

PACS: 61.72.Hh, 61.72.Lk

С.Н. Самсоненко

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ КОМПАКТОВ

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

Определена концентрация дислокационных акцепторных центров (ДАЦ) из общего спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), обусловленного дефектами с примесным азотом и ненасыщенными углеродными связями. Установлено, что концентрация ДАЦ возрастает с повышением температуры спекания поликристаллических алмазных компактов (ПАК). При температурах выше 1870 К концентрация ДАЦ убывает, а электрическая проводимость увеличивается. Предполагается, что на дислокационную проводимость ПАК накладывается иной механизм. Это может быть фрактальный механизм, обусловленный порами с проводящим графитом.

Ключевые слова: поликристаллические алмазные компакты, ЭПР, дислокация, электрическая проводимость, дислокационные акцепторные центры

1. Введение

В настоящее время в электронике ПАК применяются в качестве теплоотводов, что очень важно для силовой электроники, СВЧ и компьютерной техники. На основе ПАК разрабатываются резисторы со стабильными линейными характеристиками. Однако современную электронику интересуют и нелинейные резисторы с симметричными вольт-амперными характеристиками (ВАХ) для управления импульсами напряжения различной полярности. Их роль выполняют варисторы, создаваемые на основе оксидов и карбидов различных элементов, но наличие в них ионов приводит к быстрому старению и деградации при разрядах, которые разогревают материал и выводят их из строя. На этом основании ПАК представляют интерес для электронной техники, так как они состоят из ковалентного вещества – алмаза, который обладает большой теплопроводностью и высоким напряжением пробоя.

Поскольку образцы ПАК изготавливают путем спекания алмазных частиц при высоких (1270–2070 К) температурах и под действием высоких (5–10 GPa) давлений, алмазные частицы подвергаются пластической деформации [1]. Это приводит к образованию в них большого количества дислокаций, которые в полупроводниковых алмазах типов Ib и Ic формируют их электронные свой-

ства [2,3]. Поэтому в соответствии с [4,5] мы провели для алмаза расчет энергетического спектра дислокаций с краевой компонентой [6]. В этой работе установлено, что дислокации образуют свою подсистему энергетических уровней, расположенных в запрещенной зоне так называемого алмаза-матрицы и локализованных вдоль осей дислокаций. Получены разрешенные уровни энергии, обусловленные электронами на растянутых углеродных связях в ядре дислокаций, поперечное сечение которого примерно определяется радиусом $r_0 \approx 10 \text{ \AA}$. Периодичность расположения атомов углерода внутри указанного сечения ядра отсутствует, но сохраняется вдоль осей дислокаций. Последнее приводит к трансформации отдельных дислокационных уровней в разрешенные дислокационные полосы энергий. Кроме этого, ненасыщенные углеродные связи в ядре дислокаций с краевой компонентой согласно Шокли образуют электрически активные центры акцепторного типа, которые мы назвали дислокационными акцепторными центрами. Они одновременно являются парамагнитными центрами с g -фактором в интервале значений 2.0026–2.0040 [7,8].

Так как при изготовлении компактов возникают дислокации, образующие парамагнитные ДАЦ, они доступны изучению методом ЭПР.

В настоящей работе проводится исследование ЭПР от ненасыщенных углеродных связей в ПАК и определена доля ненасыщенных углеродных связей, образующих ДАЦ, которые ответственны за формирование электронных свойств алмазной керамики.

2. Техника эксперимента и полученные результаты

Поликристаллические алмазные компакты изготавливали из алмазного порошка, синтезированного из графита. Для получения различных групп образцов использовали алмазный порошок с размерами частиц 3/2, 14/10, 28/20 и (3/2 + 28/20) μm , который после обдавливания при комнатной температуре спекали при температурах 1470, 1670, 1870 и 2070 К и давлении 5.5 GPa.

Изготовленные образцы имели цилиндрическую форму диаметром 3–3.5 mm и высотой 2–3 mm.

После спекания образцы механически очищали путем шлифования алмазным порошком с размерами частиц 1/0 μm , после чего их кипятили в хлорной кислоте в течение 6 h, промывали дистиллированной водой и просушивали.

В работе использовали стандартные ЭПР-спектрометры РЭ1301 и ПС-100Х. Запись спектров ЭПР проводили при комнатной температуре. Образцы для ЭПР-исследований представляли собой фрагменты ПАК. После взвешивания образцов рассчитывали количество спинов на 1 g.

В качестве реперных сигналов использовали 3 и 4 компоненты сверхтонкой структуры спектра ЭПР от ионов марганца в окиси магния.

На рис. 1,а приведен спектр ЭПР одного из образцов ПАК. Он состоит из спектра ЭПР от дефектов с примесным азотом, включающего три компоненты сверхтонкой структуры на ядрах азота ($I = \pm 1$ и $I = 0$), и спектра ЭПР от ненасыщенных углеродных связей [9,10]. На рис. 1,б представлен спектр ЭПР только от ненасыщенных углеродных связей.

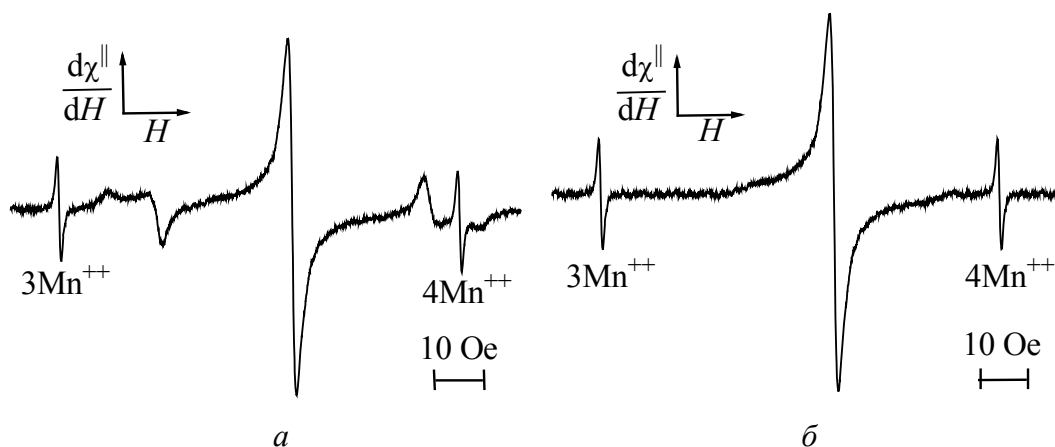


Рис. 1. Спектры ЭПР в образцах ПАК: *a* – от дефектов с примесным азотом и от ненасыщенных углеродных связей, *б* – только от ненасыщенных углеродных связей

Методом дифракции рентгеновских лучей была определена плотность дислокаций в образцах ПАК [2,11]. В таблице приведена зависимость плотности дислокаций в образцах ПАК, изготовленных из алмазного порошка с размером частиц 3/2 μm, от температуры спекания.

Таблица

Зависимость параметров ПАК от температуры спекания

Температура спекания, К	Плотность дислокаций, см ⁻²	Общая концентрация спинов, не связанных с азотом, см ⁻³	Концентрация ДАЦ, см ⁻³	Отношение концентрации ДАЦ к общему содержанию спинов
300 (обдавливание)	6·10 ¹⁰	–	3.2·10 ¹⁷	–
1470	1.1·10 ¹¹	1.2·10 ¹⁹	4.4·10 ¹⁷	0.04
1670	3.2·10 ¹¹	2.1·10 ¹⁹	1.3·10 ¹⁸	0.06
1870	5.7·10 ¹¹	2.4·10 ¹⁹	2.3·10 ¹⁸	0.09
2070	6.5·10 ¹¹	2.6·10 ¹⁹	2.6·10 ¹⁸	0.1

3. Обсуждение результатов

Образцы ПАК имеют сложное строение. Они состоят из случайно ориентированных в пространстве макроскопических кристаллитов. Каждый кристаллит представляет собой мозаичный монокристалл, состоящий из блоков мозаики с размерами примерно от 100 до 600 Å. Эти блоки из-за малой анизотропии алмаза являются областями когерентного рассеяния, размеры которых также определяли по результатам рентгенодифракционных исследований ПАК.

Границы между блоками мозаики состоят из рядов дислокаций. В алмазе наиболее устойчивы к нагреву частичные 60-градусные дислокации с самой большой энергией Пайерлса–Набарро. Такие дислокации в веществах со структурой алмаза образуют, как правило, ДАЦ, которые одновременно яв-

ляются парамагнитными центрами. Этот факт очень важен при изучении электронных свойств ПАК.

Но синтетические алмазы, из которых изготавливают компакты, содержат большое количество так называемых «азотных» парамагнитных центров. Их спектр ЭПР, имеющий $g = 2.0024$ [9], накладывается на спектр ЭПР от ненасыщенных углеродных связей в ядре дислокаций. Поэтому в работе [10] было показано, что большая часть «азотных» центров была скомпенсирована путем введения в исходную шихту примесного алюминия ($\sim 1\%$). В результате в отдельных кристалликах был получен спектр ЭПР от «азотного» центра с очень узкой (~ 0.3 Ое) линией и известным g -фактором. Из этих алмазов были отобраны образцы и пластически деформированы в камере высоких давлений при температурах и давлениях, близких к условиям образования ПАК. В результате такой деформации в отдельных кристалликах появился новый спектр с шириной линии 2–3 Ое. Он наложился на «азотный» спектр ЭПР. По значению его g -фактора был определен g -фактор ненасыщенных углеродных связей: $g = 2.0027 \pm 0.0005$ [9].

Спектр ЭПР от ненасыщенных углеродных связей также является сложным, он состоит из спектров ЭПР от ненасыщенных связей в ядрах дислокаций и в межкристаллитных границах. В настоящей работе проводится разделение сигналов ЭПР от ДАЦ и от межкристаллитных границ.

На основе результатов исследования анизотропии вторых моментов формы линии от парамагнитных ДАЦ в природных полупроводниковых алмазах типа Ic было установлено, что расстояние между парамагнитными центрами вдоль кристаллографических осей $\langle 110 \rangle$ составляет 20–30 Å, а эти направления совпадают с осью 60-градусных дислокаций. Оценка показала, что на дислокации длиной 1 см может располагаться $\sim 4 \cdot 10^6$ ДАЦ. Умножив это значение на плотность дислокаций, возникающих при температурах спекания ПАК, находим приближенное значение концентрации ДАЦ для каждой температуры спекания (таблица).

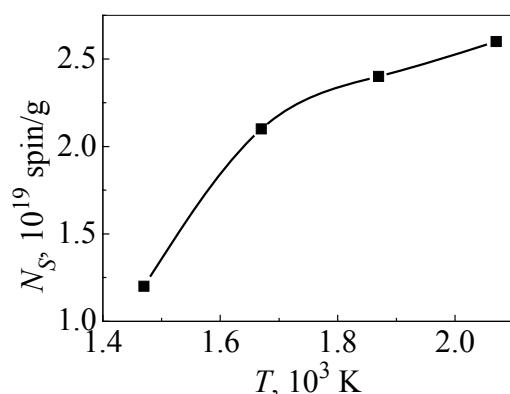


Рис. 2. Зависимость общей концентрации спинов от ненасыщенных углеродных связей при различных температурах спекания ПАК

Из таблицы и рис. 2 видно, что отношение концентрации парамагнитных ДАЦ к общей концентрации спинов при температурах спекания до 1870 К в ПАК указывает на дислокационную электрическую проводимость. Начиная с температуры ~ 1900 К рост концентрации ДАЦ замедляется до температур 2070 К и выше, а электропроводность продолжает расти (уменьшается удельное сопротивление образцов). Согласно [12,15] при температурах выше ~ 2200 К происходит внутренняя

графитизация, образуется фрактальная структура ПАК: графитизированные поры, вставленные в изолирующую матрицу алмаза. Это приводит к тому, что в области высоких температур к дислокационной проводимости добавляется фрактальная [13,14]. В этом случае электропроводность слабо зависит от плотности дислокаций, а увеличивается за счет перехода к фрактальному режиму проводимости.

4. Заключение

В результате проведенной работы установлено, что:

- в ПАК концентрация парамагнитных ДАЦ составляет 0.04–0.1 от общего числа парамагнитных центров;
- плотность дислокаций возрастает с повышением температуры спекания образцов ПАК от 1470 до 1870 К;
- в интервале температур спекания от 1870 до 2470 К рост концентрации ДАЦ замедляется при увеличении электропроводности ПАК, что может быть обусловлено наложением на дислокационную проводимость фрактального механизма проводимости.

Таким образом, для управления механизмом формирования дислокационной проводимости образцов ПАК алмазные порошки следует спекать в интервале температур от 1470 до 1870 К.

Автор выражает благодарность за помощь и поддержку в работе Н.Д. Самсоненко, Н.И. Носанову, В.В. Каширину.

1. *Физические свойства алмаза. Справочник*, Н.В. Новиков (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
2. *N.D. Samsonenko, Z.I. Kolupaeva, S.N. Samsonenko, V.N. Varyukhin, J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 5303 (2006).
3. *A.R. Lang*, in: *The Properties of Diamond*, J.E. Field (ed.), Academic Press, London, NY, San Francisco (1979).
4. *В.Л. Бонч-Бруевич, В.Б. Гласко, ФТТ* **3**, 36 (1961).
5. *I. Alstrup, S. Marklund, Phys. Status Solidi* **B80**, 301 (1977).
6. *Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазе*, ИСМ АН УССР, Киев (1986).
7. *M.D. Bell, W.J. Leivo, J. Appl. Phys.* **38**, 337 (1967).
8. *С.Н. Самсоненко, Н.Д. Самсоненко, Вісник Донецького державного університету, Сер. А: Природничі науки вип. 1*, 78 (2010).
9. *W.V. Smith, P.P. Sorokin, S.L. Gelles, C.J. Lacher, Phys. Rev.* **115**, 1546 (1959).
10. *В.Н. Варюхин, Н.Д. Самсоненко, В.И. Тимченко, С.Н. Самсоненко, И.В. Сельская, ФТВД* **11**, № 2, 7 (2001).
11. *N.D. Samsonenko, S.N. Samsonenko, Z.I. Kolupaeva, Functional Materials* **14**, 212 (2007).

12. *Синтез* сверхтвердых материалов, Н.В. Новиков (ред.), Наукова думка, Киев (1987), т. 1.
13. А.А. Снарский, К.В. Слипченко, И.В. Безсуднов, Письма в ЖТФ **23**, № 24, 35 (1997).
14. А. Дзедзиц, А.А. Снарский, С.И. Буда, ЖТФ **70**, вып. 3, 48 (2000).
15. А.А. Шульженко, В.А. Шишкин, А.А. Бочечка, Поликристаллические материалы на основе алмаза, Наукова думка, Киев (1986).

С.М. Самсоненко

ВНУТРІШНЯ СТРУКТУРА І ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ АЛМАЗНИХ КОМПАКТІВ

Визначено концентрацію дислокаційних акцепторних центрів (ДАЦ) із спільного спектру електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), обумовленого дефектами з домішковим азотом і ненасиченими вуглецевими зв'язками. Встановлено, що концентрація ДАЦ збільшується із зростанням температури спікання полікристалічних алмазних компактів (ПАК). При температурах вище 1870 К концентрація ДАЦ убиває, а електрична провідність збільшується. Передбачається, що на дислокаційну електричну провідність ПАК накладається інший механізм. Це може бути фрактальний механізм, обумовлений порами з електропровідним графітом.

Ключові слова: полікристалічні алмазні компакти, ЕПР, дислокація, електрична провідність, дислокаційні акцепторні центри

S.N. Samsonenko

INTERNAL STRUCTURE AND ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND COMPACTS

The concentration of the dislocation acceptor centers (DAC) was defined from a common electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum conditioned by defects with nitrogen impurity and by non-saturated carbon bonds. It was established that the concentration of the DAC's increases with the growth of the sintering temperature of polycrystalline diamond compacts (PDC). At the temperature higher than 1870 K, DAC's concentration decreases and electrical conductivity increase. It was assumed that another mechanism superimposes the dislocation conductivity of PDC. It may be the fractal mechanism conditioned by pores with conductive graphite.

Keywords: polycrystalline diamond compacts, EPR, dislocation, electrical conductivity, dislocation acceptor centers

Fig. 1. EPR spectra in PDC samples: *a* – generated by defects with nitrogen impurity, *b* – generated only by the broken carbon bonds

Fig. 2. The dependence of the total spin concentration on the broken carbon bonds at various temperatures of the PDC sintering