329 (1977).
- [9] В.Л. Бонч-Бруевич, В.Б. Гласко. *ФТТ*, **3**, 36 (1961).
- [10] В.Л. Бонч-Бруевич. *ФТТ*, **31**, 47 (1961).
- [11] W. Shockley. *Phys. Rev.*, **91**, 228 (1953).
- [12] Н.Д. Самсоненко, Г.Б. Бокий, В.И. Тимченко и др. *ДАН СССР*, **218**, 1336 (1974).
- [13] А.А. Урусовская, Ю.Л. Орлов. *ДАН СССР*, **154**, 1099 (1964).
- [14] Н.Д. Самсоненко, Г.Б. Бокий, Ю.А. Литвин и др. *ДАН СССР*, **242**, 826 (1978).
- [15] Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко. *Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазе* (Киев, ИСМ АН УССР, 1986) с. 8.
- [16] T. Evans, R.K. Wild. *Phil. Mag.*, **12** (117), 479 (1965).
- [17] В.Н. Варюхин, Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко, И.В. Сельская. *Физика и техника высоких давлений*, **11** (2), 7 (2001).
- [18] Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко, В.А. Емец, Г.Б. Бокий. *Кристаллография*, **25**, 1300 (1980).
- [19] В.Н. Варюхин, Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко, В.И. Тимченко, И.В. Сельская. *Физика и техника высоких давлений*, **11** (4), 30 (2001).
- [20] Л.И. Иванов, В.А. Янушкевич. *Физика и химия обраб. материалов*, № 6, 3 (1977).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Dislocation electrical conductivity of plastic deformed natural diamonds**

*S.N. Samsonenko, N.D. Samsonenko, V.I. Timchenko*

Donbass National Academy  
of Civil Engineering and Architecture,  
86123 Makeevka, Ukraine

**Abstract** In this paper it was studied the temperature dependence of electrical conductivity in natural semiconducting Ic type diamonds. Activation energies of dislocation acceptor centers  $\varepsilon_3 = 0.29\text{--}0.36$  eV are obtained, directly related to plastic deformation. The plastic deformation of four natural IIa-type diamonds was carried out for proof of appearance of levels with the activation energy  $\varepsilon_3$  in semiconductor diamonds, which had initial specific resistance about  $10^{15}\text{--}10^{16}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ . As a result of the deformation, specific resistance diminished approximately one–two orders, and a new level typical for semiconductor diamonds, with energy  $\varepsilon_3 = 0.29$  eV appeared. We suppose, that deformation induced dislocation centers not only in the type Ic diamonds, but also in the natural semiconductors type IIb diamonds.