

05;06

## Контактная электризация кристаллов природного алмаза

© Е.В. Рябов, Ю.С. Мухачев

Научно-исследовательский институт прикладной физики ГОУ ВПО „ИГУ“, Иркутск

E-mail: borzenko@api.isu.ru

Поступило в Редакцию 16 сентября 2009 г.

Приведены результаты исследования процесса накопления трибоэлектрического заряда кристаллом природного алмаза при контактной электризации на металлической поверхности. Экспериментально установлено, что процесс контактной электризации кристалла алмаза связан с накоплением положительного электрического заряда в результате заполнения уровней захвата дырок с энергией активации 1.1–2.17 eV. Предложена физическая модель процесса контактной электризации кристалла алмаза.

Для обогащения алмазосодержащих руд в работе [1] предложен трибоэлектрометрический метод обнаружения природных алмазов, основанный на регистрации электрического заряда кристалла, приобретаемого в процессе контактной электризации на металлической поверхности вибрационного лотка. В настоящей работе поставлена задача исследования возможных механизмов накопления трибоэлектрического заряда кристаллами алмаза при многократном контакте его поверхности с металлом.

Измерение величины трибоэлектрического заряда кристаллов природного алмаза, накапливаемых при движении по поверхности алюминиевого вибрационного лотка, производилось в лабораторных условиях (температура +20°C, влажность 60%) на стенде для измерения трибоэлектрических зарядов минералов. Объектом исследования являлась лабораторная коллекция кристаллов природного алмаза крупностью от 1 до 7 mm. Погрешность измерения величины электрического заряда не превышала 3%. Анализ результатов измерения позволяет

**Таблица 1.** Зависимость среднего значения трибоэлектрического заряда алмаза от размера и массы кристалла

Зависимость от размера кристалла		Зависимость от массы кристалла	
Интервал размеров, mm	Среднее значение трибозаряда, pC	Интервал масс, mg	Среднее значение трибозаряда, pC
1–2	15.0	10–30.0	19.0
2.01–3	20.6	30.1–50.0	22.8
3.01–4	26.1	50.1–70.0	27.3
4.01–5	33.4	70.1–100	33.2
5.01–6	40	100.1–140.0	38.2
6.01–7	40.8	140.1–180.0	40.8
		180.1–220.0	41.3

установить:

1. Все кристаллы природного алмаза из исследованной коллекции приобретают положительный заряд в процессе контактной электризации на поверхности алюминиевого вибрационного лотка.

2. Минимальное значение трибоэлектрического заряда составляет 1 pC, максимальное значение трибоэлектрического заряда — 78 pC.

3. Максимальные значения трибоэлектрических зарядов соответствуют кристаллам алмаза в форме октаэдра со ступенчатопластинчатым развитием граней.

Исследована зависимость величины трибоэлектрического заряда от размера и массы кристалла. С этой целью вся коллекция была разделена на 6 групп по размеру (в качестве признака разделения использовался максимальный размер кристалла) и на 7 групп по массе. Средние значения трибоэлектрических зарядов для каждой группы приведены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 данные были аппроксимированы функциями вида  $q(r) = ar^{s_r}$  и  $q(m) = mb^{s_m}$ . Методом наименьших квадратов определены значения  $a$ ,  $b$ ,  $s_r$ ,  $s_m$ . В итоге получено:  $q(r) = 10.1 \cdot r^{0.79}$  и  $q(m) = 43.5 \cdot m^{0.37}$ . Таким образом, можно утверждать, что средняя величина трибоэлектрического заряда кристалла алмаза растет медленнее, чем размер кристалла.

Для определения возможных механизмов запасаания трибоэлектрического заряда кристаллами природного алмаза использованы методы

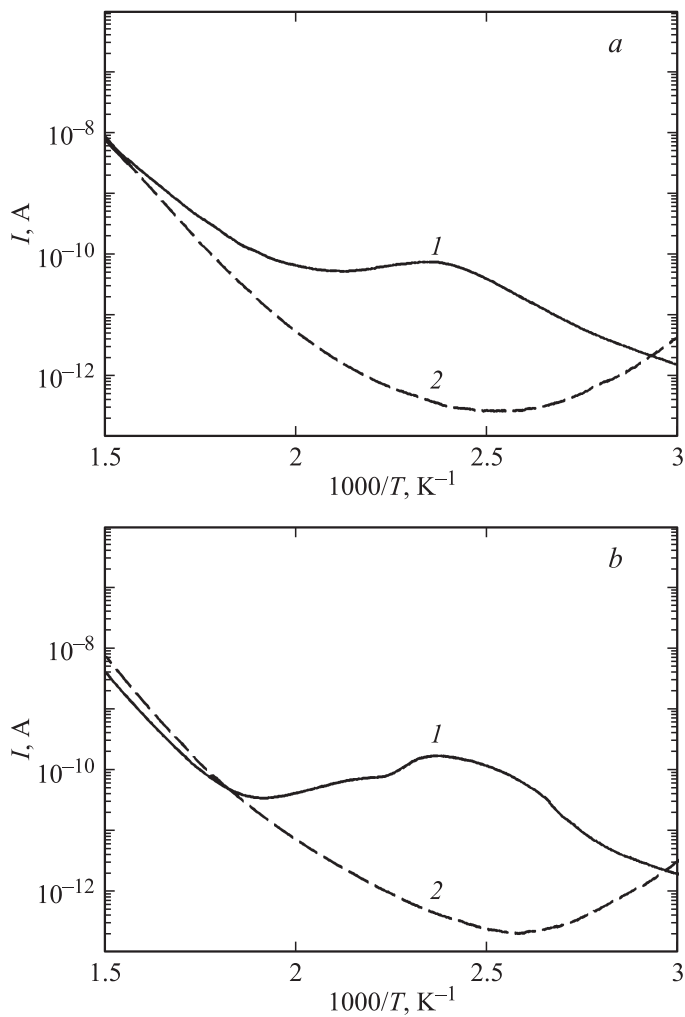
теории термостимулированного тока (ТСТ) — измерение термостимулированной проводимости и тока термостимулированной деполяризации алмаза [2,3].

Методика измерения заключалась в следующем. Кристалл алмаза помещался на вибрационный лоток стенда, на котором в процессе контактной электризации он запасал трибоэлектрический заряд величиной  $Q$ . Время электризации составляло 50 с. После электризации на противоположные грани кристалла алмаза наносились электроды (материал электрода — аквадаг, площадь электродов — примерно  $3 \text{ mm}^2$ ) и снова контролировалась величина заряда кристалла. Измерения показали, что после нанесения электродов величина заряда кристалл  $Q_1$  составляет примерно 40–60% от первоначальной величины  $Q$ , измеренной после контактной электризации, что можно объяснить частичной разрядкой области нанесения электродов.

Кристалл алмаза с нанесенными электродами помещался в измерительную ячейку установки для измерения электрической проводимости кристаллов и нагревался во внешнем электрическом поле по линейному закону  $T = T_0 + S_T t$  до температуры 973 К. Использовался линейный профиль нагрева образца со скоростью нагрева  $S_T$ , равной 1.0 К/с. Величина приложенного электрического поля определялась напряжением 100 В, подаваемым на кристалл. Ток, протекающий через образец, измерялся высокочувствительным электрометром с несколькими диапазонами чувствительности, переключение которых происходило в автоматическом режиме управляющей программой [4].

После измерения образец охлаждался до температуры  $30 \pm 5^\circ \text{C}$ . Затем повторно измерялась величина заряда кристалла, которая для всех исследуемых кристаллов не превышала 10% от первоначального значения. Суммарное время измерения ТСТ и охлаждения кристалла составляло не более 600 с, что примерно в десять раз меньше времени разрядки кристалла при комнатной температуре. Далее кристалл помещался в измерительную ячейку и производилось второе измерение температурной зависимости проводимости (ТЗП). Условия данного измерения полностью совпадали с условиями первого измерения.

Основная особенность измеренных зависимостей ТСТ (рис. 1) заключается в наличии в области температур 400–500 К (обратные температуры  $(2-2.5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) пиков термостимулированного тока непосредственно после контактной электризации кристалла. Для части исследованных кристаллов пики ТСТ являются элементарными с ярко



**Рис. 1.** Температурная зависимость тока через кристалл алмаза: 1 — термостимулированный ток через кристалл после предварительной контактной электризации; 2 — температурная зависимость тока через кристалл после отжига до 973 К; *a* — кристалл с элементарным пиком ТСТ, *b* — кристалл со сложной структурой пика ТСТ.

выраженными максимумом и линейным в координатах ( $\log_{10} I, 1000/T$ ) начальным участком (рис. 1, *a*). У ряда кристаллов пики ТСТ имеют сложную форму (рис. 1, *b*) и могут рассматриваться как сумма двух элементарных пиков, смещенных относительно друг друга на 40–80 К. Анализ зависимостей ТСТ показывает, что в среднем проводимость кристаллов со сложной структурой пиков выше проводимости кристаллов с элементарным пиком ТСТ.

На кривых ТЗП отсутствуют пики в области обратных температур и наблюдается спадающий участок при нагревании образца до 400 К, который связан с „повышенной“ проводимостью алмаза, вызванной абсорбцией тонкой пленки воды на поверхности кристалла при охлаждении после измерения ТСТ [3]. При дальнейшем нагреве образца зависимость  $\log_{10} I(1000/T)$  (рис. 1) имеет монотонно возрастающий характер и при температурах выше 600 К совпадает с кривыми ТСТ для первого измерения с точностью, соответствующей повторяемости результатов [4].

Установленная экспериментально корреляция наличия трибоэлектрического заряда у кристалла алмаза с пиками ТСТ в области 400–500 К указывает на то, что процесс контактной электризации кристалла алмаза связан с запасанием положительного заряда на одном или нескольких энергетических уровнях накопления трибозаряда. Энергия активации указанных уровней определялась методом начального подъема в предположении отсутствия компенсации уровня в тех случаях, когда на кривой ТСТ в координатах ( $\ln I, 1/T$ ) выделялся линейный начальный участок [3]. Во всех остальных случаях использовался менее точный метод температурного положения пика [2].

Анализ результатов математической обработки экспериментальных зависимостей ТСТ (табл. 2) позволяет сделать вывод о том, что в процессе накопления трибоэлектрического заряда кристаллами алмаза участвуют центры захвата дырок, экспериментально проявляющиеся на кривой ТСТ в виде пиков, которые условно можно разделить на две группы.

Пики ТСТ с температурой максимума в интервале 408–428 К и энергией активации 1.1–2.17 eV. Соответствующие им уровни проявляются у всех исследованных кристаллов.

Пики ТСТ с температурой максимума в интервале 452–495 К и энергией активации 1.90–2.14 eV. Соответствующие им уровни проявляются только у ряда исследованных кристаллов.

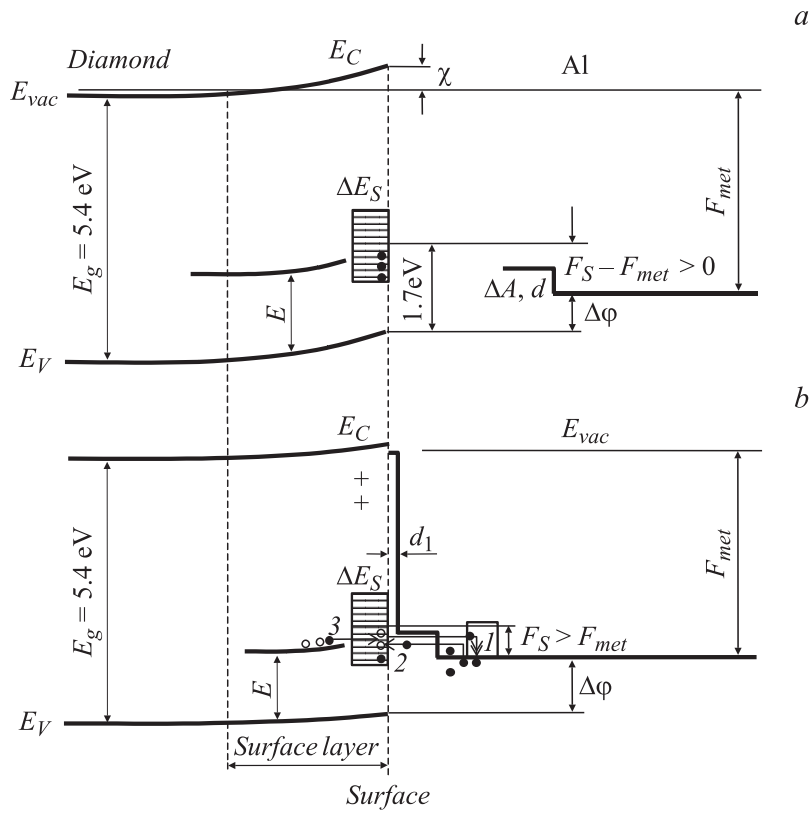
**Таблица 2.** Характеристики пиков ТСТ кристаллов алмаза после контактной электризации

№ кристалла	Структура пика	$T_{\max}, \text{K}(1000/T_{\max}, \text{K}^{-1})$	E, eV
1	Сложный пик	1) 421 (2.37); 2) 455 (2.20)	1) 0.95; 2) 1.94
2	Элементарный пик	411 (2.43)	1.67
3	– " –	425 (2.35)	1.33
4	– " –	425 (2.35)	1.1
5	Сложный пик	1) 429 (2.33); 2) 452 (2.21)	1) 1.56; 2) 1.90
6	– " –	1) 421 (2.37); 2) 495 (2.02)	1) 2.17; 2) 2.14

Интерпретация результатов проводится на основе модели переноса заряда по дислокационным уровням кристаллов природного алмаза, имеющим энергию активации, близкую к значениям, приведенным в табл. 2 [5]. Как и авторы работы [5], мы предполагаем, что перенос носителей заряда с поверхности кристалла в приповерхностный слой происходит по дислокационным уровням, в результате чего происходит заполнение дислокационных состояний дырками.

На основе имеющихся в литературе данных об энергетическом состоянии поверхности алмаза и полученных экспериментальных результатах предложена следующая модель процесса контактной электризации кристалла алмаза. По данным работы [6] структура энергетических состояний алмаза до контакта с металлом характеризуется наличием частично заполненных электронами поверхностных состояний, образующих зону шириной  $\Delta E_s$ . Уровень Ферми зоны поверхностных состояний кристалла алмаза лежит примерно посередине зоны поверхностных состояний и, на основе данных теоретических расчетов, находится на 1.7 eV выше потолка валентной зоны [6,7]. Считаем, что в приповерхностном слое кристалла существует уровень захвата дырок с энергией активации  $E$ , связанный с дислокационными состояниями (рис. 2, а).

Полагаем, согласно [6], что для нереконструированной поверхности алмаза электронное сродство  $\chi$  отрицательно, т.е. дно зоны проводимости лежит выше уровня вакуума. В качестве металла рассмотрим алюминий, работа выхода электронов из которого составляет  $A = F_{\text{мет}} = 4.18 \text{ eV}$  [8]. Необходимо заметить, что наличие оксидной пленки на поверхности металла изменяет работу выхода электронов,



**Рис. 2.** Модель энергетических состояний алмаза и металла: *a* — до контакта; *b* — после возникновения контакта.

что в рассматриваемой модели будет учтено как наличие прямоугольного барьера высотой  $\Delta A = F_{\text{Al}_2\text{O}_3} - F_{\text{met}} \approx 0.6 \text{ eV}$  и шириной  $d$ , где  $F_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  — работа выхода электронов из оксида алюминия. Тогда до контакта с металлической поверхностью разность уровней Ферми поверхности алмаза  $F_S$  и металла  $F_{\text{met}}$  положительна. Энергетический зазор между потолком валентной зоны и уровнем Ферми металла составляет  $\Delta\phi = E_V - F_{\text{met}} = E_g - F_{\text{met}} - \chi$ . В зависимости от величины  $\chi$  значение  $\Delta\phi$  может быть как положительным, так и отрицательным.

Контакт кристалла алмаза с металлом рассмотрим в предположении, что между поверхностью алмаза и поверхностью металла существует воздушный зазор толщиной  $d_1$ . На энергетической диаграмме существование указанного зазора соответствует прямоугольному барьеру высотой  $|F_{Al_2O_3}|$  и шириной  $d_1$ .

При возникновении контакта поверхности алмаза с металлом происходит процесс запасаения положительного заряда на уровнях накопления трибоэлектрического заряда, включающий следующие переходы, показанные на рис. 2, *b*.

1. Переходы электронов 1 из зоны поверхностных состояний кристалла алмаза на свободные состояния зоны проводимости металла, находящиеся выше уровня Ферми. В результате данного процесса в зоне поверхностных состояний появляются свободные состояния (дырки). Участие в процессе контактной электризации зоны поверхностных состояний алмаза хорошо согласуется с экспериментально установленной зависимостью интенсивности электризации алмаза от состояния поверхности кристалла. Например, установлено влияние изменения состояния поверхности алмаза при обработке химическими реактивами на среднее значение накапливаемого трибоэлектрического заряда.

2. Переходы электронов 2 из зоны проводимости металла на свободные состояния в зоне поверхностных состояний. Механизм переходов — термотуннельный переход [8].

3. Переходы электронов 3 с уровня накопления трибоэлектрического заряда на свободные состояния в зоне поверхностных состояний, приводящие к заполнению дырками уровня накопления трибоэлектрического заряда. Указанные переходы могут осуществляться за счет туннельного эффекта, когда уровень захвата находится близко от поверхности кристалла, либо за счет переноса заряда вдоль дислокаций, выходящих на поверхность кристалла и образующих дислокационные трубки [5], вдоль которых происходит перенос электрического заряда.

В процессе обмена носителями заряда в приповерхностной области алмаза формируется положительный электрический заряд, который смещает энергетическую структуру поверхности алмаза вниз до выравнивания уровней Ферми поверхности алмаза  $F_s$  и металла  $F_{met}$ . В установившемся равновесном состоянии вероятность зарядки кристалла в точке контакта с металлом прекращается.

Полученные в данной работе результаты экспериментальных исследований и разработанная модель процесса контактной электризации



кристалла алмаза позволяют обосновать трибоэлектрический метод обнаружения природных алмазов на основе представлений физики твердого тела.

Работа выполнена в рамках реализации научного направления „Новые физические методы диагностики и извлечения природных алмазов“.

## Список литературы

- [1] *Мухачев Ю.С., Рябов Е.В., Борзенко С.Ю.* Способ сепарации алмазодержащих материалов и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2353439. Бюл. № 12 от 27.04.2009.
- [2] *Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
- [3] *Мухачев Ю.С.* Исследование явлений, связанных с переносом электрического заряда в природных алмазах. Дис. . . к.ф.-м. наук. Иркутск, 1977. 157 с.
- [4] *Рябов Е.В.* // Вестник Иркутского университета. Специальный выпуск: Материалы научно-теоретической конференции молодых ученых, посвященной 85-летию ИГУ. Иркутск: Иркутский ун-т, 2003. С. 176.
- [5] *Самсоненко С.Н., Самсоненко Н.Д.* // ФТП. 2009. Т. 43. В. 5. С. 621.
- [6] *Алешин В.Г., Смехов А.А., Богатырева Г.П., Крук В.Б.* Химия поверхности алмаза. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.
- [7] *Agrawal V.K.* // Sol. State Comm. 1980. V. 35. N 12. P. 971.
- [8] *Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А.* // ФТП. 2007. Т. 41. В. 11. С. 1281.