

05:07:09;11;12

Сверхвысокочастотная фотопроводимость левитирующих над природным алмазом электронов

© А.Г. Захаров, Н.А. Поклонский, В.С. Вариченко

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия
E-mail: heii@phys.bsu.unibel.by

(Поступило в Редакцию 13 июля 1999 г.)

Природные алмазы типа *IIa* исследовались методами фотопроводимости на сверхвысоких частотах и постоянном токе, оптического поглощения при нормальных условиях, а также тока фотоэмиссии в вакууме ($\approx 10^{-5}$ Па). Предложена модель СВЧ фотопроводимости алмаза (материала с отрицательным электронным сродством поверхности к электрону), учитывающая как внутренний, так и внешний фотоэффект.

Введение

Применение бесконтактного метода измерения СВЧ фотопроводимости (СВЧ ФП) алмаза имеет ряд особенностей и преимуществ по сравнению с контактным способом регистрации фотоотклика на постоянном токе [1]. Особенностью метода СВЧ ФП является то, что величина фотоотклика определяется поглощением СВЧ мощности "свободными" носителями заряда независимо от того, находятся они внутри образца или вне его. Экспериментально установлено [2–4], что поверхность (111) алмаза, насыщенная водородом, обладает отрицательным электронным сродством. Таким образом, на алмазе возможно создание фотоприемных устройств с СВЧ смещением на основе явлений внутреннего и внешнего фотоэффекта одновременно. В частности, как показывают исследования фотоэмиссии из алмаза [5], создание таких устройств может позволить регистрировать излучения с энергией квантов более 2 eV.

Цель работы — измерение СВЧ фотопроводимости природного алмаза в диапазоне длин волн $\lambda = 200\text{--}400$ nm и построение ее модели, учитывающей как внутренний, так и внешний фотоэффект. Основной экспериментальный материал представлен в данной работе впервые; часть опубликована в [1,6]. Модель СВЧ ФП разработана для измерений алмаза типа *IIa* при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Техника и результаты эксперимента

Исследовались природные (типа *IIa*) и близкие к ним алмазы в виде полированных пластин толщиной от 10 до 1000 μm и плоскостью (111). Концентрация примесного азота в А-форме не превышала $5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} . Перед измерениями образцы подвергались химической обработке в хромовой смеси ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) с последующей обязательной механической обработкой корундовым порошком (диаметр зерна ≈ 14 μm) [1]. Изохронный (30 min) отжиг образцов при температуре 70–600°C проводился в графитовом контейнере в вакууме ($\approx 10^{-4}$ Па).

Использовались методы СВЧ фотопроводимости (СВЧ ФП), оптического поглощения (ОП) и фотоэмиссии (ФЭ). Измерения СВЧ ФП и ОП проводились при $T \approx 300$ К и атмосферном давлении ($\approx 10^5$ Па). При СВЧ измерениях образцы помещались внутрь прямоугольного СВЧ резонатора типа H_{101} в пучность электрической компоненты поля [7] (частота $f_e = 9.6$ GHz; амплитуда $E_0 \approx 113$ V/cm) [6,8]. Неравновесные носители заряда возбуждались излучением ксеноновой лампы высокого давления мощностью 1 kW, прошедшим через монохроматор МДР-12 ($\Delta\lambda = 1\text{--}2.4$ nm). Регистрация СВЧ ФП проводилась в режиме синхронного детектирования на частоте модуляции фотовозбуждения 300 Hz. Спектры оптического поглощения регистрировались на спектрофотометре SPECORD-M40 ($\Delta\lambda \approx 0.3$ nm).

Для возбуждения тока фотоэмиссии использовалась оптическая система установки СВЧ фотопроводимости, однако в этом случае свет не модулировался. Напряженность "вытягивающего" из алмаза электроны постоянного электрического поля составляла 400 V/cm. Алмазные пластины площадью 0.25–0.3 cm^2 и толщиной ≈ 0.5 mm помещались в вакуумной камере ($\approx 10^{-5}$ Па) под углом 45° к падающему свету.

Для природных алмазов типа *IIa* нами экспериментально установлено следующее.

1) Величина СВЧ ФП в спектральной области $\lambda = 200\text{--}700$ nm сильно зависит от способа обработки поверхности в том случае, когда глубина проникновения света значительно (на 1–3 порядка) превышает диффузионную длину носителей заряда L_d в алмазе. В то же время спектры оптического поглощения от вида обработки поверхности образцов практически не зависят.

2) После термообработки в вакууме при 950°C в течение 30 min, когда происходит реконструкция поверхности (111), наблюдается уменьшение более чем на порядок величины СВЧ ФП в области собственного поглощения ($\lambda \approx 220$ nm) и значительное ее уменьшение в примесной области (236–700 nm). При этом в спектрах оптического поглощения и фотопроводимости на постоянном токе изменений не происходит. Исходные характеристики СВЧ ФП восстанавливаются лишь после

механической полировки поверхности образцов алмазной пастой.

3) После механической обработки поверхности алмаза корундовым порошком (диаметр зерна $\approx 14 \mu\text{m}$) или алмазной пастой (диаметр зерна $0.5\text{--}5 \mu\text{m}$) всегда происходит возрастание примерно на порядок сигнала СВЧ ФП при подсветке вблизи края собственного поглощения. Только при таком же способе обработки поверхности удается зарегистрировать ток фотоэмиссии из тех же образцов алмаза.

Существующие модели фотопроводимости [9–13] не в состоянии объяснить эти экспериментальные факты. Ниже развита новая модель СВЧ ФП алмаза (материала с отрицательным электронным сродством поверхности [2]).

Модель СВЧ фотопроводимости алмаза с левитирующими электронами

В соответствии с экспериментальной обстановкой полагаем, что 1) сумма числа левитирующих электронов \tilde{n}_f (т.е. электронов, выходящих из алмаза в результате межзонной подсветки) и электронов в c -зоне \tilde{n}_c равна числу дырок в v -зоне: $\tilde{n}_f + \tilde{n}_c = \tilde{p}$; 2) из-за отрицательного электронного сродства поверхности алмаза электроны эмиттируются "холодными" (т.е. при $T = 300 \text{ K}$); 3) диффузионная длина электронов проводимости в алмазе L_d намного больше толщины слоя пространственного заряда (длины экранирования электростатического поля в приповерхностной области) [14]; 4) электрическая компонента СВЧ поля в образце и в его окрестности ($10 \mu\text{m}$) распределена равномерно (толщина скин-слоя $\approx 1.6 \cdot 10^3 \text{ m}$ для алмаза с фотопроводимостью $\Delta\sigma \approx 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); 5) $\Delta\sigma \gg \sigma_0$ — темновая СВЧ проводимость алмаза при $T \approx 300 \text{ K}$; 6) в алмазах типа Па, имеющих поликристаллическое (блочное) строение [15]), неравновесные дырки захватываются на межкристаллитные границы и не вносят вклад в СВЧ ФП; время жизни электронов внутри кристаллита $\tau_n \gg 1/(2\pi f_e) \approx 1.6 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ [1].

При допущениях 1–6 вклад внешнего фотоэффекта в поглощение СВЧ мощности будет определяться числом левитирующих над алмазом электронов \tilde{n}_f и неравновесных электронов в c -зоне \tilde{n}_c , а также соотношением между временем релаксации импульса левитирующих электронов τ_f вне образца и временем релаксации квазиимпульса электронов проводимости τ_c внутри образца (см. ниже).

Объемная плотность поглощаемой образцом мощностью СВЧ поля W определяется выражением [7,16]

$$W = \frac{\sigma_1 E_0^2}{2}, \quad (1)$$

где $\sigma_1 = \text{Re}\sigma_{ac}$ — действительная часть электропроводности $\sigma_{ac} = \sigma_1 + i\sigma_2$ в СВЧ поле с электрической компонентой $E = E_0 \exp(i2\pi f_e t)$.

В алмазе амплитуда напряженности электрической компоненты СВЧ поля E_0 ослабляется в ϵ_r раз, где $\epsilon_r \approx 5.7$ — относительная диэлектрическая проницаемость.

При измерениях СВЧ фотопроводимости резонаторным методом за нуль сигнала принимается СВЧ мощность, поглощаемая в резонаторе без подсветки. Тогда поглощаемая в резонаторе мощность при регистрации СВЧ ФП может быть записана в виде

$$Q_f + Q_c = \int_{V_f} W_f dv + \int_{V_c} W_c dv, \quad (2)$$

где W_f — объемная плотность мощности Q_f , поглощенной в объеме V_f , в котором сосредоточены левитирующие электроны; W_c — объемная плотность мощности Q_c , поглощенной в объеме V_c , в котором сосредоточены неравновесные фотогенерированные электроны c -зоны алмаза.

Поскольку СВЧ поле распределено в образце равномерно, то для случая сильнопоглощаемого света, когда глубина проникновения света много меньше толщины образца, имеем

$$Q_f + Q_c \approx W_f A L_f + W_c A / \alpha(\lambda), \quad (3)$$

где A — освещаемая площадь образца; L_f — толщина слоя, в котором сосредоточены левитирующие электроны; $1/\alpha(\lambda)$ — глубина возбуждения неравновесных носителей заряда светом с длиной волны λ и интенсивностью $I_{\lambda,x} = I_\lambda \exp[-x\alpha(\lambda)]$ на расстоянии x от поверхности образца.

Для нахождения действительной части электропроводности левитирующих электронов применима модель Друде [1,16], по которой

$$\text{Re}\sigma_D = \frac{\sigma_f}{1 + (\omega\tau_f)^2}, \quad (4)$$

где $\sigma_f = e^2 n_f \tau_f / m_0$ — электропроводность на постоянном токе левитирующих электронов, e — модуль заряда электрона, m_0 — масса электрона, τ_f — время релаксации импульса левитирующих электронов, $\omega = 2\pi f_e$ — частота СВЧ поля.

Для нахождения действительной части электропроводности электронов c -зоны применима модель Лоренца [16], поскольку практически все природные кристаллы типа Па имеют блочное, фрагментационное строение [15] с размером кристаллита d от 1 до $100 \mu\text{m}$. По модели Лоренца действительная часть электропроводности неравновесных электронов $\text{Re}\sigma_L$ имеет вид [1,16]

$$\text{Re}\sigma_L = \sigma_c \frac{(\omega/\tau_c)^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau_c)^2}, \quad (5)$$

где $\sigma_c = e^2 n_c \tau_c / m_c$ — электропроводность на постоянном токе неравновесных электронов в c -зоне алмаза, $\tau_c = \mu_n m_c / e \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ — время релаксации квазиимпульса неравновесных электронов внутри алмаза,

$\mu_n \approx 2000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ — подвижность электронов c -зоны при $T \approx 300 \text{ K}$ в алмазе [17], $m_c = 0.48m_0$ [12], $\omega_0 = (2/d)\sqrt{3k_B T/m_c}$ — частота "осцилляций" неравновесного электрона в кристаллите размером d [1,16] до рекомбинации с локализованной на межкристаллитной границе дыркой, k_B — постоянная Больцмана.

В [1] было показано, что при частоте поля $f_e = 9.6 \text{ GHz}$ и размере кристаллитов $d > 7 \mu\text{m}$ действительная часть электропроводности $\text{Re}\sigma_L \approx \sigma_c$. Все дальнейшие вычисления по модели СВЧ фотопроводимости левитирующих электронов проведены для случая $d > 7 \mu\text{m}$.

Как видно из формул (3)–(5), для нахождения явного вида объемных плотностей мощности поглощаемых в объеме, где сосредоточены левитирующие электроны и электроны c -зоны алмаза W_f и W_c , необходимо определить: 1) время релаксации импульса левитирующих электронов τ_f и время релаксации квазиимпульса электронов c -зоны τ_c , 2) расстояние, на которое электрон выходит из алмаза L_f и глубину проникновения света $1/\alpha(\lambda)$ в образец.

Рассчитаем отношение энергии СВЧ поля, поглощаемой левитирующими электронами Q_f , к полной энергии, поглощаемой образцом в СВЧ резонаторе $Q_f + Q_c$ при подсветке. Это позволит затем оценить, какой вклад в СВЧ ФП будут давать левитирующие электроны с концентрацией n_f по сравнению с электронами в c -зоне алмаза с концентрацией n_c в зависимости от интенсивности возбуждающего света $I(\lambda)$. Определим коэффициент участия K_f левитирующих электронов в СВЧ ФП в виде

$$K_f \approx \frac{Q_f}{Q_f + Q_c}. \quad (6)$$

Время между столкновениями (время релаксации импульса) τ_f левитирующих над алмазом электронов с молекулами воздуха при атмосферном давлении и $T \approx 300 \text{ K}$ определяется выражением [18]

$$\tau_f = \frac{1}{N_L v(\tau_f) S(\tau_f)}, \quad (7)$$

где $N_L \approx 2.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ — постоянная Лошмидта; $S(\tau_f)$ — эффективное сечение рассеяния левитирующих электронов молекулами воздуха; $v(\tau_f) = v_0 - a_p \tau_f$ — скорость левитирующего электрона до его рассеяния, $v_0 = (8k_B T/\pi m_0)^{1/2}$ — средняя тепловая скорость, с которой электроны покидают алмаз; $k_B T$ — тепловая энергия; a_p — ускорение электрона под действием сил кулоновского притяжения, возвращающих в алмаз эмитированные электроны.

Согласно [19], ускорение электрона в электростатическом поле "двойного электрического слоя" по нормали к плоской поверхности образца есть

$$a_p = \frac{e^2 N_p}{\epsilon_0 m_0}, \quad (8)$$

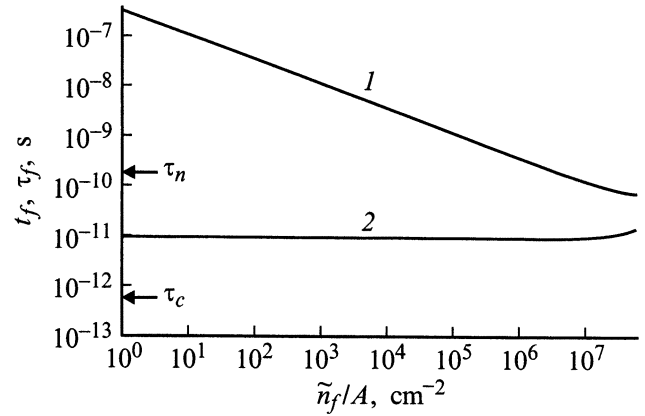


Рис. 1. Расчетные времена жизни t_f (1) и релаксации импульса τ_f (2) левитирующих электронов в зависимости от плотности нескомпенсированных дырок в образце природного алмаза типа IIa.

где $N_p = \tilde{p}/A$ — плотность положительно заряженных "дырок" на границе кристаллита в плоскости (111) алмаза (см. ниже), A — площадь освещенной поверхности образца.

Отметим, что при расчетах времени релаксации импульса τ_f по формуле (7) пренебрегалось разогревом левитирующих электронов СВЧ полем, поскольку в условиях эксперимента при $T = 300 \text{ K}$ имеем: $m_0 v(\tau_f)^2 = 3/2 k_B T + (e E \tau_f)^2 \approx 3/2 k_B T$.

Согласно [20], зависимость сечения рассеяния левитирующего электрона молекулой азота S_N от скорости электрона v аппроксимируется линейной функцией $S_N = k_1 v + k_2$, где $k_1 \approx 2.77 \cdot 10^{-23} \text{ cm} \cdot \text{s}$; $k_2 \approx 5.76 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ [20]. Для электрона с энергией в диапазоне 10–60 meV сечение рассеяния молекулой кислорода практически постоянно [20] и равно $S_0 = 3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Таким образом, сечение рассеяния левитирующего электрона молекулой воздуха: $S(\tau_f) = 0.21 S_0 + 0.79 [k_1 v(\tau_f) + k_2]$.

Расчет по формуле (7) с учетом (8) показывает, что до значения $N_p \approx 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ время релаксации $\tau_f \approx 8 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ слабо изменяется с ростом положительного заряда в образце N_p (рис. 1). Для $\tau_f \approx 8 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ действительная часть полной электропроводности левитирующих электронов $\text{Re}\sigma_D$ по формуле (4) в условиях эксперимента ($f_e = 9.6 \text{ GHz}$) равна $\text{Re}\sigma_D \approx \sigma_f$.

Оценим зависимость времени нахождения электрона в левитирующем состоянии t_f от плотности нескомпенсированных дырок в образце $N_p = \tilde{p}/A$, где \tilde{p} — количество дырок в образце площадью A .

Известно [21], что в среднем за одно упругое столкновение проекция скорости левитирующего электрона на направление нормали к плоскости кристалла v_x теряется полностью. Тогда время нахождения электрона в левитирующем состоянии t_f в поле двойного электрического слоя толщиной $L_f = v_x \tau_f$, где $v_x = v_0 - a_p \tau_f/2$, находим из равенства путей движения электрона из алмаза до

рассеяния на молекуле воздуха и обратно в алмаз

$$v_0\tau_f - \frac{a_\rho\tau_f^2}{2} = \frac{a_\rho(t_f - \tau_f)^2}{2}, \quad (9)$$

где время t_f равно сумме времени отлета левитирующего электрона от поверхности алмаза τ_f с начальной скоростью v_0 до столкновения с молекулой воздуха и времени $t_f - \tau_f$ возврата в алмаз.

Результаты расчетов t_f по формуле (9) и τ_f по (7) представлены на рис. 1. Видно, что примерно до $N_p = 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ произведение времени релаксации τ_f импульса на время нахождения электрона в левитирующем состоянии t_f будет больше аналогичного произведения внутри алмаза $\tau_c\tau_n$ даже при времени жизни электрона в c -зоне $\tau_n \approx 10^{-8} \text{ s}$ и времени релаксации квазиимпульса $\tau_c \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$.

Согласно формулам (1)–(3) и (7)–(9), в условиях эксперимента $\text{Re}\sigma_D \approx \sigma_f$ и $\text{Re}\sigma_L \approx \sigma_c$, так что произведениями $\tau_f t_f$ и $\tau_c \tau_n$ определяются величины вкладов в СВЧ ФП от внутреннего и внешнего фотоэффекта соответственно. Можно ожидать, что левитирующие электроны могут вносить определяющий вклад в СВЧ ФП в диапазоне $N_p < 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ (формула (16)).

Модель "двойного электрического слоя", образованного электронами и положительными дырками, применима, если расстояние L_f , на которое электроны покидают кристалл, значительно меньше линейных размеров образцов $\sqrt{A} \approx 0.5 \text{ cm}$. Время релаксации импульса левитирующего электрона слабо зависит от интенсивности подсветки и примерно равно $\tau_f \approx 10^{-11} \text{ s}$ (рис. 1, кривая 2). Проекция средней скорости электрона на направление нормали к плоскости поверхности образца через время τ_f после вылета из алмаза равна $v_x = v_0 - a_\rho\tau_f/2$. Тогда толщина двойного электрического слоя определяется выражением

$$L_f = v_x\tau_f = (v_0 - a_\rho\tau_f/2)\tau_f = a_\rho(t_f - \tau_f)^2/2 \approx 0.5 \mu\text{m}, \quad (10)$$

т.е. L_f много меньше размеров исследуемых образцов \sqrt{A} .

После нахождения τ_f и L_f с учетом того, что $\text{Re}\sigma_D \approx \sigma_f$ и $\text{Re}\sigma_L \approx \sigma_c$, полная мощность, поглощаемая в резонаторе, есть (формула (3))

$$Q_f + Q_c = \frac{A}{2} E_0^2 \left\{ \sigma_f L_f + \frac{\sigma_c}{\varepsilon_r^2 \alpha(\lambda)} \right\}. \quad (11)$$

Выражение (6) для коэффициента участия левитирующих электронов в СВЧ фотоотклике K_f с учетом (11) принимает вид

$$K_f \approx \left(1 + \frac{\tilde{n}_c \tau_c}{15.6 \tilde{n}_f \tau_f} \right)^{-1}, \quad (12)$$

где $\tilde{n}_f = n_f A L_f$ и $\tilde{n} = n_c A / \alpha(\lambda)$ — число левитирующих электронов и число неравновесных электронов в c -зоне

алмаза соответственно; $\varepsilon_r^2 m_c / m_0 \approx 15.6$; A — площадь освещаемой поверхности образца; L_f — среднее расстояние, на которое электроны выходят из алмаза; $\alpha(\lambda)$ — коэффициент поглощения света с длиной волны λ .

Для оценки вклада в СВЧ фотопроводимость левитирующих электронов найдем зависимость N_p , \tilde{n}_f и \tilde{n}_c от интенсивности падающего на образец света $I(\lambda)$. Считаем, что интенсивность света $I(\lambda, x)$ с длиной волны λ на расстоянии x от освещаемой поверхности в глубь алмаза есть $I(\lambda, x) = I(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)x]$. Полагаем, что плотность тока эмиттирующих из поверхности алмаза электронов J_e равна диффузионной компоненте плотности тока J_d (приближение плоских c - и v -зон): $J_e \approx J_d = e D_n dn_c / dx$. В условиях стационарной засветки поверхности алмаза плотность тока эмиссии J_e равна плотности тока электронов, возвращающихся в алмаз, $J_r = en_f v_f$, где $v_f = a_\rho(t_f - \tau_f)$ — скорость, которую приобретает левитирующий электрон под действием сил кулоновского притяжения к поверхности за время его возврата из левитирующего состояния $t_f - \tau_f$ (считается, что после одного упругого столкновения с молекулой воздуха электрон теряет скорость, направленную от поверхности алмаза [21]).

В результате хаотического движения к поверхности движутся и могут покинуть кристалл 1/6 часть электронов, находящихся в слое толщиной $L_d = \sqrt{D_n \tau_n}$, где $D_n = k_B T \mu_n / e$ — коэффициент диффузии, τ_n — среднее время жизни электронов в c -зоне алмаза до рекомбинации с локализованными на границе кристаллитов дырками. Вероятность, с которой неравновесный электрон может дойти до поверхности алмаза, определяется расстоянием x до поверхности и длиной диффузии L_d в виде $\exp(-x/L_d)$. Область генерации электронов и дырок в глубь образца простирается на глубину $\approx 1/\alpha(\lambda)$. В слое образца толщиной dx поглощается $dI(\lambda, x) = \alpha(\lambda)I(\lambda, x)dx$ фотонов [21]. Тогда в стационарных условиях выражение для суммарного числа электронов N_f , покидающих в единицу времени и возвращающихся в алмаз, при толщине образца $H \gg L_d$; $1/\alpha(\lambda)$ принимает вид

$$N_f \approx \frac{1}{6} (1-r) \eta p_e \alpha(\lambda) I(\lambda) A \int_0^H \exp[-(\alpha(\lambda) + 1/L_d)x] dx \approx \frac{1}{6} (1-r) I(\lambda) \eta p_e \frac{\alpha(\lambda) L_d}{[1 + \alpha(\lambda) L_d]} A, \quad (13)$$

где r — коэффициент отражения света от поверхности алмаза; в области собственного поглощения $(1-r) \approx 0.7$ [15]; η — квантовый выход внутреннего фотоэффекта при подсветке с интенсивностью $I(\lambda)$; $\alpha(\lambda)$ — коэффициент поглощения света с длиной волны λ ; p_e — средняя вероятность, с которой электроны проводимости могут выходить из образца, не отражаясь от поверхности во внутрь и не рекомбинируя с дырками на границах кристаллитов в приповерхностной области; A — освещенная площадь поверхности образца алмаза толщиной H .

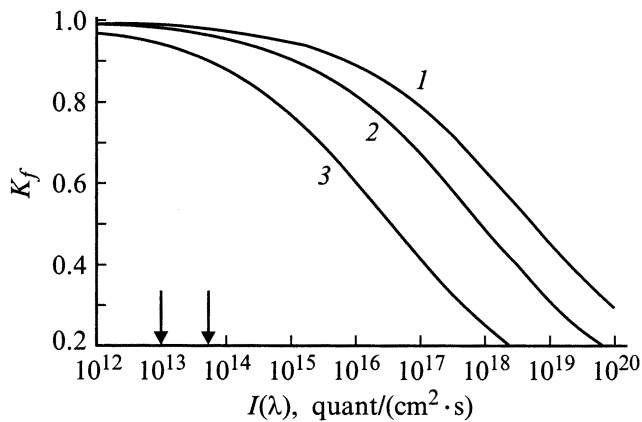


Рис. 2. Коэффициент "участия" левитирующих электронов в СВЧ фотопроводимости K_f по формуле (16) алмаза с характерным временем жизни электронов в c -зоне $\tau_n = 10^{-10}$ с при засветке фотонами λ , nm: 1 — 220, 2 — 225, 3 — 230. Интенсивность $I(\lambda)$. В нашем эксперименте диапазон интенсивности возбуждающего излучения $I(\lambda) = 10^{13} - 6 \cdot 10^{13}$ quant/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) для $\lambda = 220 - 230$ nm при максимально открытых щелях монохроматора МДР-12 (4 mm) показан вертикальными черточками. Верхний диапазон $I(\lambda)$ на оси абсцисс не превышает верхний диапазон \tilde{n}_f (рис. 1); соответствие между $I(\lambda)$ и \tilde{n}_f/A устанавливается по формуле (14).

Число левитирующих электронов \tilde{n}_f равно произведению числа электронов, покидающих алмаз в единицу времени N_f , на среднее время t_f нахождения электрона в левитирующем состоянии

$$\tilde{n}_f = N_f t_f. \quad (14)$$

Уравнение (14) с учетом (7)–(9), (13) определяет зависимость поверхностной плотности левитирующих над алмазом электронов $N_p = \tilde{n}_f/A$ от интенсивной подсветки $I(\lambda)$.

Зависимость количества неравновесных электронов в c -зоне алмаза \tilde{n}_c от интенсивности сильнопоглощаемого света $I(\lambda)$ описывается по аналогии с (14) следующим выражением [11,12]:

$$\tilde{n}_c = (1 - r)\eta I(\lambda)\tau_n A. \quad (15)$$

Как следует из формул (6), (7), (12)–(15), коэффициент участия левитирующих электронов в СВЧ фотопроводимости равен

$$K_f = \left[1 + \frac{\tau_n \tau_c (1 + \alpha(\lambda) \sqrt{D_n \tau_n})}{2.6 p e t_f \tau_f \alpha(\lambda) \sqrt{D_n \tau_n}} \right]^{-1}, \quad (16)$$

где $\sqrt{D_n \tau_n} = L_d$ — диффузионная длина электронов c -зоны в алмазе.

На рис. 2 приведены расчеты зависимости K_f от интенсивности $I(\lambda)$ для длин волн возбуждающего света $\lambda = 220, 225$ и 230 nm в алмазе со временем жизни неравновесных электронов $\tau_n = 10^{-10}$ с при $p = 0.1$

(примерное значение квантового выхода фотоэмиссии по [14] для случая когда глубина проникновения света в алмаз $1/\alpha(\lambda)$ меньше или равна диффузионной длине L_d). Для нахождения $\alpha(\lambda)$ при $\lambda = 220, 225, 230$ nm использовались экспериментальные данные [22]. Уменьшение K_f , т.е. вклада левитирующих электронов в СВЧ ФП, с ростом интенсивности подсветки $I(\lambda)$ обусловлено уменьшением времени нахождения электронов в левитирующем состоянии t_f .

Из расчетов K_f по формуле (16) следует, что при любой модификации поверхности алмаза, сопровождающейся изменением ее сродства к электрону (загрязнение, реконструкция, окисление и т.д.), но не вносящей "заметных" изменений в спектры оптического поглощения будет наблюдаться следующее:

1) В области межзонного возбуждения ($\lambda = 200 - 236$ nm) меньше всего будет изменяться длинноволновая часть СВЧ ФП, а больше всего коротковолновая, поскольку с ростом λ величина K_f уменьшается. Уменьшение K_f означает уменьшение вклада внешнего фотоэффекта в СВЧ ФП, зависящего от сродства поверхности алмаза к электрону.

2) При засветке образца светом с длиной волны $\lambda = 220$ nm на порядок и более должна уменьшаться величина сигнала СВЧ ФП, поскольку $K_f = 0.88 - 0.97$ при $\lambda = 220 - 230$ nm. Расчет проводился исходя из измеренной интенсивности светового потока $I(\lambda)$ на длине волны $\lambda = 220$ nm $I(220) \approx 5 \cdot 10^{13}$ quant/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) и "среднего" времени жизни электрона в c -зоне природных кристаллов алмаза $\tau_n = 150$ ps [14].

Отметим, что если исходить из модели СВЧ фотопроводимости, учитывающей вклад только от внутреннего фотоэффекта [9–13], то изменений спектрального распределения СВЧ ФП, обусловленных изменениями скорости поверхностной рекомбинации при засветке образцов алмаза с длинами волн $\lambda > 220$ nm, быть не должно (по меньшей мере для большинства кристаллов природного алмаза типа II). Действительно, влияние поверхности "простирается" в глубь кристалла на величину $\approx L_d$ (диффузионную длину), которая для наиболее совершенных образцов ($\tau_n \approx 10^{-8}$ s, $\mu_n \approx 2400$ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) составляет $L_d \leq 7$ μm , в то время как для "среднего" кристалла типа II ($\tau_n = 1.5 \cdot 10^{-10}$ s, $\mu_n \approx 2000$ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) $L_d \leq 1$ μm [14]. Глубина же проникновения света в алмаз с длиной волны $\lambda = 220$ nm есть $1/\alpha(220) \approx 8$ μm , $1/\alpha(225) \approx 20$ μm , $1/\alpha(230) \approx 100$ μm [22].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полученные в [1,6,8] экспериментальные факты описываются в рамках представленной модели СВЧ фотопроводимости, учитывающей вклад внешнего фотоэффекта из алмаза.

Из рис. 3, а видно, что в результате термообработки образцов при температурах более 1000°C в вакууме (температура, при которой происходит реконструкция

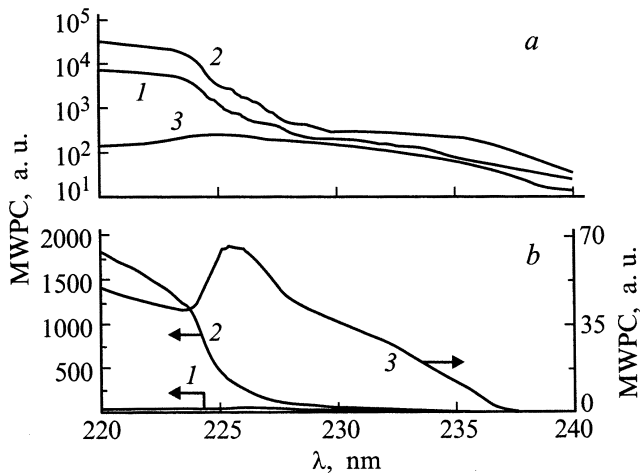


Рис. 3. *a* — спектральное распределение СВЧ фотопроводимости алмаза при различных температурах изохронного отжига в течение 30 min: 1 — 100, 2 — 900, 3 — 1200°C. Спектральная ширина щели, nm: 1 — 0.48, 2 — 0.36, 3 — 2.4. Ширина щели подбиралась таким образом, что при максимальном коэффициенте усиления шума не превышали 5% максимального полезного сигнала. *b* — спектры СВЧ ФП алмаза типа IIa после химической "очистки" в $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O$ (1, 3) и после механической обработки корундовым порошком (2), а также детальное представление кривой 1 (3).

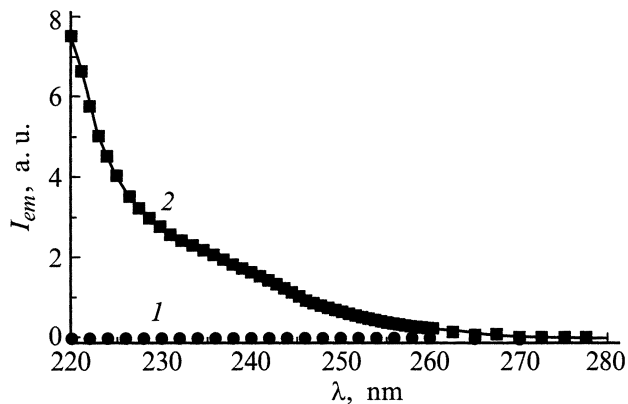


Рис. 4. Спектральное распределение тока фотоэмиссии I_{em} из алмаза типа IIa размером $5 \times 7 \times 0.15$ mm: 1 — исходный образец, 2 — после механической обработки поверхности корундовым порошком (размер зерна $14 \mu m$). Спектральная ширина щели $\Delta\lambda \approx 10$ nm.

алмазной поверхности (111), равна 950°C [17]) меньше всего изменяется величина СВЧ ФП в длинноволновой части спектра, а уменьшение СВЧ ФП в спектральной области длин волн вблизи края собственного поглощения ($\lambda < 225$ nm) составляет один порядок. К таким же изменениям СВЧ ФП алмаза приводит и химическая "очистка" образцов [1], используемая для подготовки образцов алмаза к измерениям фотопроводимости контактными методами (рис. 3, *b*). Кроме того, как термо-

обработка при 900–1000°C, так и химическая обработка алмазов в хромовой смеси приводят при последующих изменениях к значительному уменьшению СВЧ ФП и в "примесной" области подсветки. При этом в спектрах оптического поглощения в пределах погрешности измерений $\alpha(\lambda)$ никаких изменений зафиксировать не удалось. Восстановить исходные характеристики СВЧ ФП удастся лишь шлифовкой и полировкой образцов алмазной пастой с удалением приповерхностного слоя толщиной порядка $10 \mu m$. Отметим, что подобным образом изменяются спектральные характеристики СВЧ ФП и в результате обработки поверхности алмаза ионами Ag^+ .

Предложенную модель СВЧ ФП подтверждают также проведенные нами исследования фотоэмиссии из тех же образцов алмаза. В результате измерений было установлено (как и в [2,23]), что после химической "очистки" поверхности фотоэмиссии на уровне 1 pA (предел чувствительности по току фотоэмиссии) в спектральной области длин волн $280 > \lambda > 200$ nm зафиксировать не удастся. Фотоэмиссия в указанном спектральном диапазоне регистрируется лишь в тех случаях, когда перед измерениями образцы обрабатывались либо корундовым порошком, либо алмазной пастой (рис. 4). Как уже указывалось (рис. 3), после обработки корундовым порошком СВЧ ФП алмаза типа IIa возрастает примерно на порядок [1].

Заключение

Впервые получены и обобщены экспериментальные данные исследования бесконтактным методом СВЧ фотопроводимости природного алмаза типа IIa. Проведено сравнение результатов исследования алмаза методом СВЧ ФП и методами фотопроводимости на постоянном токе, оптического поглощения при нормальных условиях и фотоэмиссии в вакууме. Разработана модель СВЧ ФП, учитывающая как образование при подсветке неравновесных электронов и локализованных на границе кристаллитов дырок внутри алмаза, так и электронов, левитирующих над его освещенной поверхностью с отрицательным электронным средством.

Список литературы

- [1] Захаров А.Г., Поклонский Н.А., Вариченко В.С., Гон-
тарева А.Г. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 4. С. 647–651.
- [2] Himpel F.J., Knapp J.A., van Vechten, Eastman D.E. //
Phys. Rev. B, 1979. Vol. 20. N 2. P. 624–627.
- [3] Моряков О.С., Квасков В.Б., Горбачев В.В. и др. // Об-
зоры по электронной технике. Сер. 2. Полупроводниковые
приборы. Вып. 4 (1342). М.: ЦНИИ "Электроника", 1988.
37 с.
- [4] Van der Weide J., Zang Z., Baumann P.K. et al. // Phys.
Rev. B. 1994. Vol. 50. N 8. P. 5803–5806.
- [5] Risten J., Stein W., Ley L. // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78.
N 9. P. 1803–1811.
- [6] Кулаков В.М., Татьянанина Н.А., Зезин Р.Б. и др. // Сборник
научных трудов Гиналмаззолото "Благородные металлы и
алмазы в новых областях техники". М., 1991. С. 181–188.

- [7] Милев В.А., Санина В.А. // Изв. вузов. Радиофизика. 1980. Т. 23. № 4. С. 407–418.
- [8] Захаров А.Г., Вариченко В.С., Гонтарь А.Г. // Сверхтвердые материалы. 1997. № 2. С. 7–12.
- [9] Васильев А.Н., Михайлов В.В. Введение в спектроскопию твердого тела. М.: МГУ, 1987. 192 с.
- [10] Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. 496 с.
- [11] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ, 1962. 558 с.
- [12] Бонч Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990. 688 с.
- [13] Yu P.Y., Cardona M. Fundamentals of Semiconductors. Berlin: Springer, 1999. 620 p.
- [14] Природные алмазы России / Под ред. В.Б. Кваскова, М.: Полярон, 1997. 304 с.
- [15] Божий Г.Б., Безруков Г.Н., Клоев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 224 с.
- [16] Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. М.: Мир, 1982. 180 с.
- [17] Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наукова думка, 1987. 192 с.
- [18] CRC Handbook of Chemistry and Physics. Berlin: Springer, 1999. 2464 p.
- [19] Калашиников С.Г. Электричество. М.: Наука, 1977. 592 с.
- [20] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1235 с.
- [21] Киреев П.С. Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. 584 с.
- [22] Kania D.R., Pan L.S., Bell P. et al. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. N 1. P. 124–130.
- [23] Pate V.B. // Surf. Sci. 1986. Vol. 165. P. 83–142.