

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОАЛМАЗНЫХ КОМПАКТАХ

¹Дмитриев В.М., ¹Терехов А.В., ²Шевченко А.Д., ²Уваров В.Н., ³Цвик Я.,
⁴Шульженко А.А., ⁴Соколов А.Н., ¹Кондрашев Д.С.

¹ Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, г. Харьков

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев

³Международная Лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша

⁴Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

В последнее время большое внимание в физике твердого тела уделяется получению и исследованию физических свойств различных наноматериалов на основе углерода. Одним из таких материалов являются ультрадисперсные алмазы (УДА, или наноалмазы), которые благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам привлекают пристальное внимание ученых и инженеров разных стран и на сегодняшний день уже имеют широкую сферу применения [1–3].

Одним из активно развиваемых направлений является создание из наноалмазов с использованием техники высоких давлений компактов различного функционального назначения.

Как известно наноалмазы имеют сложную природу и их свойства существенно зависят от способа получения, очистки и модифицирования поверхности, соответственно и физические свойства получаемых из них материалов сильно зависят от примесного состава и структурного совершенства исходных порошков. В частности электрический транспорт в материале существенно зависит как от количества и природы примесных атомов, так и наличия структурных неоднородностей типа вакансий и дислокаций. Поэтому его исследование может дать дополнительную информацию о примесном составе и структурном совершенстве материала, созданного на основе наноалмазов.

Хорошо известно, что чистый алмаз диэлектрик, вместе с тем, в действительности, и природные, и синтетические алмазы имеют примеси и, поэтому в некоторых случаях могут обладать достаточно существенной электропроводностью. Например, наличие атомов бора может приводить тому, что электросопротивление алмаза достаточно сильно уменьшается ($\rho \sim 0,5\text{--}10\text{ ом}\cdot\text{м}$). В тоже время, если в алмазе присутствуют примеси азота его сопротивление существенно выше ($\rho \sim 10^{12}\text{--}10^{14}\text{ ом}\cdot\text{м}$) [4].

Исследования электропроводности наноалмазов также дают информацию об электронной структуре этих объектов и особенностях электрического транспорта при переходе к наноразмерам, что уже интересно и с физической точки зрения.

Цель настоящей работы – исследование поведения удельного электросопротивления в компактах, полученных в результате баротермической обработки различных порошков nanoалмаза, в широкой области температур и внешних магнитных полях.

Исходные материалы и методики исследований. Исходными материалами для изготовления наноструктурных алмазных компактов служили нанопорошки алмаза разного происхождения (рис. 1).

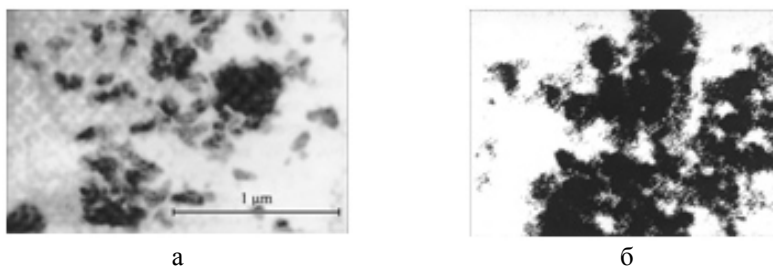


Рис. 1. Внешний вид порошков статического (а) и динамического синтезов (б, $\times 40000$) [2]

Образец № 1 – алмазный нанопорошок статического синтеза АСМ5 0,1/0, фракционный и примесный состав которого соответствует ДСТУ 3292–95, его частицы имеют форму осколков с размером менее 100 нм (основная составляющая – 20–70 нм) и удельной поверхностью $S_{БЭТ} \cong 30 \text{ м}^2/\text{г}$. (рис. 1, а); образец № 2 – дробленый после баротермической обработки ультрадисперсный алмаз (УДА) динамического синтеза (фирмы «Алит», г. Житомир, Украина) с размером частиц менее 100 нм; образец № 3 – УДА динамического синтеза производства фирмы «Алит», представляющий собой агрегаты 2,9–3,4 мкм, состоящие из наночастиц размером 2–20 нм (рис. 1, б), подвергнутый химической обработке в соответствии с методикой ЗАО «Алмазный центр (г. Санкт–Петербург, РФ) с целью очистки порошков от металлических примесей и кислородосодержащих активных группы на поверхности частиц [1].

Указанные нанопорошки были подвергнуты баротермической обработке в аппарате высокого давления типа «тороид» с диаметром центрального углубления 20 мм, который обеспечивает проведение экспериментов при давлениях до 8,0 ГПа. Параметры обработки: давление – 7,0 ГПа; температура – 2000 К; продолжительность – 40 с.

Электро– и магнитосопротивление измерялись четырехзондовым методом в Международной Лаборатории Высоких полей и низких температур (Вроцлав, Польша). Эксперименты проводились в интервале температур 4,2–300 К, и в магнитных полях вплоть до 14 Т. Для создания магнитного поля использовался сверхпроводящий магнит фирмы Oxford Instruments.

На рис. 2 представлены температурные зависимости

электросопротивления для 3-х исследованных образцов.

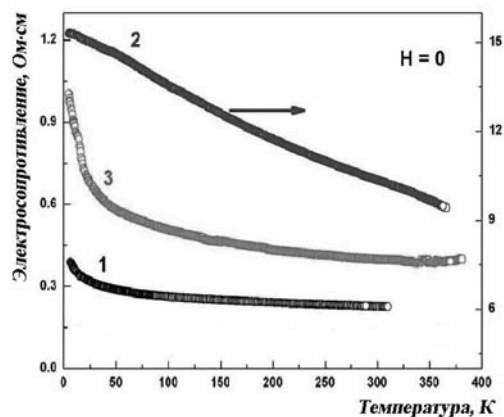


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления наноконпозитов алмаза

Хорошо видно, что во всем интервале температур изменение сопротивления носит полупроводниковый характер (омические потери растут с понижением температуры). Самые высокие значения электросопротивления были в образце № 2. В данном образце температурная зависимость электросопротивления имеет вид отличный от других наноконпактов. Производная $d\rho/dT$ в этом образце растет быстрее в области высоких температур, чем в №1 и №3, но при этом $d\rho/dT$ практически не изменяется при низких температурах, а зависимость $\rho(T)$ отличается от экспоненциальной. В то же время как в композите №1 так и №3 $d\rho/dT$ ниже 50 К резко возрастает по экспоненциальному закону.

Анализ экспоненциальных зависимостей для образцов №1 и №3 показывает, что в них с понижением температуры $\rho(T)$ подчиняется закону Мотта:

$$\rho(T) \sim \exp[(T_0/T)^n]. \quad (1)$$

Ниже температуры 40 К и 20 К для соответственно образца № 1 и № 3 показатель степени n в (1) численно равен 1/4, что говорит о преобладании при данных температурах 3D прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [5, 6].

Для исследованных образцов были определены значения энергий активации примесных уровней E_a . Эти данные представлены в табл. 1. Энергии активации E_a определялись стандартным методом по тангенсу угла наклона зависимости десятичного логарифма проводимости $\lg(1/\rho)$ от обратной температуры ($1000/T$): $E_a(\text{эВ})=0,4 \cdot \text{tg}\alpha$, где $\text{tg}\alpha=0,43 \cdot E_a/2 \cdot k_B \cdot 1000$, k_B – постоянная Больцмана. В исследованном нами температурном интервале 4,2–350К проводимость носит примесный характер, то есть

осуществляется, как известно, носителями с малой энергией активации.

Таблица 1. Значения энергии активации примесных уровней E_a для исследуемых образцов

Образец	$E_{a1}, \text{эВ}\cdot 10^{-3}$	$E_{a2}, \text{эВ}\cdot 10^{-4}$
1	2,72	1,95
2	3,18	$4,86\cdot 10^{-2}$
3	6,99	1,74

В то же время, высокая проводимость, которая имеет место в наших образцах может быть обусловлена либо большим количеством акцепторных примесей, например, *B*, либо проводимостью по неалмазному углероду, который часто в разных количествах присутствует при получении наноалмазов. Согласно структурным данным в исследуемых образцах содержание примесей не превышает 1%, и таким образом эти два механизма не могут объяснить такую большую проводимость и маленькую величину запрещенной зоны. Недавно вышла работа [7], в которой авторы исследовали электрическую проводимость нелегированных алмазных пленок. Они показали, что проводимость в их случае может быть связана с присутствием дислокаций. По мнению авторов, наличие дислокаций может приводить к возникновению так называемых дислокационных акцепторных центров, вследствие наличия в ядре дислокаций ненасыщенных углеродных связей. Возможно, что в нашем случае также работает дислокационный механизм проводимости.

Электросопротивление образцов сильно зависит от способа их получения. Так наноккомпозиты, полученные из нанопорошков динамического синтеза (№ 2 и № 3) имели значение электросопротивления выше, чем образец статического синтеза (№ 1). Если придерживаться точки зрения, что за проводимость в наших образцах ответственны дислокации, то тогда можно сказать что при статическом синтезе плотность дислокаций выше и, в результате чего, образцы полученные таким методом обладают более высокой электропроводностью. Электропроводность также существенно зависит от размеров наночастиц. Рассматривая образцы № 2 и № 3, приготовленные одним методом, можно отметить, что электропроводность ниже в наноккомпозите с большим размером наночастиц.

Нами были также исследованы магнитополевые зависимости удельного электросопротивления для образцов № 1 и № 2. Предварительные исследования показали, что максимальное воздействие магнитного поля приходится на гелиевый интервал температур. Поэтому магнитополевые зависимости были сняты при 5 К. Для образцов № 1 и № 2 они представлены в относительных единицах на рис. 3.

Хорошо видно, что поведение удельного электросопротивления материала № 1 в магнитном поле существенно отличается от подобной зависимости для материала № 2. Так в первом образце

магнитосопротивление отрицательно по величине во всем исследуемом интервале магнитных полей. При этом с ростом поля величина отрицательного магнитосопротивления увеличивается. Снижение магнитосопротивления достигает величины 6,2 % в магнитном поле 14 Т. В образце № 2 имеет место более сложная зависимость от магнитного поля. Магнитосопротивление отрицательно по знаку в интервале магнитных полей 0–4 Т. При этом при 2Т наблюдается минимум. Здесь снижение электросопротивления достигает величины 0,5%. В полях более 2 Т наблюдается рост магнитосопротивления и при 4 Т оно меняет знак на положительный. В работе [8] теоретическими расчетами было показано, что знак и величина магнитосопротивления и характер температурных и полевых зависимостей определяются многими факторами – зонной структурой полупроводника, спиновым и междолинным релаксационными механизмами, эффективной размерностью образца и т. п.

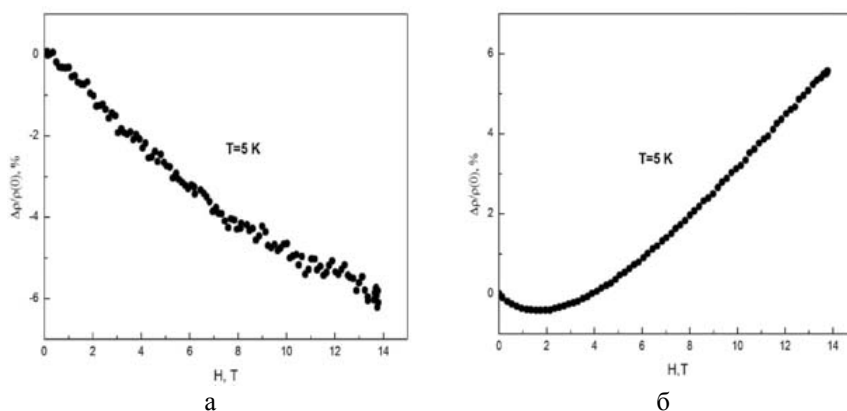


Рис. 3. Магнитополевые зависимости удельного электросопротивления для наноструктурных алмазных компактов: а – образец № 1; б – образец № 2

Рентгенографическими исследованиями нами установлено, что наиболее совершенной кристаллической структурой обладали нанопорошки статического синтеза (образец № 1) [9]. Поэтому для образцов № 1 меньше рассеяние на несовершенствах кристаллической решётки и, следовательно, в этих образцах выше электропроводность. С дальнейшим ростом поля магнитосопротивление также растет, и имеет положительный знак. В поле 14 Т оно достигает величины примерно 5,7%. То, что данные эффекты наблюдаются только при низких температурах и в немагнитных образцах, по-видимому, свидетельствует о том, что большой вклад в проводимость при низких температурах могут вносить квантовые эффекты, связанные с интерференцией электронных волн [8].

Выводы. Резистивные и магниторезистивные свойства, исследованных наноструктурных алмазных компактов, существенно зависят от размеров частиц исходных порошков наноалмаза, а также от методов их получения.

Проводимость наноструктурных алмазных компактов может быть обусловлена наличием дислокаций, которые играют роль акцепторных центров и являются ответственными за полупроводниковые свойства и высокую для алмаза электропроводность.

Обнаружены эффекты положительного и отрицательного магнитосопротивления, которые могут быть связаны с ростом вклада в омические потери при низких температурах квантовых поправок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // *Успехи химии*. – 2007. – т.76, N4. – С. 375–397.
2. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н. Детонационные алмазы в Украине // *Физика твердого тела*. – 2004. – т.46, N4. – С. 585–590.
3. Богатирьова Г. П., Забуга В. Я., Панова А. М. та ін. Термостійкість нанопорошків синтетичного алмазу детонаційного синтезу різних методів вилучення // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения*. Вып. 10. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля. – 2007. – С. 333–339.
4. Физические свойства алмаза: Справ. / Новиков Н.В., Кочержинский Ю.А., Шульман Л.А. и др. Под ред. Н.В.Новикова. – Киев: Наук.думка, 1987. – 188 с.
5. Mott N. F. Conduction in non-Crystalline systems. IV. Anderson localization in a disordered lattice // *Philosophical Magazine*. – 1970. – v.22, N 175. – P. 7–29.
6. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л., Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // *УФН* – 1975. – т.117, N 3. – С.401–435.
7. Самсоненко С. Н., Самсоненко Н. Д. Дислокационная электрическая проводимость синтетических алмазных пленок // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – 43, № 5. – С. 621–627.
8. Al'tshuler V. L., Aronov A. G., Larkin A. I., Khmel'nitsk D. E. Anomalous magnetoresistance in semiconductors. // *Sov. Phys. JETP*. – 1981. – v.54, N 2. – P. 411–419.
9. Дмитриев В. М., Терехов А. В., Уваров В. Н. и др. Особенности магниторезистивных эффектов в наноструктурных алмазных компактах // *Сверхтвердые материалы*. – 2011. – № 1. – С. 39–45.