

ЗОННАЯ СТРУКТУРА АЛМАЗОВ*Г. С. Буберман*

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	675
II. Строение алмаза	676
III. Формирование энергетических зон	677
IV. Зона Бриллюэна	679
V. Количественные расчеты энергетических зон	681
VI. Исследование зонной структуры оптическим методом	689
VII. Основные физические свойства	691
VIII. Полупроводниковые алмазы	694
IX. Особенности зонной структуры реального алмаза	695
X. Применение алмазов в электронной промышленности и приборостроении	699
Цитированная литература	702

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнут существенный прогресс в изучении зонной структуры кристаллов. Сочетание теоретических расчетов и экспериментальных методов исследования позволило получить для ряда кристаллов надежную информацию о строении энергетических зон в пространстве волнового вектора и величины межзонных переходов в окрестностях главных точек и направлений зоны Бриллюэна.

Известно, что особенности структуры энергетических зон в k -пространстве определяют большинство физических свойств кристалла. Поэтому если еще сравнительно недавно зонная теория не выходила за пределы интересов узкого круга физиков-теоретиков, то сейчас она привлекает внимание все более широкого круга исследователей и практиков.

Среди всех известных кристаллов, безусловно, особое место занимает алмаз — широкозонный полупроводник, отличающийся наряду с уникальной твердостью высокой теплопроводностью, устойчивостью по отношению к агрессивным средам даже при высоких температурах, малой удельной теплоемкостью.

Можно насчитать несколько десятков работ, непосредственно посвященных теоретическим и экспериментальным исследованиям зонной структуры алмазов. Однако, к сожалению, эти работы имеют зачастую эпизодический характер, к тому же они разобщены по различным источникам, главным образом зарубежным. Нельзя назвать ни одной обобщающей работы, посвященной зонной структуре алмазов, ни из отечественных, ни из зарубежных работ.

Настоящий обзор призван в какой-то мере восполнить этот пробел. Кроме того, в нем кратко рассмотрены основные физические свойства алмазов и применение алмазов в электронной технике и приборостроении.

II. СТРОЕНИЕ АЛМАЗА

Еще в конце XVIII века стало известно, что алмаз состоит из атомов углерода. Однако полностью структура алмаза была расшифрована значительно позже, в 1913 г., с помощью рентгеновских лучей.

Элементарная кубическая ячейка структуры алмаза представлена на рис. 1. В вершинах куба расположено по атому (для наглядности на рисунке атомы представлены в виде шариков). По одному атому находится также в центре каждой грани. Еще четыре атома размещаются

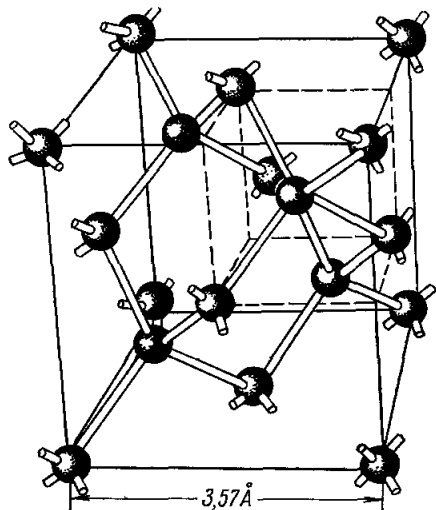


Рис. 1. Элементарная кубическая ячейка структуры алмаза.

На рисунке показана тетраэдрическая система связей атомов в решетке.

внутри куба. Для этого куб мыслится разделенным по объему на восемь равных частей, и эти четыре атома расположены в центрах таких восьмушек. Однако они занимают не все восемь центров, а только четыре из них, так что восьмушки с заполненными центрами чередуются с незаполненными. Большое количество таких кубиков, уложенных вплотную друг к другу, так что они заполняют некоторое пространство без промежутков, образуют пространственную решетку структуры алмаза. Постоянная решетки (ребро куба элементарной ячейки) равна $3,57 \text{ \AA}$.

Простой расчет показывает, что на каждую элементарную кубическую ячейку приходится по 8 атомов, а в 1 см^3 алмаза содержится $1,76 \cdot 10^{23}$ атомов².

Легко установить, что структура алмаза состоит из двух взаимопро-никающих идентичных гранецентрированных кубических решеток, смещенных одна относительно другой вдоль пространственной диагонали куба на расстоянии четверти длины этой диагонали, образующих одну гранецентрированную решетку с базисом, содержащим два атома с координатами $(0, 0, 0)$ и $(1/4, 1/4, 1/4)$ ³.

Четырехвалентные атомы углерода в структуре алмаза связаны с четырьмя ближайшими соседними атомами, расположенными по тетраэдру. По одному валентному электрону от каждого атома осуществляют связь в каждом из четырех направлений. Такие пары электронов, обладающих антипараллельными спинами, формируют гомеоплярную или ковалентную связь.

Не останавливаясь подробно на природе гомеоплярных сил, заметим, что гомеоплярная связь обладает направленностью. Поэтому силы, связывающие атомы углерода, ориентированы вдоль кристаллографических направлений. Гомеоплярные силы обеспечивают очень прочную связь атомов кристалла. Этим объясняется, в частности, уникальная твердость алмаза.

Энергия связи алмаза $E_{\text{св}}$ была вычислена по формуле⁴

$$E_{\text{св}} = \frac{\Theta}{2} + \frac{E_{\text{эл}}}{N} - E_{\text{са}}, \quad (1)$$

где Θ — электростатическая энергия одного иона решетки, обусловленная взаимодействием со всеми другими ионами решетки и однородным газом валентных электронов, $E_{\text{эл}}$ — общая энергия системы валентных электро-

нов, N — количество ионов решетки, E_{ca} — энергия, затрачиваемая на удаление четырех валентных электронов из свободного атома.

Полученное в результате расчета численное значение $E_{св} = 6,1 \text{ эв/атом}$ приближается к определенному экспериментально значению энергии связи алмаза $7,3 \text{ эв/атом}^4$.

Распределение электронной плотности и зарядов в решетке алмаза было предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований^{4-10, 126}. Установлено, что большая часть валентных электронов локализована в направлении связей между ближайшими соседями (1,2 электрона на связь⁴). При этом плотность электронов в центре связи примерно вдвое большая, чем в средней точке между связями. Такого рода «открытый» характер решетки алмаза¹¹ способствует внедрению в нее атомов других элементов в процессе роста кристалла.

III. ФОРМИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Изолированный атом углерода имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$ (рис. 2, а). Однако в таком виде он еще не готов для вступления в решетку. Дело в том, что в $2s$ -оболочке имеется только одна орбита, на которой расположены два спаренных электрона с противоположно направленными спинами. Но для образования ковалентной связи нужны неспаренные электроны. Поэтому у атома углерода, принимающего участие в формировании решетки алмаза, один из электронов $2s$ -оболочки переходит в $2p$ -оболочку, в которой хотя имеются два своих электрона, но содержится три орбиты. Такой атом имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^1 2p^3$ (рис. 2, б), т. е. один валентный электрон в оболочке $2s$ и три неспаренных валентных электрона в оболочке $2p$.

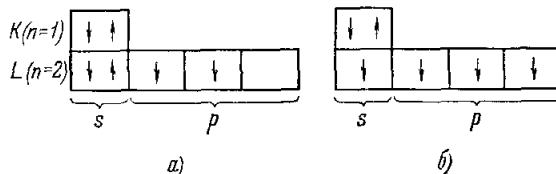


Рис. 2. Электронная конфигурация: а) изолированного атома углерода, б) атома углерода в решетке алмаза.

Процесс формирования зонной структуры алмаза схематически представлен на рис. 3. Пока атомы расположены на больших расстояниях друг от друга, их электрические поля не взаимодействуют, а поэтому их волновые функции и энергетические уровни подобны тем, которые соответствуют изолированным атомам. Однако эта система содержит N уровней одинаковой энергии, где N — количество атомов.

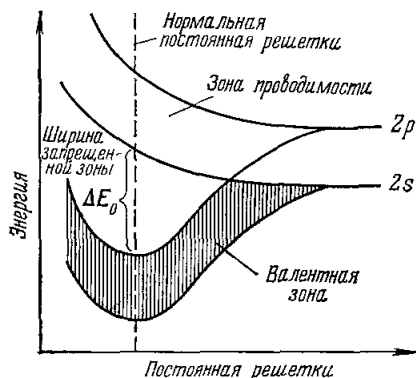


Рис. 3. Схема формирования энергетических зон алмаза.

По мере сближения атомов до расстояния, характерного для твердого тела, их электрические поля вступают во взаимодействие. В результате каждый уровень прежде изолированного атома расщепляется на N очень близких друг к другу уровней. Расстояние между соседними уровнями составляет очень малую величину (порядка 10^{-22} — 10^{-23} эв). Поэтому их совокупность можно рассматривать как сплошную полосу — энергетическую зону.

Запрещенные уровни электронов также сливаются в полосы — запрещенные зоны.

В $2s$ - и $2p$ -оболочках изолированного атома углерода имеются восемь квантовых состояний, из которых занята только половина.

При большой постоянной решетки нижняя зона (соответствующая оболочке $2s$) полностью заполнена, а верхняя зона (соответствующая оболочке $2p$) заполнена частично. По мере сближения атомов 8 квантовых состояний каждого из них распределяются поровну между двумя зонами. При этом нижняя зона оказывается полностью заполненной $s + p$ -электронами, а на долю верхней зоны не остается ни одного электрона (если не считать электронов, которые могут туда попасть в результате возбуждения).

При расстоянии, равном нормальной постоянной решетки, между нижней валентной зоной и верхней зоной проводимости образуется запрещенная зона шириной ΔE_0 .

Полное описание энергетических зон кристалла как с качественной, так и с количественной стороны может быть получено в результате решения уравнения Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \psi + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \psi + U_0(\mathbf{R}_{\alpha}) \psi + U'(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}) \psi = E\psi, \quad (2)$$

где \mathbf{r}_i , \mathbf{R}_{α} — соответственно координаты электронов и ядер ($i = 1, 2, \dots$; $\alpha = 1, 2, \dots$), $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha})$ — волновая функция кристалла, E — полная энергия кристалла.

Первый член в (2) соответствует кинетической энергии электронов, а второй член в (2) — кинетической энергии ядер. Множители при ψ в последующих членах левой части (2) представляют соответственно: потенциальную энергию взаимодействия электронов, потенциальную энергию взаимодействия ядер и потенциальную энергию взаимодействия между электронами и ядрами.

Однако полное решение уравнения (2) представляет собой практически невыполнимую на сегодняшний день задачу, а его приближенное решение достигается путем последовательного введения ряда значительных упрощений.

Первым существенным приближением является разделение частиц на внешние, или легкие (валентные электроны), и внутренние, или тяжелые (атомные остатки, содержащие ядра со всеми электронами, за исключением валентных). При этом предполагается, что атомный остаток, который обычно для сокращения именуется ядром, представляет собой в достаточной степени локализованную систему. Это приближение дает возможность рассматривать в каждый данный момент движение электронов как проходящее в поле фиксированных ядер и исключает возможность обмена энергией между электронной и ядерной системами, что математически выражается в представлении волновой функции в виде произведения ядерной и электронной функций:

$$\psi(\mathbf{R}_{\alpha}, \mathbf{r}_i) = \xi(\mathbf{R}_{\alpha}) \psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha}). \quad (3)$$

Если (3) подставить в (2) и пренебречь второй суммой в уравнении (2), содержащей члены, незначительно зависящие от координат электронов и малые по сравнению с их кинетической энергией, то уравнение (2) разбивается на два независимых уравнения, описывающих соответственно движения ядер и электронов. Первое уравнение в зонной теории не

рассматривается, а второе имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \psi_n + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_i r_j} \psi_n + U'(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_i) \psi_n = E_n(\mathbf{R}_\alpha) \psi_n; \quad (4)$$

здесь \mathbf{R}_α рассматриваются не как переменные, а как фиксированные координаты узлов решетки заданной симметрии, от которых зависит потенциальная энергия системы и полная энергия электронов.

Следующее допущение заключается в замене точного конфигурационного взаимодействия между электронами, действующего на каждый электрон, средним эффективным, так называемым самосогласованным полем. При этом в уравнении (4) двойная сумма $\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$ заменяется членом вида $\sum_i U''(\mathbf{r}_i)$, т. е. мгновенное взаимодействие каждого электрона со всеми остальными заменяется суммой потенциальных членов, каждый из которых описывает энергию соответствующего электрона в самосогласованном поле. В результате уравнение (4) разбивается на одноэлектронные уравнения:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + [U(\mathbf{r}) - E] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (5)$$

(соответствующие индексы при E и ψ здесь опущены).

Потенциальная энергия $U(\mathbf{r})$ каждого отдельного электрона зависит от всех остальных электронов. Поэтому в общем случае исследование электронных состояний физического объекта, содержащего N электронов, сводится к совместному решению N уравнений (5), что является безнадежно трудной задачей. К счастью, в случае кристалла существенное облегчение этой задачи заключено в самом кристалле, а именно в одном из его замечательных свойств — симметрии. Действительно, из одинаковости внутреннего поля в кристаллографически идентичных точках следует, что потенциальная энергия электрона обладает теми же элементами симметрии, что и сама кристаллическая решетка, в том числе и трансляционной симметрией. Следовательно, если кристаллическая решетка является по сути моделью атомного строения кристалла, то можно пойти дальше, а именно попытаться создать математическую модель его электронной структуры. Так возникла концепция зон Бриллюэна¹².

IV. ЗОНА БРИЛЛЮЭНА

Рамки настоящего обзора не позволяют подробно остановиться на теории зон Бриллюэна, тем более, что этот вопрос прекрасно изложен в работе¹³. Здесь мы ограничимся несколькими замечаниями.

Согласно теореме Блоха, решение $\psi_h(\mathbf{r})$ уравнения (5) имеет вид

$$\psi_h(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_h(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где $u_h(\mathbf{r})$ — периодическая функция с периодом прямой решетки, \mathbf{r} — волновой вектор.

Дифференцируя (6) дважды по \mathbf{r} и подставляя $\nabla \psi$ и ψ в (5), получаем следующее дифференциальное уравнение для $u_h(\mathbf{r})$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u - \frac{\hbar^2}{2m} \cdot 2i\mathbf{k} \nabla u + \left[U(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right] u = 0. \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет определить энергию E как функцию волнового вектора \mathbf{k} , т. е. $E(\mathbf{k})$ -функцию, имеющую фундаментальное значение для изучения электронных состояний в кристалле. Отсюда

естественно сделать вывод о том, что модель электронной структуры кристалла есть смысл строить в k -пространстве. Другая особенность этой модели обусловлена дискретностью энергии электрона.

Зоны Бриллюэна — это и есть области в k -пространстве, внутри которых энергия E является квазинепрерывной функцией k , а на границах претерпевает разрывы.

Собственные значения энергии электрона, находящегося в периодическом поле кристалла, периодичны в обратной решетке¹⁴. Поэтому для однозначной нумерации этих собственных значений естественно ограничить область изменения k пределами примитивной ячейки обратной решетки. Вообще говоря, примитивную ячейку можно выбирать различными

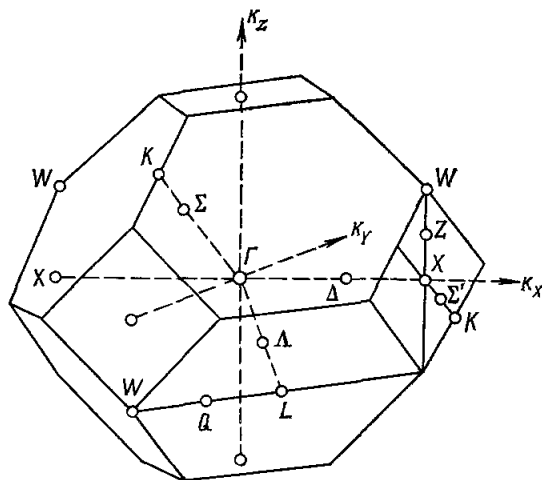


Рис. 4. Зона Бриллюэна.

способами, но удобнее всего в качестве граней этой ячейки брать плоскости, которые делят пополам линию, соединяющую точку $k = 0$ с ближайшими узлами обратной решетки.

Такая ячейка является первой (приведенной) зоной Бриллюэна, или просто зоной Бриллюэна. Это и есть математическая модель электронной структуры алмаза. В дальнейшем мы будем исходить из того, что вектор k приведен к первой зоне.

Решеткой, обратной границентрированной кубической, является объемноцентрированная кубическая. Сле-

довательно, зоной Бриллюэна алмаза является ячейка Вигнера — Зейтца объемноцентрированной кубической решетки. Из элементарных геометрических соображений следует, что в зоне Бриллюэна алмаза содержатся два атома.

Зона Бриллюэна алмаза представлена на рис. 4, где показаны оси симметрии и характерные точки симметрии. За систему декартовых координат, центр которой находится в центре зоны, точке Γ , приняты проекции волнового вектора k . Эта зона обладает относительно точки Γ полной симметрией куба. Ось Δ соответствует направлению $[100]$, ось Λ — направлению $[111]$, а ось Σ — направлению $[110]$. Наибольший интерес представляют следующие особые точки: точка Γ , центры L шестиугольных граней, центры X квадратных граней, вершины W , образованные пересечением двух шестиугольных и одной квадратной граней, точки K .

Координаты этих точек таковы:

$$\Gamma = (0, 0, 0), \quad X = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0), \quad L = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1), \quad (8)$$

$$W = \frac{2\pi}{a}(1/2, 0, 1), \quad K = \frac{2\pi}{a}(3/4, 3/4, 0).$$

Однако основная задача заключается не в нахождении формы зоны Бриллюэна, так как она определена, если известна решетка Браве кристалла, а в вычислении значений энергии как функции волнового вектора k в каждой точке зоны Бриллюэна. Образно выражаясь, зону Бриллюэна, как она представлена на рис. 4, можно уподобить топографической карте,

на которой показан рельеф местности и даны координаты опорных точек, но не сделана привязка этих точек к местности (т. е. не указана их высота над уровнем моря и т. п.). «Привязка» электронных состояний к основным точкам и осям симметрии зоны Бриллюэна была блестяще выполнена в опубликованной в 1936 г. работе ¹⁵.

Используя математический аппарат теории групп, авторы ¹⁵ провели анализ симметрии волновых функций в кристаллах и на основании выполненного исследования дали классификацию электронных состояний для основных точек и осей симметрии зоны Бриллюэна кубических решеток, сопоставимую с известной классификацией атомных орбит в спектроскопии. Объем настоящей статьи не позволяет привести полную классификацию электронных состояний в зоне Бриллюэна алмаза. Читатель сможет получить все необходимые сведения по этому вопросу как из работы ¹⁵, так и из последующих работ ^{13, 16}, а с отдельными элементами этой классификации нам придется встретиться в следующих разделах статьи.

V. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Результаты, приведенные в работе ¹⁵, легли в основу всех последующих исследований электронных состояний в кристаллах. Однако главные трудности были впереди. Для количественного расчета энергетических зон кристаллов предстояло развить приближенные методы решения уравнения Шрёдингера, которое продолжало оставаться твердым орешком, даже будучи втиснуто в рамки зоны Бриллюэна. Кроме того, понадобились достоверные исходные данные и в первую очередь численные значения потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$. К сожалению, и на сегодняшний день невозможно определить самосогласованное поле валентных электронов в кристаллах хотя бы с той степенью надежности, как это делается для сферически-симметричного самосогласованного поля в атоме. Одним словом, в задаче оказалось слишком много неизвестных, и никто не был в состоянии указать единственный путь, который должен был привести к ее решению. Неудивительно, что такой интересный во многих отношениях кристалл, как алмаз, стал пробным камнем для проверки различных методов расчета энергетических зон.

1. Краткая характеристика различных методов расчета

Первое описание электронной структуры алмаза, в общих чертах приближающееся к существующим на сегодняшний день представлениям, появилось в 1935 г. ¹⁷. Вместе с тем в работе ¹⁷, выполненной методом ячеек Вигнера — Зейтца ¹⁸, содержались некоторые ошибочные выводы, обусловленные в первую очередь несовершенством вычислительной техники того времени. Поэтому как ¹⁷, так и опубликованная почти одновременно и выполненная тем же методом работа ¹⁹ имеют в настоящее время только историческое значение. Следующее исследование зонной структуры алмаза ²⁰ появилось лишь спустя 14 лет. Оно было выполнено методом линейной комбинации атомных орбит (ЛКАО) ²¹, основанным на возможности построения функций типа блоховских в виде линейной комбинации атомных волновых функций, каждая из которых локализована вблизи некоторого определенного атома.

В случае алмаза возникает необходимость исследования восьми атомных функций, описывающих уровни $2s$ и трижды вырожденный уровень $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) каждого из двух атомов, содержащихся в приведенной зоне Бриллюэна, т. е. задача сводится к решению секулярного уравнения

восьмого порядка. К сожалению, работа²⁰ была в значительной степени обесценена рядом погрешностей, допущенных при расчетах.

Интенсивное развитие вычислительной техники и появление быстродействующих электронных вычислительных машин в начале 50-х годов способствовали дальнейшему прогрессу в исследовании зонной структуры алмаза. На протяжении 1952—1954 гг. появилось сразу несколько работ, посвященных этой проблеме.

Штурм энергетических зон алмаза начался одновременно по четырем направлениям.

а) Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ)²² возник в результате стремления устранить органический порок метода ЛКАО, заключающийся в том, что вне атомного остатка, где потенциал почти не изменяется, атомные волновые функции слишком быстро убывают. Иными словами, из рассмотрения вовсе исключаются волновые функции ионизированных состояний, т. е. плоские волны.

Сущность метода ОПВ заключается в том, что волновые функции внешних электронов, представленные в виде линейной комбинации плоских волн, ортогонализуются в квантовомеханическом смысле по отношению ко всем волновым функциям электронов ионного остова.

Расчет структуры энергетических зон алмаза, проведенный Германом²³ методом ОПВ, дал результаты, хорошо сопоставимые с современными представлениями.

б) Слэтер и Костер²⁴, вернувшись к методу ЛКАО, но проведя вычисления более корректно, получили результаты, сопоставимые в основных чертах с работой²³. Однако следует заметить, что в²⁴ были использованы численные значения некоторых параметров, полученных методом ОПВ²³.

в) Холл²⁵ предложил для расчета электронной структуры алмаза метод эквивалентных орбит, заключающийся в том, что орбиты молекулярного типа (кристалла или молекулы) строятся из орбит, локализованных в отдельных частях системы, обычно на валентных штрихах. При этом вследствие симметрии кристалла локализованные орбиты распадаются на группы так, что все орбиты одной группы дают одинаковый характер распределения заряда в пространстве, отличаясь между собой лишь пространственным положением и ориентацией. Этот метод требует меньшей вычислительной работы, чем метод ЛКАО, но дает менее точные количественные результаты.

г) Зеллер²⁶ сделал попытку вернуться к методу ячеек, модернизовав его путем применения вариационного принципа (вариационный метод ячеек). Однако существенного эффекта такая модернизация не дала. В дальнейшем ни один из исследователей к методу ячеек больше не возвращался.

В результате исследований, выполненных на протяжении рассмотренного периода, было завершено в первом приближении качественное и количественное исследование структуры энергетических зон алмаза в направлениях симметрии типа Δ и Λ . Последующие работы, выполненные в 50-х и начале 60-х годов, были посвящены уточнению числовых значений параметров энергетических зон в указанных направлениях. При этом исследования методами ОПВ^{27, 28}, ЛКАО²⁹, эквивалентных орбит³⁰⁻³⁴ развивались параллельно.

К началу 60-х годов были разработаны эффективные методы и аппаратура для исследования кристаллов в глубине области собственного поглощения. Эти методы, в сочетании с другими экспериментальными методами (циклотронный резонанс, измерение магнитосопротивления и т. п.), дали возможность получить ценную информацию о зонной струк-

туре кристаллов, в том числе в областях, далеких от экстремумов валентной зоны и зоны проводимости.

Прогресс в экспериментальных исследованиях не мог не оказать благоприятного влияния на теоретические работы по исследованию зонной структуры алмазов. Для периода с начала 60-х годов по наши дни характерно тесное переплетение теоретических и экспериментальных методов исследования. При этом исследования ведутся в следующих основных направлениях.

а) Вводятся экспериментальные поправки в исследования, проведенные «старыми» методами, например ОПВ³⁵.

б) Развиваются «новые» полуэмпирические методы, к которым следует отнести в первую очередь полуэмпирический метод псевдопотенциала (ПМП)³⁶. Этот метод возник как логическое следствие метода ОПВ. Действительно, физический смысл процесса ортогонализации заключается в том, что к истинному потенциалу решетки добавляется некоторый потенциал, описывающий отталкивание электронов от ионов. Полный эффективный потенциал, являющийся суммой этих двух потенциалов, получил название псевдопотенциала. Если определить псевдопотенциал каким-либо эмпирическим методом, например спектроскопическим, то расчет энергетических зон значительно упрощается.

Первые попытки расчета электронной структуры алмаза ПМП содержатся в работах^{37, 38}. Фундаментальное исследование зонной структуры алмаза ПМП приведено в работах^{39, 40}.

Другой полуэмпирический метод основан на методе эквивалентных орбит. В рамках этого метода исходные параметры выражаются через экспериментально измеряемые величины. При этом получено вполне удовлетворительное описание валентной зоны алмаза⁴¹. В последних работах^{42, 43} изучается применимость такого подхода для исследования зонной структуры энергетических зон алмаза.

в) Прогрессирующее возрастающими темпами развитие вычислительной техники возродило метод, который долгое время считался бесперспективным из-за большого объема вычислительной работы, требуемой для его осуществления. Речь идет о методе присоединенных плоских волн (ППВ), впервые предложенном в 1937 г.⁴⁴. Метод ППВ основан на предположении, что потенциал сферически симметричен в области радиуса r_s вокруг каждого узла решетки и постоянен в промежуточных областях. Радиус r_s сферической области может быть выбран, вообще говоря, произвольно, однако сферы не должны перекрываться. Поэтому обычно r_s выбирается с таким расчетом, чтобы он был несколько меньшим радиуса сферы Вигнера — Зейтца. При этом внутри каждой сферы радиуса r_s радиальное уравнение Шрёдингера решается точно. Точные решения в виде плоских волн находятся также в области вне сфер. Наконец, сшивая эти решения на поверхности каждой сферы, находят решение уравнения Шрёдингера по отношению ко всему кристаллу⁴⁵.

С помощью метода ППВ получено наиболее полное на сегодняшний день представление о структуре энергетических зон алмаза⁴⁶, к которому мы вернемся далее.

2. Д и а г р а м м ы э н е р г е т и ч е с к и х з о н

Структура энергетических зон кристалла обычно представляется в виде диаграммы, изображающей зависимость энергии электрона от величины волнового вектора k в направлениях осей симметрии зоны Бриллюэна.

Исходной точкой при построении диаграммы является центр зоны, т. е. точка Γ , где $k = 0$, а граничными точками в направлениях Δ , Λ

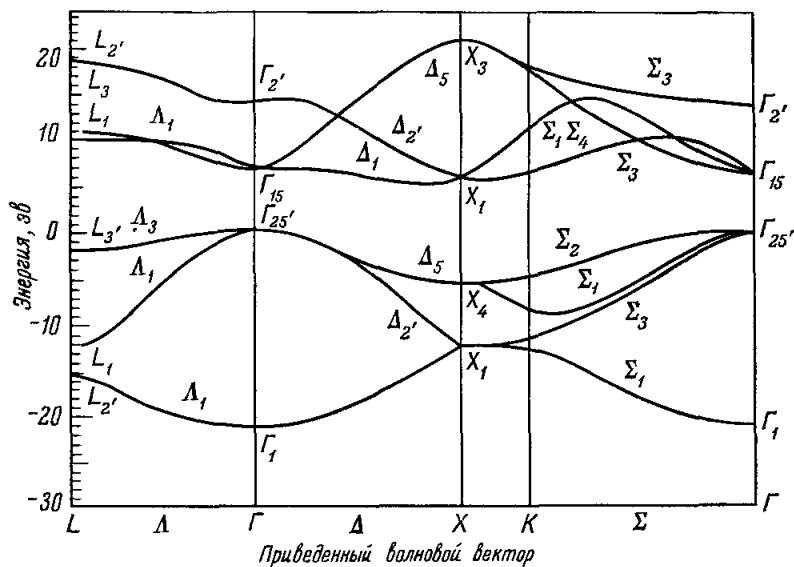
и Σ соответственно являются X , L и K , в которых k имеет максимальное значение в данном направлении.

Характеристики основных состояний в точке Γ вместе с соотношениями совместности приведены в табл. I.

Таблица I¹⁵

Обозначение состояния	Базисная функция или тип симметрии	Кратность вырождения	Соотношения совместности по осям		
			Δ	Λ	Σ
Γ_1	1	1	Δ_1	Λ_1	Σ_1
$\Gamma_{25'}$	$\{xy, yz, zx\}$	3	$\Delta_2\Delta_5$	$\Lambda_2\Lambda_3$	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$
$\Gamma_{2'}$	xyz	1	Δ_2'	Λ_1	Σ_3
Γ_{15}	$\{x, y, z\}$	3	$\Delta_1\Delta_5$	$\Lambda_1\Lambda_3$	$\Sigma_1\Sigma_3\Sigma_4$

На рис. 5 структура энергетических зон алмаза изображена графически для направлений Δ , Λ и Σ . Каждая кривая, являясь графиком функции $E(\mathbf{k})$ в соответствующем направлении, соответствует отдельной полосе энергетических уровней. На рисунке фактически изображены две диаграммы. Первая диаграмма, расположенная в левой части рисунка, ограниченная вертикалями, на которых отложены энергии состояний в точках L и X , изображает структуру энергетических зон в направлениях Λ

Рис. 5. Структура энергетических зон алмаза ³⁵.

Функция $E(\mathbf{k})$ изображена графически для каждого из трех направлений Λ , Δ и Σ .

и Δ . Вторая диаграмма, расположенная в правой части рисунка, изображает структуру энергетических зон в направлении Σ .

В центре зоны Бриллюэна состояние Γ_1 , соответствующее наименьшей точке валентной зоны, представляет комбинацию s -функций, симметричных относительно средней точки линии, соединяющей два атома. Состояние $\Gamma_{25'}$, представляющее симметричную комбинацию p -функций двух ато-

мов, соответствует вершине валентной зоны. Наинизшее состояние при $k = 0$ зоны проводимости Γ_{15} представляет антисимметричную комбинацию тех же функций. Следующее состояние зоны проводимости Γ_2 представляет антисимметричную комбинацию s -функций.

Рассмотрим прежде всего диаграмму для направлений Λ и Δ .

Нижняя кривая на рис. 5 представляет собой s -полосу валентной зоны. В этой полосе содержится по одному электрону на атом. Исходя из точки с минимальной энергией при $k = 0$, кривая поднимается либо влево при возрастании k в направлении Λ , либо вправо при возрастании k в направлении Δ . Две верхние кривые валентной зоны представляют собой полосы уровней p -типа. В одной из этих полос содержится по два, а в другой — по одному электрону на атом. В направлении Δ одна из этих полос в окрестности $k = 0$ описывается обращенной параболой, которая выпрямляется по мере возрастания k , плавно опускаясь до встречи с s -полосой в точке k_{\max} . Вторая p -полоса в этом направлении достигает максимального значения k при большей величине энергии, чем первая. В интервале от $k = 0$ до k_{\max} кривая, представляющая вторую p -полосу, меняет свою крутизну. В направлении Λ нижняя p -полоса меняет свою крутизну в интервале от $k = 0$ до k_{\max} и достигает максимального значения при большей величине энергии, чем s -полоса. Энергия верхней p -полосы в интервале от $k = 0$ до k_{\max} изменяется сравнительно мало.

Заполнение электронами валентной зоны происходит в следующей последовательности. Сначала комплектуется наинизшая s -полоса, заполняемая в направлении Λ раньше, чем в направлении Δ . После заполнения s -полосы электроны могут сразу переходить в p -полосу, которая смыкается с s -полосой в направлении Δ . Таким образом, между обеими группами энергетических уровней валентной зоны не имеется запрещенного промежутка. Хотя такой промежуток и существует в направлении Λ , в результате того, что в других направлениях полосы смыкаются друг с другом, возникает одна непрерывная зона уровней смешанного $s - p$ -типа.

В зоне проводимости, в отличие от валентной зоны, две p -полосы расположены снизу, а s -полоса — сверху. В направлении Λ обе p -полосы перекрываются друг с другом. В направлении Δ s -полоса меняет свою крутизну в промежутке между $k = 0$ и k_{\max} , а в точке k_{\max} смыкается с p -полосой. Таким образом, зона проводимости также непрерывна. В s -полосе может содержаться по одному электрону на атом, а в двух p -полосах — по три электрона на атом. Эти четыре состояния вместе с четырьмя состояниями валентной зоны образуют зоны энергетических уровней, соответствующих исходным восьми уровням изолированного атома углерода (см. рис. 3).

Как видно из рис. 5, состояние максимума энергии валентной зоны приходится на $k = 0$, а минимум энергии зоны проводимости Δ_1^m смещен в направлении Δ . Вообще говоря, шести эквивалентным направлениям Δ соответствуют шесть одинаковых минимумов.

Особенность зонной структуры алмаза в направлении Σ , как это видно из правой части рис. 5, заключается в том, что в валентной зоне и в зоне проводимости имеется по четыре отдельных энергетических полосы, в каждой из которых содержится по одному электрону на атом. При этом три нижние полосы зоны проводимости переплетаются друг с другом.

Результаты более детального исследования зонной структуры алмаза ⁴⁶ представлены на рис. 6 и 7, где показаны энергетические полосы соответственно вдоль основных направлений симметрии и направлений меньшей симметрии.

работа ⁴⁶ дала возможность выяснить интересную особенность зоны проводимости алмаза, заключающуюся в том, что между первыми четырьмя уровнями зоны проводимости и последующими ее уровнями существует запрещенный промежуток.

Рассмотренные выше графики энергетических зон построены без учета влияния спина, т. е., исходя из предположения, что два электрона с противоположно направленными спинами можно поместить в два состояния,

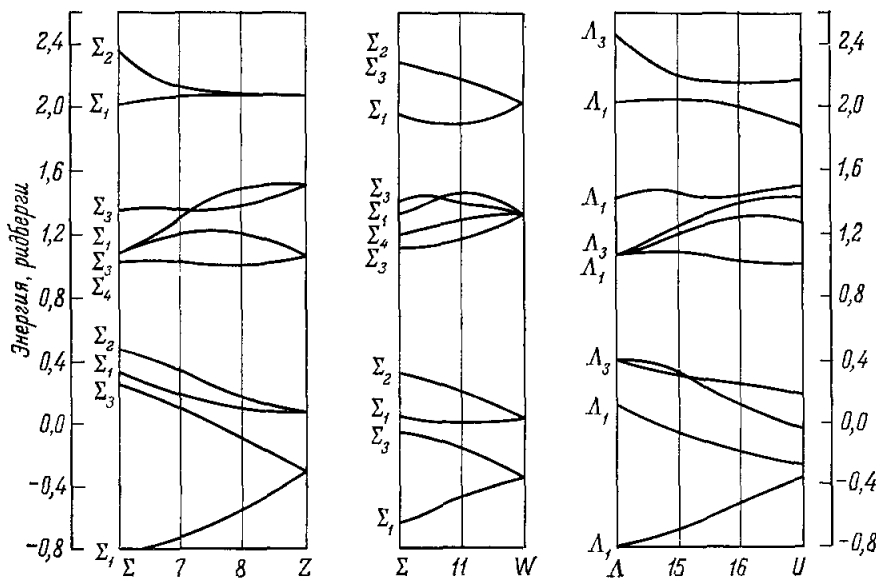


Рис. 7. Структура энергетических зон алмаза, рассчитанная методом ППВ ⁴⁶. Показаны энергетические полосы вдоль направлений меньшей симметрии. Координаты вектора *k* приведены в табл. II. Две Σ-точки слева направо: (π/4a) (220) и (π/4a) (440).

описываемые одной и той же пространственной волновой функцией φ. Спин-орбитальное взаимодействие может снять вырождение этих состояний.

В алмазе верхней границе валентной зоны соответствует состояние с трехкратным орбитальным вырождением. Однако если принять во внимание спин, то вырождение оказывается шестикратным. Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает вырождение, расщепляя *p*-уровни на четырехкратно вырожденные *p*_{3/2} и двукратно вырожденные *p*_{1/2}. При этом четырехкратно вырожденному состоянию *p*_{3/2} отвечает большая энергия, чем двукратно вырожденному состоянию *p*_{1/2}.

Расщепления всех рассмотренных выше состояний типа Γ, в соответствии с таблицами характеров, представлены в табл. III, где *D*⁻¹ — оператор преобразования одинарной группы в двойную группу.

Таблица III

Γ (одинарная группа):	Γ ₁	Γ ₂	Γ ₂₅	Γ ₁₅
<i>D</i> ⁻¹ × Γ (двойная группа):	Γ ₆	Γ ₇	Γ ₇ + Γ ₈	Γ ₆ + Γ ₈

Диаграмма энергетических зон алмаза с учетом спин-орбитальных эффектов представлена на рис. 8 ⁴⁷. В алмазе спин-орбитальное расщепление

валентной зоны оценивается в $0,006 \text{ эв}$, что почти в тысячу раз меньше минимальной ширины запрещенной зоны.

При переходе к элементам с большими атомными номерами спин-орбитальное расщепление значительно увеличивается. Для сравнения отметим, что у кремния и германия спин-орбитальное расщепление составляет соответственно $0,04$ и $0,29 \text{ эв}$. Но даже в алмазах спин-орбитальные эффекты могут в некоторых специальных случаях играть определенную

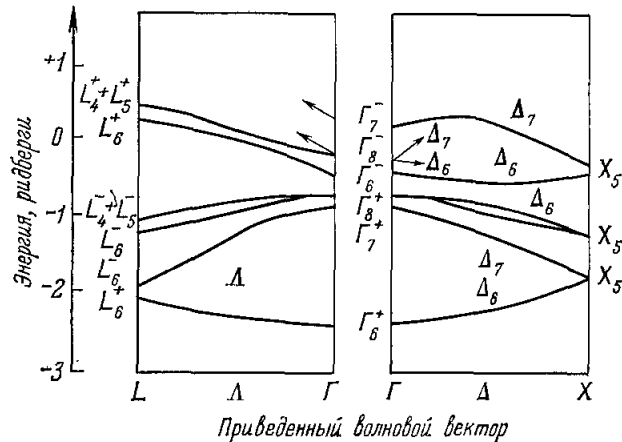


Рис. 8. Структура энергетических зон алмаза с учетом спин-орбитальных эффектов ⁴⁷.

Для наглядности спин-орбитальное расщепление представлено в увеличенном масштабе.

роль, например при экспериментах с дырками, если их эффективная температура не превышает 50° К . Однако для удобства расчета обычно сначала пренебрегают спин-орбитальным расщеплением, а затем в случае надобности вводят соответствующие поправки, учитывая спин-орбитальное взаимодействие.

3. Сопоставление результатов различных исследований

Анализ теоретических исследований зонной структуры алмаза, выполненных разными авторами различными методами, показывает, что наиболее достоверные результаты приведены в работах ^{28, 29, 35, 37, 39, 40, 41, 46}. Качественно результаты этих работ, за исключением отдельных, несущественных деталей, хорошо согласуются друг с другом.

Сводка количественных результатов этих работ дана в табл. IV, где кроме величин энергии в эв в точках симметрии приведены значения энергии основных переходов. В начале каждого столбца указан литературный источник и год опубликования. Для работ, в которых численные значения энергии не указаны, они найдены из соответствующих графиков.

Из табл. IV видно, что в отдельных точках существуют некоторые расхождения величин энергии, определенных в различных работах. Значительно лучше согласуются величины энергии переходов, особенно по данным последних работ ^{35, 39, 40}, где в теоретические выкладки тем или иным способом вводились экспериментальные поправки.

Таблица IV

Энергия в точках симметрии, эв

Точки симметрии	37 1959 г.	28 1963 г.	29 1964 г.	46 1966 г.	39 1966 г.	35 1966 г.	41 1967 г.	40 1968 г.
Γ_1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$\Gamma_{25'}$	21,9	23,2	20,9	19,6	27,7	22,0	18,0	
Γ_{15}	28,0	28,7	26,9	25,4	35	29,1		
Γ_2	37,5		35,3	30,5	39,8	35		
X_1^1	10,5	9,1	10,5	8,1	9	11		
X_4^1	15,2	14,7	16,4	14,4	20,6	15,2		
X_1^2	29,0	27,8	28,1	25,5	33,5	27		
X_2^2			46,6	35	33,5			
L_2^1	5,6	5,5	4,9	5,2	5,1	5,7		
L_1^1	11,7	8,4	13,6	8,0	12,3	8		
L_3	17,2	17,8	17,9	17,2	23,9	18,5		
L_2^2	30,9	31,2	26,1	27,5	34,8	30,1		
L_3	30,9	28,0	25,3	28,2	36,2	31,5		
$\Gamma_{25'} \rightarrow \Delta_1^m$					5,4	5,47		5,26
$\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$	6,1	5,5	6,0	5,8	7,3	7,1		7,33
$X_1^1 \rightarrow X_1^2$	14,2	13,1	11,7	11,1	12,9	11,8		12,9
$L_3 \rightarrow L_1^2$	13,7	13,4	8,2	10,3	10,9	11,4		10,88
$K_2 \rightarrow K_3^2$				11,0				13

VI. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Край собственного поглощения алмаза равен $\sim 2250 \text{ \AA}$, что соответствует энергии $\sim 5,5 \text{ эв}$. Эту величину нельзя приписать прямому (вертикальному) переходу $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$ из валентной зоны в зону проводимости, так как энергия перехода $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$, согласно последним работам ^{35, 39, 40}, данные которых следует признать наиболее достоверными, равна $\sim 7,3 \text{ эв}$. Наоборот, эта величина хорошо идентифицируется с энергией непрямого (невертикального) перехода $\Gamma_{25'} \rightarrow \Delta_1^m$ из валентной зоны в зону проводимости. Как известно, такого рода переходы имеют место только с участием фононов.

Детальное изучение спектров пропускания алмазов в окрестности края собственного поглощения в диапазоне от 5,0 до 6,0 эв при различных температурах в диапазоне от 90 до 600° К было проведено Кларком и др. ⁴⁸. В результате анализа пиков поглощения было выявлено шесть энергий фонона. Три из них оказались больше рамановской энергии $(\hbar\omega)_{\text{рам}} = 0,167 \text{ эв}$ и представляют комбинацию двух или больше фононов, имеющих следующие энергии:

- 1) $(\hbar\omega)_{\text{ПОО}} = 0,143 \text{ эв}$ (поперечно-оптический фонон);
- 2) $(\hbar\omega)_{\text{ПРО, ПРА}} = 0,132 \text{ эв}$ (продольно-оптический, продольно-акустический фононы);
- 3) $(\hbar\omega)_{\text{ПОА}} = 0,083 \text{ эв}$ (поперечно-акустический фонон).

Наличие только трех фононов с $\hbar\omega < (\hbar\omega)_{\text{рам}}$ свидетельствует о том, что минимум зоны проводимости находится близко к границе зоны в направлении [100] (точка симметрии X_1) ⁴⁸. В X_1 акустический и оптический фононы вырождены. Переход $\Gamma_{25'} \rightarrow X_1$ не запрещен правилом отбора ни для одного типа фононов.

Сопоставление данных ⁴⁸ с теоретическими расчетами ³⁵ и измерениями $(\hbar\omega)_{\text{ПРО}}$ и $(\hbar\omega)_{\text{ПРА}}$ в инфракрасном диапазоне ⁴⁹ заставляет

предполагать, что минимум зоны проводимости находится на расстоянии от X/dT , равном от 5 до 25% расстояния до центра зоны Бриллюэна. Поперечный оптический фонон, очевидно, не играет роли в не прямых переходах. Энергия непрямого перехода из валентной зоны в зону проводимости $\Delta E_{\text{он}}$ оценивается в 5,47 эв при 295° К, а температурная зависимость $\Delta E_{\text{он}}$ выражается следующей формулой:

$$d(\Delta E_{\text{он}})_1^2 = -5,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ эв.} \quad (9)$$

Энергия непрямого экситона равна 0,07 эв⁴⁸.

Описание техники эксперимента и результаты исследования зонной структуры алмазов оптическим методом приведены в оригинальных и обзорных работах⁵⁰⁻⁵⁷. На рис. 9, а представлен типичный спектр отражения алмаза типа IIa в широком диапазоне, вплоть до далекого ультрафиолета, а на рис. 9, б — реальная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части комплексной диэлектрической постоянной ϵ , а также функция электронных потерь $-\text{Im}(1/\epsilon)$ алмаза типа IIa⁵⁶.

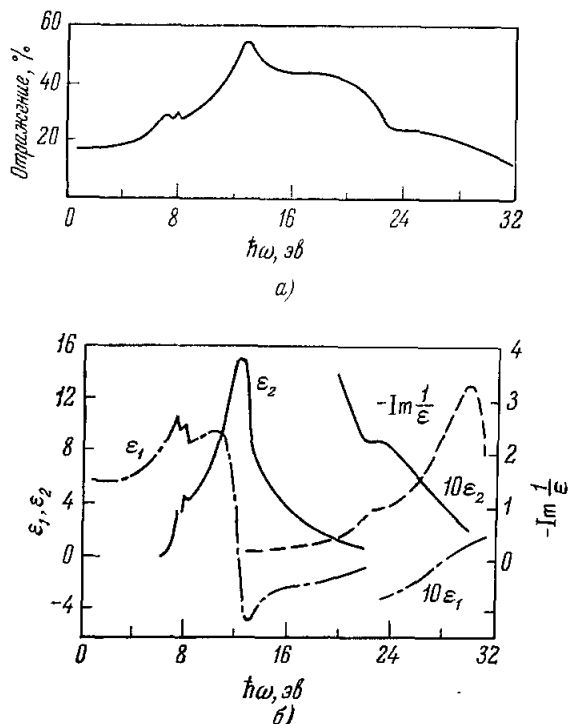


Рис. 9. Графики фундаментальных оптических постоянных алмаза.

В табл. V дана сводка основных результатов экспериментального исследования зонной структуры алмазов оптическим методом в сопоставлении с последними данными теоретических расчетов.

Как видно из таблицы, экспериментальные исследования в основном подтвердили современное представление о структуре энергетических зон алмаза, хотя между численными значениями отдельных параметров, полученными теоретически и экспериментально, существуют некоторые

Таблица V

Межзональные разности энергий в алмазе

Переход	Энергия, эв			
	48, 56 эксперимент	теория		
		35	39	40
$\Gamma_{25'} \rightarrow \Delta_1^m$	5,47	5,47	5,4	5,26
$\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$	7,3	7,1	7,3	7,33
$\Sigma_2 \rightarrow \Sigma_3$	} 12,2	11,8	12,9	12,9
$X_4^1 \rightarrow X_1^2$				
$\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_1$	23	22	27,7	

расхождения. Сейчас трудно указать их природу. Во всяком случае следует ожидать, что с усовершенствованием техники как теоретических, так и экспериментальных исследований эти расхождения будут уменьшаться.

Из изложенного ясно, что энергетические зоны алмаза имеют в достаточной степени сложную структуру, ответственную за все многообразие переходов носителей заряда из одного состояния в другое как внутри отдельных эллипсоидальных областей, так и между этими областями, а следовательно, за большое количество оптических переходов (как вертикальных, так и невертикальных) с участием фононов.

При этом следует учесть, что до сих пор мы рассматривали зонную структуру алмаза с идеальной решеткой. На самом деле описанная выше картина значительно усложняется ввиду наличия большого количества энергетических уровней внутри запрещенной зоны. Для того чтобы проследить, как образуются эти уровни, нам придется прежде всего ознакомиться с основными разновидностями (типами) алмазов и их главными физическими свойствами.

VII. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Впервые классификация алмазов была предложена в 1934 г. Робертсоном и др.⁵⁸, которые, изучая кристаллы алмаза, выделили среди них алмазы типа I и типа II, отличающиеся друг от друга прежде всего своими оптическими свойствами. Оказалось, что сравнительно редко встречающиеся в природе алмазы типа II прозрачны в ультрафиолетовом диапазоне до $\lambda = 2250 \text{ \AA}$. У чаще встречающихся алмазов типа I граница поглощения смещена в сторону более длинных волн (примерно 3000 \AA). В инфракрасном диапазоне алмазы типа I имеют полосу поглощения около 8 мкм . У алмазов типа II эта полоса отсутствует.

Если учесть, что длине волны 2250 \AA , краю поглощения алмазов типа II, соответствует энергия $\sim 5,5 \text{ эв}$, примерно равная $\Delta E_{\text{он}}$ — ширине запрещенной зоны алмазов для невертикальных переходов, то становится ясным, что упомянутые авторы⁵⁸ совершенно интуитивно (численное значение $\Delta E_{\text{он}}$ сделается известным два десятилетия позже²³) пошли по правильному пути.

Согласно современным представлениям, классификацию⁵⁸ можно сформулировать примерно так: к типу II относятся алмазы, зонная структура которых приближается, в той или иной мере, к зонной структуре идеального алмаза, а к типу I — все остальные алмазы. Поэтому вполне закономерно, что подавляющее большинство последующих исследователей уже не отступали от классификации⁵⁸, а только развивали ее.

Долгое время различия алмазов двух типов удовлетворительного объяснения не находили. В 1944 г. Раман выдвинул гипотезу, призванную объяснить это различие наличием двух типов решеток⁵⁹. Однако теория⁵⁹ экспериментального подтверждения не получила.

В 1959 г. Кайзер и Бонд⁶⁰ провели исследования содержания газов в алмазе, в результате которого удалось обнаружить в алмазах типа I сравнительно большую концентрацию азота (до $4 \cdot 10^{20} \text{ атомов/см}^3$). В алмазах типа II существенного количества азота найдено не было. Между тем остальные примеси: алюминий, кальций, кремний и некоторые другие элементы были обнаружены в обоих типах алмазов.

Последующие исследования⁶¹ подтвердили вывод⁶⁰ о том, что азот является главной примесью алмаза, вызывающей существенное нарушение периодичности его решетки.

Было установлено, что алмазы типа I содержат 0,025—0,25%, а алмазы типа II — менее 0,001% азота. Поэтому условились называть: алмазы типа I — азотными, а алмазы типа II — безазотными.

В дальнейшем тип I был разбит на два подтипа: Ia, содержащий примеси азота в виде различных ассоциаций (плейтелитс)⁶¹, и Ib, в которых азот находится в дисперсной парамагнитной форме^{62, 63}.

Еще одна разновидность алмазов была найдена несколько раньше, в 1952 г.⁶⁴ Речь идет о так называемых полупроводниковых алмазах, которые, в отличие от всех остальных алмазов, являющихся хорошими изоляторами (удельное сопротивление 10^{14} — 10^{16} ом·см), имеют небольшое удельное сопротивление (порядка 10^2 — 10^6 ом·см). Поскольку по другим свойствам эти алмазы приближаются к типу II, было решено среди безазотных алмазов различать две группы: тип IIa (изоляторы) и тип IIb (полупроводники).

И, наконец, выделилась группа алмазов, край поглощения которых находится между границей прозрачности алмазов типа II и границей прозрачности алмазов типа I (т. е. в диапазоне между 2260 и 2950 Å). Эти алмазы получили название промежуточных. Как показали последние исследования⁶⁵, промежуточные алмазы по своим основным свойствам близки к алмазам типа IIa.

Вместе с тем необходимо отметить, что четкую границу между алмазами двух основных типов не всегда можно провести. Это объясняется в первую очередь крайне неравномерным распределением примеси азота как по объему, так и по отдельным плоскостям и направлениям кристалла^{66-68, 127}. Известны алмазы, одна часть которых обладает свойствами алмаза типа I, а другая — алмаза типа II¹¹. Гипотеза, согласно которой алмазы в процессе формирования при определенных условиях сначала растут как алмазы типа II, а затем покрываются оболочкой из алмаза типа I, выдвинута в работе⁶⁹. Поэтому при исследовании оптическим методом не всегда можно получить правильное представление о типе алмаза.

Более надежную информацию о типе кристалла может дать исследование фотопроводимости. Отличительные особенности фотопроводимости алмазов двух типов отмечались еще в работе⁵⁸. В последующих работах⁷⁰⁻⁷⁶ фотопроводимость алмазов была всесторонне исследована.

Из-за относительно большого количества дефектов и примесей в решетке алмаза частотная зависимость фотопроводимости алмазов имеет достаточно сложный характер. Весьма незначительная фотопроводимость наблюдается на отдельных участках в видимой и ближней инфракрасной части спектра. Однако в ультрафиолетовой части спектра при переходе от 3000 Å в сторону менее длинных волн фототок начинает резко возрастать. Максимум фототока алмазов типа IIa находится в окрестности 2250 Å, что примерно соответствует границе поглощения алмазов этого типа. Кроме того, в отдельных образцах наблюдается второй отчетливый максимум в окрестности 2550 Å⁷¹. Основной максимум фототока алмазов типа Ia находится в окрестности 2700—2800 Å.

У алмазов обоих типов наблюдается резкое падение фототока при длине волны менее 2200 Å. Максимальный фототок, возбуждаемый в алмазах типа IIa, при прочих равных условиях примерно на один-два порядка выше, чем у алмазов типа Ia. Очевидно, это объясняется тем, что наличие азотных плейтелитс укорачивает время существования и снижает подвижность носителей заряда⁷¹. Типичные спектры фотопроводимости алмазов различных типов приведены на рис. 10.

Температурная зависимость электропроводности алмазов исследовалась в диапазоне от 50 до 700° С⁷⁷⁻⁷⁹. Измерения показали, что в диапазо-

не температур от 220 до 600° С кривую зависимости логарифма электропроводности ($\ln \sigma$) от величины обратной абсолютной температуры ($1/T$) можно разбить на три участка: от 220 до 340° С, от 340 до 480° С и от 480 до 600° С, на каждом из которых достаточно хорошо соблюдается экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры, хотя наклон соответствующих участков кривой различный. При нагревании алмаза сверх 600° С зависимость электропроводности от температуры не подчиняется экспоненциальному закону. Этот участок кривой содержит чередующиеся минимумы и максимумы. При низких температурах (до 220° С) электропроводность с увеличением температуры возрастает медленно. При повторных измерениях электропроводность уменьшается.

Энергия активации различных алмазов, определенная из графика зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$, колебалась от 2 до 2,8 эв.

Погодаев ⁷⁷, исследуя температурную зависимость удельного сопротивления рентгенизированных и нерентгенизированных образцов алмазов, высказал предположение, что низкотемпературная проводимость алмазов — электронная, а высокотемпературная — дырочная.

Большинство алмазов принадлежит к числу веществ, обладающих способностью люминесцировать под воздействием ультрафиолетового излучения. При этом для алмазов типа Ia характерно синее или голубовато-синее, а для алмазов типа IIa зеленовато-желтое свечение. Согласно современным представлениям, синяя люминесценция в алмазе обусловлена рекомбинацией пары азотный донор — алюминиевый акцептор ^{75, 128}, а зеленовато-желтое свечение связывается со структурным фактором ⁸⁰.

В отличие от фотолюминесценции, способностью люминесцировать под воздействием рентгеновских лучей обладают все без исключения алмазы. Это свойство, в частности, используется в устройствах для автоматического отделения алмазов от других минералов.

Одним из интереснейших видов люминесценции является электролюминесценция, в процессе которой имеет место непосредственное преобразование электрической энергии в свет.

Различают два типа электролюминесценции. Электролюминесценция первого типа имеет место при непосредственном контакте электродов, к которым приложено постоянное или переменное напряжение, с возбуждаемыми алмазами. При этом происходит как бы впрыскивание, или инъекция, зарядов в кристалл.

Для возбуждения люминесценции такого типа исследуемый алмаз зажимается между двумя электродами, из которых один — неподвижный — имеет плоскую форму, а положение второго, выполненного в виде острия, изменяется в процессе проведения эксперимента. Любопытно, что максимальный эффект люминесценции наблюдается только тогда, когда

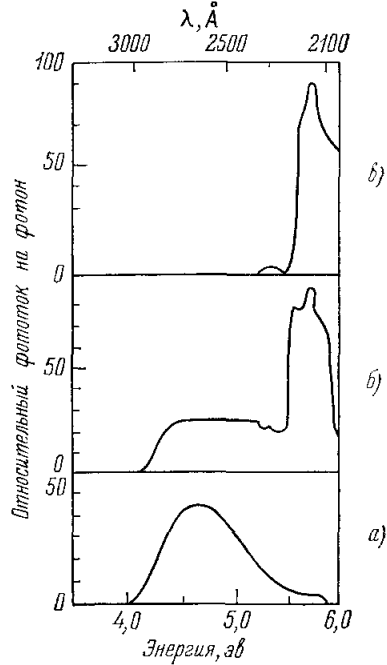


Рис. 10. Типовые спектры фотопроводимости алмазов: а) типа Ia, б) промежуточный тип, в) тип IIб.

электрод, имеющий форму острия, находится на определенной дискретной точке поверхности алмаза. При описанных условиях все алмазы типа IIa люминесцируют, а из алмазов типа I люминесцируют немногим более половины. Люминесценция алмазов типа IIa отличается, при прочих равных условиях, большей интенсивностью по сравнению с люминесценцией алмазов типа I ⁸¹.

Электролюминесценция второго типа наблюдается в алмазах, помещенных в переменное электрическое поле, но изолированных от электродов. Это так называемая внутренняя электролюминесценция (явление Дестрио).

Между яркостью электролюминесценции и напряжением электрического поля существует следующая зависимость:

$$\beta = ke^{-b/\sqrt{U}}, \quad (10)$$

где β — интенсивность электролюминесценции, k и b — константы, U — приложенное напряжение.

Установлено, что электролюминесценция второго типа наблюдается в основном в алмазах, содержащих включения ⁸².

VIII. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ АЛМАЗЫ

Интерес к полупроводниковым алмазам (типа IIb) обусловлен в первую очередь тем, что они дают возможность сравнительно легко изучать электрические свойства и некоторые особенности зонной структуры. Дело в том, что в обычных алмазах, обладающих большим удельным сопротивлением, возбуждаются до того слабые токи, что их трудно уловить даже с помощью самой современной аппаратуры. Другая трудность, возникающая при электрических измерениях, связана с образованием зазорного слоя между электродом и кристаллом вследствие большой разности удельных сопротивлений электрода и образца. В случае полупроводниковых алмазов эта разность значительно меньше. Вот почему буквально каждый вновь найденный образец этой редчайшей разновидности подвергается всестороннему исследованию ⁸²⁻⁹¹.

По своим оптическим свойствам полупроводниковые алмазы приближаются к алмазам типа IIa: границы прозрачности в ультрафиолетовом диапазоне у них примерно совпадают. При исследовании спектра оптического поглощения в инфракрасном диапазоне обнаружены дополнительные максимумы поглощения, характерные только для алмазов типа IIb. При воздействии на алмаз типа IIb коротковолнового ультрафиолетового излучения возникает яркая и длительная фосфоресценция, которая сильно тушится длинноволновым ультрафиолетовым светом.

В результате определения знака коэффициента Холла алмазов типа IIb установлен дырочный характер их проводимости. Одновременное измерение коэффициента Холла и удельного сопротивления показало, что подвижность носителей заряда в алмазах типа IIb примерно $1550 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Плотность носителей заряда $n_g = 7 \cdot 10^{13} \text{ дырок}/\text{см}^3$, т. е. примерно такая же, как у германия. Установлено, что происходит выпрямление тока на контакте серебряного зонда и алмаза типа IIb. При этом в окрестности 130° К происходит изменение знака выпрямления, что опять-таки характерно для полупроводника типа p.

При исследованиях полупроводниковых алмазов методом термического отжига было обнаружено, что в широком диапазоне температур от 500 до 2500° С ⁸² концентрация уровней акцептора остается постоянной. Отсюда следует вывод, что акцепторные центры жестко закреплены в решетке.

Это подтверждает гипотезу о том, что акцепторные уровни в алмазе образованы трехвалентными атомами (такими, как алюминий или бор), находящимися в решетке в замещающем положении. Анализ методом нейтронной активации показал, что ответственным за акцепторные уровни в алмазах типа IIb может быть алюминий ⁸⁸.

В результате исследования фотопроводимости в инфракрасном диапазоне и термолюминесценции природных алмазов типа IIb и синтетических алмазов, допированных алюминием и бором ⁷⁶, установлено, что уровни акцептора алюминия расположены на расстоянии 0,373 эв от верхней границы валентной зоны. Ответственным за другие уровни акцептора, расположенные на расстоянии 0,20 эв от верхней границы валентной зоны, может являться бор.

Согласно ⁹², запрещенная зона алмаза типа IIb содержит N_a уровней акцептора и N_d уровней донора, расположенных над уровнями акцептора, причем $N_a > N_d$. Дырочная проводимость осуществляется путем перехода электронов на $(N_a - N_d)$ незаполненных уровней акцептора.

Известно, что при производстве полупроводников (например, германия и кремния) их проводимость создается за счет введения строго дозируемого количества примесей при жестко контролируемых условиях. Вполне очевидно, что вероятность самопроизвольного протекания такого процесса в природе исчезающе мала. Этим объясняется уникальность полупроводниковых алмазов.

Определенный интерес для изучения зонной структуры представляет наблюдение за изменением удельного сопротивления алмаза в поперечном магнитном поле.

Согласно ⁸⁴, в полях до 4000 гс изменение удельного сопротивления $(\Delta\rho/\rho_0)$ пропорционально квадрату поперечного магнитного поля H , причем имеет место известное уравнение

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = 3,8 \cdot 10^{-17} \mu^2 H^2, \quad (11)$$

где $\rho(H)$ — удельное сопротивление в магнитном поле, $\rho(0)$ — удельное сопротивление в отсутствие магнитного поля, μ — холлова подвижность.

Установлено, что эффект в поперечном поле по крайней мере в три раза больше, чем эффект в продольном поле. Это с учетом анизотропии кристалла свидетельствует, в частности, о том, что по крайней мере один валентный уровень алмаза не имеет сферической энергетической поверхности. Коэффициент удельного сопротивления в продольном поле $(\Delta\rho/\rho \cdot H^2)_{\text{пр}}$ практически не зависит от величины магнитного поля ниже 6000 э, но уменьшается с полем в более сильных полях ⁸⁵.

Опыты по циклотронному резонансу в полупроводниковых алмазах ⁸⁸ дали возможность определить массы легких m_d^* и тяжелых m_t^* дырок на краю валентной зоны: $m_d^* = 0,7m_0$ и $m_t^* = 2,2m_0$. Для зоны, отщепленной в результате спин-орбитального эффекта, $m^* = 1,06m_0$. Эффективная масса электрона на краю зоны проводимости $m = 0,2m_0$, где m_0 — масса свободного электрона.

IX. ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ РЕАЛЬНОГО АЛМАЗА

В реальном кристалле наблюдаются самые разнообразные нарушения периодичности решетки. Эти нарушения не вызывают изменений структуры валентной зоны и зоны проводимости, а только появление энергетических уровней внутри запрещенной зоны, которые будут рассмотрены ниже.

1. Дефекты решетки

Если из решетки алмаза, например, в результате теплового движения окажется удаленным один из атомов углерода, то образуется так называемая вакансия «*O*» (рис. 11, *a*). Как видно из рисунка, при этом связи таких атомов, как *A*, остаются ненарушенными. Однако у четырех атомов, а именно у *B*, *B*, *Г* и *Д* образуются дефектные связи, так как вакансия не будет в состоянии выделить четыре электрона, необходимых для укомплектования четырех нормальных связей этих четырех атомов.

Неспаренные электроны могут вести себя различным способом: каждый из них может оставаться связанным со своим собственным ядром,

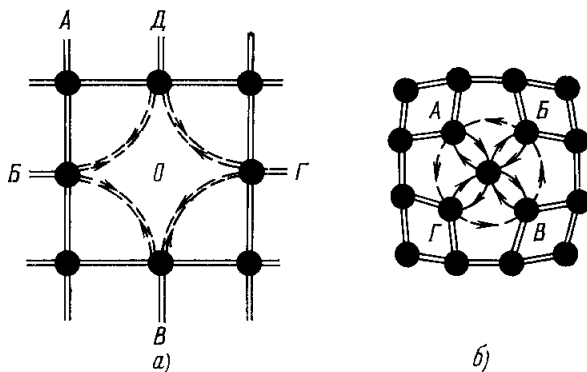


Рис. 11. Схемы образования дефектных связей: а) вакансия, б) атом углерода в междоузлии.

они могут выходить на орбиты атомов с незаполненными связями и, наконец, стремиться образовывать квазиковалентную дефектную связь с неспаренными электронами двух ближайших дефектных атомов, как это и представлено на рис. 11, *a*. Исследование волновых уравнений движения таких электронов показывает определенную вероятность всех этих возможностей. Однако в любом из рассмотренных случаев неспаренный электрон

менее тесно связан с решеткой, чем электрон, формирующий нормальную связь. В результате каждый из атомов *B*, *B*, *Г* и *Д* находится в состоянии, более близком к свободному атому, чем атом, образующий нормальную связь. Таким образом, эти атомы являются ответственными за создание энергетических уровней, лежащих выше потолка валентной зоны и ниже зоны проводимости, т. е. внутри запрещенной зоны. Объединение двух вакансий и образование так называемых дивакансий влечет за собой появление новых энергетических уровней, а соединение достаточно большого количества дивакансий вызывает образование внутренних поверхностей (полостей) в алмазах.

Поверхность даже идеального алмаза можно рассматривать как границу между идеальной решеткой и бесконечным количеством вакансий. Связь атомов на поверхности решетки, очевидно, не может быть тетраэдрической, и наиболее вероятная возможность заключается в том, что атомы удерживаются тремя нормальными связями, а оставшиеся неспаренными орбиты образуют дефектные связи, что также ведет к образованию дополнительных энергетических уровней внутри запрещенной зоны.

На рис. 11, *б* изображена ситуация, возникающая при появлении атома углерода в междоузлии. В результате каждый из атомов *A*, *B*, *B*, *Г* оказывается непосредственно связанным не с четырьмя, а с пятью ближайшими соседями. Теперь четырех валентных связей недостаточно для поддержания нормального взаимодействия со всеми соседями. Естественное следствие создавшегося положения — образование неспаренных, дефектных связей.

Еще одним фактором, обуславливающим нарушения периодичности решетки, являются дислокации — смещения атомных плоскостей, возникающие в результате механических напряжений в процессе роста кристал-

ла. Под воздействием дислокаций часть связей может оказаться деформированной, а часть разорванной, что в конечном счете ведет к образованию новых энергетических уровней внутри запрещенной зоны.

Рядом авторов были выполнены теоретические исследования электронных состояний таких дефектов решетки алмаза, как изолированная вакансия⁹³⁻⁹⁶, дивакансия⁹⁷ и промежуточный атом углерода⁹⁸.

К сожалению, на сегодняшний день невозможно искусственно воспроизвести кристалл, имеющий дефекты одного какого-либо типа. Поэтому результаты работ⁹³⁻⁹⁸ можно интерпретировать лишь приближенно, сопоставляя результаты теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Так, в спектре поглощения облученного алмаза типа I, приведенном в работе⁹⁹, наблюдается широкая полоса между 1,65 и 2,4 эв с интенсивной линией 1,673 эв, известная как полоса GRI, и интенсивная полоса ультрафиолетового спектра, начинающаяся от 2,8 эв и простирающаяся до 4 эв. В соответствии с работой⁹⁶ ответственной за полосу GRI является изолированная нейтральная вакансия. Структура ультрафиолетовой полосы является более сложной. Однако количественный расчет, приведенный в работе⁹⁷, дает основание предполагать, что по крайней мере часть этой полосы обусловлена переходами электронов, непосредственно окружающих нейтральную дивакансию.

Исследование поверхностных состояний алмаза методом эквивалентных орбит¹⁰⁰ показало, что наличие ненасыщенных связей поверхностных атомов углерода вызывает образование в середине запрещенной зоны энергетической полосы, причем количество состояний в этой полосе равно числу поверхностных атомов углерода.

Чэмпин¹¹ предложил следующую упрощенную схему энергетических зон алмаза, которую мы воспроизводим на рис. 12 с некоторыми уточнениями, внесенными на основании результатов последующих работ.

Идеальный кристалл бесконечной протяженности не должен содержать энергетические уровни между верхней границей валентной зоны I, которая полностью заполнена, и дном совершенно пустой зоны проводимости II, за исключением пустых экситонных уровней III, расположенных вблизи края собственного поглощения.

В реальном кристалле внутри запрещенной зоны появляются энергетические уровни, обозначенные на рис. 12 штриховыми линиями, ответственными за которые являются дефекты решетки.

Дислокации являются ответственными за энергетические уровни 1, расположенные вблизи верхней границы валентной зоны, и энергетические уровни 2, находящиеся очень близко ко дну зоны проводимости.

Изолированные вакансии являются ответственными за энергетические уровни 3, расположенные несколько выше уровней 1, но все же достаточно близко к верхней границе валентной зоны. С увеличением количества

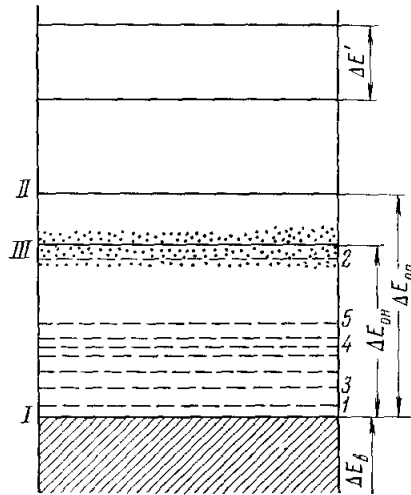


Рис. 12. Схема зонной структуры алмаза с учетом энергетических уровней, обусловленных дефектами решетки¹¹.

Ширины: валентной зоны $\Delta E_{\text{в}} \approx 20$ эв, запрещенной зоны для непрямых переходов $\Delta E_{\text{он}} = 5,47$ эв, запрещенной зоны для прямых переходов $\Delta E_{\text{оп}} = 7,3$ эв, $\Delta E'$ — запрещенной зоны между первыми четырьмя и последующими уровнями зоны проводимости.

вакансий появляются новые уровни 4, приближающиеся к середине запрещенной зоны.

Наличие промежуточных атомов углерода в междуузлиях не меняет существенно картину распределения энергетических уровней внутри запрещенной зоны, если не считать увеличения количества уровней в окрестностях 1 и 3. Наконец, уровни 5, расположенные примерно в середине запрещенной зоны, обусловлены эффектом поверхности.

Согласно ¹¹, рассмотренные выше энергетические уровни, обусловленные дефектами решетки, являются нормально заполненными.

2. Примесные уровни

К сожалению, теоретическое исследование примесных состояний в алмазе пока находится в зачаточном состоянии. Мало известно об электронной структуре примесей в решетке алмаза. Не затронуты вопросы взаимодействия примесей, условий их закрепления в решетке. Вся информация о примесных уровнях черпается из экспериментальных данных по фотопроводимости, оптическому поглощению, радиоактивному облучению и экспериментов, связанных с исследованием некоторых других свойств природных и синтетических алмазов различных типов ^{75, 77} 101-105, 129, 130.

Сводка известных, с той или другой степенью приближения, энергетических уровней внутри запрещенной зоны алмаза, обусловленных примесями, дана в табл. VI ¹⁰⁵.

Таблица VI

Элемент	Тип примеси	$E_A, эв$	$E_D, эв$
Азот	Д, Ц		4,05
	Д, Ц		1,7
Алюминий	А	0,373	
Бериллий	А	0,2	
	А	0,35	
Бор	А	0,2	
	А	0,35	
Кадмий	А, Ц	2,55	
Литий	Д		0,29
Ловушки для дырок	Д, Ц		0,94
Ловушки для электронов	А, Ц	2,1	

Условные обозначения: А—акцептор, Д—донор, Ц—центры захвата электронов и дырок.

Как видно из табл. VI, большинство известных уровней — акцепторы. Из этого можно сделать вывод, что проводимость в алмазе в основном дырочная. Азот образует глубокие уровни донора, которые не могут оказать существенное влияние на проводимость.

Основное различие между алмазами двух типов с точки зрения зонной структуры заключается в следующем.

Алмазы типа I содержат сравнительно большое количество примесей (из которых главной является, очевидно, азот), а следовательно, соответствующее количество энергетических уровней, обусловленных этими примесями, внутри запрещенной зоны. Эти примеси расположены достаточно хаотично и могут компенсировать друг друга (в случае одинакового количества уровней донора и уровней акцептора) или образовывать центры

захвата дырок и электронов. Впрочем, определенное влияние на электрические свойства алмазов типа I примесные уровни оказывают. Из теоретических расчетов следует, что удельное сопротивление кристалла с такой шириной запрещенной зоны, как у алмаза, должно быть равно 10^{70} ом·см¹¹.

Алмазы типа IIa содержат относительно небольшое количество примесей и соответственно меньшее количество энергетических уровней внутри запрещенной зоны, связанных с примесями, чем алмазы типа I. Зато они имеют относительно большое количество энергетических уровней, обусловленных дефектами решетки (в первую очередь дислокациями¹⁰⁶). Хотя эти уровни и оказывают влияние на удельное сопротивление кристалла, на другие свойства алмаза как полупроводника существенного воздействия они, очевидно, не оказывают. Этим определяется ценность алмазов типа II как сырья для электронной промышленности.

Х. ПРИМЕНЕНИЕ АЛМАЗОВ В ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПРИБОРОСТРОЕНИИ

Одним из основных недостатков полупроводниковых приборов является существенная температурная зависимость их характеристик. Так, германиевые триоды и диоды (у германия $\Delta E_0 = 0,8$ эв) оказываются практически непригодными для использования в электронных схемах при окружающей температуре свыше 60° С. У кремния ширина запрещенной зоны несколько большая ($\Delta E_0 = 1,1$ эв). Поэтому кремниевые полупроводниковые приборы могут работать в отдельных случаях при температуре до 200° С. Необходимость создания высокостабильных полупроводниковых приборов, работающих при более высоких температурах, стимулировала поиски материалов с большой шириной запрещенной зоны. Идеальным материалом с этой точки зрения является алмаз.

В настоящее время путем создания электронно-дырочных переходов в кристалле алмаза удалось получить высококачественные полупроводниковые триоды¹⁰⁷. По сообщениям иностранной печати, в США найден метод синтеза алмазов, позволяющий получать сравнительно крупные по размерам кристаллы алмаза, пригодные для производства транзисторов.

Одной из перспективных областей использования алмазов является измерение температуры. Если обычные терморезисторы могут быть использованы только до температуры 200° С, то терморезисторы на основе алмазов рассчитаны для температур до 1000° С¹⁰⁸. В настоящее время в США разработаны терморезисторы на основе природных алмазов типа IIb¹⁰⁹. Однако создание таких приборов имеет скорее теоретическое значение ввиду чрезвычайной редкости природных полупроводниковых алмазов. Хорошие перспективы массового производства алмазных терморезисторов открываются в связи с созданием полупроводниковых алмазов путем легирования природных кристаллов и получением синтетических полупроводниковых алмазов^{101, 102, 110-112, 131, 132}.

В СССР разработан термоиндикатор на основе алмазного порошка — оригинальный прибор для измерения температуры в труднодоступных местах¹¹³. Принцип действия термоиндикатора основан на том, что между плотностью алмаза, облученного нейтронами, и температурой, а также временем отжига существует определенная зависимость. Контролируемая температура определяется по специальной номограмме, полученной опытным путем, на основании данных по расширению решетки за период измерения и времени отжига (рис. 13). Термоиндикатор из облученного алмаза рассчитан на диапазон от 10 до 1000° С и позволяет вести измерения при выдержках от нескольких минут до сотен часов. Диаметр индикатора 1 мм, длина 5 мм. Если алмазный порошок засыпается непосредственно

в отверстие контролируемой детали, то занимаемый им объем составляет только $0,2 \text{ мм}^3$.

Первые разработки алмазных терморезисторов и полупроводниковых триодов относятся к началу 60-х годов. Несколько раньше алмазы получили признание в качестве детекторов в счетчиках ядерного излучения¹¹⁴.

К основным преимуществам алмазного счетчика проводимости относятся: а) способность считать даже при комнатной температуре; б) возможность использования, благодаря небольшим размерам, в качестве

точечного счетчика; в) линейная зависимость амплитуды импульса счета от энергии регистрируемой частицы; г) хорошее время разрешения ($\tau = 0,01 \text{ мксек}$).

Электронная плотность алмаза в 3000 раз больше плотности воздуха и близка к электронной плотности ткани человеческого тела. Следовательно, проникающая способность радиации по отношению к алмазу и человеческому телу примерно одинакова. Это открывает хорошие перспективы для использования алмазных счетчиков в медицине, где они могут быть применены также для внутрисполостных исследований.

Следует отметить, что далеко не все алмазы можно использовать в качестве кристаллических счетчиков. Исследованию счетных свойств алмазов и методов отбора «считающих» алмазов посвящено большое количество работ¹¹⁵⁻¹²⁰.

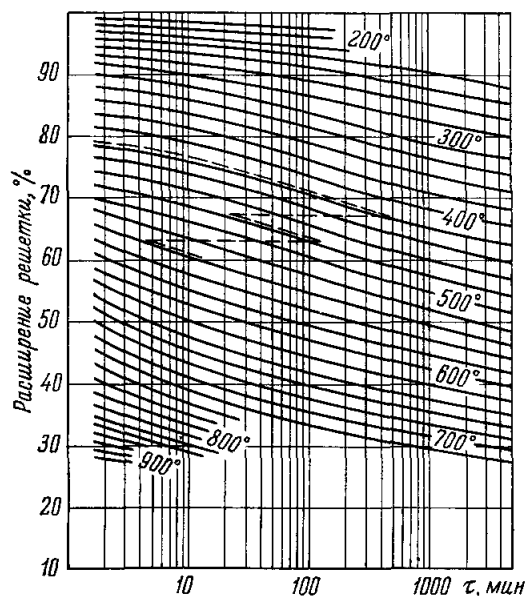


Рис. 13. Номограмма для определения температуры с помощью термоиндикаторов из алмаза, облученного до расширения решетки $\Delta v_0/v_0 = 4,87\%$ ¹¹³.

По оси ординат отложено расширение решетки, а по оси абсцисс — время в логарифмическом масштабе.

Окончательно критерия отбора алмазов для счетчиков проводимости еще не установлено; на основании накопленного статистического материала можно сделать вывод, что считающие алмазы необходимо отбирать среди алмазов типа II.

Хотя алмазные счетчики никогда полностью не вытесняют другие типы счетчиков, для ряда специальных применений они незаменимы. Дальнейшее совершенствование алмазных счетчиков проводимости, возможно, пойдет по пути создания в кристаллах алмаза электронно-дырочных $n - p$ - и $p - n$ -переходов.

Другое свойство алмазов, определяющее возможность их использования в качестве детекторов ядерных излучений, заключается в способности люминесцировать под воздействием радиоактивного излучения.

При прохождении через алмаз заряженной частицы возникает кратковременная световая вспышка (сцинтилляция). В сцинтилляционном счетчике световой импульс с помощью фотоэлектронного умножителя преобразовывается в электрический сигнал. Сигнал с выхода фотоэлектронного умножителя через усилитель поступает на дискриминатор, не

пропускающий маленькие шумовые сигналы. Выход дискриминатора через пересчетный блок соединяется с регистрирующим прибором.

Свечение (голубое или желто-зеленое) алмаза настолько интенсивно, что любой источник излучения с энергией в несколько тысяч электрон-вольт может быть зарегистрирован с помощью фотоумножителя любого типа и обычной электронной аппаратуры.

В отличие от счетчиков проводимости, для алмазных сцинтилляционных счетчиков не удалось установить соответствия между типом алмаза и его счетными способностями^{121, 122}.

Проведенные недавно в США исследования¹²³ свидетельствуют о том, что мощность полупроводниковых приборов может быть существенно увеличена путем использования для теплоотвода алмазов типа IIa. Применяемые для этой цели кристаллы имели размер от 0,05 до 0,2 карата.

Отобранные кристаллы шлифовались, а затем металлизировались путем разбрызгивания, на двух параллельных плоскостях, титана, платины и золота. Полупроводниковые диоды, также металлизированные этими металлами, соединялись методом термической компрессии или спаивались с поверхностью алмаза. В одном из экспериментов была получена от кремниевого диода, смонтированного на алмазе типа IIa, мощность около 3 *вт*, превышающая в 4 раза максимальную мощность, которую можно получить от аналогичного диода, смонтированного на медном теплоотводе¹²³.

В другом случае диодный лазер из арсенида галлия, смонтированный на алмазе IIa, работал в режиме непрерывного излучения при температуре теплоотвода -68°C . При монтаже диодного лазера на медном теплоотводе температуру теплоотвода для аналогичной операции пришлось понизить до -123°C . Таким образом, лазер с алмазным теплоотводом может быть охлажден сухим льдом, вместо жидкого азота, который требуется для медного теплоотвода. Высказывается предположение¹²³, что алмаз, будучи использован в качестве теплоотвода, может вызвать переворот в технологии производства полупроводниковых приборов для случаев, когда рассеивание тепла ограничено существующими теплоотводами¹²³.

Алмаз является практически единственным веществом, пропускающим излучение в широком диапазоне от 0,3 до 1000 *мкм*. Поэтому он является идеальным материалом в качестве окон для приемников инфракрасного излучения. Так как у алмазов типа I имеются добавочные полосы поглощения в инфракрасном диапазоне, то практически в качестве окон для приемников инфракрасного излучения применяются алмазы типа II¹²⁴.

Определенный интерес представляет применение алмазов в качестве дозиметра ультрафиолетового излучения¹²⁵. Перспективность применения алмазов в этой области определяется их долговременной запоминающей способностью, обусловленной большой шириной запрещенной зоны. Алмазы типа II, используемые в качестве дозиметров ультрафиолетового излучения, подвергаются предварительной обработке определенной дозой нейтронов.

Приведенные примеры далеко не исчерпывают возможности использования алмазов в электронной технике и приборостроении. Займут ли алмазы в этой области такое же место, какое они занимают сейчас в инструментальной промышленности, покажет ближайшее будущее. Все предпосылки для этого имеются.

Всесоюзный научно-исследовательский
и конструкторско-технологический институт природных
алмазов и инструмента (ВНИИАЛМАЗ)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, N.Y., 1963.
2. Г. С. Буберман, *Физика алмазов*, М., «Знание», 1968.
3. C. Herring, *J. Frankl. Inst.* **233**, 585 (1942).
4. K. H. Bennemann, *Phys. Rev.* **A139**, 482 (1965).
5. R. Brill, *Zs. Electrochem.* **63**, 1088 (1959).
6. H. C. Bolton, J. W. Heaton, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 239 (1961).
7. L. Kleinman, J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **125**, 819 (1962).
8. I. Goroff, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **164**, 1110 (1967).
9. J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **166**, 832 (1968).
10. R. J. Weiss, W. C. Phillips, *Phys. Rev.* **176**, 900 (1968).
11. F. C. Champion, *Electronic Properties of Diamond*, London, 1963.
12. L. Brillouin, *J. Phys. et Radium* **1**, 377 (1930).
13. H. Jones. *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*, Amsterdam, 1962 (см. перевод: Г. Джонс, *Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах*, М., «Мир», 1968).
14. J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge, 1964 (см. перевод: Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, М., «Мир», 1966).
15. L. P. Вонскаерт, R. Smoluchowski, E. Wigner, *Phys. Rev.* **50**, 58 (1936).
16. G. F. Koster, *Solid State Physics* **5**, 173 (1957).
17. G. E. Kimbal, *J. Chem. Phys.* **3**, 560 (1935).
18. E. P. Wigner, F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933).
19. F. Hund, B. Mrowka, *Sachs. Akad. Wiss., Leipzig*, **87**, 185, 325 (1935).
20. A. Morita, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **33**, 92 (1949).
21. F. Bloch, *Zs. Phys.* **52**, 535 (1928).
22. C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
23. F. Herman, *Phys. Rev.* **88**, 1210 (1952); **93**, 1214 (1954).
24. J. C. Slater, G. F. Coster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
25. G. G. Hall, *Phil. Mag.* **43**, 338 (1952).
26. V. Zehler, *Ann. Phys.* **13**, 229 (1953).
27. L. B. Redei, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A270**, 373, 383 (1962).
28. F. Bassani, M. Yoshimine, *Phys. Rev.* **130**, 20 (1963).
29. H. A. Kellner, *Acta Phys. Australia* **18**, 48 (1964).
30. G. G. Hall, *Phil. Mag.* **3**, 429 (1959).
31. А. И. Губанов, А. А. Нраньян, *ФТТ* **1**, 1044 (1959).
32. А. А. Нраньян, *ФТТ* **2**, 474, 1650 (1960).
33. D. Stocker, *Proc. Roy. Soc.* **A270**, 397 (1962).
34. N. V. Coahan, D. Pugh, R. H. Tredgold, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 65 (1963).
35. F. Herman, R. L. Kortum, C. D. Kuglin, R. A. Short, *J. Phys. Soc. Japan, Suppl.* **21**, 7 (1966).
36. J. C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
37. L. Kleinman, J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **116**, 880 (1959).
38. F. Bassani, V. Celli, *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 64 (1961).
39. W. Saslow, T. K. Bergstresser, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 354 (1966).
40. L. Saravia, D. Brust, *Phys. Rev.* **170**, 633 (1968).
41. А. А. Левин, Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Физ. техн. полупроводников* **1**, 687 (1967).
42. А. А. Левин, А. А. Дяткина, *Ж. струк. хим.* **9**, 531 (1968).
43. А. А. Левин, *ДАН СССР* **181**, 1168 (1968).
44. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
45. T. L. Louck, *Augment Plane Wave Method*, N.Y., 1967.
46. R. Keown, *Phys. Rev.* **150**, 568 (1966).
47. C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, N.Y., London, 1963 (см. перевод: Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел*, М., «Наука», 1967).
48. C. D. Clark, P. Y. Deane, P. V. Harris, *Proc. Roy. Soc.* **A277**, 312 (1964).
49. J. F. Agress, A. R. Goodwin, S. D. Smith, *Proc. Roy. Soc.* **A308**, 111 (1968).
50. D. M. Rossel, *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 119, 1359 (1965); **17**, 1313 (1966).
51. J. C. Phillips, *Solid state physics* **18**, 55 (1965) (см. перевод: Дж. Филлипс, *Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения*, М., «Мир», 1968).
52. J. Таус, *Progress in Semiconductors (London)* **9**, 87 (1965) (см. перевод: Я. Таус, *Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра*, М., «Мир», 1967).
53. H. R. Phillip, E. A. Taft, *Phys. Rev.* **127**, 159 (1962).
54. W. C. Walker, J. Osantowski, *Phys. Rev.* **A134**, 153 (1964).

55. H. R. Philipp, E. A. Taft, Phys. Rev. **A136**, 1445 (1964).
56. R. A. Roberts, W. C. Walker, Phys. Rev. **161**, 730 (1967).
57. N. R. Whetten, Appl. Phys. Lett. **8**, 135 (1966).
58. R. Robertson, J. J. Fox, A. E. Martin, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) **A232**, 463 (1934).
59. C. V. Raman, Proc. Ind. Acad. Sci. **A19**, 189 (1944).
60. W. Kaiser, W. L. Bond, Phys. Rev. **115**, 857 (1959).
61. A. B. Lang, Proc. Phys. Soc. **84**, 871 (1964).
62. H. B. Dyer, F. A. Raal, L. Du Preez, J. Lonsber, Phil. Mag. **11**, 763 (1965).
63. L. Du Preez, F. A. Raal, Diamond Research, Suppl. Ind. Diam. Rev. **6** (1965).
64. J. F. H. Custers, Physica **18**, 489; **20**, 183 (1954).
65. Ю. Л. Орлов, Г. С. Буберман, в сборнике «Новые данные о минералах СССР», в. 22. «Наука», 1971.
66. M. Seal, H. Wasmund, Diamond Research, Suppl. Ind. Diam. Rev. **29** (1969).
67. Н. Д. Самсоенко, ФТТ **6**, 3086 (1964).
68. Ю. Л. Кляев, А. Н. Рыков, Л. Я. Хозак, в сб. «Алмазы», М., № 2 **8** (1969).
69. S. Talansky, M. Raule-Cope, Diamond Research, Suppl. Ind. Diam. Rev., **2** (1969).
70. T. L. Moss, Photoconductivity in the Elements, London, 1952.
71. Е. А. Конорова, Л. А. Сорокина, С. А. Шевченко, ФТТ **7**, 1092 (1965).
72. E. C. Lightowers, A. T. Collins, Phys. Rev. **A140**, 352 (1957).
73. P. J. Dean, E. C. Lightowers, A. T. Collins, Phys. Rev. **151**, 685 (1966).
74. P. A. Crowther, P. J. Dean, J. Phys. Chem. Solids **28**, 1115 (1967).
75. P. Denham, E. C. Lightowers, P. J. Dean, Phys. Rev. **161**, 762 (1967).
76. E. C. Lightowers, A. T. Collins, P. Denham, P. S. Walsch, Diamond Research, Suppl. Ind. Diam. Rev., **11** (1968).
77. К. Н. Погодаев, ФТТ **2**, 1450 (1960).
78. К. Н. Погодаев, Э. С. Видитус, Изв. АН СССР, сер. физ. **25**, 373 (1961).
79. И. С. Рожков, К. К. Абрашев, А. Ф. Константинова, Б. А. Торицын, Геол. и геофиз., № **2**, 138 (1965).
80. Г. О. Гомон, Алмазы, М., «Машиностроение», 1966.
81. В. В. Пологрудов, Ю. Г. Пензип, Э. Э. Пензина, Оптика и спектроскопия **17**, 230 (1964).
82. J. K. Prior, F. C. Champion, Proc. Phys. Soc. **80**, 349 (1962).
83. A. G. Redfield, Phys. Rev. **94**, 526 (1954).
84. P. T. Wederohl, Proc. Phys. Soc. **B70**, 177 (1957).
85. P. T. Bate, R. K. Willardson, Proc. Phys. Soc. **74**, 464 (1959).
86. A. Halperin, J. Nahum, Phys. Chem. Solids **18**, 297 (1961).
87. R. J. Kemmey, W. J. Mitchell, Proc. Roy. Soc. **263**, 420 (1961).
88. C. J. Rauch, Phys. Rev. Lett. **7**, 83 (1961).
89. E. Lightowers, Diamond Conference, Bristol, 1963.
90. R. H. Wentorf, K. A. Darrow, Phys. Rev. **137**, 1614 (1965).
91. P. T. Wederohl, J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.) **1**, 1773 (1968).
92. S. M. Horszowski, J. Phys. Chem. Solids **30**, 669 (1969).
93. C. A. Coulson, M. J. Kearsley, Proc. Roy. Soc. **A241**, 433 (1957).
94. T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1359 (1962).
95. J. Friedel, M. Lanno, G. Leman, Phys. Rev. **164**, 1056 (1967).
96. M. Lanno, A. M. Stoneham, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1987 (1968).
97. C. A. Coulson, F. P. Larkins, J. Phys. Chem. Solids **30**, 1963 (1969).
98. T. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Japan **18**, 368 (1963).
99. C. D. Clark, R. W. Ditchburn, H. B. Dyer, Proc. Roy. Soc. **A273**, 75 (1956).
100. J. Koutecky, M. Tomasek, Phys. Rev. **120**, 1212 (1960).
101. В. С. Вавилов, М. И. Гусева, Е. А. Конорова, В. В. Краснопевцев, В. Ф. Сергиенко, В. В. Титов, ФТТ **8**, 1964 (1966).
102. Н. Н. Герасименко, Л. В. Лежейко, Л. С. Смирнов, в сб. «Синтетические алмазы» (Киев), в. **2**, 39 (1970).
103. R. G. Fargres, Solid State Commun. **7**, 685 (1969).
104. R. R. Urley, H. J. Logie, F. R. N. Nabarro, Proc. Phys. Soc. **78**, 256 (1961).
105. Г. С. Буберман, Электрические свойства алмазов, в сб. «Алмазы», М., № **2**, 5 (1968).
106. Diamond News **28** (12), 22 (1965).

107. Ю. В. Шмарцев, Ю. А. Валов, А. С. Боршевский, Тугоплавкие алмазоподобные полупроводники, М., «Металлургия», 1964.
 108. *Electrotechnik* (Wurzburg), № 8, 16 (1963).
 109. G. V. Rodgers, F. A. Raal, *Rev. Sci., Instrum.* **31**, 663 (1960).
 110. Французский патент № 1341561, 23.IX.1963.
 111. Английский патент № 1101563, 31.I.1968.
 112. А. И. Прихна, В. М. Устинцев, Э. Б. Вишневский, в сб. «Синтетические алмазы» (Киев), в. 5, 21 (1969).
 113. В. А. Николаенко, В. И. Карпухин, С. И. Алексеев, в сб. «Синтетические алмазы» (Киев), в. 5, 11 (1969).
 114. W. F. Cotty, *Ind. Diam. Rev.* **16**, № 182, 12; № 183, 31; № 184, 54; № 186, 93; № 187, 114; № 188, 133; № 189, 152; № 190, 174 (1956).
 115. N. G. Trott, *Proc. Roy. Soc.* **220**, 498 (1953).
 116. Ch. Allemand, I. Rossel, *Helv. Phys. Acta* **27**, 519 (1954).
 117. K. W. Taylor, *Proc. Phys. Soc.* **A69**, 593 (1956).
 118. F. C. Champion, B. Dale, *Proc. Roy. Soc.* **A234**, 419 (1956).
 119. Е. А. Афанасьева, Е. А. Конорова, ФТТ **5**, 2556 (1963).
 120. Ю. Л. Орлов, Е. А. Афанасьева, в сборнике «Новые данные о минералах СССР», М., «Наука», в. 17, 105 (1966).
 121. I. E. Ralph, *Proc. Phys. Soc.* **A73**, 233 (1959); **76**, 688 (1960).
 122. R. J. Dean, P. I. Kennedy, I. E. Ralph, *Proc. Phys. Soc.* **76**, 670 (1960).
 123. *Ind. Diam. Rev.* **28**, 301 (1968).
 124. *Ind. Diam. Rev.* **26**, 112 (1966).
 125. K. Miyshita, H. K. Henisch, J. Toole, *Solid State Electronics* **10**, 193 (1967).
 126. R. M. Rassa, R. N. Erwema, D. I. Stukel, T. C. Collins, *Phys. Rev.* **B 1**, 756 (1970).
 127. Ю. А. Ключев, А. Н. Рыков, Ю. А. Дуденков, В. М. Зубков, ДАН СССР **189**, 771 (1969).
 128. В. Е. Ильин, Е. В. Соболев, О. П. Юрьева, ФТТ **7**, 2159 (1970).
 129. Е. В. Соболев, Ю. А. Литвин, Н. Д. Самсоенко, В. Е. Ильин, С. В. Ленская, В. П. Бутузов, ФТТ **10**, 2266 (1968).
 130. Е. В. Соболев, В. Е. Ильин, Э. И. Гильберт, С. В. Ленская, ФТТ **11**, 247 (1969).
 131. Л. Ф. Верещагин, О. Г. Ревин, В. Н. Слесарев, И. Н. Сейфи-Хусаинов, А. С. Чмыхов, ДАН СССР **192**, 1015 (1970).
 132. Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, Н. И. Герасименко, Л. В. Лежейко, Ю. А. Литвин, Л. С. Смирнов, ФТП **4**, 693 (1970).
 133. *Diamond News and S. A. Jeweller* **33** (4), 5 (1970).
-