

Ю.П. ЧУКОВА

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ЭФФЕКТ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ В АЛМАЗЕ

Среди разнообразных свойств алмаза наиболее слабо изучены его фотоэлектрические характеристики. Фотопроводимость, возникающая при возбуждении ультрафиолетовым светом, описана в большом количестве работ, из которых наиболее интересны [1–10], а при возбуждении в видимой и ближней инфракрасной области в работах [3, 5, 9, 11–15]. Анализ этих работ выявляет плохую корреляцию данных, полученных разными авторами, а иногда и прямую противоречивость их результатов, особенно полученных в длинноволновой области спектра. Так, например, из работ Гуддена и Поля следует, что алмазы типа I являются фотопроводниками при освещении красным светом только в том случае, если предварительно образец освещался светом с энергией кванта большей, чем 2,1 эВ. В то же время в работах целого ряда исследователей, опубликованных в более позднее время, сообщается об измерениях фотопроводимости, возникающей при освещении красным светом без предварительного коротковолнового облучения.

Твердо установленным можно считать наличие двух максимумов фотопроводимости в видимой области. Авторы работы [5] наблюдали еще и третий максимум фотопроводимости при возбуждении инфракрасным светом. По данным их измерений пороговые энергии всех трех полос фотопроводимости соответствуют энергиям 0,85, 1,46 и 2,2 эВ. Гальперин [6, 7] обнаружил тонкую структуру спектра фотопроводимости в сине-голубой области спектра, экстремальные точки которой хорошо соответствуют экстремальным точкам спектра возбуждения люминесценции в полосе N3, но соотношение экстремальных точек обратное: максимумам спектра возбуждения фотолюминесценции соответствуют минимумы спектра фотопроводимости.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей, которым подчиняется фотопроводимость алмаза при возбуждении в видимой и ближней инфракрасной области. Эксперимент проводился на установке, подобной аппаратуре, использованной предшествующими исследователями [5–7], однако превосходящей ее по чувствительности регистрирующей аппаратуры [16].

В работе исследовались образцы природных алмазов ювелирного качества массой от 0,5 до 1 карата, имеющие форму правильных или несколько уплощенных октаэдров. Эти алмазы принадлежали к типу Ia и содержали азот в концентрации около 10^{20} см⁻³. Кроме того, были исследованы алмазы с пониженным содержанием азота (от 10^{19} до 10^{17} см⁻³) неправильной формы, на которых для проведения измерений шлифовались и полировались две плоскости, параллельные грани октаэдра (111). В образцах обоих типов при измерениях напряженность электрического поля была направлена вдоль оси третьего порядка. Световое возбуждение осуществлялось перпендикулярно этой оси.

Измерения, выполненные нами на большом количестве алмазов ювелирного качества, показывают, что спектральные характеристики образцов имеют весьма разнообразный вид, а именно: 1) одна широкая полоса с максимумом в сине-голубой области спектра, 2) одна широкая полоса с максимумом в красной области спектра, 3) широкая полоса с двумя указанными максимумами, 4) плато почти через всю видимую область и др. Наиболее часто встречается двугорбая кривая, что хорошо соответствует результатам других авторов (рис. 1). При измерениях фотопроводимости в длинноволновой области спектра обращает на себя внимание прежде всего факт плохой воспроизводимости результатов. Поскольку результаты физических измерений могут считаться достоверными только в том случае, если они могут быть воспроизведены и, следовательно, обладают повторяемостью, и стремясь получить воспроизводимый результат, мы устранили все неконтролируемые внешние воздей-

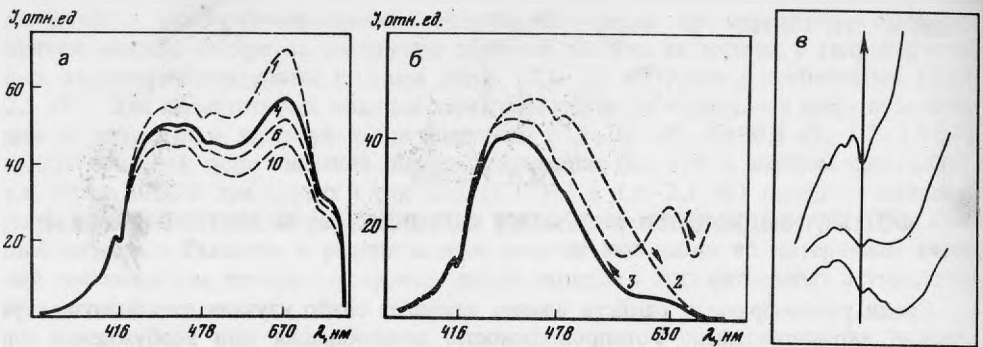


Рис. 1. Спектральные характеристики фотопроводимости алмазов, показывающие неповторяемость (а) и невоспроизводимость (б) результатов; в — оригинальные записи фотопроводимости алмаза № 53 на участке полосы поглощения N 2 (стрелка указывает направление возрастания фототока)

ствия, такие, как влажность, давление, посторонние засветки и т.д. И тем не менее при измерениях фотопроводимости в длинноволновой области спектра сохранились плохая повторяемость, а иногда и невоспроизводимость результатов. Используя два термина (неповторяемость и невоспроизводимость), мы вкладываем в них различный смысл. Под неповторяемостью подразумевается отсутствие количественных совпадений, а под невоспроизводимостью — отсутствие даже качественных совпадений. Неповторяемость и невоспроизводимость были правилом, а исключение из этого правила составлял лишь участок сине-голубой области спектра.

Неповторяемость иллюстрирует рис. 1,а, на котором изображены результаты четырех измерений величины фототока на одном и том же обр. 53 (правильный октаэдр ювелирного качества типа 1а) при одних и тех же условиях эксперимента. Видим, что при совпадающих условиях эксперимента его результаты совпадают только в области коротких длин волн. Совпадение на правом краю рис. 1,а кажущееся, так как отражает лишь факт резкого возрастания (всплеска) тока при открывании окна камеры образца. Кривые получены следующим образом. При изменении длины волны возбуждающего света от длинных волн к коротким получаем кривую 1, затем проводятся еще три таких измерения (эти кривые не представлены), а результаты четвертого измерения представлены сплошной кривой. Пунктирными кривыми представлены результаты шестого и десятого измерений. На рис. 1,а общий вид кривой не изменяется, но уменьшаются ординаты кривых при увеличении порядкового номера измерения.

Из всех исследователей фотопроводимости алмазов на этот факт обратили внимание только авторы работы [5], но и они считали, что неповторяемость исчезает после записи 5–6 спектров. Однако, как видно из рис. 1,а, она не исчезает и при записи 10 спектров. Более детальное изучение этого явления показало, что с увеличением номера снятого спектра уменьшается скорость снижения ординаты в длинноволновой части спектра так, что два спектра, снятые подряд после 20 предыдущих измерений, будут действительно близки друг к другу, но настоящей повторяемости результатов и в этом случае гарантировать нельзя. Тем более ее нельзя ожидать при единичных измерениях спектров.

Рис. 1,б иллюстрирует невоспроизводимость результатов. Кривые фототока получены на обр. 403 (октаэдр ювелирного качества типа 1л). Номер кривой соответствует порядковому номеру измерения. Кривые 1 и 3 дают величину фототока при изменении длины волны возбуждающего света от больших длин волн в сторону убывания, а кривая 2 при противоположном направлении. Остальные условия эксперимента совпадают. В отличие от рис. 1,а здесь различия между кривыми более существенные: изменяется вид кривой в целом, т.е. даже вид кривой не воспроизводится.

Кульминацией этого явления следует считать факт полной невозможности повторного измерения в области одних длинных волн (см. крайнюю правую часть рис. 1,б). Самый правый участок кривой 1 дает фототок через образец при изменении длины волны от 860 нм до 700 нм. Если после прохождения длины волны

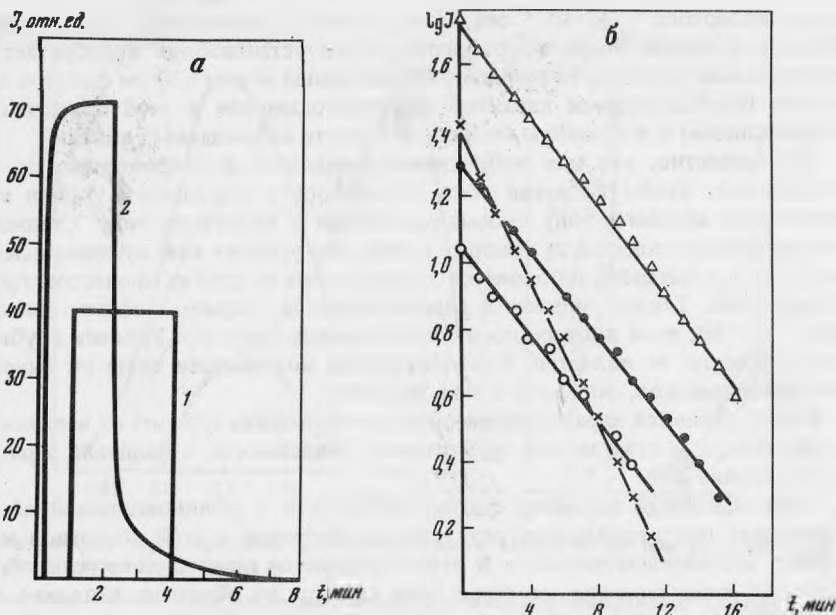


Рис. 2. Зависимость фототока алмазов от времени при освещении светом
а — для двух образцов ($\lambda = 480$ нм), *б* — для четырех образцов ($\lambda = 610$ нм)

700 нм освещение снять и установить длину волны 860 нм, повторить измерение (сплошная кривая *З*), то фототок на том же участке длин волн будет отсутствовать, так как уровень сплошной линии справа соответствует уровню темнового тока через образец.

Явления, подобные описанному, хорошо известны в области физики полупроводников и носят название эффектов оптической памяти. Однако следует заметить, что у большинства материалов, на которых исследовался этот эффект, время памяти достаточно короткое, поэтому сами эффекты чаще изучаются в переменном поле или при импульсном возбуждении. Оптическая память алмаза долговременна. Темновая пауза от 20 до 45 мин, не стирает эффекта предыдущего воздействия света. Для этого нужны заметно большие интервалы времени, измеряемые сутками.

Ключ к пониманию этого явления может быть найден и в самих вышеописанных экспериментах, однако, для того чтобы он стал очевиден, приведем результаты еще двух измерений по исследованию кинетики процесса фотопроводимости, возникающей при освещении видимым и ближним ИК светом. Они представлены на рис. 2.

На рис. 2, *а* показана временная зависимость фототока двух октаэдров при освещении светом с длиной волны 480 нм. Эксперимент ставился следующим образом. В момент времени, равный 1 мин., образец был освещен. Фототок принял значение, которое оставалось постоянным в течение всего времени воздействия света (кривая *1*). При снятии освещения фототок сразу упал до нуля. У другого образца (кривая *2*) при включении освещения фототок только через 1 мин. достиг стационарного значения, а после снятия светового возбуждения сначала резко упал, а затем в течение 5 мин. спадал медленно, стремясь к нулевому значению. Приведенные на рис. 2 зависимости следует рассматривать как граничные: кривая *1* характеризует безынерционный образец, а кривая *2* — образец с заметной инерционностью. Все остальные образцы давали результаты, промежуточные между этими двумя.

На рис. 2, *б* представлена временная зависимость абсолютной величины фототока при включении возбуждения с длиной волны 610 нм. Результаты приведены в полупологарифмическом масштабе для 4 октаэдров алмаза. Фототок не имеет стационарного значения. Он падает, подчиняясь закону

$$I = I_0 e^{-\alpha t}, \quad (1)$$

где I_0 — начальное значение фототока, t — длительность возбуждения, α — коэффициент. Как видно из рис. 2, *б*, для трех образцов α одинаково и равно $25 \cdot 10^{-3}$ сек.,

а для четвертого — $42 \cdot 10^{-3}$ сек. Итак, если при воздействии света с длиной волны 480 нм, фототок после короткого времени установления приобретает некоторое стационарное значение, то при воздействии длины волны 610 нм фототок непрерывно падает. Нестационарный характер фотопроводимости в этой области спектра является ключом к пониманию всей совокупности наблюдаемых явлений.

Общеизвестно, что для наблюдения примесной фотопроводимости в веществе необходимо, чтобы носители тока с некоторого локального уровня могли быть переведены светом в зону проводимости или в валентную зону. Стационарный характер фотопроводимости говорит о том, что уровень как источник электронов не иссякает, а постоянно пополняется за счет каких-то других процессов, протекающих в кристалле. Таким уровнем в алмазе является уровень с эффективной глубиной около 2,7 эВ, если процесс носит электронный характер. Уровень глубиной около 2 эВ таковым не является. При длительном воздействии света он опустошается и фотопроводимость, связанная с ним, исчезает.

В этих условиях характеристикой вещества должна служить не величина фототока в ИК-области и даже не его спектральная зависимость, а величина заряда, запасенная на уровне 2 эВ.

Релаксационный характер фотопроводимости в длинноволновой области предопределяет неповторяемость результатов измерения в этой области, а иногда и их полную невозпроизводимость. В этом же кроется причина того разнообразия спектральных характеристик, которые наблюдаются на образцах, и плохая согласованность результатов, полученных разными авторами. Как правило, при измерениях фотопроводимости никто даже просто не фиксировал предварительное состояние образца: каким светом он освещался в процессе фокусировки луча возбуждающего света на образце, находился ли образец до установки в держатель на свету или в темноте и, наконец, каково освещение того помещения, в котором образец устанавливается в держатель. Алмаз запоминает всю эту предысторию, реагируя на нее степенью и характером опустошения уровня глубиной 2 эВ. Обычно исследователи, не фиксируя предыстории образца, трактовали различие спектральных характеристик образцов как различие их свойств [14], чего, как показал наш эксперимент, делать нельзя [17].

Поскольку предложенная здесь трактовка спектральных характеристик фотопроводимости алмаза в длинноволновой области выдвинута впервые, она нуждалась в контрольной проверке. Если вышеизложенное действительно имеет место, то тогда спектральные характеристики, полученные на разных образцах и разными авторами, могут быть получены на одном образце в условиях постепенного опустошения уровня 2 эВ. Ожидаемые результаты должны быть следующими: при полном заполнении уровня 2 эВ фотопроводимость в длинноволновой области может преобладать над фотопроводимостью в сине-голубой части спектра, по мере опустошения уровня 2 эВ фотопроводимость в красной области будет падать, затем сравняется с фотопроводимостью сине-голубой области, а затем останется только фотопроводимость в сине-голубой области.

Результаты эксперимента приведены на рис. 3. Кривая 1 — характеристика фотопроводимости на образце, который перед проведением измерений около месяца находился в темноте. Ординаты кривой 1 для совмещения с другими уменьшены в 3 раза. Кривые 2–4 сняты после освещения образца светом с длиной волны 610 нм, причем доза облучения последовательно возрастала. Последняя кривая (4) снята при экспозиции в течение 2 час. Итак, эксперимент полностью подтвердил выдвинутую гипотезу объяснения спектральных характеристик алмаза в длинноволновой области.

С позиций этого эксперимента можно по-новому взглянуть на один из наиболее спорных экспериментальных фактов, восходящий к первооткрывателям фотопроводимости алмаза [1, 2], который был ими сформулирован как утверждение о том, что алмазы при возбуждении красным светом не дают фотопроводимости. Теперь ответ очевиден. Алмаз, находящийся в состоянии термодинамического равновесия, должен показать фотопроводимость, если к нему приложить электрическое поле при одновременном освещении красным светом. Алмаз, выведенный с помощью тех или иных внешних воздействий из состояния термодинамического равновесия, может и не дать фотопроводимости, если отклонение от равновесного состояния очень сильное.

3, отн. ед.

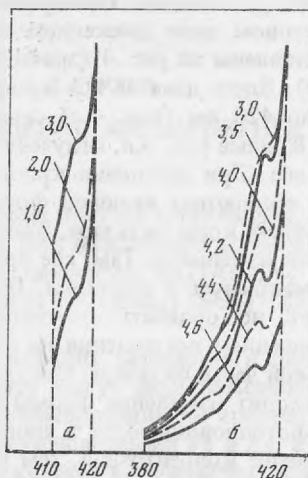
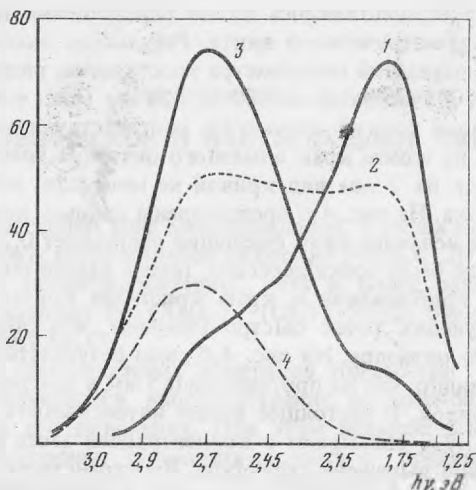


Рис. 3. Спектральная характеристика фотопроводимости алмаза № 53 при различной длительности предварительного освещения ($\lambda = 610$ нм)

Рис. 4. Изменение фотопроводимости при сканировании лучом поверхности алмаза № 53 (см. пояснения в тексте)

Физическая природа самих полос фотопроводимости в настоящее время не может считаться выясненной. У нас нет уверенности в справедливости утверждения [5], связывающего фотопроводимость в видимой области с содержанием азота в алмазе, поскольку исследованные нами образцы алмазов, имея концентрацию азота от 10^{20} см $^{-3}$ до 10^{17} см $^{-3}$, давали широкие полосы фотопроводимости, подчиняющейся вышеописанным общим для них закономерностям. Однако при исследовании тонкой структуры спектров фотопроводимости отчетливо проявлялось различие между алмазами с различным содержанием азота. Алмазы с содержанием азота около 10^{17} см $^{-3}$ тонкой структуры не имели.

Тонкая структура спектра фотопроводимости в области полосы поглощения № 3 была впервые обнаружена Гальпериним [6, 7]. Результаты наших исследований, приведенные на рис. 1, можно рассматривать как подтверждение их результата. В отличие от экспериментов Гальперина у нас структура спектра фотопроводимости в области полосы поглощения № 3 проявлялась хуже, что вероятнее всего связано с падением интенсивности возбуждающего света в этой области (нами использовалась лампа накаливания). Однако положение двух минимумов фотопроводимости можно было фиксировать вполне надежно (416 и 404 нм). Минимумы при 382 и 394 нм в наших экспериментах проявлялись реже.

Рис. 1 демонстрирует наличие структуры в средней части кривых. Эта структура впервые была описана в работе [16], где было показано, что она хорошо согласуется с положением максимумов поглощения полосы № 2. Все три максимума этой полосы (478, 462 и 451 нм) можно было отчетливо зафиксировать в виде минимумов в спектре фотопроводимости, что видно из рис. 1, в, где приведены участки трех оригинальных кривых записи фототока образцов в диапазоне длин волн от 430 до 520 нм. Вертикальная прямая проходит через 478 нм, а возрастание длин волн идет слева направо. Отметим, что структура, соответствующая полосе поглощения № 2 в спектре фотопроводимости, измеренной на нашей установке, проявляется более отчетливо, чем в спектрах поглощения, снятых на самой чувствительной шкале спектрофотометра Perkin Elmer модели 402.

Наличие тонкой структуры в спектре фотопроводимости всегда является признаком присутствия азота в алмазе, причем, чем выше концентрация азота, тем лучше выявляется тонкая структура.

Тонкая структура спектров фотопроводимости алмазов в области поглощения полос № 2 и № 3 может быть использована для исследования неоднородностей структуры природных алмазов. В качестве примера рассмотрим эксперимент по пространственному сканированию кристалла размером 5 мм с использованием хорошо сфокусированного пучка света (обр. № 53).

Пространственное сканирование осуществлялось путем перемещения кристалла в световом поле движением микрометрического винта. Результаты эксперимента представлены на рис. 4 (значения показаний микрометра проставлены рядом с кривыми). Здесь дана не вся кривая, а участок ее от 380 до 420 нм (рис. 4, б) или от 410 до 420 нм (рис. 4, а), имеющий тонкую структуру, соответствующую полосе № 3. Кривые рис. 4, а, полученные на одном краю алмазного октаэдра, имеют точку перегиба. При смещении кристалла на 2 мм вид кривой не меняется, изменяется лишь абсолютная величина фототока. На рис. 4, б представлены данные, полученные на другом краю октаэдра, причем величина шага смещения составляет 0,2 мм. Вид кривой изменился. Там, где прежде была точка перегиба, теперь находятся отчетливые максимум и минимум. При приближении к краю кристалла кривая вида не меняет, но ординаты соответствующих точек быстро убывают, что объясняется уменьшением поглощения на краю октаэдра. На рис. 4, б даны результаты для центральной части октаэдра. Откуда видно, что на протяжении 0,5 мм в центре октаэдра происходит изменение формы кривой. В настоящее время интенсивность минимумов фотопроводимости в полосе № 3 связывают с концентрацией азота в алмазе. Чем выше концентрация, тем лучше выражена структура. Пространственное сканирование позволяет найти место, где происходит изменение концентрации азота. Принимая во внимание большие технические возможности современной физики в случае резкого изменения содержания азота, граница может быть установлена с точностью до 1 мкм.

В алмазе № 53 распределение азота дает несимметричную картину: с одной стороны октаэдра содержание азота выше, чем в другой его части. Сканирование, выполненное при различных положениях образца, позволяет получить объемную картину распределения центра № 3 азота в алмазе. Аналогичные исследования могут дать картину распределения центра № 2 в алмазе.

Резюмируя изложенное, можно утверждать, что: 1) корректное измерение фотопроводимости алмаза в длинноволновой области возможно только при учете эффекта оптической памяти алмаза; 2) тонкая структура спектра фотопроводимости может быть использована для изучения неоднородности кристаллов алмазов и диагностики центров азота в них.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Gudden, R. Pohl. Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Diamanten. — Zeit. Phys., 1920, 3.
2. B. Gudden, R. Pohl. Zur lichtelektrischen Leitfähigkeit des Diamanten. — Zs. f. techn. Phys., 1922, 3.
3. K. G. Farrer, L. A. Vermeulen. Photoconductivity in irradiated diamond. — J. of Phys. C., Solid State Physics., 1972, 5, N 19.
4. P. Denham, E. C. Lightowers, P. J. Dean. Ultraviolet Intrinsic and Extrinsic Photoconductivity of Natural Diamond. — Phys. Rev., 1967, vol. 161, N 3.
5. L. A. Vermeulen, F. R. N. Nabarro. Electronic properties of particle-counting diamonds (I. Photoconductivity). — Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1967, Ser. A, 262, A 1126.
6. J. Nahum, H. Halperin. Existence spectra and temperature dependence of luminescence and photoconductivity of diamond. — J. Phys. Chem. Solids. 1962, vol. 23, N 4.
7. A. Halperin, J. Nahum. Inverse correlation between luminescence and photoconductivity of diamond. — Luminescence Organ. and Inorgan. Mater. N.-Y., L., 1962.
8. Е. А. Которова, Л. А. Сорокина, С. А. Шевченко. Фотопроводимость алмаза в ультрафиолетовой части спектра. — ФТТ, 1965, т. 7, № 4.
9. К. Н. Погадаев, В. С. Татаринев. Спектральное распределение внутренней фотопроводимости алмаза. — ФТТ 1968, т. 10, № 6.
10. В. И. Трубин, П. И. Худяев. Исследование фотопроводимости алмазов. — В кн.: Алмазы (научн.-техн. реф. сб. 1971, в. 10).
11. B. Gudden, R. Pohl. Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen. — Zeit. Phys., 1924, 30.
12. C. Johnson, H. Stein, T. Young, J. Wayland, W. Leivo. Photoeffects and Related Properties of Semi conducting Diamonds. — J. Phys. Chem. Solids, 1964, vol. 25.
13. В. Г. Кронгауз, К. П. Погадаев, Э. С. Вилутис, В. С. Татаринев. Индуцированная фотопроводимость и рекомбинационная люминесценция алмазов. — Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969, т. 33, № 5.
14. В. И. Трубин. Фотопроводимость природных алмазов в области 400–900 нм. — В кн.: Алмазы (научн.-техн. реф. сб.), 1972, № 11.
15. L. A. Vermeulen, A. J. Harris. The character of the photoconductivity in natural and electron-irradiated type Ia diamonds. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, vol. 10.
16. Ю. П. Чукова. Фотопроводимость алмаза в полосе поглощения № 2, — ФТП, 1979, т. 13, вып. 2.
17. Ю. П. Чукова, В. М. Кулаков. Фотопроводимость азотсодержащих алмазов. — В кн.: Физико-химические проблемы синтеза сверхтвердых материалов". Киев, 1978.