

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

Е.А. Свирид, Л.А. Романко, канд. техн. наук,
В.С. Гаврилова, А.А. Бочечка, д-р техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ АЛМАЗНОГО ПОРОШКА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В СИСТЕМЕ Mg–Zn–C, НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

The electrophysics properties of the polycrystals sintered from a diamond powder synthesised in the Mg–Zn–C system have been investigated. Dependence of resistance on temperature and sintering duration were studied.

Введение

Создание новых коррозионностойких и электрохимически активных электродных материалов является актуальной проблемой.

Используемые в электролизе электродные материалы должны быть высоко коррозионностойкими, иметь стабильность характеристик и электрохимическую активность.

Этим требованиям в достаточной мере удовлетворяют металлы платиновой группы, имеющие однако, существенный недостаток – высокую стоимость. Институтом сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля (ИСМ) НАН Украины совместно с Институтом общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины были проведены поисковые работы по использованию материалов на основе алмаза в качестве возможного материала для неразрушающихся электродов в электрохимии. Эксперименты проводили на образцах поликристаллов и композитов, полученных из алмазных порошков разного генезиса (нанодисперсных алмазных (НА), полученных детонационным взрывным способом, и микродисперсных алмазных (МА), синтезированных статическим методом) [1, 2]. Результаты исследований показали, что поликристаллы на основе НА- и МА-порошков могут использоваться в качестве индикаторных электродов при электрохимических исследованиях. Наряду с этим НА- и МА-электроды имеют также недостатки [2]. В этой связи представляется целесообразным поиск новых алмазных материалов с полупроводниковыми свойствами. Проводимость в поликристаллических алмазных материалах можно создать по крайней мере двумя способами: введением примеси замещения (бор) в структуру алмаза, которая дает проводящие акцепторные центры; графитизацией алмазных частиц при спекании и формированием проводящей сетки.

В ИСМ НАН Украины разработан способ синтеза алмазов, где в качестве растворителя применяется сплав Mg–Zn [3]. Этот способ позволяет получать большинство кристаллов с совершенной структурой и полупроводниковыми свойствами [4]. Роль геттера азота в этом способе выполняет магний, способный образовывать в условиях синтеза нитрид магния, а акцептором является бор, содержащийся в шихте в виде неконтролируемой примеси [5]. В данной работе исследованы электрофизические свойства поликристаллов, полученных при спекании алмазного порошка, синтезированного в системе Mg–Zn–C.

Методика исследования

Синтез алмазного порошка осуществляли при давлении 8 ГПа и температуре 1700 °С [3]. Реакционный состав (шихта) состоит из однородной смеси порошка сплава Mg–Zn и спектрального графита в массовом соотношении 1:3. Графит в качестве примеси содержал около 0,007 % бора. Состав для синтеза засыпали в графитовый нагреватель, который закрывался с обеих сторон порошком хлорида натрия. Снаряженный контейнер помещали в аппарат высокого давления (АВД) типа “тороид” и подвергали действию высокого давления и высокой температуры в течение 45 с.

Продукт синтеза подвергали термохимической очистке для удаления металлов и неалмазного углерода.

Спекание полученного алмазного микропорошка осуществляли в том же АВД при давлении 8 ГПа и температуре 1450–2250 °С в течение 20 с. Спеченным образцам путем механической обработки придавали форму диска диаметром 8 мм и толщиной 2 мм.

Удельное сопротивление образцов определяли методом измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) при постоянной силе тока с использованием специально разработанной измерительной ячейки. Сопротивление определяли на омическом участке ВАХ.

Удельное сопротивление порошков рассчитывали с учетом геометрических размеров измерительной ячейки, а удельное сопротивление композитов – как сопротивление на единицу толщины образца.

Результаты и их обсуждение

В результате синтеза получен алмазный порошок, содержащий кристаллы со следующими цветовыми характеристиками: светло-желтые, голубые, белые, коричневые. Голубая окраска кристаллов свидетельствует о наличии примеси бора в качестве примеси замещения в узлах алмазной решетки и соответственно о полупроводниковых свойствах таких кристаллов. Желтая окраска кристаллов вызвана присутствием примеси парамагнитного азота, кристаллы являются изоляторами. Наличие обоих видов кристаллов свидетельствует о невысоком уровне легирования бором, а также о неравномерных условиях синтеза по объему ячейки.

Результаты исследований электрофизических свойств показали, что спекание порошка приводит к уменьшению сопротивления образованного поликристалла по сравнению с сопротивлением исходного порошка. Удельное сопротивление исходного алмазного порошка составляет около 10^6 Ом·см, удельное сопротивление спеченных из него поликристаллов – 10^2 – 10^4 Ом·см в зависимости от параметров спекания.

В соответствии с полученной зависимостью удельного сопротивления поликристаллов от продолжительности их спекания (рис. 1) начале спекания сопротивление образцов резко уменьшается, что связано прежде всего с процессами, которые при уплотнении алмазного порошка под воздействием высокого давления и высокой температуры приводят к графитизации алмазных частиц и формированию проводящей сетки [6]. При дальнейшем увеличении продолжительности спекания удельное сопротивление поликристалла плавно увеличивается.

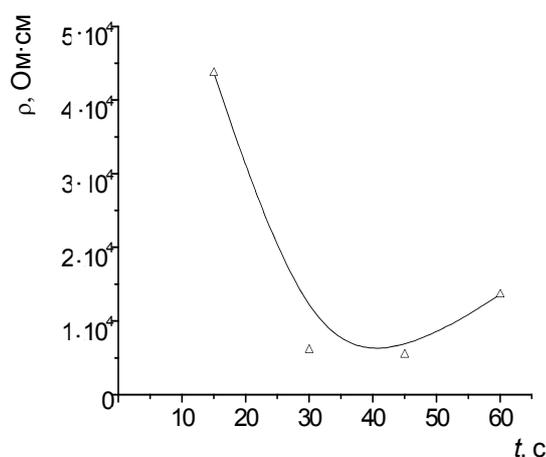


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления поликристаллов алмаза от продолжительности их спекания

Также была исследована зависимость удельного сопротивления поликристаллов алмаза от температуры их спекания (рис. 2). Как видно из полученных результатов, при температуре 1300–1400 °С сопротивление образцов уменьшается. С последующим повышением температуры спекания сопротивление поликристаллов алмаза существенно не изменяется.

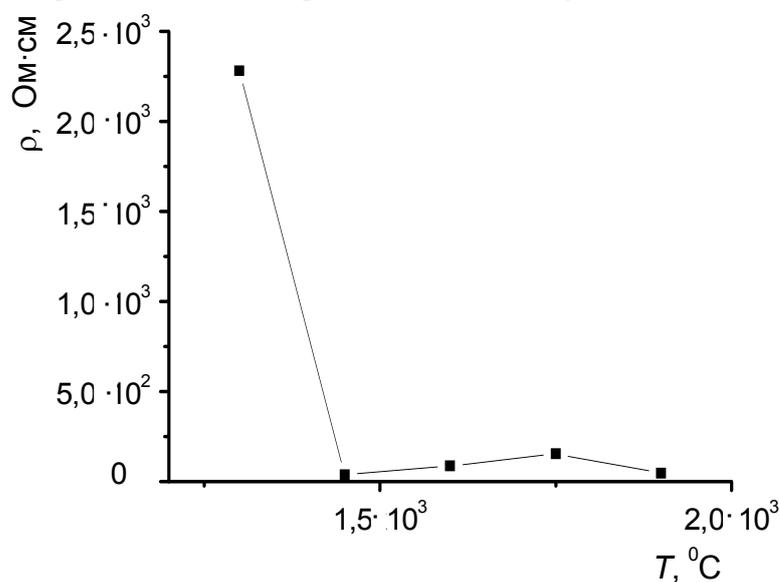


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления поликристаллов алмаза от температуры их спекания

Выводы

1. Удельное сопротивление исходного алмазного порошка, синтезированного в системе Mg–Zn–C, составляет 10^6 Ом·см. Согласно данным, приведенным в [1, 2], это обусловлено проводимостью p -типа, связанной с вхождением примеси бора в решетку алмаза.

2. В процессе спекания поликристаллов сопротивление уменьшается на 2–3 порядка, что связано, по-видимому, с образованием проводящей сетки.

Литература

1. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Панов Э.В. Электроды на основе алмазных и алмазоподобных материалов для электрохимического применения // Сверхтвердые материалы. – 2007. – № 1. – С. 32–50.
2. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Панов Э.В. и др. Электрохимические свойства компактов из нано- и микродисперсных порошков алмазов в водных электролитах // Физика твердого тела. – 2004. – т. 46. – вып. 4. – С. 727–729.
3. Пат. 1377104 (Англия). Синтез алмаза / В.Н. Бакуль, А.А. Шульженко, А.Ф. Гетьман. – Оpubл. 09.04.75.
4. Бочечка А.А., Луценко А.Н., Соколюк Д.В., Торишний В.И. О температурной зависимости электросопротивления монокристаллов синтетического алмаза // Физика и техника высоких давлений. – 1982. – Вып. 9. – С. 61–62.
5. Шульженко А.А. Сверхтвердые синтетические материалы // Неорганическое материаловедение в СССР. – К.: Наук. думка, 1983. – С. 445–457.
6. Нестеренко Т.Н., Ротнер С.М., Ротнер Ю.М., Мильман Л.Я. Поликристаллический полупроводниковый алмаз и некоторые его свойства // Физика и техника высоких давлений. – 1982. – Вып. 9. – С. 58–60.

Поступила 18.06.08