

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

546.26-162:537.33

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ АЛМАЗЫ**В. С. Вавилов, Е. А. Конорова****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	611
2. Зонная структура алмаза	612
а) Теоретические исследования (612). б) Экспериментальные данные опти- ческих исследований (613). 1) Край основной полосы поглощения (613); 2) Оптические исследования электронных переходов в глубине зоны (615); 3) Экспериментальные исследования рекомбинационного излучения (616). в) Эффективные массы дырок и спин-орбитальное расщепление валентной зоны алмаза (620). г) Подвижность электронов и дырок в алмазе. Фотоиониза- ция и ионизация заряженными частицами (622).	
3. Природные полупроводниковые алмазы <i>p</i> -типа	624
а) Энергия ионизации и возбужденные состояния акцепторов (624). б) При- рода акцепторных центров (627). в) Термо-э. д. с. (628).	
4. Синтетические полупроводниковые алмазы	628
5. Азотные центры в алмазе	631
6. Полупроводниковые алмазы, полученные методом внедрения ионов	632
7. Перспективы практических применений полупроводниковых алмазов	636
Цитированная литература	638

1. ВВЕДЕНИЕ

Задолго до формирования современной физики твердого тела алмаз привлекал внимание исследователей своими механическими, оптическими и иными свойствами.

Алмаз — один из немногочисленных «модельных» наиболее простых неметаллических кристаллов. Уже в 30-х годах нашего столетия были выполнены фундаментальные исследования, в которых алмаз использо-
вался в качестве объекта. Достаточно указать на опыты Гуддена и Поля с алмазами, в которых были установлены основные законы внутреннего фотоэффекта или исследования Ван Хердена и др. ионизации в кристаллах, вызванной заряженными частицами большой энергии. В 1952 г. Кастерсом³¹ среди природных алмазов-изоляторов был отобран полупроводниковый алмаз. Природные полупроводниковые алмазы всегда обладают прово-
димостью *p*-типа и встречаются в природе очень редко. Тем не менее нали-
чие у алмаза полупроводниковых свойств открыло новые возможности для исследователей. В настоящее время количество опубликованных работ по исследованию оптических, электрических и тепловых свойств полупро-
водниковых алмазов велико. Итоги работ, выполненных до 1964 г., обоб-
щены группой английских физиков в книге «Физические свойства алма-
зов»¹.

К настоящему времени достигнуты определенные успехи в области получения синтетических полупроводниковых алмазов, а также легиро-
вания природных алмазов путем внедрения ионов. Эти обстоятельства

© Главная редакция физико-математической
литературы издательства «Наука»,
«Успехи физических наук», 1976 г.

позволяют считать, что помимо принципиального значения, исследование полупроводниковых свойств алмаза приобрело и практическую важность, так как на основе алмаза удастся создавать новые полупроводниковые приборы (например, для работы при высокой температуре). Алмазные детекторы ядерных частиц, а также термисторы, уже разработаны и нашли применение в некоторых областях науки и техники.

Насколько известно авторам, за последние пять лет не было опубликовано обзоров исследований, относящихся к полупроводниковым алмазам. Задача настоящего обзора состоит в том, чтобы познакомить физиков, а также специалистов, работающих в области прикладных исследований физики твердого тела, с этим полупроводником, обладающим совокупностью уникальных свойств, который в будущем должен занять подобающее место в полупроводниковой электронике.

2. ЗОННАЯ СТРУКТУРА АЛМАЗА

а) Теоретические исследования

Алмаз, так же как германий и кремний, представляет собой ковалентный кристалл. Все три элемента кристаллизуются в так называемой алмазной решетке.

Каждый атом углерода в алмазе находится в центре тетраэдра, образованного четырьмя соседними атомами. Валентные электроны атома спарены каждый с одним из валентных электронов ближайших соседей.

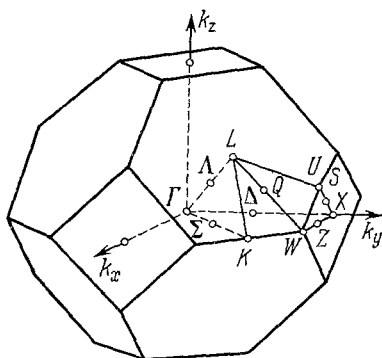


Рис. 1. Зона Бриллюэна для кристалла со структурой алмаза.

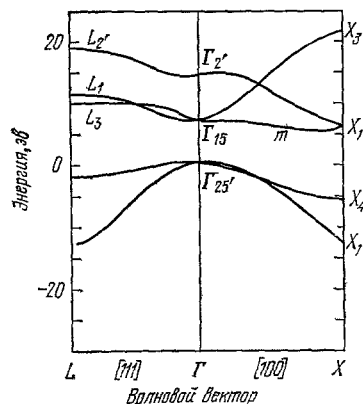


Рис. 2. Энергетические зоны алмаза².

Электронное облако спаренных электронов вытянуто вдоль осей, соединяющих атомы. Эти пары электронов и осуществляют ковалентную связь.

Алмаз — один из первых кристаллов, для которых была рассчитана зонная структура, т. е. зависимость энергии электронов от их квазиимпульса (или волнового вектора). Все значения волновых векторов в кристалле лежат внутри некоторого объема в пространстве волновых векторов — зоне Бриллюэна⁴. Для алмаза зона Бриллюэна изображена на рис. 1. Некоторые из точек симметрии обозначены буквами. Оси зоны Бриллюэна в пространстве волновых векторов соответствуют кристаллографическим осям. Так, направление $\Gamma - X$ соответствует направлению в кристалле $[100]$, а направление $\Gamma - L$ — $[111]$.

Первые расчеты зонной структуры алмаза были выполнены Германом и др.² методом ортогонализированных плоских волн. Результаты расчетов для некоторых направлений зоны Бриллюэна представлены на рис. 2.

Точки Γ соответствуют центру зоны Бриллюэна, т. е. значению волнового вектора, равного нулю, точки X соответствуют границе зоны Бриллюэна в направлении $[100]$, точки L — в направлении $[111]$. Как это видно из рис. 2, валентные электроны атомов углерода объединены в зоны (валентные зоны), внутри которых энергия является плавной функцией волнового вектора. На рис. 2 валентная зона алмаза представлена двумя ветвями (подзонами), которые сходятся в точке $\Gamma_{25'}$. В этой точке энергия электрона в валентной зоне максимальна (край зоны). Состояния электрона в верхней ветви валентной зоны четырехкратно вырождены, а в нижней ветви — двукратно. Однако в расчетах, результаты которых представлены на рис. 2, не учтено взаимодействие между спином и магнитным моментом орбитального движения электрона. На самом деле верхняя ветвь расщеплена на две двукратно вырожденные по спину подзоны, так называемые зоны «легких» и «тяжелых» дырок. Вырождение не снимается только в центре зоны, т. е. в точке $\Gamma_{25'}$. Нижняя ветвь в результате спин-орбитального взаимодействия сдвигается вниз в область меньших энергий. Таким образом, в точке $\Gamma_{25'}$ нижняя подзона отщепляется (спин-орбитальное расщепление зоны). Как это будет видно из дальнейшего, экспериментальное значение расщепления валентной зоны алмаза составляет всего 0,006 эв (для германия 0,28 эв, для кремния — 0,035 эв).

Возбужденные состояния электронов также образуют зоны — зоны проводимости. Как это видно из рис. 2, между валентной зоной и зоной проводимости существует значительный энергетический промежуток — запрещенная зона. Ширина запрещенной зоны в алмазе значительно больше, чем в германии и кремнии, поэтому чистый алмаз должен быть хорошим изолятором. Минимальная энергия электрона в зоне проводимости, или минимум зоны, на рис. 2 соответствует точке m . Однако в окрестности этой точки энергия мало зависит от волнового вектора и поэтому расчетное положение минимума зоны проводимости неточно.

Зонная структура алмаза рассчитывалась и методом псевдопотенциала³.

Результаты расчетов, опубликованные в работах² и³, расходятся сравнительно немного и главным образом для больших значений волнового вектора. Экспериментальное исследование зонной структуры алмаза привело к определению энергетических промежутков между валентной зоной и зоной проводимости, как на краю зон, т. е. между максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости, так и в глубине зоны, т. е. при значениях волнового вектора, отличных от нуля, а также позволило выяснить характеристики носителей заряда в зонах — электронов и дырок. Как и для других полупроводников, эффективным методом исследования оказался метод циклотронного резонанса. Следует отметить, что в алмазе достаточно хорошо изучена валентная зона. Сведения о зоне проводимости очень ограничены.

б) Экспериментальные данные оптических исследований

4) Край основной полосы поглощения. При оптическом возбуждении возможны электронные переходы из валентной зоны в зону проводимости двух различных типов: прямые и непрямые. При прямых переходах начальное и конечное состояния характеризуются одним и тем же значением квазиимпульса K , т. е. в координатах (E, K) таким переходам соответствуют вертикальные линии; при непрямых переходах значения K для начального и конечного состояний могут различаться. Закон сохранения импульса при этом выполняется вследствие одновременного взаимодействия электромагнитного излучения с электро-

нами и колебаниями кристаллической решетки — фононами. Переход электрона с края валентной зоны в минимум зоны проводимости в алмазе как раз относится к непрямым переходам, так как значения квазиимпульса для начального и конечного состояний различны (см. рис. 2). Экспериментальные данные Кларка и др. ⁶ с температурной зависимостью формы края основной полосы поглощения наиболее чистых природных алмазов *) в области энергий фотонов между 5 и 6 эв позволили авторам указанной работы прийти к выводу о том, что в этой области имеют место не прямые междузонные переходы, а также переходы в экситонные состояния. На рис. 3 показана спектральная зависимость поглощения при 295 °К; на рис. 4 приведены данные тех же авторов для разных температур. При 126 °К — наиболее низкой температуре, при которой проводились измерения, резкое возрастание поглощения начиналось при $h\nu = 5,48$ эв. Подробный

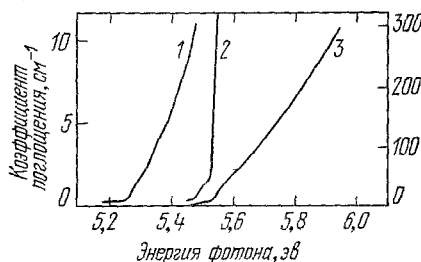


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения алмаза от длины волны при 295 °К в области края поглощения ⁶.

Кривая 2 соответствует масштабу на правой оси, кривая 3 — масштабу по оси ординат, увеличенному в 8 раз по сравнению с кривой 2.

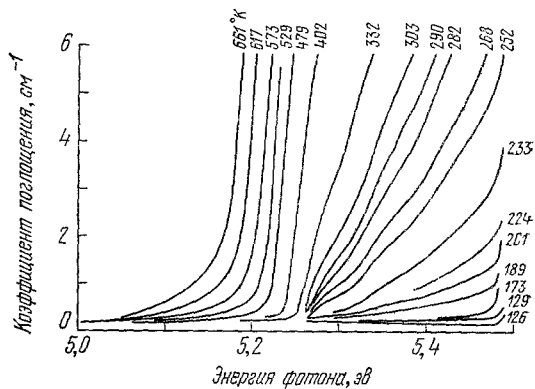


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения алмаза от длины волны при различных температурах ⁶.

анализ формы края полосы поглощения, основанный на теоретических представлениях об электронных переходах ^{5,7}, позволил авторам связать отдельные участки кривых спектральной зависимости коэффициента поглощения с переходами в экситонные состояния, выделив три участка, соответствующие исчезновению фононов определенного типа и три участка кривой, наклон которых определяется генерацией фононов.

К сожалению, ко времени опубликования работы ⁶ не было точных данных о фононном спектре алмазов. Поэтому идентификация фононов не могла быть осуществлена достаточно уверенно. Дисперсионные кривые для фононов в алмазе были получены позднее в работах ^{8,9} методом неупругого рассеяния нейтронов. Эти данные были учтены в работах по рекомбинационному излучению ¹⁴⁻¹⁶, благодаря чему удалось уточнить энергии фононов, участвующих в электронных переходах. Значение ширины запрещенной зоны для алмаза при 295 °К, соответствующее непрямым переходам, следует считать надежно определенным: $E_g = 5,490 \pm 0,005$ эв. Температурная зависимость E_g , аппроксимированная законом линейного изменения в области температур вблизи комнатной, может быть описана выражением

$$\frac{\Delta E_g}{\Delta T} = -(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ эв/}^\circ\text{K}.$$

*) Согласно исторически сложившейся терминологии изолирующие алмазы, содержащие минимальную концентрацию примеси азота, относятся к типу IIa, полупроводниковые — к типу IIb (п. а) гл. 2).

2) Оптические исследования электронных переходов в глубине зоны. Оптические свойства алмаза в области энергии фотонов 5,5—31 эв были исследованы в работах ¹⁰⁻¹³. Измерялось отражение от поверхности алмаза, а затем по данным отражения оптические константы были рассчитаны при помощи соотношений Крамерса — Кронига. Имелось существенное количественное различие между данными работ ¹⁰ и ¹¹. Как показано в работе ¹³, это расхождение,

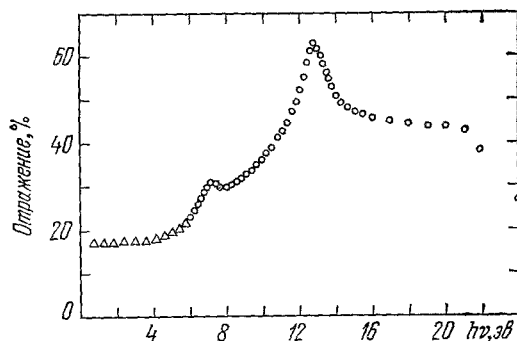


Рис. 5. Спектральная зависимость отражения алмаза в вакуумном ультрафиолете ¹⁰. Ниже 5,5 эв величины подсчитаны по коэффициенту преломления.

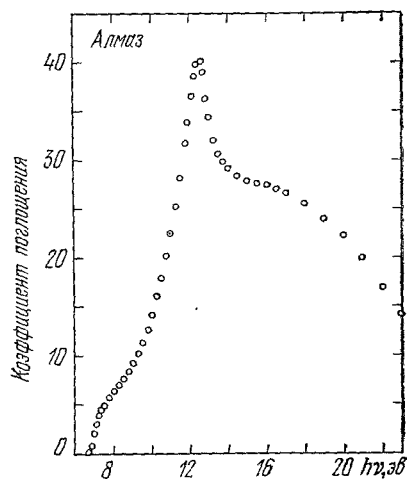


Рис. 6. Спектральная зависимость коэффициента поглощения (в ед. 10^5 см^{-1}) алмаза в вакуумном ультрафиолете ¹⁰.

видимо, связано с загрязнениями поверхности кристалла. Результаты измерений, приведенные в работах ¹⁰ и ¹³ совпали, что позволяет считать их наиболее надежными. На рис. 5 и 6 представлены спектральные зависимости соответственно отражения и коэффициента поглощения по данным работы ¹⁰. Максимум в отражении при 7,1 эв и резкий рост коэффициента поглощения в этой области энергий фотонов связывается авторами ^{10, 13} с прямыми переходами $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$ (см. рис. 2) при $K=0$. Хорошо выраженный максимум на кривых поглощения и отражения при 12,5 эв соответствует переходу $X_1 \rightarrow X_4$. Подобные максимумы поглощения наблюдались для кремния и германия и интерпретировались таким образом на том основании, что их положение хорошо совпадает с расчетными данными о ширине запрещенной зоны в точке X (в этой точке расчет наиболее точен).

На рис. 7 представлены зависимости действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости, а также мнимой части $1/\epsilon$ от энергии фотона. Функция $-\text{Im}(1/\epsilon)$ (функция потерь) имеет максимум около 30 эв, что находится в соответствии с положением плазменного резонанса

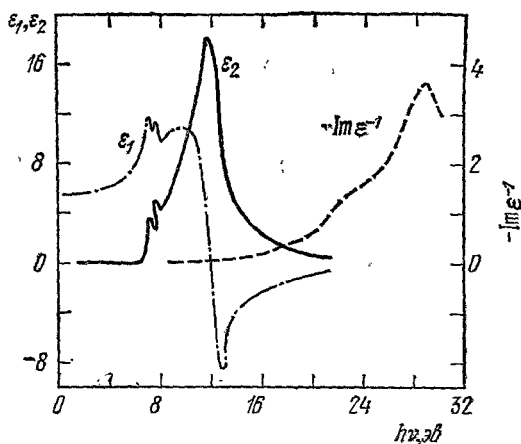


Рис. 7. Спектральная зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости алмаза в вакуумном ультрафиолете ¹³.

валентных электронов в алмазе. В работе ¹³ на основании анализа формы спектральной зависимости ε_2 , а также наличия небольших максимумов на кривых ε_2 и отражения выделены области вблизи 16 и 23 эв, которые связываются с переходами $X_1 \rightarrow X_1$ и $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_1$ соответственно. Сравнение экспериментальных данных с данными расчета ^{2,3} приведено в табл. I ¹³. Согласие эксперимента и теории достаточно хорошее.

Таблица I

Энергии (эв), соответствующие максимуму		Переход	Примечание	Теоретическое значение энергии перехода	
ε_2	$\text{Im}(1/\varepsilon)$			По ²	По ³
7,3	—	$\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$	Переходы вдоль $\Gamma-\Delta$ с порогом в минимуме M_0	6,8	7,8
7,8	—	Неопределенный	Возможно, максимум ε_2 связан со сложной энергетической структурой у Γ	—	—
12,2	—	$X_4 \rightarrow X_1$	Широкая область параллельных зон вблизи X	11,6	12,9
16	—		Переходы на «хвосте» максимума 12,2 эв со стороны высоких энергий, а также между параллельными зонами вблизи X	18,4	24
23	23	$\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_1$ или имеет прямое происхождение	Переход чувствителен к обработке поверхности	21,5	—
—	30	Плазменный резонанс	Экспериментальное значение характеристических потерь электрона 31 эв	—	—

3) Экспериментальные исследования рекомбинационного излучения. Первое детальное исследование собственного рекомбинационного излучения алмаза было выполнено Динном и Джонсом в 1964 г. ¹⁴. Последующие данные опубликованы в ^{15, 16}. Во всех этих работах для возбуждения люминесценции использовался пучок ускоренных электронов.

На рис. 8 показан типичный спектр краевого излучения полупроводникового алмаза, снятый при 100 °K ¹⁵. Интерпретация спектра, изображенная на рис. 8, была дана в работе ¹⁵ на основе сравнения спектров, полученных на различных образцах, экспериментальных данных по исследованию спектра краевого поглощения ¹⁶ и дисперсионных кривых колебаний решетки, полученных методом неупругого рассеяния нейтронов ^{8, 9}. Результаты работ сводятся к следующему. Наиболее интенсивный максимум излучения (полоса B_1) соответствует энергии фотона 5,268 эв. Излучение обусловлено аннигиляцией свободного экситона с одновременным испусканием поперечного акустического фонона $\hbar\omega_{TA} = 0,087$ эв. Анализ формы полос излучения A_1 и B_1 производился исходя из предположения, что экситоны имеют максвелловское распределение по энергии:

$$J = J_0 \alpha \exp \left[-\frac{(\hbar\nu - \hbar\nu_0)}{kT} \right], \quad (1)$$

где $\hbar\nu_0$ — энергия фотона, соответствующая длинноволновому порогу излучения, α — коэффициент поглощения, J_0 — нормирующий множитель.

Результаты анализа формы полос излучения позволили авторам работы ¹⁵ предположить, что полосы A_1 и B_1 состоят из двух неразрешенных максимумов, которые находятся при энергиях фотонов, отличающихся на 7 мэв (на рис. 8 полученные таким образом полосы излучения обозначены соответственно как B_1 и B'_1 и A_1 и A'_1). Согласно данным циклотрон-

ного резонанса величина спин-орбитального расщепления валентной зоны равна 6 мэв^{28} , что хорошо совпадает с величиной расщепления полос A и B . Поэтому авторами работы¹⁵ предположено, что в данном случае излучение идет с участием вырожденных и отщепленной валентных зон.

С длинноволновой стороны полосы B на рис. 8 можно видеть две ступеньки, обозначенные C_1 и C'_1 , которые также разделены энергетическим

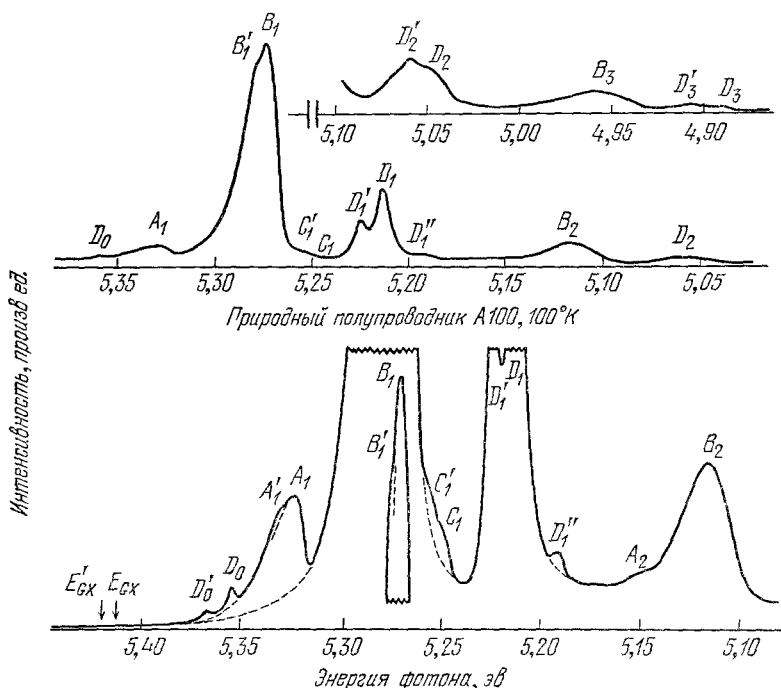


Рис. 8. Спектр рекомбинационного излучения природного полупроводникового алмаза, полученный при 100°K .

Спектр дан в трех различных масштабах¹⁵.

интервалом в 7 мэв . Эти ступеньки приписываются аннигиляции свободного экситона с испусканием продольного оптического фонона с энергией $\hbar\omega_{L0} = 0,163 \text{ эв}$.

На рис. 8 видны также широкие максимумы B_2 и B_3 , которые отстоят от максимума B_1 на $0,167$ и $2 \times 0,167 \text{ эв}$ соответственно. Поскольку величина $0,167 \text{ эв}$ практически совпадает с энергией оптического фонона при $k = 0$, то было естественно приписать полосы B_2 и B_3 фоновым повторениям полосы B_1 . Как было отмечено в¹⁵, отношение интенсивностей бесфонового перехода и перехода с участием фонона определяется

$$\frac{J_n}{J_0} = \frac{\Delta E}{\Delta E + n\hbar\omega} \frac{\gamma_1^n}{n}, \quad (2)$$

где ΔE — энергия электронного перехода, $\hbar\omega$ — энергия фонона, n — число фононов, участвующих в переходе, γ_1 — параметр взаимодействия фонона с дыркой.

Однако интенсивности линий B_1 , B_2 и B_3 данному соотношению не удовлетворяют. Это обстоятельство требует дополнительного объяснения, но, видимо, недостаточно для того, чтобы отвергнуть принадлежность полос B_2 и B_3 к фоновым повторениям полосы B_1 . Максимумы серии D , также отчетливо видимые на рис. 8, обусловлены присутствием

Таблица II

Основные величины, характеризующие спектр собственного
рекомбинационного излучения алмаза

Наименование	Энергия, эв	Физический смысл
Полоса излучения B_1	5,268	$E_{gx} - \hbar\omega_{TO}^C$
» » B'_1	5,275	$E'_{gx} - \hbar\omega_{TO}^C$
» » A_1	5,322	$E_{gx} - \hbar\omega_{TA}^C$
» » A'_1	5,329	$E'_{gx} - \hbar\omega_{TA}^C$
» » C_1	5,346	$E_{gx} - \hbar\omega_{LO}^C$
» » C'_1	5,253	$E'_{gx} - \hbar\omega_{LO}^C$
» » B_2	5,10	$E_{gx} - \hbar\omega_{TO}^C - \hbar\omega_R$
» » B_3	4,93	$E_{gx} - \hbar\omega_{TO}^C - 2\hbar\omega_R$
$\hbar\omega_{TA}^C$	$0,087 \pm 0,002$	Поперечный акустический фонон при $k = k_c$
$\hbar\omega_{TO}^C$	$0,141 \pm 0,001$	Поперечный оптический фонон при $k = k_c$
$\hbar\omega_{LO}^C$	$0,163 \pm 0,001$	Продольный оптический фонон при $k = k_c$
$\hbar\omega_{TA}^Z$	$0,10 \pm 0,005$	Поперечный акустический фонон при $k = k_{\max}$ [100]
$\hbar\omega_R$	$0,167 \pm 0,002$	Рамановский фонон ($k = 0$)
$E_{gx'}$	$5,416 \pm 0,002$	Энергия непрямых экситонных переходов, связанных с нижней валентной подзоной при 100 °K (среднее значение)
E_{gx}	$5,409 \pm 0,002$	Энергия непрямых экситонных переходов, связанных с верхними валентными подзонами при 100 °K
E_{xi}	$0,08 \pm 0,005$	Энергия связи «непрямых» экситонов
E_{gi}	$5,49 \pm 0,005$	Ширина запрещенной полосы для непрямых переходов, связанных с верхними валентными подзонами

акцепторной примеси. Основные характерные величины, определенные при анализе спектра излучения, приведены в табл. II. Результаты эксперимента по рекомбинационному излучению и рассеянию нейтронов на фоновых внесли некоторые уточнения в данные по спектру поглощения. Так, переход с участием фонона с энергией $0,132$ эв ⁶ исключен из табл. II, так как его наличие не подтверждено последующими экспериментальными данными. На рис. 9 показаны дисперсионные спектры колебаний решетки ¹⁸. Крестиками обозначены энергии фононов, участвующих в электронных переходах. Видно, что всем фононам соответствует одна величина импульса, которая и определяет положение минимума зоны проводимости по отношению к максимуму валентной зоны $k = 0,76 k_{\max}$. Изложенная выше интерпретация спектров рекомбинационного излучения удовлетворяет всем имеющимся в настоящее время экспериментальным данным по электронным переходам в алмазе. Сомнение вызывает только представление максимумов A и B в виде двух перекрывающихся полос, так как увеличение ширины могло быть обусловлено перегревом образцов ¹⁶.

На рис. 10 представлен спектр рекомбинационного излучения полупроводникового алмаза при 550 °K ¹⁵. Интенсивность излучения сильно

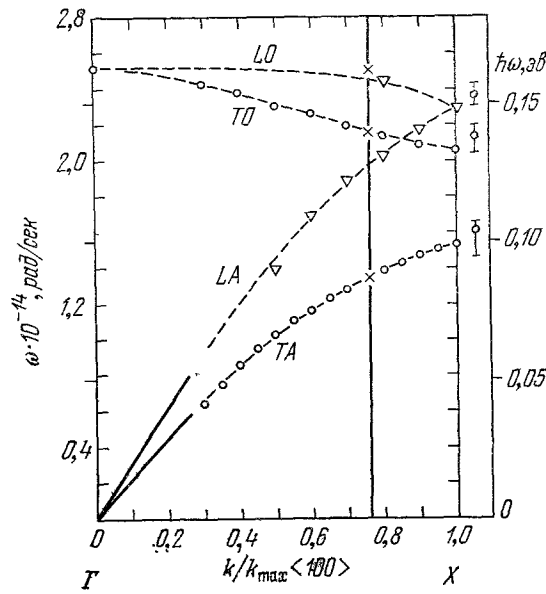


Рис. 9. Дисперсионные кривые колебаний решетки алмаза в направлении $[100]_z$.
Вертикальная линия при $\hbar/k_{\max} = 0,76$ отмечает положение зоны проводимости

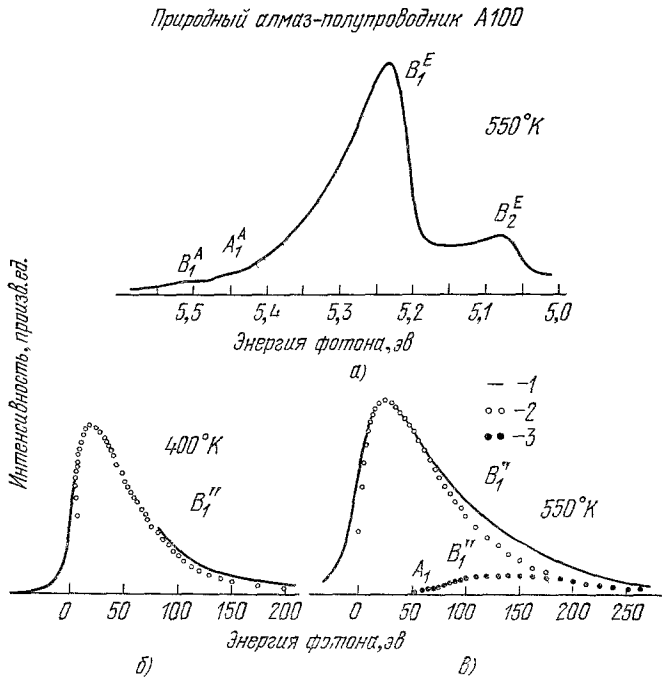


Рис. 10. Спектр рекомбинационного излучения алмаза, полученный при повышенных температурах¹⁵.

а) Общий вид спектра при 550 °K; б) полоса B при 400 °K (кружки соответствуют форме кривой, рассчитанной по формуле (2)); в) полоса B при 550 °K (кружки 2 соответствуют форме кривой, рассчитанной по формуле (2)); 3 — результат вычитания рассчитанной кривой из экспериментальной.

понижена по сравнению с излучением при 100 °К, хорошо разрешены только полосы B_1^E и B_2^E (соответствуют полосам B_1 и B_2 на рис. 8). Анализ формы полосы B_1^E обнаружил дополнительное поглощение с коротковолновой стороны, которое авторами связывается с рекомбинацией свободных электронов и дырок. Слабо выраженные максимумы B_1^A и A_1^A на рис. 10 объясняются аннигиляцией свободного экситона с поглощением соответствующих фононов — поперечного оптического и поперечного акустического. Однако интерпретация спектра рис. 10 значительно менее достоверна и должна рассматриваться как предварительная.

в) Эффективные массы дырок
и спин-орбитальное расщепление
валентной зоны алмаза

Наблюдение циклотронного резонанса позволяет определить эффективную массу носителей в зоне.

Вследствие сходства структуры валентных зон германия, кремния и алмаза можно было предполагать, что трем валентным подзонам будет соответствовать три значения резонансных частот. Энергетические поверхности, в соответствии с теорией Дрессельхауза, Кипа и Киттеля¹⁷, описываются выражением

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \{Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]\}; \quad (1)$$

здесь k_z, k_y, k_x — составляющие волнового вектора, A, B, C — коэффициенты, m_0 — масса свободного электрона, $\hbar$ — постоянная Планка.

Согласно этой формуле может иметь место анизотропия эффективных масс. В работе¹⁸ при исследовании естественных полупроводниковых алмазов p -типа в магнитных полях, наблюдались две резонансные линии, соответствующие эффективным массам дырок:

$$\frac{m^*}{m_0} = (0,70 \pm 0,01) \quad (H = 17,48 \text{ кэ}),$$

$$\frac{m^*}{m_0} = (1,06 \pm 0,04) \quad (H = 27,85 \text{ кэ}).$$

Эти значения были получены при температуре кристалла 1,2 °К. Носители возбуждались в зону светом. В пределах точности эксперимента резонансное поглощение микроволн не зависело от взаимной ориентации электромагнитного поля и осей кристалла, что соответствует значению коэффициента C формулы (1) $C^2 < 0,16$. Следовательно, валентные подзоны алмаза почти изотропны, в отличие от германия и кремния, где анизотропия проявляется в значительной степени.

Дополнительные данные были опубликованы в работе¹⁹. В этом случае использовалось возбуждение носителей монохроматическим светом, что позволило проследить за зависимостью интенсивности полос поглощения микрорадиоволн, соответствующим циклотронному резонансу, от энергии фотонов. Как и в работе¹⁸, измерение проводилось на природных полупроводниковых алмазах p -типа. На рис. 11 показан ход спектральной зависимости интенсивности полос циклотронного резонанса в области энергий фононов 0,3—0,4 эв. Пересечение кривой с горизонтальной осью соответствует энергии связи акцептора (высоте уровня относительно края соответствующей зоны). Разница в энергиях фотонов, как видно из рисунка, составляет $0,006 \pm 0,001$ эв. Эта энергия характеризует спин-орбитальное расщепление валентной зоны алмаза. Отсюда следует,

что полученные значения эффективных масс относятся к зоне легких дырок и отщепленной зоне соответственно.

Тяжелые дырки имеют существенно большую массу. Им соответствует широкий максимум циклотронного резонанса (рис. 12). Для тяжелых дырок —

$$\frac{m^*}{m_0} = 2,12.$$

В работе ²⁰ на основании данных циклотронного резонанса была подсчитана эффективная масса плотности состояний. Для случая сферической зоны концентрация носителей в зоне определяется выражением

$$p_i = \frac{1}{2\pi} \exp\left(\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}, \quad (2)$$

где E_F — энергия Ферми, E_V — энергия, соответствующая дну валентной зоны.

Так как в алмазе имеется три валентные зоны, то выражение (2) может быть использовано, если m^* заменить так называемой эффективной

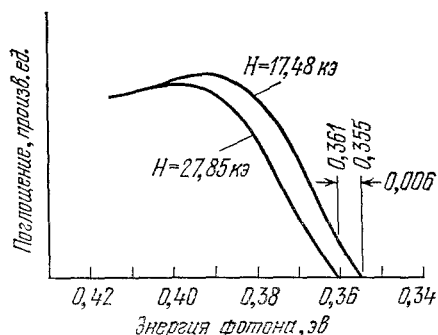


Рис. 11. Зависимость интенсивности полос циклотронного резонанса в алмазе от энергии фотонов света, возбуждающего носители заряда для эффективных масс $1,06 m_0$ (левая кривая) и $0,70 m_0$ (правая кривая) ¹⁹.

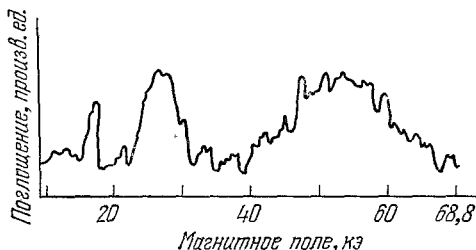


Рис. 12. Сигналы циклотронного резонанса в природном полупроводниковом алмазе p-типа при частоте $69,9 \text{ Гц}$ и температуре $1,55^\circ \text{К}$ в поле до $68,8 \text{ кэ}$ ¹⁹.

массой плотности состояний, при помощи которой учитывается вклад всех трех зон. Такие расчеты были выполнены для четырех значений коэффициента C^2 (см. выражение (1)).

Подсчитанные значения m^*/m_0 в зависимости от принятого значения C^2 оказались равными

$$\begin{array}{cccc} C^2: & 0 & 0,06 & 0,12 & 0,18 \\ \frac{m^*}{m_0}: & 3,58 & 3,66 & 3,95 & 4,77 \end{array}$$

В данном случае m^* обозначает эффективную массу плотности состояний.

Несколько ранее проведения опытов по циклотронному резонансу в работе ²¹ была исследована температурная зависимость эффекта Холла в полупроводниковых алмазах. Анализ зависимости постоянной Холла от обратной температуры в области температур около 1000°К привел к величине эффективной массы плотности состояний $0,5 m_0$. В последующих измерениях эффекта Холла на более совершенных образцах ¹⁵ было получено значение $m^* = 1,1 m_0$.

Таким образом, экспериментальные значения эффективной массы плотности состояний, определенные двумя разными способами, разли-

чаются существенно больше, чем возможные экспериментальные ошибки или неточности расчета. Авторы работы ²⁰ указывают на отсутствие этого различия, если предположить, что время релаксации в отщепленной зоне значительно превышает времена релаксации в двух вырожденных зонах. Так как отщепленная зона почти сферична, то эффективная масса плотности состояний, определенная по измерениям эффекта Холла, должна быть равной циклотронной массе в отщепленной зоне, что имеет место в эксперименте. Меньшие значения времени релаксации легких и тяжелых дырок должны были бы сказаться на экспериментальных данных по циклотронному резонансу, как расширение соответствующих резонансных максимумов. Этого не наблюдалось в работе ¹⁸. Однако следует учесть, что механизм рассеяния носителей при температурах комнатной и выше, должен отличаться от механизма рассеяния при 4 °K. В последнем случае, видимо, преобладает рассеяние на ионизованных примесях. Поэтому различие времен релаксации проявляется именно в данных измерениях эффекта Холла.

Исследования зоны проводимости алмаза методом циклотронного резонанса пока не проведены.

г) Подвижность электронов и дырок в алмазе.
Фотоионизация и ионизация заряженными частицами

Подвижность дырок в алмазе определялась главным образом, путем измерения эффекта Холла в природных полупроводниковых алмазах ^{21,15}. Наиболее надежно подвижность дырок определена в работе ¹⁵, согласно которой при 300 °K $\mu_H = 1550 \pm 150 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек.}$

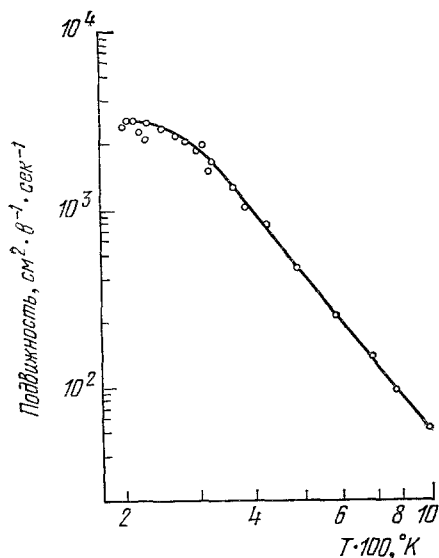


Рис. 13. Зависимость подвижности дырок от температуры природного полупроводникового алмаза по данным работы ¹⁵.

На рис. 13 представлена зависимость подвижности дырок от температуры. Вблизи комнатной температуры подвижность изменяется как $T^{-3/2}$, что указывает на рассеяние носителей акустическими колебаниями решетки. При более высоких температурах зависимость соответствует закону $T^{-2,8}$. Авторы работы ¹⁵ указывают на возможность объяснения зависимости $\mu_H \sim T^{-2,8}$ взаимодействием носителей с оптическими фононами.

В работе ²² путем измерения магнито-сопротивления полупроводникового алмаза в сильных магнитных полях (до 170 кгс) были определены подвижности дырок в трех зонах при комнатной температуре в предположении сферичных зон. Подвижности оказались равными: 3900, 195 и 1365 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек.}$, соответственно в зонах легких и тяжелых дырок и отщепленной зоне. Рассеяние обусловлено взаимодействием с акустическими колебаниями решетки.

Измерение подвижности электронов в алмазах связано со специфическими трудностями. Электроны в зоне проводимости алмаза могут быть созданы только возбуждением светом или другими ионизирующими

излучениями. Фотопроводимость алмаза, как правило, растет с уменьшением длины волны. В области длин волн видимого света фотопроводимость алмаза очень мала. На рис. 14 представлена зависимость фотопроводимости алмаза от длины волны в ультрафиолетовой части спектра по результатам работы ²³. В данном случае измерения были произведены для полупроводникового алмаза *p*-типа и алмазов-изоляторов. Аналогичные результаты были получены в работе ²⁴ для алмазов-изоляторов. Начиная с длины волны 2350 Å, фотопроводимость связана с переходами в экситонные состояния, при больших длинах волн имеет примесный характер.

Импульсы тока могут быть созданы в алмазе ядерными излучениями, например, α -частицами или электронами. Энергия, необходимая для создания пары носителей заряда электрон — дырка наиболее точно была определена в работе ²⁵ и оказалась равной $16 \pm 0,4$ эв. Так же как и в кремнии и некоторых других полупроводниках, эта величина примерно равна утроенной ширине запрещенной зоны.

Измерения холл-эффекта при возбуждении кристаллов-изоляторов светом были выполнены в работах ²⁶⁻²⁸. Величина холловской подвижности электронов при измерениях на различных образцах имела большой разброс. По данным ²⁸ подвижность при 300 °К изменялась в зависимости от образца от 900 до 2000 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. В то же время температурная зависимость подвижности в области температур 300—450 °К во всех случаях соответствовала закону $\mu_n \sim T^{-3/2}$.

Видимо, изменение подвижности нельзя было приписать разным механизмам рассеяния в различных образцах. В работе ²⁸ было показано, что разброс значений подвижности следует приписать неоднородному распределению концентрации неравновесных носителей заряда по длине образца, что, по-видимому, обусловлено или неоднородностью распределения концентрации атомов примеси, с которых возбуждаются электроны в зону проводимости, или изменением времени жизни. Авторы работы ²⁸ пришли к заключению, что холловская подвижность электронов в алмазах при 300 °К, обусловленная рассеянием носителей на акустических колебаниях решетки, равна $2000 \pm 100 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Попытки определить дрейфовую подвижность электронов и дырок были предприняты в работе ²⁹. Измерялись импульсы тока, создаваемые в кристалле алмаза α -частицами, в зависимости от напряжения, приложенного к образцу. Однако полученные значения подвижности — 3900 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ для электронов и 4800 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ для дырок представляются сильно завышенными, и, видимо, объясняются тем, что в расчетах авторы работы ²⁹ не приняли во внимание зависимость подвижности от электрического поля.

Зависимость подвижности электронов и дырок от электрического поля исследовалась в работе ²⁸. Измерялся холл-эффект при возбуждении

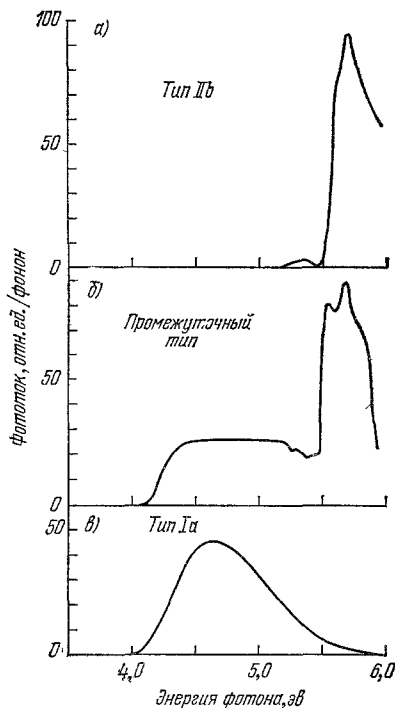


Рис. 14. Спектр фотопроводимости при 90 °К алмаза ²³.

а) Полупроводниковый алмаз (природный) (тип Ib); б) алмаз-изолятор с пониженной концентрацией азота ($<10^{19} \text{ см}^{-3}$); в) алмаз с большой концентрацией азота (тип Ia).

носителей в зону светом с энергией фотона, меньшей, чем ширина запрещенной зоны алмаза. При температуре 120 °К подвижность электронов начинает уменьшаться в поле 500 в/см и зависит от поля как $1/\sqrt{E}$. Начиная со значения поля примерно 1500 в/см наблюдается более сильная зависимость и в поле около $4 \cdot 10^3$ в/см $\mu_n \sim 1/E$. Это соответствует насыщению скорости дрейфа. При комнатной температуре влияние поля на подвижность начинается при больших значениях поля — $2 \cdot 10^3$ в/см. Из-за экспериментальных трудностей в ²⁸ не удалось получить зависимости $\mu_n \sim 1/E$ при комнатной температуре. В работе ³⁰ другой методикой было показано, что скорость дрейфа насыщается при комнатной температуре в поле 10^4 в/см и предельное ее значение равно 10^7 см/сек. Значение электрического поля, при котором начинается уменьшение подвижности, хорошо совпадает с данными расчета по существующим теориям. Что касается насыщения скорости дрейфа, то для алмаза объяснение экспериментальных результатов наталкивается на еще большие трудности, чем для германия и кремния.

Оптические фононы в алмазе имеют энергию примерно 0,16 эв. В поле 10^4 в/см число электронов с такой энергией ничтожно мало, поэтому передача энергии решетке в виде оптических фононов, как это предполагается в теории, затруднена. В данном случае нельзя даже прибегнуть к механизму накопления энергии путем электрон-электронного взаимодействия, так как в экспериментах концентрация электронов в зоне алмаза также очень мала.

3. ПРИРОДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ АЛМАЗЫ p-ТИПА

Природные полупроводниковые алмазы, как уже было сказано выше, всегда обладают проводимостью p-типа. Так как полупроводниковые алмазы добываются в очень небольших количествах, практического применения они не имеют. Однако большинство физических исследований, о которых говорилось в предыдущем разделе, выполнено именно на этих природных полупроводниковых алмазах. Это относится также к исследованиям свойств акцепторного примесного центра в алмазе.

а) Энергия ионизации и возбужденные состояния акцепторов

Первые измерения оптических и электрических свойств полупроводниковых алмазов были сделаны в работах ^{21, 31, 32} и продолжены на более тщательно отобранных образцах в работах ^{15, 33, 34}.

На рис. 15 представлена зависимость концентрации свободных носителей от обратной температуры ¹⁵. Концентрации акцепторов N_a и доноров N_d получены из этой зависимости графическим методом (показано пунктиром). Энергия ионизации акцептора составляет $0,369 \pm 0,007$ эв. Следует отметить, что значения энергии ионизации акцептора в алмазе изменяются от образца к образцу от 0,29 до 0,37 эв. Значение $(N_a - N_d)$ обычно лежит в пределах $10^{15} - 10^{17}$ см⁻³. Разброс значений энергии ионизации может объясняться как неоднородностью распределения примесей по образцу и, следовательно, неточностью измерений постоянной Холла, так и механическими натяжениями, имеющимися в кристалле.

На рис. 16 представлен спектр поглощения алмаза в инфракрасной области ³⁴. В области 0,2—0,32 эв накладывается поглощение, связанное с колебаниями решетки ³⁵. Отчетливо выраженные максимумы обусловлены переходами дырок из основного в возбужденные состояния. Примерно при энергии 0,37 эв начинается континуум, который обусловлен фотоиони-

зациям дырок. Максимумы на рис. 16 могут быть объединены в пары, энергетическое расстояние в каждой паре между пиками составляет 0,002 эв. Так как при температуре 5 °К более высокоэнергетическая компонента пары увеличивается, а низкоэнергетическая почти исчезает³⁶, есть основания считать, что 0,002 эв есть спин-орбитальное расщепление основного

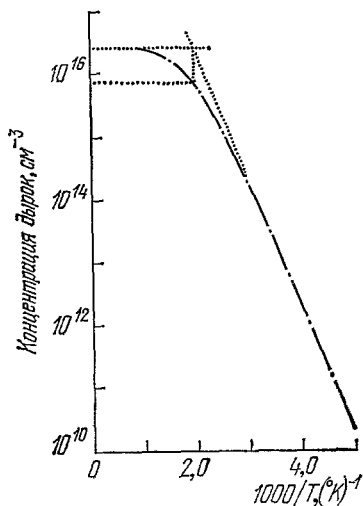


Рис. 15. Концентрация свободных носителей в зависимости от температуры¹⁵.

Алмаз: $2,93 \times 1,52 \times 1,52$ мм³, $N_a = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{16}$ см⁻², $N_d = (3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{16}$ см⁻², $N_d = (5,6 \pm 1,2) \cdot 10^{16}$ см⁻².

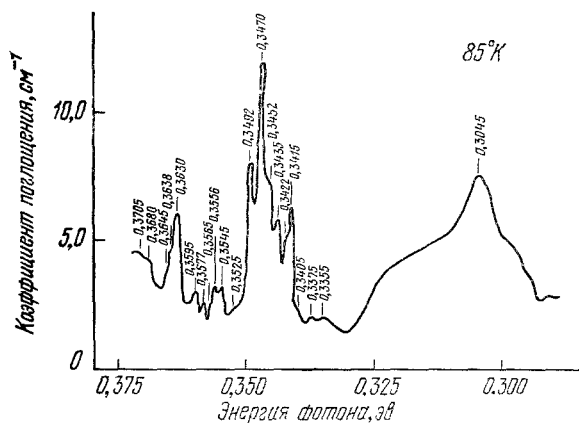


Рис. 16. Спектр оптического поглощения полупроводникового алмаза при 85°K³⁴.

состояния акцептора. В той же работе³⁴ исследовано оптическое поглощение алмаза при одноосном сжатии.

Применение для алмаза приближения эффективной массы, строго говоря, не оправдано. Боровский радиус основного состояния, оцененный по формуле

$$\rho = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* e^2},$$

где m^* — эффективная масса, а ϵ — диэлектрическая проницаемость, равен примерно $4 \text{ \AA}$ ($m^*/m_0 \sim 1$). Такое малое значение боровского радиуса акцептора исключает правомерность использования самой формулы. Поэтому полной теории акцепторных состояний в алмазе не существует. Однако авторы работы³⁴ использовали теорию эффективной массы и теорию групп для качественного анализа возбужденных состояний акцептора в алмазе, для которых энергия связи значительно меньше. Им удалось составить схему переходов дырок при взаимодействии с квантами света, которая хорошо совпадала с результатами их экспериментов по одноосному сжатию и данных по температурной зависимости.

Подтверждение схемы переходов, предложенной авторами³⁴, было получено при исследовании штарк-эффекта на акцепторе в алмазе³⁷. Предполагалось, что штарк-эффект на основном состоянии акцептора меньше, чем это может быть определено в эксперименте, поэтому сдвиг и расщепление максимумов поглощения в электрическом поле приписывались штарк-эффекту на возбужденных состояниях. Данные о расщеплении (или расширении) и сдвиге максимумов оптического поглощения позволили судить о степени вырождения данного состояния: только сдвиг

линии указывал на двукратное вырождение, сдвиг и расщепление (или уширение) на четырехкратное. Схема переходов, предложенная в ³⁴, вместе с данными о штарк-эффекте приведена на рис. 17 (из работы ³⁷). Все энергии отсчитываются от основного состояния акцептора. Первое возбужденное состояние представлено на спектре широкой полосой с центром при 0,3045 эв. Это состояние должно содержать два уровня

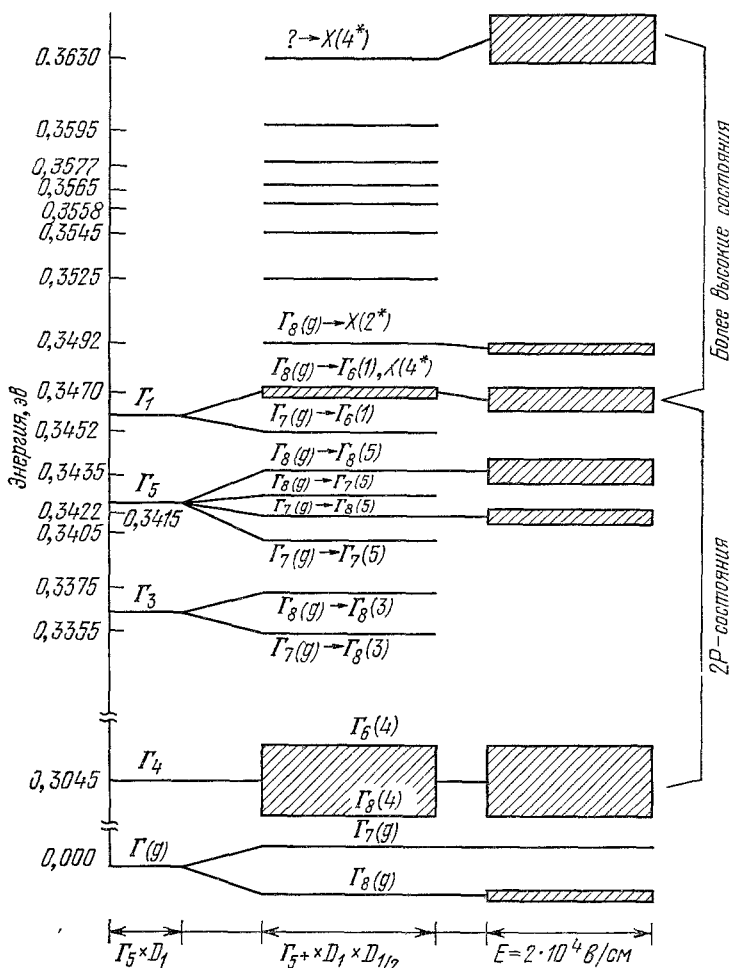


Рис. 17. Диаграмма энергетических уровней акцепторных состояний в полупроводниковом алмазе.

Первая колонка — положение уровня без учета спин-орбитального расщепления, вторая — с учетом этого расщепления, третья — влияние на уровни приложенного электрического поля ³⁶.

(неразрешенных) — один из них четырехкратно вырожден, второй — двукратно. В электрическом поле полоса сдвигается и расширяется, что можно объяснить параллельным сдвигом обоих уровней и уширением одного из них. Однако большую ширину нельзя объяснить наложением двух перекрывающихся полос. Следует принять предположение, высказанное авторами ³³, которые связали большую ширину полосы 0,304 эв с уменьшением времени жизни дырки на данных возбужденных уровнях. Дырка, возбужденная на уровень 0,304 эв, почти мгновенно переходит на другой уровень, переходы на который из основного запрещены.

Правомерность рассмотрения возбужденных состояний с точки зрения теории эффективной массы подтверждают также данные по эффекту Зеемана на акцепторных состояниях в алмазе³⁸. Детально исследовалось расщепление в магнитном поле уровней 0,347 и 0,349 эв.

Непрерывное поглощение, которое начинается при энергии фотона 0,37 эв и связано с фотоионизацией дырки, простирается далеко в область видимого света, постепенно уменьшаясь в интенсивности. Это поглощение обуславливает голубую окраску полупроводниковых алмазов. На фоне непрерывного поглощения были выявлены достаточно хорошо выраженные максимумы при энергиях 0,462; 0,508; 0,625 и 0,670 эв. Наличие этих максимумов удовлетворительно объясняется переходом на возбужденные состояния 0,304; 0,347 и 0,363 эв с эмиссией поперечного оптического фонона, энергия которого равна примерно 0,16 эв.

Участие фононов в электронных переходах в полупроводниковом алмазе проявляется еще более отчетливо в спектральной зависимости фотопроводимости³⁹. На рис. 18 представлена спектральная зависимость фотопроводимости для полупроводникового алмаза. Порог фотопроводимости соответствует энергии ионизации акцептора; в области больших энергий наблюдается сложная структура. Отчетливые минимумы фототока на рис. 18 *d* и *e*, и *d'* и *e'* отличаются от пиков поглощения 0,304 и 0,347 эв на энергию, равную 0,161 и 2·0,161 эв, т. е. кратную энергию оптического фонона. Появление этих минимумов связано с уменьшением времени жизни свободных носителей при данных энергиях кванта. Если освобожденная светом дырка приобретает от светового кванта избыточную энергию по отношению к энергии возбужденного состояния, кратную энергии оптического фонона, то возрастает вероятность захвата дырки на это возбужденное состояние акцептора с одновременной эмиссией фононов. Захват происходит главным образом на возбужденные состояния 0,304 и 0,347 эв.

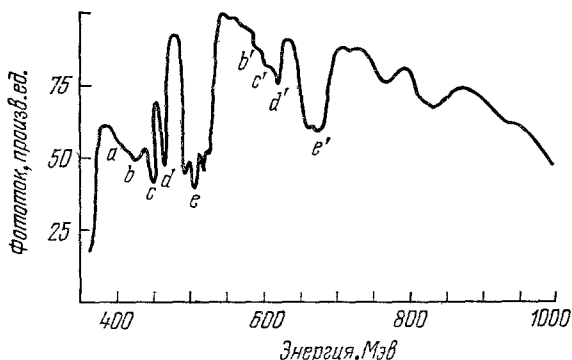


Рис. 18. Спектральная зависимость фотопроводимости полупроводникового алмаза при 77 °К³⁹. Минимум *e'* является двухфотонным повторением минимума *e* и т. д.³⁹.

б) Природа акцепторных центров

Исследования оптических и электрических свойств довольно большого количества образцов природных полупроводниковых алмазов показали, что акцептор, который обуславливает эти свойства, имеет одну и ту же природу. До недавнего времени считалось, что таким акцептором является атом алюминия, замещающий атом углерода в узле решетки. В природных алмазах всегда обнаруживали алюминий, часто в значительных количествах⁴⁰. Очень малая распространенность полупроводниковых алмазов объяснялась тем, что во всех алмазах также содержался в больших количествах азот — до одного атомарного процента. Азот, как примесь V группы таблицы Менделеева, является донором (в алмазе — глубоким) и компенсирует акцепторы. Однако такая идентификация не была принята как окончательная⁴¹. Сомнения вызывали также

некоторые данные о свойствах синтетических алмазов, о которых будет сказано в дальнейшем.

Наиболее достоверные сведения о природе акцептора в природных полупроводниковых алмазах были получены в ⁴². Измерялся эффект Холла в диапазоне температур 150—1250 °К, поглощение в инфракрасной области спектра и содержание алюминия методом нейтроноактивационного анализа. В табл. III сопоставляется содержание алюминия, определенное методом активационного анализа и концентрация акцепторных центров по данным об эффекте Холла.

Таблица III

Масса алюминия ($\times 10^{-9}$), г

Образец	По данным измерений эффекта Холла	По активационному анализу	
		Эксперимент I	Эксперимент II
D 114	$20,8 \pm 1,0$	$1,5 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,4$
D 119	$49,4 \pm 2,0$	$1,6 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,4$
SA 65C	$5,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,4$
SA 65E	$18,1 \pm 1,0$	$1,4 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,4$
CS 2	$55,3 \pm 3,0$	$13,7 \pm 0,7$	$13,3 \pm 0,7$

Данные табл. III вполне убедительны: из них следует, что концентрация атомов алюминия окажется меньше, чем концентрация акцепторов (в некоторых кристаллах на порядок).

Это обстоятельство исключает более ранние предположения о роли алюминия как доминирующего акцептора в алмазе. Авторы ⁴² считают, что наиболее вероятной примесью, обуславливающей полупроводниковые свойства алмаза, является бор. Данные, полученные на синтетических полупроводниковых алмазах, легированных при выращивании, а также методом внедрения ионов, как это будет показано ниже, подтверждают это предположение.

в) Т е р м о-э. д. с.

Измерение термо-э. д. с. полупроводникового алмаза было выполнено в диапазоне температур 200—700 °К ⁴³. При 300 °К величина термо-э. д. с. равна $3,5 \text{ мВ/град}$. Анализ экспериментальных данных показал, что при температурах ниже 300 °К преобладает составляющая термо-э. д. с. α_P , обусловленная эффектом увлечения электронов фононами. При температуре 200 °К α_P для алмаза равна $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ в/град}$ (для кремния $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ в/град}$).

4. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ АЛМАЗЫ

Через несколько лет после осуществления синтеза алмазов ⁴⁴ Вен-торфом и Бовенкерком ⁴⁵, а также Хаггинсом и Кэнноном ⁴⁶ были выращены полупроводниковые алмазы. В качестве легирующей примеси вводились бор, алюминий и бериллий. Когда качество кристаллов улучшилось, были проведены достаточно подробные исследования их свойств. Электрические свойства изучались в работах ⁴⁷⁻⁵¹.

На рис. 19 представлена зависимость коэффициента Холла от обратной температуры для различных образцов ⁴⁸. На рис. 20 для тех же образцов дана зависимость сопротивления от обратной температуры.

На основании полученных данных можно сделать вывод ⁴⁸, что энергия ионизации акцепторов во всех образцах одинакова. Разные значения энергии активации проводимости могут быть объяснены концентрационной

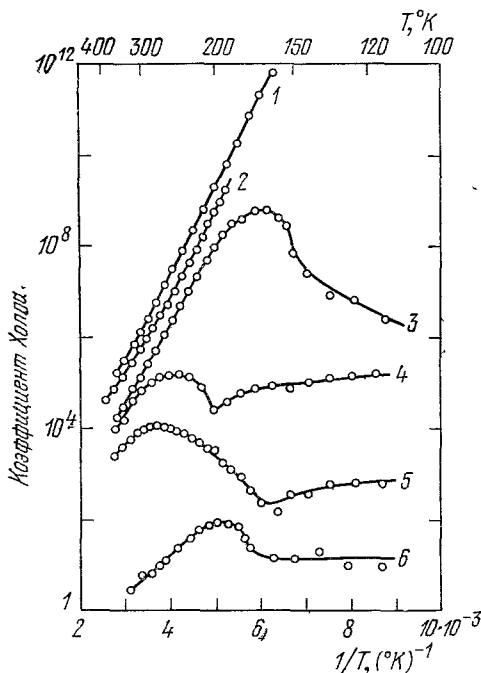


Рис. 19. Зависимость коэффициента Холла (в $\text{см}^3/\text{к}$) от обратной температуры ⁴⁸. Масштабы кривых различны: 1 — $\times 10$, 2 — $\times 3$, 3 — $\times 1$, 4 — $\times 1$, 5 — $\times 10^{-1}$, 6 — $\times 10^{-2}$. 1 — природный, 2 — легирован алюминием, 3–6 — легирован бором.

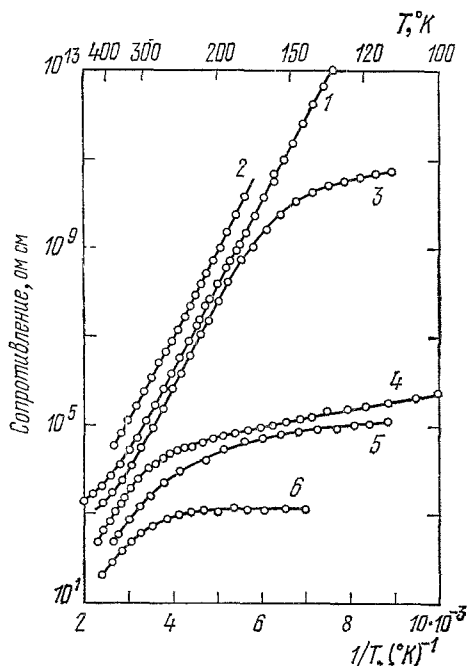


Рис. 20. Зависимость сопротивления от обратной температуры ⁴⁸. Обозначения кривых те же, что на рис. 19.

зависимостью энергии ионизации, а также проявлением механизма прыжковой проводимости. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что во всех образцах, намеренно легированных бором, в больших количествах присутствовал алюминий.

Измерения поглощения в синтетических полупроводниковых алмазах в инфракрасном диапазоне длин волн выполнены в работах ^{52, 53}.

На рис. 21 представлена часть спектра поглощения природного и синтетического алмаза ⁵². В данном диапазоне энергий фотонов поглощение связано с переходом на третье и четвертое возбужденные состояния акцептора. Как видно из рис. 21, спектры поглощения идентичны, за исключением того, что спектр синтетического алмаза более размыт.

Таким образом, исследования 1962—1970 гг., проведенные на синтетических алмазах, показали, что природные алмазы и синтетические алмазы, легированные алюминием и бором, имеют один и тот же акцептор. Поскольку все эти алмазы содержали алюминий, авторы работ пришли к выводу, что акцептором в алмазе является алюминий. Бору приписывали уровень, расположенный на меньшем расстоянии по энергии от потолка валентной зоны, и поэтому он мог быть скомпенсирован примесями в первую очередь. Одно обстоятельство оставалось неясным: увеличение концентрации алюминия не приводило к значительному уменьшению сопротивления, в то время как при введении бора сопротивление образцов падало.

Помимо изучения электрических и оптических свойств синтетических алмазов, исследовался спектр ЭПР⁵⁴. В спектре проявились две широкие полосы, которые авторами⁵⁴ были идентифицированы как резонансное поглощение на свободных и связанных дырках. Количественных оценок сделать не удалось из-за плохого качества образцов.

Значительное изменение положения с синтетическими алмазами было достигнуто к 1971 г., когда авторам работ^{55, 56} удалось показать, что в лаборатории могут быть выращены кристаллы алмаза без включений и значительных натяжений, с относительно малым количеством неконтролируемых

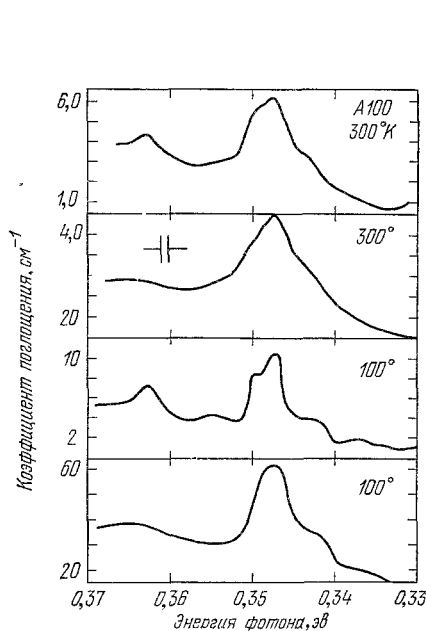


Рис. 21. Спектральная зависимость поглощения полупроводниковых алмазов — природного A100 (кривые 1—3-я сверху) и синтетического (кривые 2—4-я сверху) — по данным⁵².

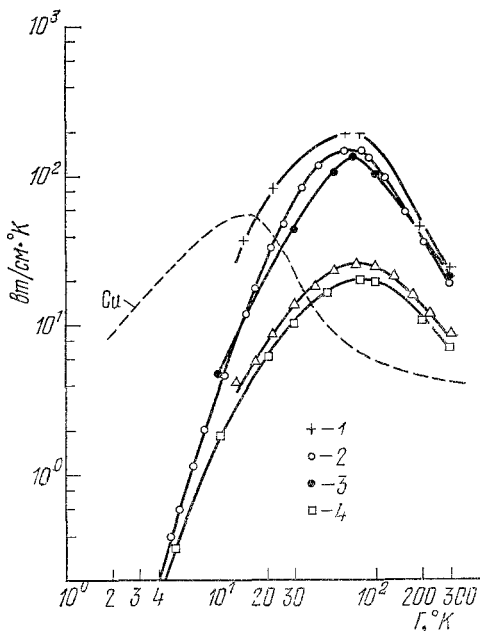


Рис. 22. Зависимость теплопроводности от температуры для синтетических и природных алмазов⁵⁶.

Синтетические алмазы: 1—азот, 10^{16} атомов/см³, 2 — азот, 10^{-2} ат.%. Природные алмазы: 3 — типа IIa (малая концентрация азота), 4 — тип Ia, $3,5 \cdot 10^{20}$ атомов/см³ азота; Δ — тип Ia и IIa — классификация алмазов, используемая в¹.

примесей (азота $< 10^{16}$ см⁻³). Вес выращенных кристаллов достигал одного карата. Были выращены также и полупроводниковые кристаллы при одновременном легировании алюминием и бором. Как указывают сами авторы работы, эти алмазы дороже, чем природные, но они имеют исключительное значение для физических исследований и применений в электронике.

На рис. 22 представлены кривые зависимости теплопроводности от температуры синтетических и природных алмазов разных классов⁵⁶. Видно, что теплопроводность синтетического алмаза превышает теплопроводность самого лучшего природного, что говорит о более совершенной структуре. В этих же работах был решен вопрос и о природе акцептора. На рис. 23 представлены спектры поглощения алмазов: не легированного специально, но в составе которого был обнаружен азот; легированного алюминием; легированного алюминием и бором. Только в последнем случае в спектре появилось поглощение, характерное для полупроводникового алмаза. Роль алюминия, видимо, сводится к связыванию азота в процессе роста кристалла, благодаря чему акцептор — бор может оказаться некомпен-

сированным. В работах ^{57, 58} было показано, что такую же роль, как алюминий, выполняет титан. В образцах, свободных от макровключений, концентрация алюминия оказалась очень незначительной — видимо; растворимость его в алмазе мала. Поэтому данные ⁵⁶ не исключают алюминий из числа возможных акцепторов в алмазе.

В работе ⁵⁷ изучались инфракрасные спектры синтетических алмазов с примесью мышьяка. В спектре обнаружены новые интенсивные полосы поглощения при 0,351 и 0,507 μ . К сожалению, электрических измерений на этих кристаллах сделано не было.

К синтетическим полупроводниковым алмазам следует также отнести пленки алмаза, легированные бором, выращенные на поверхности зерен порошка из природного алмаза при давлении 0,1—1 тор и температуре 1050 °C, т. е. в условиях, когда алмаз термодинамически метастабилен ⁵⁹. В этом случае происходит эпитаксиальное наращивание алмаза из газовой фазы — смеси диборана и метана. Наращивание такой пленки на монокристалл природного алмаза сначала ⁵⁹ не увенчалось успехом. Однако затем ⁶⁰ было показано, что на поверхности алмаза эпитаксиальным наращиванием из газовой фазы могут быть получены монокристаллические пленки, площадью в несколько кв. мм. Хотя в работе ⁶⁰ исследовались пленки, которые специально не легировались, можно думать, что получение полупроводниковых пленок этим способом может быть освоено в ближайшем будущем.

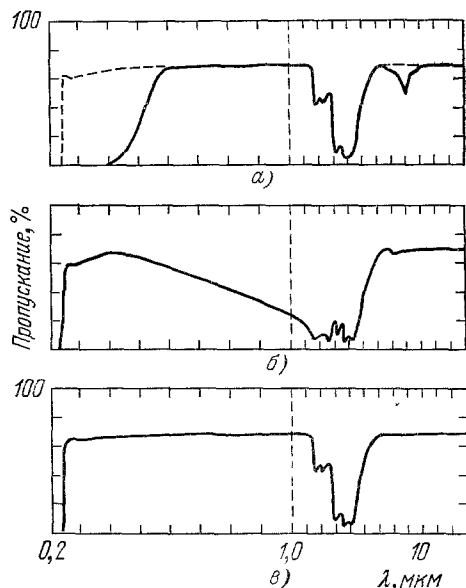


Рис. 23. Спектр поглощения синтетических алмазов ⁵⁶.

а) Большая концентрация азота; б) легированный алюминий и бором; в) легированный только алюминием. Штриховой линией обозначена граница изменения масштаба по оси длины волн.

5. АЗОТНЫЕ ЦЕНТРЫ В АЛМАЗЕ

Второй примесью после бора, которая легко входит в решетку алмаза в больших количествах (до одного атомарного процента), является азот ⁶¹. Азот, видимо, так же как и бор, замещает атом углерода в решетке. Как элемент V группы таблицы Менделеева азот должен быть донором. Однако все алмазы, содержащие большое количество азота — хорошие изоляторы.

Одиночные замещающие углерод атомы азота проявляются в спектре электронно-парамагнитного резонанса в виде характерных полос поглощения ⁶². Анализ спектров ЭПР показал, что донорный электрон сильно локализован, т. е. энергетический уровень его лежит на значительном расстоянии от дна зоны проводимости. Поэтому концентрация свободных электронов в зоне при невысоких температурах практически равна нулю.

Концентрация одиночных атомов азота в природных алмазах составляет лишь небольшую часть от общей, причем отношение концентраций в различных кристаллах обычно постоянно и равно $2 \cdot 10^{-5}$ ⁶³. Основное количество азота в природных алмазах находится в виде сложных образо-

ваний. Наиболее надежно идентифицированы центр, состоящий из двух спаренных атомов азота ⁶⁷ и сложная ассоциация, состоящая из двух слоев атомов азота. Такая ассоциация имеет вид пластинки, расположенной в плоскости [100] ⁶⁸. Оба эти центра непарамагнитны. Интересно отметить, что в синтетических алмазах, наоборот, подавляющее количество азота находится в виде одиночных изолированных атомов ⁶⁴. По-видимому, условия роста кристаллов в природе и лаборатории различаются существенно.

Наличие азота сопровождается появлением широкой полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра, которая начинается при энергии фотона около 4 эв и сливается с собственным поглощением алмаза ¹. В той же области спектра наблюдается фотопроводимость, причем носителями заряда, освобожденными квантами света, являются электроны ²⁴. Это показывает, что энергия ионизации азотного донора равна примерно 4 эв. Энергия ионизации, наверное, зависит от того, в каком виде находится азот. Поэтому спектры поглощения и фотопроводимости имеют вид широких полос.

Примесь азота в алмазе обуславливает появление локальных колебаний решетки, которые оптически активны и дают поглощение в инфракрасной части спектра. Вид спектра поглощения на локальных колебаниях зависит от преобладания той или иной формы азотных ассоциаций и может быть различен в разных кристаллах.

В работе ⁶⁵ приведен расчет энергии ионизации азотного донора в алмазе. Был использован метод комбинаций атомно-молекулярных орбит. Предварительно таким методом была рассчитана зонная структура чистого алмаза. Так как авторы использовали для расчета ограниченное число атомов углерода, то зона валентная, а проводимости состояли из дискретных близко расположенных уровней. Энергетический промежуток между зонами, получившийся в результате расчета, близок по величине к экспериментальному. Энергия ионизации азотного донора оказалась равной 4 эв.

К настоящему времени по исследованию примесного азота в алмазе сделано много работ (см. обзор ⁶⁹).

Помимо бора и азота в алмазе современными методами анализа обнаружено много других элементов в количествах 10^{17} — 10^{18} см⁻³. Однако влияние этих элементов на физические и оптические свойства алмаза не обнаруживается. Неясно также, каким образом эти примеси входят в решетку алмаза. Возможно, что подобно алюминию примеси главным образом находятся в виде макровключений, а сам кристалл алмаза гораздо чище, чем это всегда предполагалось.

Наибольший интерес представляет поведение в алмазе примесей V группы таблицы Менделеева — фосфора, мышьяка и т. д. Эти примеси должны бы быть подобно азоту донорами. Однако до сих пор полупроводникового алмаза *n*-типа не было обнаружено ни в природе, ни при синтезе.

6. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ АЛМАЗЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВНЕДРЕНИЯ ИОНОВ

Попытки ввести в алмаз примеси, обуславливающие полупроводниковые свойства, обычным методом диффузии пока не привели к желаемым результатам. Диффузия в алмазе начинается только при очень высоких температурах (больше 1500 °C), когда алмаз при нормальных давлениях нестабилен. В работе ⁷⁰ указывалось, что полупроводниковые слои были получены под давлением при высокой температуре путем диффузии бора в природных алмаз. Однако осталось неясным, имела ли место в данном

случае действительно диффузия бора или эпитаксиальное наращивание полупроводникового слоя на поверхности кристалла.

В последние годы получило распространение введение примесей в кристаллы методом внедрения ускоренных ионов. Достоинства метода ионного внедрения известны. Основной и, к сожалению, неизбежный недостаток состоит в возникновении большого числа смещений из узлов атомов в кристалле. Поэтому успех применения метода к алмазу зависел от возможности восстановления кристаллической решетки путем отжига.

Первое краткое сообщение американских авторов о ионном внедрении в алмазы появилось в 1965 г.⁷¹ и советских авторов в 1966 г.⁷². Дальнейшие исследования электропроводности легированных слоев алмаза после высокотемпературного отжига⁷³, канализирования протонов высоких энергий в алмазе⁷⁴ и парамагнитного резонанса⁷⁵ показали, что разрушенная при внедрении ионов кристаллическая решетка после отжига при 1400 °C в значительной степени восстанавливается.

Наиболее подробно удалось исследовать полупроводниковые слои *p*-типа, полученные внедрением акцепторной примеси бора⁷⁶.

Внедренные атомы бора, видимо, на первых стадиях отжига занимают узлы решетки и не диффундируют даже при высоких температурах. На рис. 24 даны зависимости $\lg \sigma_s = f(1/T)$ и $\lg R_s = f(1/T)$ ⁷⁶. Здесь σ_s — поверхностная проводимость, т. е. проводимость 1 см² слоя, R_s — эффективная постоянная Холла, равная $R_s = 1/ep_s$, p_s — число носителей заряда на 1 см² слоя. Измерения проводились на разных стадиях отжига. Данные рис. 24 показывают, что отжиг дефектов идет до температуры 1350—1400 °C, так как концентрация свободных носителей и проводимость слоя увеличиваются от отжига к отжигу. Постоянная Холла R_s имеет максимум, зависимость $\lg \sigma_s = f(1/T)$ при той же температуре изменяет наклон. Это указывает на то, что в области температур ниже 600 °K в данном образце проводимость осуществляется по примесям («прыжковая» проводимость). Последнее обстоятельство находится в соответствии с большой концентрацией акцепторов в слое — около 10^{19} ат/см³. Энергию ионизации акцептора определяет наклон высокотемпературной части

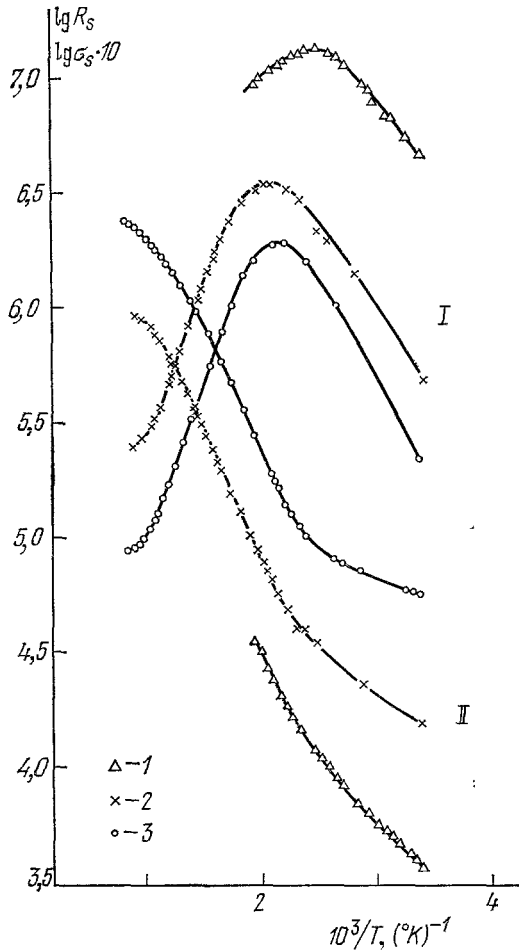


Рис. 24. Зависимость постоянной Холла R_s (I) и электропроводности слоя алмаза (II) с внедренными атомами бора.

Энергия ионов — 55 кэВ, доза — $1,7 \cdot 10^{15}$ см⁻². Температура отжига (°C): 1000 (1), 1150 (2) и 1350 (3).

Таблица IV

№ образцов	Доза облучения, ион/см ²	Удельное сопротивление слоя (ом × см) при T = 300° К	N _{as} — N _{ds} (экстраполирован)	Подвижность, см ² /в.сек		Примечание
				T=300 °К	T=600 °К	
Б о р						
13 К	1,7·10 ¹⁵	6	1,5·10 ¹⁴	40		В образце 13 К при 300° К проводимость «прыжковая»
80	10 ¹⁵	6	5·10 ¹³	30	100	
78	6·10 ¹⁴	13,5	10 ¹³	500	180	
82	6·10 ¹⁴	13,5	4·10 ¹³	700	180	
72	3·10 ¹⁴	30	2·10 ¹³	400	110	
Л и т и й						
62 М	1,2·10 ¹⁵	0,6	—	—	—	Измерения проводились на переменном токе
67 М	6·10 ¹⁵	0,8	—	—	—	
65	1,2·10 ¹⁵	1,2	—	—	—	
65	3·10 ¹⁶	1	—	—	—	
132	1,2·10 ¹⁵	10 ⁴	—	—	—	
132	6·10 ¹⁵	10 ³	—	—	—	

зависимости $\lg R_s = f(1/T)$. В табл. IV приведены значения энергии ионизации, подвижности и поверхностной концентрации нескомпенсированных акцепторов для нескольких образцов. Данные таблицы показывают, что подвижности могут быть получены достаточно большие. Энергия ионизации — 0,3 эв — близка к значению энергии ионизации акцептора в природных алмазах ⁷⁹.

Внедрение в алмаз ионов лития представляет особый интерес, так как в результате внедрения были получены первые полупроводниковые алмазы *n*-типа.

Исследование распределения внедренного лития в алмаз позволило установить, что положение максимума концентрации соответствует теории ⁷⁷. Однако часть ионов оказывается на расстояниях, существенно больших, чем это следует из теории. В то время как вблизи максимума концентрации атомы лития находятся в сильно разупорядоченном слое кристалла, на «хвосте» кривой распределения концентрация дефектов относительно мала. Вероятно, в связи с этим обстоятельством отжиг легированных слоев в области максимальной концентрации и в области «хвоста» проходит различно ⁷⁸. С увеличением температуры отжига электропроводность алмаза в слое, соответствующем максимуму концентрации лития, падает, а в области «хвоста» растет. После отжига при температуре 1400 °С общая электропроводность слоя алмаза, легированного литием, превышает проводимость слоя непосредственно после внедрения на несколько порядков. Проводящий слой лежит на глубине, в 2—3 раза превосходящей глубину максимума концентрации лития, и отделен от поверхности слоем алмаза-изолятора. На рис. 25 представлено изменение проводимости при послойном травлении легированного слоя ⁷⁸. Аномальное распределение концентрации атомов лития и проводимости в настоящее время не получило исчерпывающего объяснения.

Получение омических контактов, необходимых для исследования эффекта Холла и изучения свойств *p* — *n*-перехода, оказалось очень трудным и в настоящее время не завершено. Это, видимо, связано с тем, что энергетический барьер на границе алмаз *n*-типа — металл (алюминий, золото) очень велик, во всяком случае много больше, чем для кремния.

В табл. IV приведены значения удельного сопротивления легированных слоев для различных доз внедренных ионов лития. Видно, что сопротивление плохо коррелирует с дозой. Некоторые образцы (относительное число которых невелико) имеют большое удельное сопротивление, что, видимо, объясняется наличием компенсирующих неконтролируемых примесей.

Зависимость $\lg \sigma_s = f(1/T)$ представляет собой прямую линию; энергия активации проводимости равна 0,17 эв.

Полупроводниковые слои n -типа в алмазе удавалось создавать путем внедрения ионов углерода и элементов V группы таблицы Менделеева^{73,81}.

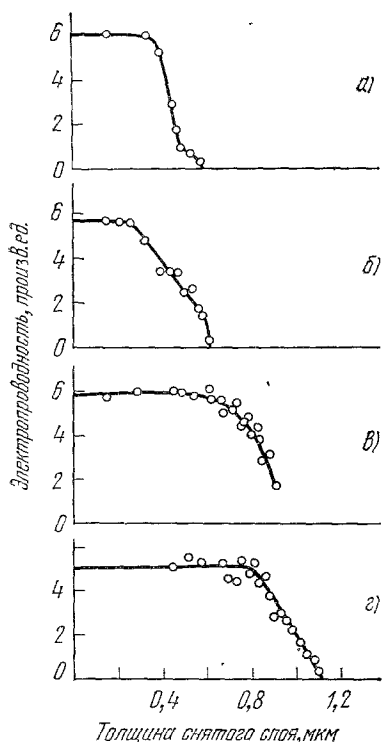


Рис. 25. Кривые изменения поверхностной проводимости слоя с внедренными атомами лития при последовательном стравливании для четырех образцов.

Доза — $3 \cdot 10^{18}$ см⁻², энергия (кэв); 40 (а—в) и 80 (г). Образец б) отжигался при 1400 °C 30 час.

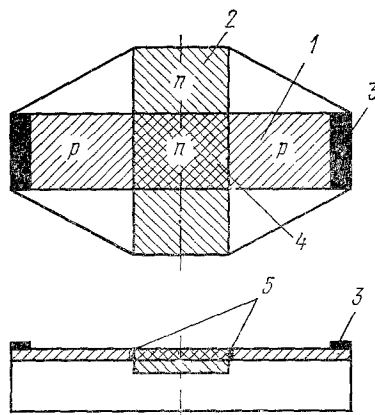


Рис. 26. Образец с $p-n$ -переходами.

1 — p -область с внедренным бором, 2 — n -область с внедренным фосфором, 3 — омический контакт, 4 — n -область, бор перекомпенсирован фосфором, 5 — $p-n$ -переходы.

Однако отжиг при температуре выше 800 °C приводил к исчезновению проводимости. После отжига при температуре 800 °C и ниже основная часть радиационных дефектов сохраняется. Такие слои представляют собой сильно компенсированные полупроводники с малой подвижностью. Несмотря на это, путем внедрения в алмазную пластинку ионов бора и фосфора удалось впервые осуществить $p-n$ -переход в алмазе⁸⁰. Структура с $p-n$ -переходом изображена на рис. 26. Плоскость $p-n$ -перехода лежит перпендикулярно к плоскости легированных слоев p - и n -типа; площадь равна примерно $2 \cdot 10^{-6}$ см².

На рис. 27 представлена вольт-амперная характеристика, а на рис. 28 спектральная зависимость фото-э. д. с., возникающей при освещении $p-n$ -перехода ультрафиолетовым светом. Фоточувствительность лежит в области длин волн, соответствующих краю собственного поглощения в алмазе.

В настоящее время трудно ответить на вопрос, почему внедрение элементов V группы не привело к образованию в алмазе электрически-

активных доноров. Возможно, что, замещая углерод в узле решетки, все эти элементы подобно азоту дают глубокие донорные уровни. Возможно также, что они не входят как примесь замещения. Так, например,

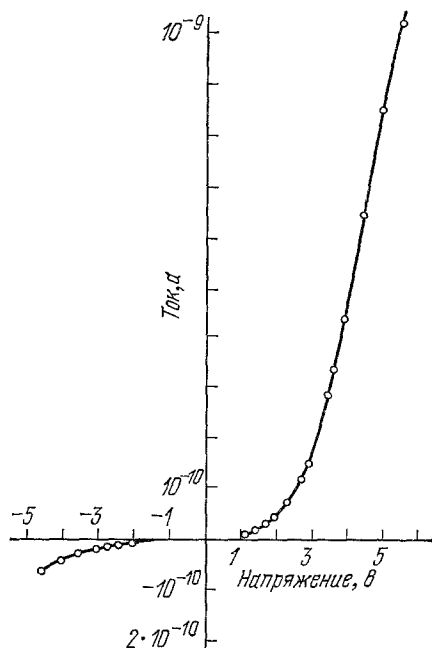


Рис. 27. Вольт-амперная характеристика $p - n$ -перехода.

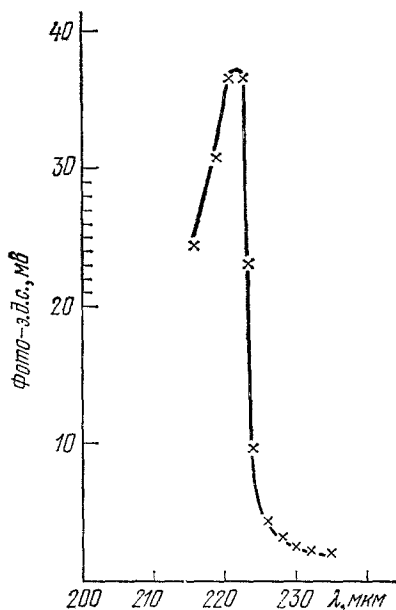


Рис. 28. Зависимость фото-э. д. с. $p - n$ -перехода от длины волны возбуждающего света.

в работе ⁷⁴ было показано, что после отжига при 900 °С внедренные атомы фосфора не находятся в узлах решетки. При больших температурах отжига подобные эксперименты не проводились.

7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АЛМАЗОВ

Получение синтетических полупроводниковых алмазов хорошего качества, успехи, достигнутые в ионном легировании алмазов, а также выявление возможности эпитаксии алмаза на алмазе делают реальным внедрение этого уникального материала в полупроводниковую электронику. В настоящее время можно говорить о разработанных электронных приборах на основе алмаза, сведения о применении которых уже имеются: алмазном детекторе ядерных излучений ²⁵ и термисторе ⁸².

Рабочий объем алмазного детектора представляет собой достаточно совершенный и однородный изолирующий алмаз (природный). Основная особенность нового типа детектора состоит в использовании контактов, инжектирующих носители заряда в объем кристалла, что позволяет избежать объемной поляризации и обеспечить устойчивость работы детектора. Алмазные детекторы могут работать при высоких температурах (до 300 °С), а также в агрессивных химических средах. Они обладают радиационной стойкостью, на два порядка большей, чем кремниевые (по нейтронам), и низким уровнем шума. Последнее обстоятельство делает их пригодными для детектирования низкоэнергетических ядерных излу-

чений. На рис. 29 показаны энергетические спектры электронов конверсии различных изотопов, снятые при комнатной температуре.

Сильная зависимость электропроводности от температуры, малая теплоемкость и большая теплопроводность алмаза делают его идеальным термистором — чувствительным и малоинерционным.

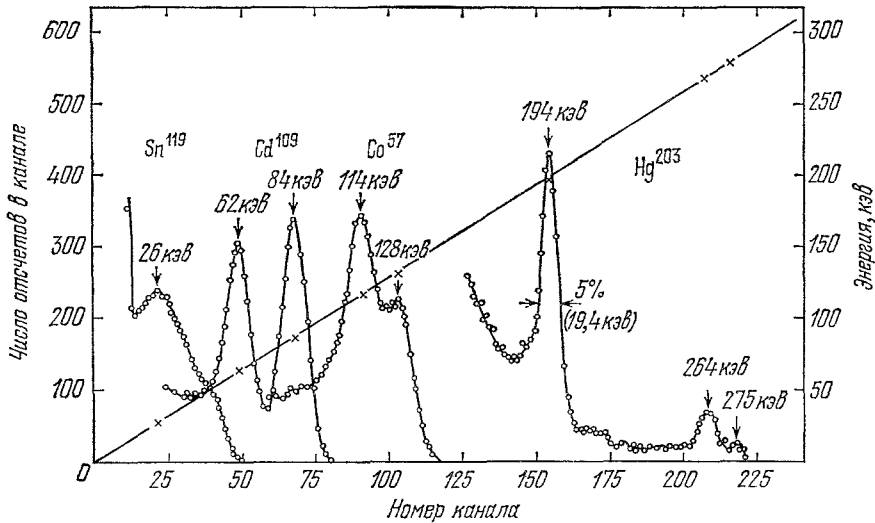


Рис. 29. Энергетический спектр электронов конверсии изотопов Sn^{119} , Cd^{109} , Co^{57} , Hg^{203} .

Благодаря большой теплопроводности алмаз находит себе применение также в качестве теплоотвода для полупроводниковых приборов (например, лавинно-пролетных кремниевых диодов, полупроводниковых лазеров ⁸³). Рассеиваемая мощность при этом может быть увеличена в несколько раз.

В работе ⁸⁴ исследовались вольт-емкостные характеристики барьеров Шоттки на полупроводниковых синтетических алмазах *p*-типа. Авторами была предложена модель для расчета таких характеристик с учетом времени освобождения носителей с акцепторного уровня в зону, а также последовательно включенного сопротивления полупроводника, которым для алмаза пренебречь нельзя. Величина потенциального барьера золото — алмаз лежала в пределах 1,25—1,45 эв, что совпадает с ранее полученными данными ⁸⁵. Результаты работы, видимо, могут стать основанием для разработки новых высокочастотных приборов.

Природные алмазы люминесцируют в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Выход люминесценции достаточно велик — по данным работы ⁸⁶ при возбуждении электронами он составляет 0,01—0,03 фотона на пару электрон — дырка. Поэтому *p-i-n*-структуры на основе алмаза смогут явиться эффективными источниками излучения.

Однако следует думать, что это только первые шаги в данном направлении.

В настоящее время трудно предсказать все области применения полупроводниковых алмазов. Они будут возникать по мере развития технологии получения чистого материала; по мнению авторов настоящего обзора, особое значение может приобрести эпитаксиальная методика.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Physical Properties of Diamonds, Ed. R. Berman, Oxford, Clarendon Press, 1965.
2. F. Herman, R. L. Kortum, C. D. Kuglin, R. A. Short, in: Proc. of the Intern. Conference on Physics of Semiconductors (Kyoto, 1966), J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 21, 7 (1966).
3. W. Saslow, T. K. Bergstresser, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 16, 354 (1966).
4. H. Jones, The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals, Amsterdam, North-Holland, 1960.
5. F. McLean, in: Progress in Semiconductors, v. 5, Lnd., Heywood, 1960, p. 55.
6. C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, Proc. Phys. Soc. 277, 313 (1964).
7. R. Elliott, Phys. Rev. 108, 1384 (1957).
8. J. L. Warren, R. G. Wenzel, J. L. Yarnell, in: Proc. of Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons (Bombay, 1965), Vienna, IAEA, 1965, p. 361.
9. G. Peckham, Sol. State Comm. 5, 311 (1967).
10. H. R. Philipp, E. A. Taft, Phys. Rev. 127, 159 (1962).
11. W. C. Walker, J. Osantovski, ibid. A134, 153 (1964).
12. H. R. Philipp, E. A. Taft, ibid. A136, 1446.
13. R. A. Roberts, W. C. Walker, ibid. 161, 730 (1967).
14. P. J. Dean, J. H. Jones, ibid. A133, 1698 (1964).
15. P. J. Dean, E. C. Lightowers, D. Wight, ibid. A140, 352 (1965).
16. В. С. Бавилов, Г. П. Голубев, Е. А. Конорова, Э. Л. Полле, В. Ф. Сергиенко, ФТТ 8, 1522 (1966).
17. G. Dresselhaus, A. F. Kip, C. Kittel, Phys. Rev. 98, 368 (1955) (имеется перевод в кн. «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957, стр. 599).
18. C. J. Rauch, Phys. Rev. Lett. 7, 83 (1961).
19. C. J. Rauch, in: Proc. of the Intern. Conference on the Physics of Semiconductors, Exeter, 1962, p. 276.
20. P. E. Glegg, E. W. J. Mitchell, Proc. Phys. Soc. 84, 31 (1964).
21. P. T. Wedepohl, ibid. 70, 177 (1957).
22. K. J. Russel, W. J. Leiwo, Phys. Rev. B6, 4588 (1972).
23. P. Denham, E. C. Lightowers, P. J. Dean, ibid. 168, 762 (1967).
24. Е. А. Конорова, Л. А. Сорокина, С. А. Шевченко, ФТТ 7, 1092 (1965).
25. Е. А. Конорова, С. Ф. Козлов, ФТП 4, 1865 (1970).
26. C. C. Klick, R. J. Maurer, Phys. Rev. 81, 124 (1951).
27. A. G. Redfield, ibid. 94, 526 (1954).
28. Е. А. Конорова, С. А. Шевченко, ФТП 1, 364 (1967).
29. E. Pearlstein, R. B. Sulton, Phys. Rev. 79, 907 (1950).
30. Е. А. Конорова, С. Ф. Козлов, В. С. Бавилов, ФТТ 8, 1 (1966).
31. J. F. H. Custers, Physica 18, 489 (1952).
32. I. G. Austin, R. Wolfe, Proc. Phys. Soc. B69, 329 (1956).
33. S. D. Smith, W. Taylor, ibid. 79, 1142 (1962).
34. P. A. Crowther, P. J. Dean, W. F. Sherman, Phys. Rev. 154, 772 (1967).
35. J. R. Hardy, S. D. Smith, Phil. Mag. 6, 1163 (1961).
36. J. J. Charette, Physica 27, 1061 (1961).
37. E. Anastassakis, Phys. Rev. 186, 760 (1969).
38. D. M. S. Bagguley, G. Vella-Coleiro, S. D. Smith, C. J. Summers, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 21, 244 (1966).
39. A. T. Collins, E. C. Lightowers, P. J. Dean, Phys. Rev. 183, 725 (1969).
40. E. N. Bunting, A. Van Valkenburg, Am. Mineralogist 43, 102 (1958).
41. P. T. Wedepohl, J. Phys. C1, 1773 (1968).
42. A. T. Collins, A. W. S. Williams, ibid. 4, 1789 (1971).
43. H. J. Goldsmid, C. C. Jennes, D. A. Wright, Proc. Phys. Soc. 73, 393 (1959).
44. F. P. Byndy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, Nature 176, 51 (1955).
45. R. H. Wentorf, H. Bovenkerk, J. Chem. Phys. 36, 1987 (1962).
46. C. M. Huggins, P. Cannon, Nature 194, 829 (1962).
47. E. C. Lightowers, A. T. Collins, Phys. Rev. 151, 685 (1966).
48. A. W. S. Williams, E. C. Lightowers, A. T. Collins, J. Phys. C3, 1727 (1970).
49. Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, Н. Н. Герасименко, Л. В. Лежечко, Ю. А. Литвин, Л. С. Смирнов, ФТП 4, 693 (1970).
50. Л. Ф. Верещагин, О. Г. Левиль, В. Н. Слесарев, И. Н. Сейфа-Хусанов, А. С. Чемаков, ДАН СССР 192, 1015 (1970).

51. Y. F. Tsay, K. P. Ananthanarayanan, P. J. Giellisse, S. S. Mitra, *J. Appl. Phys.* **43**, 3677 (1972).
52. A. T. Collins, P. J. Dean, E. C. Lightowlers, W. T. Sherman, *Phys. Rev.* **A140**, 1272 (1965).
53. Ю. А. Ключев, В. И. Непша, Г. Н. Безруков, в сб. Алмазы, вып. 9, М., НИИМАШ — ВНИИАЛМАЗ, 1972, стр. 1.
54. J. C. Bourgoin, P. R. Brosious, J. M. Kim, J. W. Corbett, R. M. Chrenko, *Phil. Mag.* **26**, 1167 (1972).
55. R. H. Wentorf, *J. Phys. Chem.* **75**, 1833 (1971).
56. H. M. Strong, R. M. Chrenko, *ibid.*, p. 1838.
57. Ю. А. Ключев, В. И. Непша, Г. Н. Безруков, ФТП **8**, 1619 (1974).
58. Л. В. Лежеев, Канд. диссертация (Новосибирск, ИФП СО АН СССР, 1972).
59. D. J. Pofert, N. C. Gardner, C. Angus, *J. Appl. Phys.* **44**, 1428 (1973).
60. Б. В. Дерягин, Б. В. Спичин, А. В. Алексенко, А. Е. Городец-кий, А. П. Захаров, Р. И. Назарова, ДАН СССР **213**, 1054 (1973).
61. W. Kaiser, W. L. Bond, *Phys. Rev.* **115**, 857 (1959).
62. W. V. Smith, P. P. Sorokin, I. L. Geller, G. I. Lasher, *ibid.* **115**, 1546 (1959).
63. Е. В. Соболев, Н. Д. Самсоненко, С. В. Ленская, Изв. СО АН СССР, сер. хим. **3**, 156 (1964).
64. Е. В. Соболев, Ю. А. Литвин, Н. Д. Самсоненко, В. Е. Ильина, С. В. Ленская, В. П. Бутузов, ФТТ **10**, 2266 (1969).
65. R. P. Messmer, G. D. Watkins, *Phys. Rev.* **B7**, 2568 (1973).
66. P. J. Dean, *ibid.* **A139**, A588 (1965).
67. Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, С. В. Ленская, ДАН СССР **175**, 582 (1967).
68. T. Ewans, C. Phaal, *Proc. Roy. Soc.* **A270**, 538 (1962).
69. G. Davies, in: *Diamond Research*, Ltd., 1972, p. 21.
70. W. Wilson, *Phys. Rev.* **127**, 1549 (1962).
71. R. Wentorf, K. A. Darrow, *ibid.* **137**, 1614 (1965).
72. В. С. Вавилов, М. И. Гусева, Е. А. Конорова, В. В. Краснопевцев, В. Ф. Сергиенко, В. В. Титов, ФТТ **8**, 1964 (1966).
73. В. С. Вавилов, М. И. Гусева, Е. А. Конорова, В. Ф. Сергиенко, ФТП **4**, 10 (1970).
74. L. A. Davidson, J. F. Gibbons, R. C. Der, T. M. Kavangh, J. M. Khan *Appl. Phys. Lett.* **14**, 295 (1969).
75. P. R. Brosious, J. W. Corbett, J. C. Bourgoin, *Phys. Stat. Sol.* **21**, 1 (1974).
76. В. С. Вавилов, М. И. Гусева, Е. А. Конорова, В. Ф. Сергиенко, ФТП **4**, 17 (1970).
77. Б. В. Затолонин, Л. Н. Кацауров, В. В. Краснопевцев, Ю. В. Милютин, К. Х. Нусупов, в кн. Физические основы ионно-лучевого легирования. Материалы научной конференции, Горький, июнь 1971 г., стр. 47.
78. В. С. Вавилов, М. А. Гукасян, М. И. Гусева, Е. А. Конорова, ФТП **6**, 858 (1972).
79. В. С. Вавилов, М. А. Гукасян, М. И. Гусева, Т. А. Каратыгина, Е. А. Конорова, ФТП **8**, 737 (1974).
80. В. С. Вавилов, М. А. Гукасян, М. И. Гусева, Е. А. Конорова, В. Ф. Сергиенко, ДАН СССР **200**, 821 (1971).
81. В. С. Вавилов, М. А. Гукасян, Е. А. Конорова, Ю. В. Милютин, ФТП **6**, 2384 (1972).
82. *Electronics*. No. 35, 78 (1960).
83. R. Bergman, *Electron. Eng.* **nT-8**, 43 (1970).
84. G. H. Glover, *Sol. State Electron.* **16**, 973 (1973).
85. C. A. Mead, W. G. Spitzer, *Phys. Rev.* **A134**, A713 (1964).
86. P. J. Dean, J. C. Male, *J. Phys. and Chem. Sol.* **25**, 311 (1964).