

PACS: 61.72.Lk, 72.80.-r

С.Н. Самсоненко

ОДНОМЕРНАЯ ДИСЛОКАЦИОННАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ КОМПАКТОВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры
ул. Державина 2, г. Макеевка, Донецкая обл., 86123, Украина
E-mail: snsamsonenko@mail.ru

Исследована природа электрической проводимости поликристаллических алмазных компактов (ПАК), полученных на основе графита и углеводородов. Установлено, что алмазные частицы, из которых приготовлены ПАК, имеют мозаичную структуру. Дислокации, образующие границы между блоками мозаики, определяют электрическую проводимость алмазных материалов. Плотность дислокаций обусловлена температурой спекания ПАК. Удельное сопротивление последних обратно пропорционально шестой степени плотности дислокаций. ПАК имеют нелинейные вольт-амперные характеристики (ВАХ), что позволяет использовать их в качестве материала для варисторов.

Ключевые слова: поликристаллические алмазные компакты, дислокация, электрическая проводимость, нелинейные вольт-амперные характеристики, варистор

1. Введение

Поликристаллические алмазные компакты широко применяются в промышленности для обработки твердых и сверхтвердых материалов, бурения горных пород и др. [1]. Мы же исследуем их электронные свойства. Это связано с тем, что развитие полупроводниковой техники выдвигает требования к устройствам, которые могут работать с импульсами произвольной полярности. Для этого необходимо создание нелинейных резисторов с симметричными ВАХ и большой рассеиваемой мощностью. Подобные резисторы называют варисторами. В настоящее время их изготавливают на основе карбидов и оксидов, слабое место которых – электрический пробой под действием электрического поля и температуры.

Исходя из того, что алмаз обладает самой высокой теплопроводностью и самым высоким напряжением пробоя, он является, несомненно, перспективным материалом для изготовления варисторов.

Поскольку образцы ПАК получают из мелких алмазных частиц, мы воспользовались данными работы [2], в которой было показано, что большие

давления и высокие температуры, близкие к условиям спекания ПАК, формируют их внутреннюю структуру. Рентгеновские лауэграммы показали, что алмазные частицы приобрели мозаичное строение. Но известно, что в мозаичных кристаллах границы между блоками мозаики (БМ) состоят из рядов дислокаций. А дислокации, как известно [3], являются основой формирования электронных свойств полупроводниковых алмазов типа Ic и Ib. Согласно данным работ [3–5] в алмазных материалах дислокации с краевой компонентой образуют проводящие каналы с полупроводниковыми характеристиками.

В настоящей работе исследуется природа электрической проводимости ПАК, приготовленных на основе графита и углеводородов.

2. Приготовление образцов и методы их исследования

2.1. Приготовление образцов

В соответствии с планом исследований, выполненных совместно с Институтом физики высоких давлений РАН, мы начали изучение электронных свойств образцов ПАК. Образцы, изготовленные на экспериментальной базе ИФВД РАН, представляли собой две группы: 1) ПАК(у) – из синтетических алмазов на основе углеводородов [6], 2) ПАК(г) – из синтетических алмазных частиц на основе графита [7].

Образцы ПАК(у) были изготовлены из алмазных частиц размерами 20/0, 50/0, 63/45 μm . Опыты проводили при давлениях 8–9 GPa и температурах спекания ~ 1770 K. Образцы ПАК(г) готовили по той же технологии из искусственных алмазов на основе графита с размерами частиц 28/20, 14/10, 10/7 и 3/2 μm . Спекание проводили под давлениями 5.5 и 8 GPa и при температурах 1470, 1570, 1670, 1870 и 2070 K.

Поверхность всех образцов после изготовления очищали механически от неалмазной фазы углерода. Для очистки использовали алмазный порошок 1/0 μm . После механической обработки все образцы очищали химически путем кипячения в хлорной кислоте более 6 h (в некоторых случаях – до 24 h).

2.2. Исследование реальной структуры ПАК

Каждый образец ПАК является поликристаллом с большеугловыми границами между кристаллитами. Каждая алмазная частица (кристаллит) при условиях спекания ПАК становится мозаичным монокристаллом, а границы между БМ состоят из рядов дислокаций. Эти дислокации и формируют электрическую проводимость ПАК.

Для оценки плотности дислокаций Γ использовали метод дифракции рентгеновских лучей. По уширению отражений от разных плоскостей на основе метода аппроксимаций были определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей и микроискажения. Поскольку в алмазе коэффициент анизотропии мал, то можно считать, что геометрические размеры ОКР в нем близки к размерам БМ.

На основе представлений [8,9] плотность дислокаций в ПАК оценивали следующим образом:

при $\text{tg}\Theta_{hkl}/\text{tg}\Theta_{h'k'l'} \approx \beta_{hkl}/\beta_{h'k'l'}$ – по микроискажениям $\gamma_s = 14.9\varepsilon^2/b^2$ (где $\varepsilon = \Delta d/d$ – микроискажения, b – вектор Бюргера, β_{hkl} и $\beta_{h'k'l'}$ – величины физического уширения от плоскостей соответственно hkl и $h'k'l'$);

при $\text{sec}\Theta_{hkl}/\text{sec}\Theta_{h'k'l'} \approx \beta_{hkl}/\beta_{h'k'l'}$ – по размерам блоков мозаики D : $\gamma_p = 3n/D^2$ (при оценках мы принимали $n \approx 1$);

при $\text{tg}\Theta_{hkl}/\text{tg}\Theta_{h'k'l'} > \beta_{hkl}/\beta_{h'k'l'} > \text{sec}\Theta_{hkl}/\text{sec}\Theta_{h'k'l'}$ – как среднегеометрическое значений γ_p и γ_s , т.е. $\gamma = \sqrt{\gamma_p \gamma_s}$.

Для оценки плотности дислокаций во всех исследованных нами образцах ПАК мы использовали отражения от плоскостей $\{111\}$ и $\{311\}$, а также $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ и $\{3\bar{3}\bar{1}\}$. Измерения проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-4.

По данным измерения физического уширения отражений была проведена оценка плотности дислокаций для каждого исследованного образца.

Из анализа полученных результатов оценки плотности дислокаций следует, что образцы ПАК(у), изготовленные при более высоких температурах, имеют бóльшую плотность дислокаций ($\Gamma = 8 \cdot 10^{10} - 1.4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$), чем в образцах ПАК(г) ($2 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$), изготовленных при более низких температурах.

2.3. Измерение удельного сопротивления ПАК

При измерении удельного сопротивления ρ образцов ПАК была использована цифровая высокоточная аппаратура: для измерения тока – В7-49 и для измерения напряжения – В7-40/5.

Омические контакты к образцам ПАК приготавливали следующим образом. На торцевые поверхности образцов в вакууме напыляли Ti, который для защиты от окисления также в вакууме покрывали Al. Кроме того, для изготовления электрических контактов применяли толстопленочную технологию: на торцевые поверхности образцов наносили пасты из W и Pd + Ag, затем образцы в вакууме или инертной атмосфере нагревали до температур 673–1073 К.

Измерения удельного сопротивления показали, что для образцов ПАК(у) при $\Gamma = 7.8 \cdot 10^{10} - 1.6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ $\rho = 3 \cdot 10^{10} - 1.3 \cdot 10^{14} \text{ }\Omega \cdot \text{см}$, а для образцов ПАК(г) $\Gamma = 1.8 \cdot 10^{10} - 2.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ $\rho = 3 \cdot 10^3 - 1.3 \cdot 10^8 \text{ }\Omega \cdot \text{см}$ (т.е. эти значения были ниже, чем в образцах ПАК(у)).

3. Обсуждение результатов

Оценка плотности дислокаций в образцах и измерение их удельного сопротивления показали, что, во-первых, в образцах ПАК(у) при более высоких температурах ($\sim 1770 \text{ К}$) формируется более высокое удельное сопро-

тивление по сравнению с образцами ПАК(г), которые спекаются при более низких температурах. Такой результат можно объяснить следующим образом. Остаточный свободный водород, который остается в синтетических алмазах в результате деструкции молекул углеводородов, при спекании мигрирует к дислокациям и связывает часть разорванных углеродных связей. Этим самым водород уменьшает число дислокационных акцепторных центров, снижает электропроводность образцов ПАК(у) и соответственно увеличивает их удельное сопротивление. Вторым следствием является то, что с уменьшением зерна понижается удельное сопротивление ПАК(г). В частности, при одной и той же температуре спекания для частиц с размерами 28/20 μm удельное сопротивление компактов $\rho \approx 10^6 - 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, а для частиц с размерами 10/7 μm $\rho \approx 10^3 - 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.

На основании полученных результатов мы провели более детальное исследование образцов ПАК(г) с малым размером зерна 3/2 μm в зависимости от температуры спекания. В результате была установлена тенденция увеличения плотности дислокаций и уменьшения их удельного сопротивления в зависимости от температуры спекания. Оказалось, что с ростом последней увеличивается плотность дислокаций и, как следствие, повышается электропроводность образцов и уменьшается их удельное сопротивление. По данным оценки плотности дислокаций и измерения удельного сопротивления была построена зависимость удельного сопротивления от плотности дислокаций, которая описывается характерным для алмазных материалов выражением

$$\rho = \frac{\rho_0}{\Gamma^q}, \quad (1)$$

(где ρ_0 – удельное сопротивление с одним дислокационным проводящим каналом, $q \approx 6.9$ [10,11]) и приведена на рис. 1 (прямая 2). Для сравнения на этом же рисунке представлена такая же зависимость для пластически деформированных монокристаллов природного алмаза (прямая 1). Выражение (1) оказалось справедливым и для синтетических алмазных пленок, в которых дислокации возникают в процессе их синтеза.

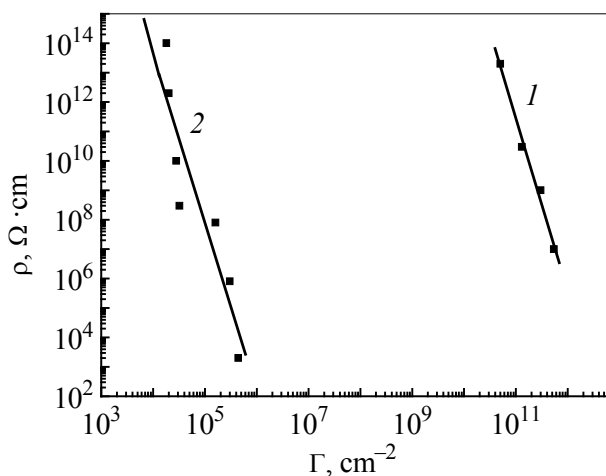


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления от плотности дислокаций в пластически деформированных монокристаллах природного алмаза (прямая 1) и в образцах ПАК (прямая 2)

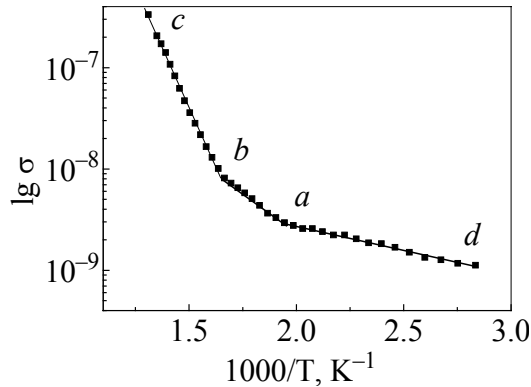


Рис. 2. Зависимость электропроводности образцов ПАК от обратной температуры

определена энергия активации ~ 0.31 eV, которая близка к энергии активации носителей заряда в природных полупроводниковых алмазах типа IIb и Ic (0.29–0.38 eV), образованных в естественных условиях под действием пластической деформации соответственно изолирующих алмазов типа IIa и «азотных» алмазов типа I [10]. Участок *a–d*, вероятно, обусловлен сильнодеформированной структурой поверхности, проводимость которой слабо зависит от температуры.

В работе также установлено, что все образцы ПАК(у) и ПАК(г) обладают симметричными нелинейными ВАХ. На рис. 3 приведена типичная ВАХ для образца ПАК(г) с удельным сопротивлением $\sim 10^9$ Ω·см, которое соответствует плотности дислокаций $3 \cdot 10^{11}$ см⁻² и температуре спекания 1670 К.

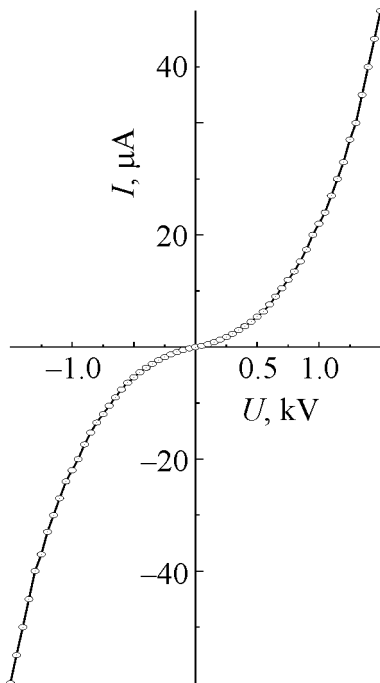


Рис. 3. Типичная симметричная нелинейная ВАХ в образцах ПАК

В ряде образцов ПАК(г) нами исследована зависимость удельной электрической проводимости от температуры $\sigma(T)$. Пример этой зависимости для образцов ПАК(г) приведен на рис. 2, из которого видно, что участок *b–c* является характерным для любых типов алмаза с энергией активации 2.0–2.6 eV при температурах выше 773 К, а участок *a–b* имеет дислокационную природу и носит полупроводниковый характер. Из зависимости $\sigma(T)$

Таким образом, ПАК, представляющие собой резисторы с описанными выше ВАХ, могут работать с импульсами напряжения произвольной полярности. Поскольку электрические контакты имеют омический характер, нелинейность ВАХ определяется материалом, из которого изготовлены компакты [12].

При температуре спекания выше 1900 К плотность дислокаций уменьшается [13]. Следствием этого является и уменьшение дислокационной проводимости. Но при высоких температурах спекания электрическая проводимость увеличивается. Такой эффект можно объяснить наложением на дислокационную проводимость фрактальной проводимости [14]. Это связано с тем, что при высоких температурах концентрация пор, заполненных проводящим графитом, увеличивается, что приводит к изменению проводимости компактов.

4. Выводы

К основным выводам исследований свойств образцов ПАК следует отнести следующее:

– образцы ПАК, как и все алмазные материалы, имеют дислокационную проводимость для температуры спекания от 1470 до 1900 К;

– дислокации в ПАК образуют дислокационные проводящие каналы, которые можно рассматривать вследствие малого поперечного сечения ядер дислокаций как проводящие нити с полупроводниковыми характеристиками;

– удельное сопротивление ПАК в зависимости от плотности дислокаций описывается функциональной зависимостью, справедливой для других алмазных материалов (пластически деформированные природные и синтетические монокристаллы алмаза, алмазные пленки); значение $q \sim 6$ в формуле (1) является характерным для одномерной дислокационной проводимости в трехмерном пространстве;

– при высоких температурах спекания образцов ПАК(г) дислокационный механизм проводимости, вероятно, заменяется фрактальным режимом.

В заключение отметим, что алмазные компакты могут найти широкое применение при создании и разработке варисторных элементов для защиты различных электронных устройств. Варисторы из ПАК позволят защищать линии электропередач от перенапряжений, создавать искрогасители на контактах, ограничители тока, стабилизаторы напряжения, а также разрабатывать схемы управления жидкокристаллическими дисплеями и др.

Автор благодарит за поддержку и помощь в работе Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко, О.А. Воронова, Н.И. Носанова, В.В. Каширина.

1. *Физические свойства алмаза. Справочник*, Н.В. Новиков (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
2. *В.Н. Варюхин, Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко, С.Н. Самсоненко, И.В. Сельская*, ФТВД **11**, № 2, 7 (2001).
3. *Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко, В.И. Тимченко*, ФТП **44**, 1140 (2010).
4. *В.Л. Бонч-Бруевич, В.Б. Гласко*, ФТТ **3**, 36 (1961).
5. *Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко*, Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазе, ИСМ АН УССР, Киев (1986).
6. *Е.Н. Яковлев, О.А. Воронов, А.В. Рахманина*, Сверхтвердые материалы № 4, 8 (1984).
7. *Ю.А. Литвин, В.П. Бутузов*, ДАН СССР **181**, 1123 (1968).
8. *V.N. Varyukhin, N.D. Samsonenko, S.N. Samsonenko, Z.I. Kolupaeva*, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 5303 (2006).
9. *N.D. Samsonenko, S.N. Samsonenko, Z.I. Kolupaeva*, Functional Materials **14**, 212 (2007).
10. *Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко*, ФТП **43**, 621 (2009).
11. *Н.Д. Самсоненко, С.Н. Самсоненко*, Фізика і хімія твердого тіла **10**, 824 (2009).

12. *N.D. Samsonenko, S.N. Samsonenko*, Diamond Based Composites and Related Materials, NATO ASI Series 3. High Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht–Boston–London (1997), vol. 38, p. 335–339.
13. *А.А. Шульженко, В.Г. Гаргин, В.А. Шишкин, А.А. Бочечка*, Поликристаллические материалы на основе алмаза, Наукова думка, Киев (1989).
14. *А. Дзедзиц, А.А. Снарский, С.И. Буда*, ЖТФ **70**, вып. 3, 48 (2000).

С.М. Самсоненко

ОДНОМІРНА ДИСЛОКАЦІЙНА ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ АЛМАЗНИХ КОМПАКТІВ

Досліджено природу електричної провідності полікристалічних алмазних компактів (ПАК), виготовлених на основі графіту і вуглеводнів. Встановлено, що алмазні частинки, з яких виготовлено ПАК, мають мозаїчну структуру. Дислокації, які утворюють межі між блоками мозаїки, визначають електричну провідність алмазних матеріалів. Густина дислокацій визначається температурою спікання ПАК. Питомий опір останніх обернено пропорційно до шостого ступеня густини дислокацій. ПАК мають нелінійні вольт-амперні характеристики, що дозволяє використовувати їх як матеріал для варисторів.

Ключові слова: полікристалічні алмазні компакти, дислокація, електрична провідність, нелінійні вольт-амперні характеристики, варистор

S.N. Samsonenko

ONE-DIMENSIONAL DISLOCATION ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE POLYCRYSTALLINE DIAMOND COMPACTS

The nature of electrical conductivity of the polycrystalline diamond compacts (PDC), prepared on the basis of graphite and hydrocarbons is investigated. It is established that diamond particles, the diamond complexes are prepared of, have mosaic structure. Dislocations which form boundaries between mosaic blocks, define electrical conductivity of diamond materials. The density of dislocations is defined by temperature of caking diamond compacts. Resistivity of the latter is in inverse proportion to the sixth power of the dislocation density. PDC have nonlinear current-voltage characteristics that allows to use them as a material for varistors.

Keywords: polycrystalline diamond compacts, dislocation, electrical conductivity, nonlinear current-voltage characteristics, varistor

Fig. 1. Dependence of the resistivity on density of dislocations in plastically deformed monocrystals of natural diamond (line 1) and in PDC samples (line 2)

Fig. 2. Dependence of electrical conductivity of PDC samples on inverse temperature

Fig. 3. Typical symmetrical nonlinear current-voltage characteristic in PDC samples