

# Одержання, структура, властивості

УДК 666.3:539.5:621.315.592.4

**Л. О. Романко\*, О. О. Бочечка, О. І. Чернієнко, О. В. Куш**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

\**ludmila.romanko@gmail.com*

## **Діелектричні властивості полікристалів синтетичного алмазу**

*Досліджено зміну діелектричних властивостей, електричної провідності та комплексного імпедансу полікристалічних зразків, спечених з порошку синтетичного алмазу за тиску 8 ГПа і різних температур, як функцію температури і частоти. Зразок, отриманий за більш високої температури, має більшу електричну провідність, яка формується за рахунок провідності по міжзеренним границям, та більш високе значення діелектричної проникності й більш сильнішу дисперсію за рахунок розподіленої ємності, що виникає під час формування збіднених носіями заряду шарів на межі середовищ з різною провідністю. Аналіз комплексного імпедансу з використанням методу еквівалентних схем показав, що для даних полікристалічних зразків домінуючий вплив за кімнатної температури мають міжзеренні границі.*

**Ключові слова:** полікристали синтетичного алмазу, електропровідність, імпедансна спектроскопія.

### **ВСТУП**

Успіхи в розробці технології отримання якісних полікристалічних алмазів розкривають широку перспективу в використанні цих матеріалів для високочастотних, потужних і високотемпературних електронних пристроїв, таких як високочастотні польові транзистори і потужні ключі або діоди Шотткі [1, 2]. Однак параметри електронних приладів, зокрема для польових транзисторів, створених на полікристалічних алмазних плівках [3], набагато нижчі, ніж для монокристалічного CVD-алмазного польового транзистора [2], оскільки кристалічна якість цих плівок гірша, ніж монокристалічних CVD-плівок. Вважають, що межі зерен у цих плівках погіршують рухливість та/або знижують концентрацію носіїв заряду [2]. Визначення механізму провідності полікристалічних алмазних матеріалів різного генезису є важливим і актуальним етапом для розробки приладів екстремальної електроніки.

Полікристалічні матеріали (кераміка, плівки), які отримані з однофазних порошкових матеріалів, можна розглядати як гетерогенну систему, що складається з монокристалічних зерен, розділених границями. Оскільки властивості

границь зерен відрізняються від властивостей монокристалів, то таку систему розглядають як багатофазну, що складається із наступних фаз:

- фази об'єму зерен, яка відповідає за властивості монокристалічних складових;

- фази границі зерен, властивості й структура якої визначаються типом та кількістю домішок, складом оточуючого середовища, режимом температурної обробки;

- пори як окремої фази;

- штучно внесеної додаткової фази в композиційних матеріалах.

Під час розгляду будь-якої властивості, електричної провідності матеріалу чи його діелектричних характеристик, проявляється неоднорідність у разі переходу між перерахованими фазами. У гетерогенних системах, в яких діелектричні компоненти мають різну провідність, у разі проходження електричного струму через границі між двома різними діелектричними середовищами, поверхневі заряди накопичуються на границях і приводять до процесу подібного до дипольної релаксації Дебая під дією електричного поля. Цей процес називається релаксацією Максвелла–Вагнера або також міжфазною поляризацією, оскільки вона основана на накопиченні вільного заряду на межі розділу фаз і повністю визначається провідністю [4]. Прояв ефекту Максвелла–Вагнера може бути пов'язаний також з поляризаційними процесами в приконтактній області.

Важливу інформацію про процеси перенесення носіїв заряду в полікристалічних зразках, починаючи від релаксації заряду на міжкристалітних границях до процесів в пористих електродах, може дати дослідження електрофізичних параметрів в змінному електричному полі методами імпедансної спектроскопії [5]. Вивчення відгуку системи на синусоїдальний сигнал малої амплітуди дозволяє детально досліджувати процеси перенесення заряду в матеріалі, які пов'язані як з міграцією іонів, так і з поляризаційними ефектами.

Суть методу полягає у вимірюванні в змінному електричному полі частотної залежності дійсної ( $Z'$ ) і уявної ( $Z''$ ) компонент комплексного імпедансу  $Z^* = Z' + jZ''$  зразка, де  $j$  – уявна одиниця, а також діелектричної проникності  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$  і тангенса діелектричних втрат ( $\text{tg } \delta$ ). Тангенс кута діелектричних втрат визначається як відношення уявної складової ( $\epsilon''$ ) діелектричної проникності до її дійсної складової ( $\epsilon'$ )

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Аналіз імпедансу полікристалічних зразків базується на моделі, в основі якої лежать їхні структурні особливості. В полікристалічних зразках загальний комплексний імпеданс є сумою комплексних імпедансів зерен та міжзеренних границь, а також імпедансу інтерфейсу електрод–тверде тіло. Кожний відповідний вклад від об'єму кристаліта  $Z_b$  і міжзеренних границь  $Z_{gb}$ , а також ємності контактних бар'єрів, під час аналізу годографа може бути описано в рамках наближення еквівалентних схем паралельним  $RC$ -контуром і характеризувано своїм значенням сталої часу  $\tau = RC$  [4, 5], а найпростіша відповідна еквівалентна схема є послідовним масивом паралельних  $RC$ -елементів. Форма відповідного годографа залежить від співвідношення параметрів  $R(i)$ ,  $C(i)$ , і вона має вигляд сукупності послідовних півкіл. Для отримання фізично значимих властивостей зразка – опору, ємності та діелектричної проникності, використовують еквівалентне схемне моделювання даних імпедансної спектроскопії у вигляді електричного кола, яке складається з резисторів, конденсаторів та котушки індуктивності [5].

Метою роботи було застосування методу імпедансної спектроскопії для аналізу впливу умов синтезу на діелектричні властивості полікристалічних зразків, спечених з порошку синтетичного алмазу за тиску 8 ГПа за різних температур.

## МЕТОДИКА І МАТЕРІАЛИ

Проведено вимірювання електрофізичних характеристик полікристалічних зразків, спечених з порошку синтетичного алмазу зернистістю 40/28 (система Ni–Mn–C) за тиску 8 ГПа і температури  $T_{\text{спік}} = 1375$  °C (зразок 2) та  $T_{\text{спік}} = 1550$  °C (зразок 5). Обидва зразки мали товщину 1 мм. Вимірювальні електроди виготовляли методом магнетронного напилювання шарів Ti, Cu, Ag у вакуумі, діаметр електродів складав 6,0 мм.

Вимірювання електричного опору зразків на постійному струмі та його температурної залежності проводили в режимі стабілізації температури в інтервалі температур від кімнатної до 700 К з точністю  $\pm 1$  °C у вакуумному кріостаті ( $p \cong 10^{-3}$  Па). Для вимірювання струму використовували електрометр В7-42Е, який дозволяє реєструвати струми  $10^{-3}$ – $10^{-13}$  А.

Вимірювання діелектричних характеристик – комплексного імпедансу  $Z^* = Z' + jZ''$ , частотної залежності активної електропровідності  $\sigma_{AC}$  та діелектричної проникності  $\epsilon^*$ , зразків проводили за кімнатної температури резонансним методом в інтервалі частот  $f = 5 \cdot 10^4$ – $4 \cdot 10^7$  Гц з використанням вимірювача добротності Tesla BM 560 за амплітуди напруги синусоїдального сигналу до 250 мВ.

Зразки було виготовлено у вигляді конденсатора, тому можна вважати що еквівалентною схемою таких зразків є ємність  $C_p$ , що паралельно з'єднана з резистором  $R_p$ . Адмітанс такого зразка може бути розраховано за рівнянням

$$Y^* = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p = G + jB, \quad (1)$$

де  $G$  і  $B$  – дійсна і уявна частини адмітансу  $Y^*$ ;  $\omega$  – циклічна частота синусоїдального сигналу.

Дійсну ( $\epsilon'$ ) і уявну ( $\epsilon''$ ) частини комплексної діелектричної проникності можна вирахувати за наступними рівняннями:

$$Y^* = j\omega C_0(\epsilon - j\epsilon'') = \omega\epsilon''C_0 + j\omega\epsilon'C_0; \quad (2)$$

$$\epsilon' = \frac{B}{\omega C_0}, \quad \epsilon'' = \frac{G}{\omega C_0},$$

де  $C_0$  – ємність конденсатора з повітряним зазором, тотожного за геометрією досліджуваному зразку.

Значення електропровідності  $\sigma_{AC}$  на змінному струмі дорівнює

$$\sigma_{AC} = \omega\epsilon_0\epsilon'', \quad (3)$$

де  $\epsilon_0$  – діелектрична стала вакууму.

Визначення комплексного імпедансу зразків полягає у вимірюванні ефективної добротності й резонансної ємності, утвореної за допомогою досліджуваного діелектричного матеріалу, і розрахунку за цими даними заданих величин згідно інструкції до приладу Tesla BM 560. Аналіз та моделювання спектрів імпедансу проводили з використанням графоаналітичного програмного пакету EIS Spectrum Analyser. Значення параметрів еквівалентної схеми були визначені з похибкою апроксимації  $\sim 1$ – $2$  %.

## РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАННЯ

Вимірювання питомого опору зразків на постійному струмі було проведено за кімнатної температури в кілька етапів:

- початкове вимірювання за атмосферного тиску і кімнатної температури;
- повторні вимірювання у вакуумі перед дослідженням залежності питомого опору від температури і після такого дослідження.

Результати вимірювання питомого опору полікристалічних зразків приведено на рис. 1. Для зразка 2 спостерігали суттєву відмінність значень питомого опору, отриманих в напрямку збільшення прикладеної напруги і в зворотному напрямку зменшення прикладеної напруги, що свідчить про утворення об'ємного заряду (див. рис. 1, *a*). В області слабкого електричного поля  $E < 20 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  спостерігали відхилення від лінійності ВАХ, зумовлене контактними бар'єрами на вимірювальних електродах. Під час кожного повторного вимірювання за кімнатної температури значення питомого опору  $\rho$  збільшувалось з  $4,9 \cdot 10^{10}$  до  $3,7 \cdot 10^{12}$  Ом·см, що свідчить про утворення об'ємного заряду. Після проведення дослідження залежності питомого опору від температури значення питомого опору майже не змінюється.

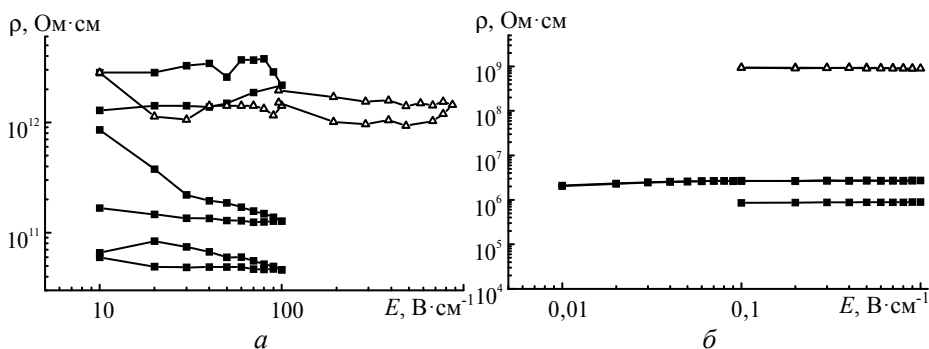


Рис. 1. Залежність питомого опору зразків полікристалічного синтетичного алмазу від напруженості електричного поля: зразок 2,  $T_{\text{крик}} = 1375 \text{ }^\circ\text{C}$  (*a*) і зразок 5,  $T_{\text{крик}} = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  (*б*); дослідження початкові (■) та після нагріву до  $T = 700 \text{ K}$  (△).

Для зразка 5 закон Ома виконується і в області слабких електричних полів, початкове значення питомого опору у разі вимірювання за кімнатної температури дорівнювало  $\rho = 8,8 \cdot 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (див. рис. 1, *б*). Після проведення температурних досліджень опір зразка 5 збільшується до  $\rho = 9 \cdot 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Водночас значення питомого опору, отриманого в напрямку збільшення прикладеної напруги і в зворотному напрямку, майже співпадають. В зразку відбуваються більш швидкі релаксаційні процеси за рахунок більшої провідності матеріалу.

Результати вимірювання температурної залежності питомого опору на постійному струмі для зразка 2 і 5 приведено на рис. 2. Вимірювання проводили за значення електричного поля, яке забезпечує лінійність ВАХ. Згідно отриманих результатів температурна залежність питомого опору зразків суттєво відрізняється, але в обох випадках вона має активаційний характер, що відповідає електропровідності по вільним енергетичним зонам, тільки за температур  $\geq 550 \text{ K}$ . У разі повторних вимірювань за цих температур графік залежності питомого опору не змінюється. В області  $T < 550 \text{ K}$  температурна залежність питомого опору в логарифмічній системі координат відрізняється від лінійної, а в випадку зразка 5 на графіку присутня розмита ділянка збільшення опору у разі збільшення температури (див. рис. 2, *б*, крива 1). Тільки

за повторних вимірювань, в результаті зміни розподілу об'ємного заряду, температурна залежність питомого опору для обох зразків наближається до прямої лінії в інтервалі  $T = 450\text{--}550\text{ K}$ .

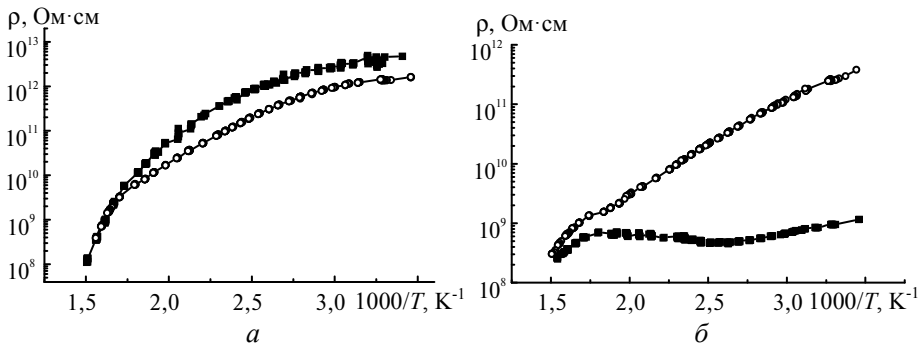


Рис. 2. Залежність питомого опору зразків полікристалічного синтетичного алмазу від температури: зразок 2,  $T_{\text{стиск}} = 1375\text{ }^\circ\text{C}$  (а) і зразок 5,  $T_{\text{стиск}} = 1550\text{ }^\circ\text{C}$  (б); дослідження початкової (○) та після нагріву до  $T = 700\text{ K}$  (■).

Для зразка 2 в цьому інтервалі температур залежність наближається до лінійної в системі координат  $\ln \rho \sim (T^{-1/4})$ , що відповідає закону Мотта для стрибкової провідності по локалізованим станам поблизу рівня Фермі [6].

Виникнення аномальної залежності питомого опору для зразка 5 вказує на наявність масштабного рельєфу потенціалу [7], зумовленого структурними особливостями матеріалу, і є характерною ознакою неупорядкованих структур. Межі, що розділяють кристалічні зерна в полікристалах, як правило, є області з високою щільністю дефектів, і електричний заряд, присутній на таких дефектних або домішкових енергетичних рівнях, зумовлює утворення потенційних бар'єрів, що мають домінуючий вплив на характер провідності в полікристалах.

Відповідно до теорії ефективного середовища, як в слабких, так і в сильних електричних полях, електропровідність визначають сумою двох складових [8]

$$\sigma = \sigma_b + \sigma_{gb},$$

де  $\sigma_b$  – електропровідність, яка супроводжується переходами через потенційні бар'єри міжкристалітних границь за бар'єрного механізму переносу;  $\sigma_{gb}$  – електропровідність по міжзеренним границям без участі кристалітів, що, як правило, має стрибкоподібний характер [6].

За бар'єрного механізму електропровідність полікристалічної системи експоненційно залежить від висоти міжкристалітних бар'єрів  $V_s$ , яка, зі свого боку, залежить від густини поверхневого заряду. Це проявляється в наявності нелінійних вольт-амперних характеристик [8, 9]. Водночас бар'єрний механізм провідності може реалізовуватись тільки в достатньо крупних кристалічних зразках, для яких розмір кристаліта буде перевищувати дебаївську дов-

жину екранування [10]  $d \geq 2L_D = 2 \left( \frac{\epsilon k T}{2\pi e^2 N_d} \right)^{1/2}$ . Спікання зразків, яке при-

водить до зрощення кристалітів і перерозподілу концентрації донорних іонів в об'ємі кристалітів в результаті дифузії, може призводити до зменшення вкладів бар'єрного механізму провідності [10].

Під час експериментальних досліджень вимірювання температурної залежності електропровідності проводили в області лінійності вольт-амперних характеристик. Тому можна допускати, що активаційна температурна залежність опору діелектричного матеріалу і відповідна їй енергія активації, яку спостерігали за  $T > 550$  К, пов'язані не з характеристикою енергетичного спектру матеріалу, а є явищем активації на поріг рухливості (мобільності) носіїв заряду, який визначається дрейфовим бар'єром.

Розділити вклади об'єму кристалітів та міжкристалітних границь до провідності полікристалічного зразка можна за допомогою методу повного імпедансу.

Вимірювання діелектричних характеристик зразків було проведено за кімнатної температури також в кілька етапів:

- початкове вимірювання за кімнатної температури;
- повторні вимірювання після дослідження температурної залежності електропровідності;
- повторні вимірювання через кілька днів.

Результати вимірювання дійсної та уявної компонент  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  комплексної діелектричної проникності в залежності від частоти для обох зразків показано на рис. 3. На експериментальних залежностях можна виділити два характерних частотних діапазони. Перший проявляється за частот, більших ніж  $10^6$  Гц, де для зразка 2 значення дійсної  $\epsilon'$  і уявної  $\epsilon''$  компонент діелектричної проникності майже не змінюються (див. рис. 3, а, б), що фізично відповідає матеріалу з низькими діелектричними втратами. Для зразка 5 в цьому частотному діапазоні спостерігали безперервне повільне (майже рівнобіжне) зменшення обох складових комплексної діелектричної проникності зі збільшенням частоти (див. рис. 3, в, г). Схожу тенденцію спостерігали для зразка 2 за частот  $f < 10^6$  Гц, значення  $\epsilon'$  слабо змінювалося, а уявна компонента діелектричної проникності  $\epsilon''$  зростала зі зменшенням частоти і мала нахил  $-\pi/4$  до горизонтальної осі. Такий вид дисперсії спостерігали в діелектриках з високою наскрізною провідністю, його еквівалентною електричною схемою є паралельний контур  $RC$ . [11]. Для зразка 5 за частот  $f < 10^6$  Гц, спостерігали одночасне більш різке збільшення  $\epsilon'(\omega)$  та  $\epsilon''(\omega)$  зі зниженням частоти. Водночас в області низьких частот ефективне значення  $\epsilon'(\omega)$  досягає аномально високого значення 100, що свідчить про сильну поляризованість матеріалу. Але за частот  $< 10^{12}$  Гц подібні явища не можуть бути зумовленими ні одним із трьох відомих типів поляризації: іонної, електронної, орієнтаційної, які пов'язані зі швидкими електронними процесами. Автори [11] пояснюють такий вид дисперсії накопиченням об'ємного заряду за рахунок об'ємно-зарядової (міграційної) поляризації, пов'язаної з іонною складовою провідності. Причинами такої поляризації є провідні і напівпровідні вclusions в технічних діелектриках, наявність шарів з різною провідністю, що еквівалентно утворенню системи великої кількості конденсаторів (розподіленої ємності). Для полікристалів подібні ефекти можуть бути результатом поляризації в міжкристалітній області [12].

За повторного вимірювання після нагрівання до  $T = 700$  К для зразка 2 спостерігали незначну зміну  $\epsilon'(\omega)$  в діапазоні частот  $f = 7 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$  Гц (див. рис. 3, а). Перебування зразка деякий час на повітрі повертає значення  $\epsilon'(\omega)$  до початкового в цьому частотному діапазоні. Значення уявної компоненти  $\epsilon''$  діелектричної проникності матеріалу суттєво зменшується в усьому частотному діапазоні. Для зразка 5 після нагрівання до  $T = 700$  К ефективна діелектрична проникність зменшується до  $\epsilon'(\omega) = 60$  на частоті  $f = 50$  кГц, а після перебу-

вання на повітрі знову зростає. У разі збільшення частоти тенденція зміни  $\epsilon'(\omega)$  та  $\epsilon''(\omega)$  залишається незмінною в усьому вимірюваному діапазоні. Зразок 5, який одержано за вищої температури, має більш високе значення діелектричної проникності й сильнішу дисперсію в порівнянні зі зразком 2, який одержано за нижчої температури.

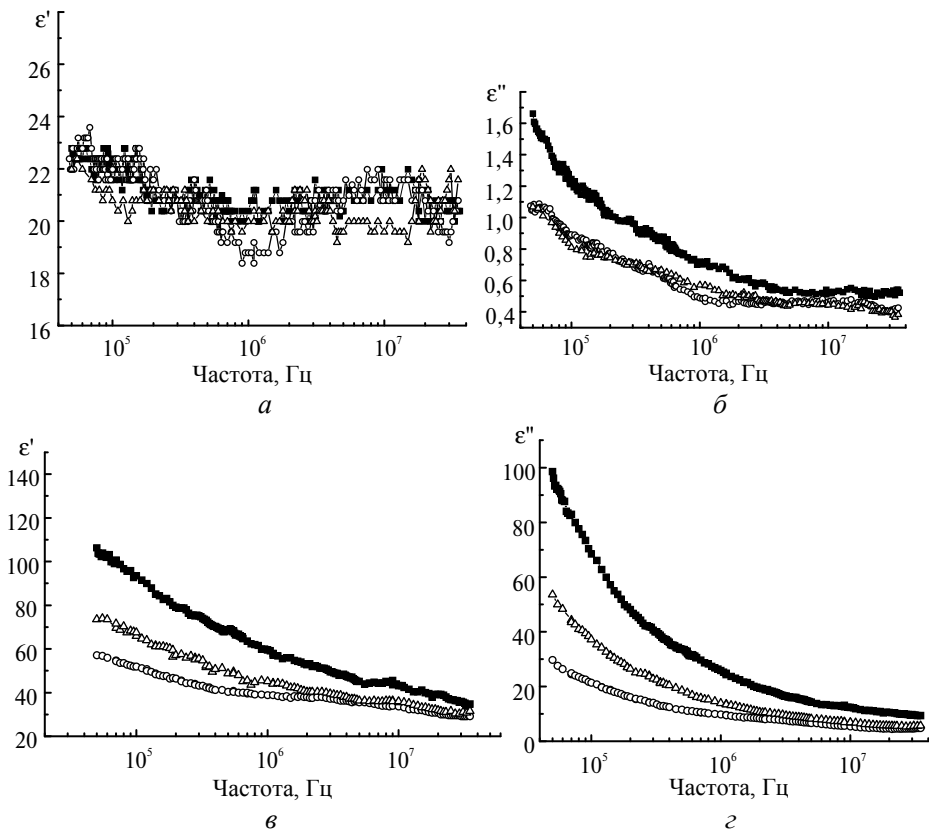


Рис. 3. Частотні характеристики дійсної  $\epsilon'$  та уявної  $\epsilon''$  компонент діелектричної проникності полікристалів синтетичного алмазу: зразок 2,  $T_{\text{спл}} = 1375 \text{ }^\circ\text{C}$  (а, б), зразок 5,  $T_{\text{спл}} = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  (в, з); дослідження початкові (■), після нагріву до  $T = 700 \text{ K}$  (○), повторні, через кілька днів (Δ).

Дисперсію діелектричної сталості можна пояснити на основі міжфазної поляризації через неомогенність структури зразка та акумуляції заряджених частинок на границях між електропровідними зернами і високоомною областю (ефект Максвелла–Вагнера), яка відповідає за більш високе значення діелектричної проникності. Іонна складова провідності, що пов'язана з молекулами води або газів повітря в порах, проявляє себе у накопиченні об'ємного заряду біля поверхні зразка (біля електродів) [13]. Внаслідок більшої інерційності (значно меншої рухливості у порівнянні з електронними носіями) утворення об'ємного заряду проявляється на низьких частотах, тоді як електронна складова провідності знаходиться в області високих частот. Після нагрівання до температури  $T = 700 \text{ K}$ , яке приводить до термоочищення від об'ємних зарядів, зменшується значення діелектричної проникності в області низьких частот.

На відміну від ідеального дебаївського процесу, на отриманих експериментальних спектрах немає насичення діелектричної проникності  $\epsilon'(\omega)$  в області

низьких частот, а також не спостерігали максимуму діелектричних втрат  $\epsilon''(\omega)$ .

Залежність тангенса діелектричних втрат  $\text{tg } \delta = f(\omega)$  також монотонно зменшується для обох зразків у разі збільшення частоти (рис. 4). Для зразка 2 значення  $\text{tg } \delta$  на порядок менше, ніж для зразка 5 і додатково зменшується в усьому частотному діапазоні після нагрівання до температури 700 К. Після перебування на повітрі значення  $\text{tg } \delta$  майже не змінюється, проте проявляються два слабо інтенсивні максимуми, що свідчить про наявність двох релаксаційних процесів, час релаксації яких залежить від попередніх умов вимірювання. Для зразка 5 попередні умови вимірювання впливають на значення  $\text{tg } \delta$  у всьому частотному діапазоні, але максимуми не проявляються в області дослідження.

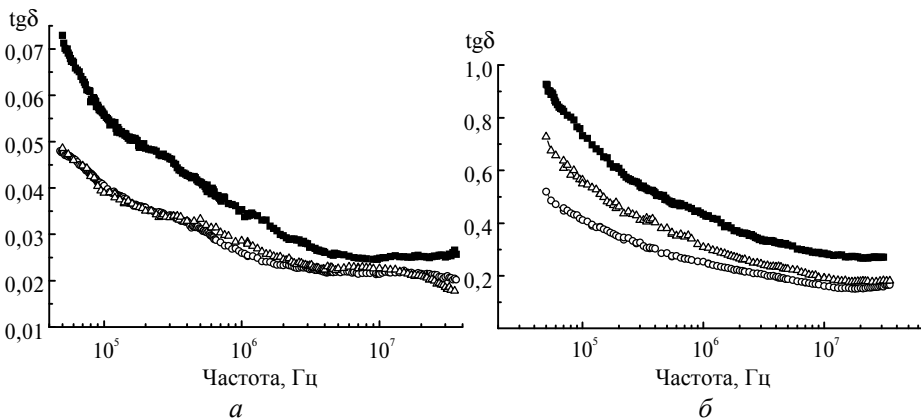


Рис. 4. Залежність тангенса діелектричних втрат полікристалів синтетичного алмазу від частоти: зразок 2,  $T_{\text{сник}} = 1375 \text{ }^\circ\text{C}$  (а) і зразок 5,  $T_{\text{сник}} = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$  (б); дослідження початкові (■), після нагріву до  $T = 700 \text{ K}$  (○), повторні, через кілька днів (Δ).

В складних діелектриках існують втрати двох типів [4]. Збільшення частоти викликає зниження  $\text{tg } \delta$ , якщо втрати зумовлені провідністю. Якщо втрати викликані поляризацією, то залежність  $\text{tg } \delta$  від частоти буде мати максимум. Поява вологи в будь-якому агрегатному стані (емульсійному, молекулярно-розчинному або газоподібному) приводить до збільшення провідності, що викликає зростання  $\text{tg } \delta$  [13]. На основі отриманих результатів можна стверджувати, що домінуючим механізмом, який зумовлює втрати в полікристалах синтетичного алмазу, є вказана провідність. Наявність пористості в зразку приводить до збільшення електричних втрат за рахунок адсорбції вологи з повітря.

### ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НА ЗМІННОМУ СТРУМІ

Вимірювання діелектричних характеристик дає можливість згідно виразу (3) визначити електропровідність  $\sigma_{AC}$  на змінному струмі в залежності від частоти, що дозволяє зрозуміти механізм провідності матеріалу і тип носіїв заряду, які відповідають за процес переносу заряду. Як правило, електропровідність збільшується зі збільшенням частоти, якщо це відбувається шляхом стрибків носіїв заряду по локалізованих станах, і вона зменшується з частотою, якщо є зона провідності [14].

На рис. 5 приведено експериментальні залежності електропровідності на змінному струмі від частоти, побудовані в системі координат  $\log \sigma_{AC}(\omega)$ . Отримані залежності показують, що електропровідність  $\sigma_{AC}$  зростає зі збіль-



шенням частоти прикладеного поля, а характер поведінки провідності для всіх зразків аналогічний. Графіки  $\log \sigma_{AC} = \log f(\omega)$  мають лінійний характер, що вказує на степеневу залежність провідності:

$$\sigma_{AC}(f) \approx \omega^s.$$

Водночас на графіках спостерігали дві ділянки з різним кутом нахилу. На вставках рис. 5 приведено залежності частотного фактора  $s = f(\omega)$ , отримані диференціюванням залежності  $\log \sigma_{AC}(\omega)$  за частотою.

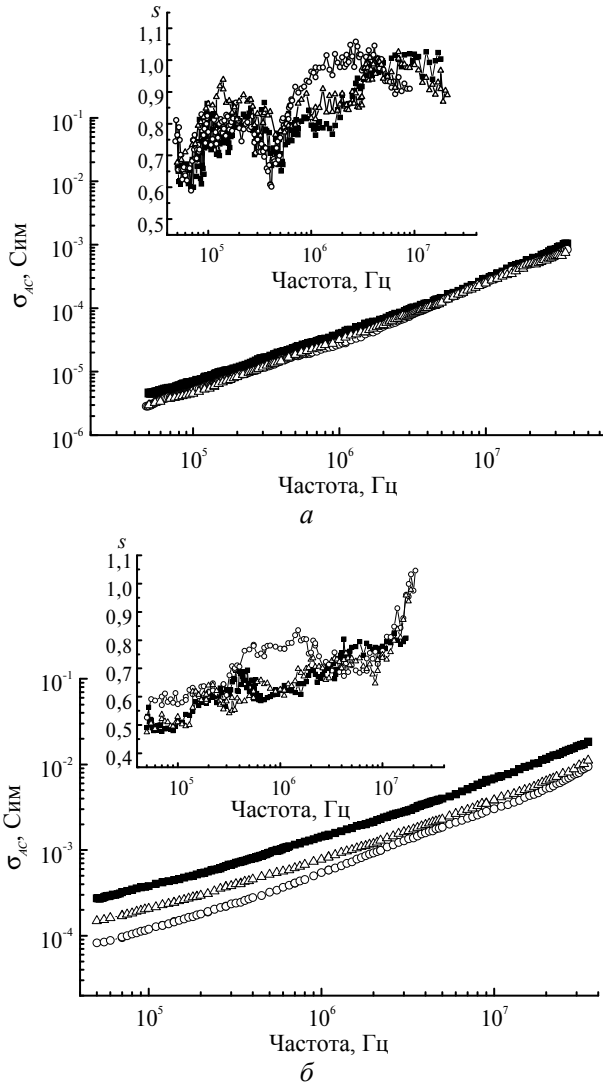


Рис. 5. Залежність електропровідності та частотного фактора  $s$  (вставки) полікристалів синтетичного алмазу  $\sigma_{AC}$  від частоти: зразок 2,  $T_{\text{сплік}} = 1375$  °C (а) і зразок 5,  $T_{\text{сплік}} = 1550$  °C (б); дослідження початкові (■), після нагріву до  $T = 700$  К (○), повторні, через кілька днів (Δ).

Варто відзначити деякі характерні особливості отриманих результатів. Для зразка 2 значення електропровідності майже не змінюється за зміни умов вимірювання, водночас домінують два значення частотного фактора: за  $f < 6 \cdot 10^5$  Гц частотний фактор дорівнює  $s \approx 0,8$  і дещо зменшується з підвищенням частоти, а в області високих частот за  $f > 3 \cdot 10^6$  Гц частотний

фактор  $s \approx 1$ , що відповідає переходам електронів через міжкристалітні потенційні бар'єри з неперервним розподілом за висотою [15]. В проміжній  $((0,6-3,0) \cdot 10^6$  Гц) області значення частотного фактора суттєво змінюється в залежності від попередніх умов вимірювання: після нагрівання до температури 700 К частотний фактор збільшується до одиниці і повертається до  $s = 0,8$  після перебування на повітрі.

Для зразка 5 процеси переносу заряду з частотним фактором  $s = 0,7-0,8$  спостерігали лише в області високих частот за  $f > 3 \cdot 10^6$  Гц. Слід відмітити, що за подальшого збільшення частоти значення частотного фактора продовжує зростати, досягаючи значень  $s \geq 1$ . В області частот  $f < 6 \cdot 10^5$  Гц частотний фактор має значення  $s = 0,45-0,6$ , яке змінюється в залежності від умов вимірювання. Характерно, що в діапазоні частот, де частотний фактор має значення близьке до 0,8 (для зразка 2 це є частота  $f < 10^6$  Гц, а для зразка 5 –  $f > 10^6$  Гц) спостерігали дисперсію діелектричної проникності, яка властива для діелектриків з високою наскрізною провідністю.

Ступеневу частотну залежність дійсної частини електропровідності з показником ступеня  $s \leq 1$  зазвичай прийнято пов'язувати зі стрибковою провідністю зі змінною довжиною стрибка по локалізованим станах за участю фононів (релаксаційна провідність) [15, 16]. Вона характерна для багатьох неупорядкованих матеріалів (аморфні та леговані напівпровідники, напівпровідникове скло, гранульовані матеріали тощо), та істотно залежить від щільності розподілу висоти міжкристалітних бар'єрів [15]. Частотну залежність дійсної частини електропровідності, яка близька до лінійної, також спостерігали в теорії низькотемпературної безфононної (резонансної) стрибкової провідності у разі врахування кулонівської взаємодії [16]. За нижчих частот дійсна частина провідності визначається фононним механізмом, а зі зростанням частоти безфононна провідність починає переважати над релаксаційною. Теорія безфононної провідності передбачає перехід від лінійної ( $s \approx 1$ ) частотної залежності електропровідності до залежності, близької до квадратичної ( $s \approx 2$ ) в області частот  $\omega_{cr}$ , за яких енергія коливань стає наближеною до енергії кулонівської взаємодії між електронами всередині резонансних пар [16].

До залежності типу  $\sigma \sim \omega^s$  з показником  $s < 1$  може приводити широке коло процесів переносу, необхідною умовою є розподіл часу релаксації носіїв заряду [16, 17]. Таку дисперсію електропровідності можна співвіднести зі стрибкоподібною динамікою носіїв заряду відповідно до закону Джоншера [18]

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A(T)\omega^n,$$

де  $\sigma_{DC}$  – провідність на постійному струмі;  $A(T)$  – параметр, що залежить від температури і має розмірність електропровідності,  $n$  – безрозмірна величина, що, як правило, менше або дорівнює одиниці та є мірою взаємодії заряджених частинок, що беруть участь у процесах поляризації та електропровідності. Це дає змогу описувати механізми поляризації, що залежать від руху будь-яких заряджених часток (електронів, іонів і диполів), зміна положення яких здійснюється дискретно за допомогою стрибків між можливими стійкими станами. Друге фундаментальне положення Джоншера пов'язане зі взаємодією часток або явищем часткового екранування кожного диполя чи заряду після його переходу в новий стійкий стан усіма іншими диполями або зарядами, що існують у системі. Така взаємодія мінімальна за  $n = 1$  і максимальна за  $n = 0$ . Подібна поведінка не відповідає дебаївській моделі вільно “плаваючих” диполів, що дає можливість аналізувати системи, частотні характеристики яких не відповідають дебаївському спектру [19]. Для цього замість ідеальної

(яка не залежить від частоти) ємності  $C$  запропоновано “універсальну” ємність, що є функцією частоти [18]:

$$C_n(\omega) = B_n(j\omega)^{n-1}, \quad (4)$$

де  $B_n$  – деяка константа;  $n$  – безрозмірний параметр, що може змінюватися в межах  $0 < n < 1$ ;  $j$  – уявна одиниця. Цю “універсальну” ємність використовують під час аналізу годографів імпедансу як елемент постійної фази  $CPE$ . Застосування елемента постійної фази  $CPE$  доцільно у разі неідеального конденсатора, тобто коли розподіл домішкових та дефектних центрів неоднорідний за товщиною зразка [20, 21].

Зміна дійсної та уявної частини імпедансу з частотою, а також відповідний годограф показано на рис. 6 і 7. Для зразків спостерігали зменшення обох складових комплексного імпедансу зі збільшенням частоти без суттєвої різниці. Вплив попередніх умов вимірювання проявляється більше для зразка 5 в області низьких частот, що корелює з результатами вимірювання діелектричної проникності  $\mathcal{E}'$  та електропровідності  $\sigma_{AC}$ . Уявна частина імпедансу  $ImZ$  для зразка 5 змінює свою форму в області низьких частот (див. рис. 6,  $\varepsilon$ ) і демонструє наявність за більш низьких частот можливого плато або максимуму за кімнатної температури. Згідно [23], релаксаційні максимуми  $ImZ$  пояснюються існуванням релаксації просторового заряду. В обох зразках в досліджуваному діапазоні частот за кімнатної температури ці максимуми не проявляються (див. рис. 6).

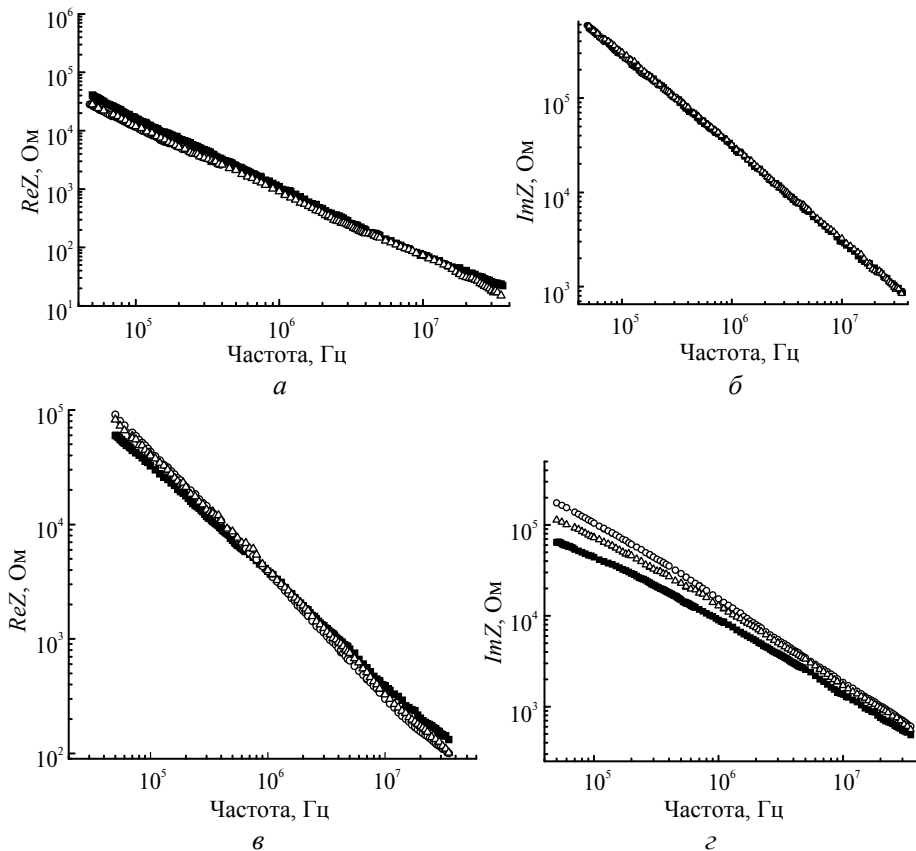


Рис. 6. Залежність дійсної та уявної частин імпедансу зразків полікристалічного синтетичного алмазу від частоти: зразок 2,  $T_{\text{спік}} = 1375$  °C (а, б) та зразок 5,  $T_{\text{спік}} = 1550$  °C (в, з); дослідження початкові (■), після нагріву до  $T = 700$  К (○), повторні, через кілька днів (Δ).

Експериментальні спектри годографів комплексного імпедансу для обох зразків (див. рис. 7, *a*, *б*) за кімнатної температури являють собою одну напівкруглу дугу, центр якої зміщений відносно осі реальної частини імпедансу. Це свідчить про те, що або один механізм релаксації є домінуючим, або імпеданси від різних фаз накладаються один на інший. Згідно з даними [24], це перекриття є значним, якщо постійні часу релаксації різних процесів відрізняються менш ніж у 100 разів. Як правило, транспорт всередині об'єму кристаліта пов'язують з високочастотною дугою, тоді як дуга, що відповідає більш низьким частотам, відображає вклад міжкристалітних границь [4, 5].

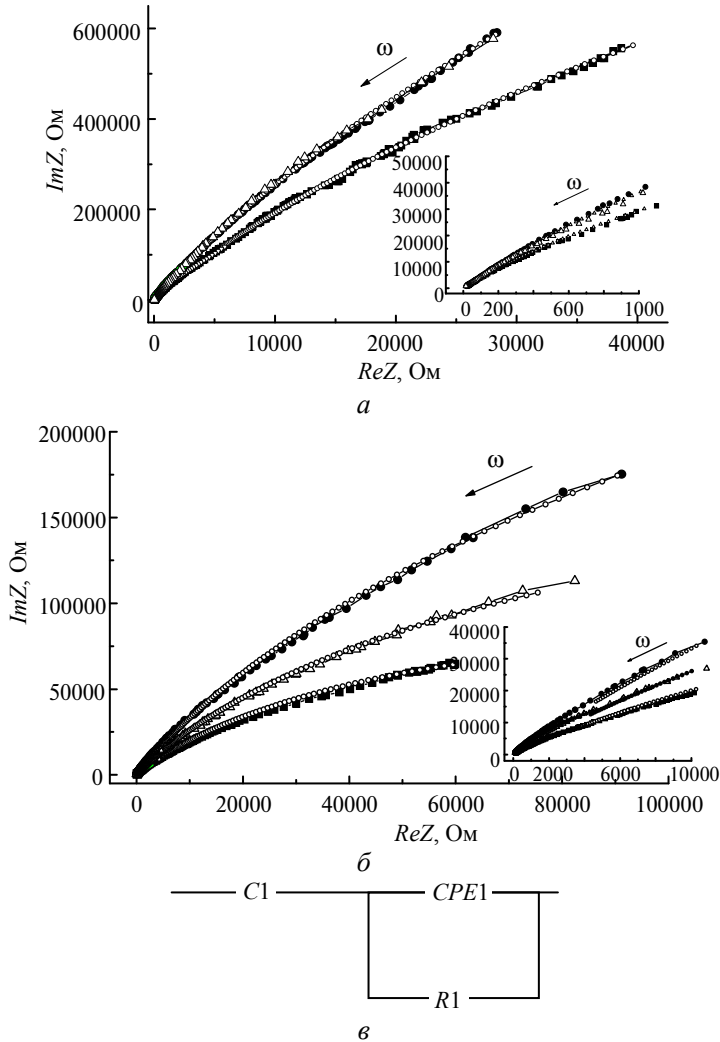


Рис. 7. Спектри годографів комплексного імпедансу зразків полікристалічного синтетичного алмазу: зразок 2,  $T_{\text{стік}} = 1375$  °C (*a*) та зразок 5,  $T_{\text{стік}} = 1550$  °C (*б*); еквівалентна схема для моделювання переносу заряду в досліджуваних зразках (*в*); дослідження початкової (■), після нагріву до  $T = 700$  К (●), повторні, через кілька днів (Δ); результати моделювання експериментальних даних за амплітудою (○).

На вставках рис. 7, *a* і *б* показано частину спектрів комплексного імпедансу на високих частотах. В області високих частот експериментальні годографи мають лінійний характер, тобто структура кристалітів не проявляється. Радіус

дуги змінюється в залежності від попередніх умов вимірювання. Відсутність на експериментальних залежностях високочастотної дуги свідчить про те, що за кімнатної температури домінуючим є механізм переносу по міжзеренним границям. Такий результат припускає апроксимацію годографа найпростішою еквівалентною схемою (див. рис. 7, в), що складається з послідовно з'єднаних паралельного контуру  $R1-CPE1$  ( $CPE1$  – “універсальна ємність”, яка за виразом (4) відповідає ємності зразка, розміщеного між електродами,  $R1$  – опір зразка) і ємності подвійного електричного шару  $C1$  на межі двох фаз, яка описує блокуючу дію електродів.

Аналіз проводили як за амплітудними значеннями дійсної і уявної складових імпедансу, так і за значенням зсуву фази імпедансу в залежності від частоти, що дало можливість більш точно виконати підгонку експериментальних даних до вибраної еквівалентної схеми. На рис. 8 приведено залежність зсуву фази імпедансу від частоти для обох зразків за різних умов вимірювання. На графіках результати підгонки показано суцільними лініями. Значення параметрів еквівалентної схеми було визначено з прикладної моделі, описаної в [22] з похибкою підгонки  $\sim 2\%$  (таблиця).

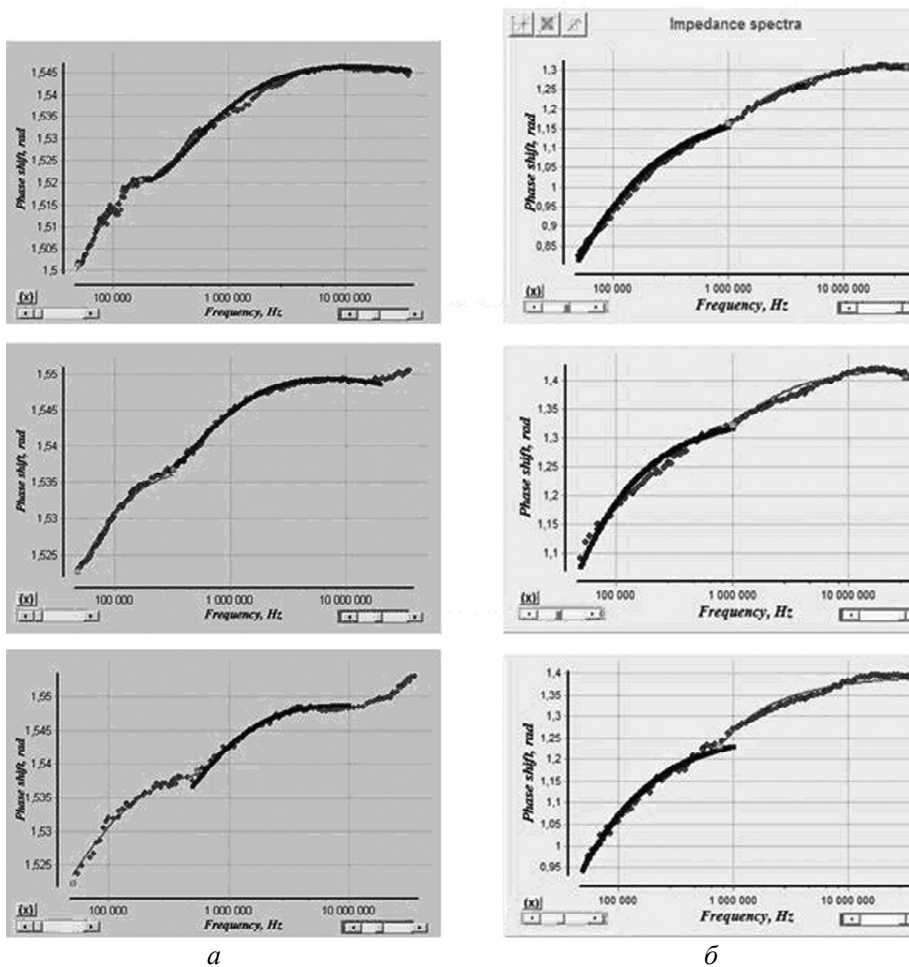


Рис. 8. Залежність зсуву фази імпедансу зразків полікристалічного синтетичного алмазу від частоти: зразки 2 (а) і 5 (б).

## Значення елементів еквівалентної схеми заміщення

	Зразок 2			Зразок 5	
Початкові вимірювання	$5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ Гц	$1,5 \cdot 10^5 - 1,1 \cdot 10^7$ Гц	$2 \cdot 10^7 - 3,5 \cdot 10^7$ Гц	$5 \cdot 10^4 - 10^6$ Гц	$10^6 - 3,5 \cdot 10^7$ Гц
	$C1=7,53 \cdot 10^{-12}$	$C1=5,8 \cdot 10^{-12}$	$C1=5,16 \cdot 10^{-12}$	$C1=0,0005$	$C1=0,0005$
	$R1=1 \cdot 10^6$	$R1=2,1 \cdot 10^4$	$R1=45$	$R1=2,2 \cdot 10^5$	$R1=5,7 \cdot 10^4$
	$P1=6,25 \cdot 10^{-11}$	$P1=2,27 \cdot 10^{-10}$	$P1=8,28 \cdot 10^{-10}$	$P1=5,33 \cdot 10^{-10}$	$P1=1,85 \cdot 10^{-10}$
	$n1=0,9151$	$n1=0,8982$	$n1=1$	$n1=0,7661$	$n1=0,8407$
Після нагріву до $T = 700$ К	$5 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$ Гц	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7$ Гц	$2 \cdot 10^7 - 3,6 \cdot 10^7$ Гц	$5 \cdot 10^4 - 10^6$ Гц	$10^6 - 3,5 \cdot 10^7$ Гц
	$C1=6,41 \cdot 10^{-12}$	$C1=5,95 \cdot 10^{-12}$	$C1=5,19 \cdot 10^{-12}$	$C1=0,0005$	$C1=0,0005$
	$R1=3,50 \cdot 10^5$	$R1=1,5 \cdot 10^4$	$R1=70$	$R1=7,37 \cdot 10^5$	$R1=1,3 \cdot 10^5$
	$P1=1,71 \cdot 10^{-10}$	$P1=4,24 \cdot 10^{-10}$	$P1=1,18 \cdot 10^{-10}$	$P1=9,66 \cdot 10^{-10}$	$P1=4,71 \cdot 10^{-11}$
	$n1=0,88807$	$n1=0,88146$	$n1=1$	$n1=0,8515$	$n1=0,90591$
Повторні вимірювання	$5 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^5$ Гц	$5 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^7$ Гц	$10^7 - 3,5 \cdot 10^7$ Гц	$5 \cdot 10^4 - 10^6$ Гц	$10^6 - 3,5 \cdot 10^7$ Гц
	$C1=5,896 \cdot 10^{-12}$	$C1=5,652 \cdot 10^{-12}$	$C1=5,3 \cdot 10^{-12}$	$C1=0,0005$	$C1=0,00026$
	$R1=2,2 \cdot 10^5$	$R1=2,5 \cdot 10^4$	$R1=150$	$R1=4,2 \cdot 10^5$	$R1=1,075 \cdot 10^5$
	$P1=2,1 \cdot 10^{-10}$	$P1=2,52 \cdot 10^{-10}$	$P1=5 \cdot 10^{-10}$	$P1=2,40 \cdot 10^{-10}$	$P1=6,71 \cdot 10^{-11}$
	$n1=0,8802$	$n1=0,8967$	$n1=0,9193$	$n1=0,8033$	$n1=0,8860$

Згідно з отриманими результатами, в досліджуваному частотному діапазоні спостерігали два релаксаційні процеси, час релаксації яких відрізняється між собою приблизно на порядок. Присутність двох часових констант на графіку залежності зсуву фази від частоти передбачає складну структуру межі розділу різних фаз, тобто наявність шарів з різним ступенем гетерогенності [26].

Для зразка 5 перехід між цими процесами відбувається за частоти  $10^6$  Гц і не залежить від режиму вимірювання, в той час як для зразка 2 частота переходу змінюється в інтервалі  $1,5 \cdot 10^5 - 5,0 \cdot 10^5$  Гц в залежності від режиму вимірювання, що корелює з результатами вимірювання електропровідності  $\sigma_{AC}$ . Для показника експоненти  $n$  CPE-елемента в результаті моделювання були отримані значення, близькі до одиниці (в діапазоні 0,80–0,91) для всіх режимів, тобто імпеданс даного елемента тотожний імпедансу конденсатора [4]. Значення CPE-елемента  $P1$  знаходиться в інтервалі  $10^{-11} - 10^{-10}$  Ф, що, згідно інтерпретації в [26], відповідає ємності міжзеренної границі. Водночас для зразка 2 зі збільшенням частоти значення CPE-елемента  $P1$  зростає, що еквівалентно зменшенню його імпедансу, а для зразка 5, навпаки, значення CPE-елемента  $P1$  зменшується, що відповідає зростанню його імпедансу.

Для зразка 2 ємність  $C1$ , яка визначає блокуючу дію електродів, дорівнює  $5 \cdot 10^{-12}$  Ф і має великий власний імпеданс, що суттєво впливає на значення загального імпедансу. Після нагрівання до  $T = 700$  К за частот більших ніж  $10^7$  ця ємність повністю визначає характер його зміни. Це свідчить, що електродні ефекти стають домінуючим фактором на високих частотах. Для зразка 5 ємність  $C1 = 5 \cdot 10^{-4}$  Ф є дуже великою, і в досліджуваному частотному діапазоні вклад цього імпедансу незначний.

## ВИСНОВКИ

Питомий опір зразків полікристалічного синтетичного алмазу залежить від умов синтезу. Так, зразок, синтезований за температури  $T_{\text{спік}} = 1375$  °С,

має питомий опір  $\rho = 4,9 \cdot 10^{10}$  Ом·см і у разі збільшення температури синтезу до  $T_{\text{спік}} = 1550$  °С питомий опір зменшується до  $\rho = 8,8 \cdot 10^5$  Ом·см. У разі повторних вимірювань за кімнатної температури значення питомого опору збільшилось на два порядки для обох зразків, що свідчить про утворення об'ємного заряду.

Відхилення від лінійності, а також наявність аномальної зміни температурної залежності питомого опору в логарифмічній системі координат вказує на неупорядкованість структури зразків полікристалічного синтетичного алмазу. Тому можна допускати, що активаційна температурна залежність опору і відповідна їй енергія активації, яка спостерігається за температури  $T > 550$  К, пов'язані не з характеристикою енергетичного спектру матеріалу, а є явищем активації на поріг рухливості (мобільності) носіїв заряду, який визначається дрейфовим бар'єром.

Зміна діелектричної проникності з частотою зумовлена поляризацією просторового заряду, який накопичується на межі розділу фаз (ефекту Максвелла–Вагнера).

Домінуючим механізмом, що зумовлює втрати в полікристалах синтетичного алмазу, є провідність. Наявність пористості приводить до збільшення електричних втрат в зразках за рахунок адсорбції вологи з повітря. Електричну провідність індукують стрибки носіїв заряду по локалізованих станах і вона відповідає степеневому закону Джоншера та відображає вплив структури зразка.

Аналіз імпедансу полікристалів синтетичного алмазу з використанням моделі еквівалентної схеми, яка містить “універсальну ємність”, показав, що для полікристалів за кімнатної температури домінуючим є механізм переносу по міжкристалітним границям.

L. O. Romanko, O. O. Bochechka, O. I. Chernienko, O. V. Kush  
Bakul Institute for Superhard Materials,  
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine  
Dielectric properties of synthetic diamond polycrystals

*The change in dielectric properties, electrical conductivity, and complex impedance of polycrystalline samples sintered from synthetic diamond powder at a pressure of 8 GPa and different temperatures was studied as a function of temperature and frequency. The sample obtained at a higher temperature has a higher electrical conductivity, which is formed due to conduction along intergrain boundaries, and a higher value of dielectric constant and a stronger dispersion due to the distributed capacitance that occurs during the formation of charge carrier-depleted layers at the interface of media with different conductivity. The analysis of complex impedance using the method of equivalent circuits showed that for these polycrystalline samples the dominant influence at room temperature is intergrain boundaries.*

**Keywords:** synthetic diamond polycrystals, electrical conductivity, impedance spectroscopy.

1. Wort Ch.J.H., Balmer R.S. Diamond as an electronic material. *Materials Today*. 2008. Vol. 11, iss. 1–2. P. 22–28.
2. Ueda K., Kasu M., Yamauchi Y., Makimoto T., Schwitters M., Twitchen D.J., Scarsbrook G.A., Coe S.E. Diamond FET using high-quality polycrystalline diamond with  $f_T$  of 45 GHz and  $f_{\text{max}}$  of 120 GHz. *IEEE Electron Device Letters*. 2006. Vol. 27, no. 7. P. 570–572.
3. Umezawa H., Arima T., Fujihara N., Taniuchi H., Ishizaka H., Tachiki M., Wild C., Koidl P., Kawarada H. RF performance of high transconductance and high-channel-mobility surface channel polycrystalline diamond metal–insulator–semiconductor field-effect-transistors. *J. Appl. Phys. B*. 2002. Vol. 41, no. 4. P. 2611–2614.

4. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Київ: Наук. думка, 1977.
5. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
6. Mott H., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Москва: Мир, 1982.
7. Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках. *Физика и техника полупроводников*. 1976. Т. 10, вып. 2. С. 209–232.
8. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н. Нелинейная перколяционная проводимость и отрицательное дифференциальное сопротивление в микрокристаллических слоях PbTe с перестраивающимся потенциальным рельефом. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1999. Т. 16, вып. 1(7). С. 276–298.
9. Названов В.Ф. Физика неупорядоченных полупроводников. Саратов: Изд-во Сарат. унта, 2004. 56 с.
10. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров. *Успехи химии*. 2004. Т. 73 (10). С. 1019–1038.
11. Черненко І.М., Дуда В.М., Часовський К.В. Температурно-частотні характеристики діелектричної проникності плівок δ-фази  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6, № 3. С. 500–504.
12. Jana P.K., Sarkar S., Chaudhuri B.K., Maxwell-Wagner polarization mechanism in potassium and titanium doped nickel oxide showing giant dielectric permittivity. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P. 556–560.
13. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Шостак С.В. Діелектрична проникливість пористих середовищ. *Вісник Київського національного університету ім. Т.Г. Шевченка. Сер. фіз.-мат. науки*. 2005. № 2. С. 287–293.
14. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. Москва: Изд-во МГУ, 1984. 190 с.
15. Винников А.Я., Мешков А.М. Электропроводность неупорядоченного поликристаллического полупроводника в переменном электрическом поле. *Физика твердого тела*. 1985. Т. 27, № 7. С. 1929–1937.
16. Ормонт М.А., Звягин И.П. Неуниверсальность частотной зависимости проводимости неупорядоченных наногранулированных систем. *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60, вып. 12. С. 2331–2339.
17. Żukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J.C, Węgierek P., Komarov F.F., Mironov A.M., Butkiewith N., Freik D. Dielectric properties and model of hopping conductivity of GaAs irradiated by H-ions. *Vacuum*. 2007. Vol. 81, iss. 10. P. 1137–1140.
18. Jonscher A.K. Dielectric Relaxation in Solids. London: ChelceaDielectric Press, 1983. 380 p.
19. Поплаво Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980. 400 с.
20. Nikolic M.V., Sekulic D.L., Nikolic N., Slankamenac M.P., Aleksic O.S., Danninger H., Halwax E., Pavlovic V.B., Nikolic P.M. Dielectric properties, complex impedance and electrical conductivity of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  nanopowder compacts and bulk samples at elevated temperatures. *J. Sci. Sinter*. 2013. Vol. 45. С. 281–291.
21. Черненко І.М., Дуда В.М., Часовський К.В. Моделювання діелектричних спектрів плівок δ-фази  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Журнал фізичних досліджень*. 2007. Т. 11, № 3. С. 289–293.
22. Bondarenko A.S., Ragoisha G.A EIS Spectrum Analyzer. 2008. <http://www.abc.chemistry.bsu.by>
23. Hcini S., Oumezine E., Baazaoui M., Rahmouni H. Electrical conductance and complex impedance analysis of  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  nanocrystalline manganites. *Appl. Phys. A*. 2015. Vol. 120. P. 1453–1459.
24. Bato0 K.M., Abd El-sadek M.-S. Electrical and magnetic transport properties of Ni–Cu–Mg ferritenanoparticles prepared by sol-gel method *J. Alloy. Compd.* 2013. Vol. 566. P. 112–119.
25. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда. *Вестник ДВО РАН*. 2006. № 5. С. 6–16.
26. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.* 1990. Vol. 2, no 3. P. 132–138.

Надійшла до редакції 20.06.23

Після доопрацювання 14.07.23

Прийнята до опублікування 17.07.23