

УДК 544.65 : 539.233

**А. А. Шульженко**, член-корр. НАН Украины<sup>1</sup>; **L. Jaworska**, dr hab. inż.<sup>2</sup>; **А. Н. Соколов**,  
**В. Г. Гаргин**, **Л. А. Романко**, кандидаты технических наук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

<sup>2</sup>*The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland*

## **ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА**

*Исследованы электрофизические свойства сверхтвердого электропроводящего поликристаллического материала на основе алмаза и n-слойных графенов, полученного в условиях высоких давлений и температур. Установлено, что с увеличением содержания графена в алмазном поликристаллическом компакте резко (почти в 4 раза) снижается удельное электросопротивление. При этом твердость электропроводящих образцов поликристаллического сверхтвердого материала на основе алмаза и n-слойных графенов незначительно уступает твердости алмазного композиционного термостойкого материала.*

**Ключевые слова:** алмаз, графен, высокое давление, поликристалл, электропроводность.

Алмаз, сочетающий уникальные физические свойства, и прежде всего наивысшие среди существующих в природе веществ твердость и высокую теплопроводность, широко применяют в современных технологиях. Относительно электрических свойств чистый алмаз представляет собой изолятор, и это вносит ограничения в область его применения.

Как известно, это ограничение преодолевают путем легирования алмаза достаточной концентрацией донорной или акцепторной примеси (например, бора, фосфора), что приводит к получению проводящего материала [1, 2]. В случае легирования бором он, имея отрицательную энергию деформации решетки, легко встраивается в кристаллическую решётку алмаза. При этом практический диапазон концентрации бора в решетке ограничен только фактором разрушения кристаллической структуры алмаза при образовании в нём слишком большого количества дефектов. Эта особенность легирования бором позволила экспериментально получить монокристаллы алмаза с металлическим типом проводимости [2], а также сверхпроводящий поликристаллический алмаз [3]. Однако, следует отметить, что получение объемно-легированных кристаллов алмаза высокой электропроводности является технологически сложной задачей. Осуществление синтеза, как правило, требует применения нетрадиционных растворителей углерода (магния [2], карбидов бора [3] или титана [4]), а также высоких технологических параметров синтеза (давление более 7,0 ГПа, температура выше 2000 К). Необходимость использования нетрадиционных растворителей вызвана тем, что обычно применяемые для синтеза растворители углерода из группы железа не позволяют выращивать кристаллы алмаза с нужным уровнем легирования. В экспериментах по получению алмаза высокой проводимости в качестве источника углерода использовали графит [1, 3], углеводороды [5] или фуллерены [4].

Получить алмазный материал высокой электропроводности наряду с синтезом можно и путем спекания при высоких давлении и температуре алмазных порошков.

Электрическая проводимость в алмазных поликристаллах реализуется в основном за счет дислокационной проводимости (образования в алмазном поликристалле дислокационных проводящих каналов с полупроводниковыми характеристиками) [6]. С превышением температуры спекания выше определенной дислокационный механизм проводимости заменяется на фрактальный.

Относительно высокие значения электропроводности в поликристаллах достигают путем спекания алмазных порошков, полученных с использованием нетрадиционных растворителей углерода [7], или создания в каркасе поликристалла проводящих каналов благодаря наличию в исходных порошках для спекания примесей, количество и фазовый состав которых могут быть существенными [8].

Одним из перспективных путей модифицирования свойств алмазных поликристаллических композиционных материалов, позволяющих существенно расширить область их применения, является введение в структуру материала небольшого количества наноразмерной электропроводящей фазы.

Благодаря уникальным свойствам (высокому коэффициенту теплопроводности в сочетании с высокими электрическими и механическими характеристиками, а также химической и термической стабильности), графены различного строения (монослойные и  $n$ -слойные,  $n = 1-20$ ) и размеров (от микронных до нанодиапазона) с недавнего времени активно изучают относительно возможности использования в качестве компонента, способного формировать электропроводящие свойства материалов при сохранении их других свойства [9]. В частности, была установлена высокая способность графена к модификации поверхности межзеренных границ композитов, что позволяет повысить их эксплуатационные характеристики и создать новые свойства, в частности, повышенную электропроводность.

Относительная доступность в связи с многочисленными предложениями продажи графена в коммерческих масштабах различными фирмами («Qingdao Xinghe Graphite Co., Ltd», Китай, «Angstrom Materials Inc.», США; ООО «НаноТехЦентр», Россия, «Sinograp, SA», Польша) делает его одним из самых привлекательных материалов в качестве вторичной фазы в алмазных поликристаллических композиционных материалах. В этом случае обеспечивается создание на зернах композита тонких графеновых покрытий с высокой электро- и теплопроводностью. При этом в определенных условиях графен может выполнять также функцию армирующей добавки, что значительно улучшает механические свойства материала. Это будет способствовать расширению области применения алмазных поликристаллических композиционных материалов, например, для электроалмазной обработки материалов, что позволит интенсифицировать заточку инструментов из твердых сплавов. Другим направлением может быть использование таких электропроводных алмазных композитов как конструкционного материала, например, при изготовлении износостойких токоподводов.

Цель настоящей работы – исследовать электрофизические свойства электропроводящего поликристаллического сверхтвердого материала на основе алмаза и многослойного графена.

В качестве исходных материалов использовали микропорошки синтетического алмаза марки АСМ зернистостью 40/28 [10] и порошок графена марки Gn(4) производства фирмы «Chear Tubes Inc.» (США) [11]. Частицы графена состоят из нанопластинок, представляющих собой стопку из менее чем четырех слоев графена толщиной 3 нм и удельной поверхностью 700–2000 м<sup>2</sup>/г.

Зернистость алмазного порошка для спекания выбирали исходя из следующих соображений. Ранее [8, 12] было показано, что при использовании для спекания субмикронных диэлектрических алмазных порошков как динамического, так и статического

синтеза удельное электросопротивление спеченных алмазных поликристаллов достаточно низкое (0,3–5,2 Ом·см). Однако при этом их физико-механические характеристики (прочность, твердость, износостойкость) чаще всего неудовлетворительные. На основании большого объема экспериментальных исследований [13] установлено, что исходным сырьем для получения алмазных поликристаллов с оптимальным сочетанием физико-механических и электрофизических свойств необходимо использовать порошки с зернами размером 30–60 мкм, что и повлияло на выбор для эксперимента порошка алмаза АСМ 40/28.

Спектр комбинационного рассеяния света от образца графена марки Gn(4) показан на рис. 1

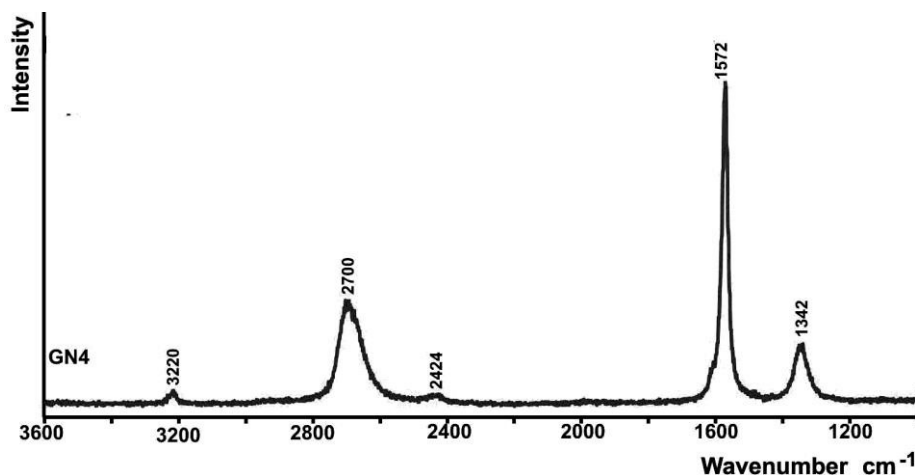


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света от образца графена марки Gn(4)

На приведенном спектре исследуемого образца графена в области  $\sim 1572$   $\text{cm}^{-1}$  и  $\sim 1342$   $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются *D*- и *G*-полосы, характерные для розупорядоченных графитоподобных структур с  $sp^2$ -конфигурацией химических связей. *G*-полоса обусловлена колебанием валентных связей, в то время как дефектная *D*-полоса – структурным разупорядочением. В приведенном спектре также регистрируется *2D*-полоса второго порядка ( $\sim 2700$   $\text{cm}^{-1}$ ), проявление которой обусловлено процессом двойного электрон-фононного резонанса. Дублетный характер и низкая (относительно *G*-полосы) интенсивность этой полосы типичны для многослойного графена.

Исходная шихта для спекания была как однокомпонентной (порошок АСМ 40/28), так и двухкомпонентной, содержащей порошок АСМ 40/28 и 0,5 или 1,0 мас.% графена.

В процессе выполнения работы была усовершенствована технология подготовки исходной шихты, обеспечивающая получение образцов с максимальной плотностью и оптимальным сочетанием прочности, твердости и износостойкости.

Спекание при высоком давлении проводили на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН с использованием аппарата высокого давления типа «тороид» конструкции ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины с центральным углублением диаметром 30 мм. Шихту для спекания помещали в защитную оболочку из ниобиевой фольги для предотвращения влияния компонентов ячейки высокого давления на структуру и свойства получаемого алмазного поликристалла. Шихту спекали при давлении 7,0 ГПа, температуре 1470–1970 К в течение  $\sim 60$  с.

Твердость полученных образцов измеряли микротвердомером ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса при нагрузке на

индентор 5,0 Н. Диагонали отпечатка измеряли с использованием оптического микроскопа «Неофот» при увеличении  $\times 800$ .

Методика измерения сопротивления полученных образцов электропроводящего поликристаллического сверхтвёрдого материала на основе алмаза и n-слойных графенов

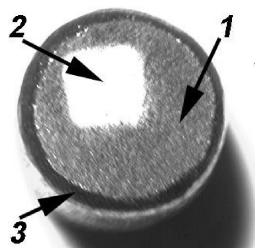


Рис. 3. Схема подготовленного образца для измерения электросопротивления: 1 – алмазный поликристалл; 2 – медный электроконтакт; 3 – защитная оболочка из ниобиевой фольги

основана на регистрации падения напряжения на образце в зависимости от силы тока, проходящего через образец.

Для измерения образец зажимали непосредственно между измерительными электродами. При этом измеряли объемные характеристики образца. Для измерения сопротивления на образцы методом магнетронного распыления в вакууме наносили электроды из меди (рис. 2).

Сопротивление определяли на омическом участке вольтамперной характеристики (ВАХ).

Удельное сопротивление рассчитывали по формуле  $\rho = \frac{U S_{obr}}{I h}$ , где  $U$  –

падение напряжения на образце,  $I$  – ток через образец,  $S$  – площадь поперечного сечения образца,  $h$  – толщина образца. Для исключения влияния внешних воздействий измеряли температурную зависимость электропроводности  $\sigma$  в малоинерционном вакуумном криостате ( $p \cong 10^{-3}$  Па) в температурном интервале 300–500 К в режиме стабилизации температуры. Стабилизацию температуры осуществляли с точностью  $\pm 1$  °С во всем температурном диапазоне. Силу тока измеряли электрометром В7-49, позволяющим регистрировать силу тока  $10^{-3}$ – $10^{-13}$  А. Величину падения напряжения на образце измеряли нановольтметром NV-724 в интервале напряжений  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  В.

Результаты измерения твердости и электропроводности образцов приведены в таблице.

### Электросопротивление образцов с различным содержанием графена

| Содержание графена | Температура спекания, К | Удельное электро-сопротивление, Ом см | Твердость, HV0.5, ГПа | Примечание |
|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------|
| 0,5% (по массе)    | 1800                    | $2,8 \pm 0,1$                         | 50                    |            |
| 1,0% (по массе)    | 1800                    | $0,76 \pm 0,01$                       | 47                    |            |
| 0                  | 1470                    | 235                                   | 54                    | АКТМ       |
| 0                  | 1470                    | $6,3 \cdot 10^3$                      | 33                    |            |
| 0                  | 1970                    | $3,7 \cdot 10^{10}$                   | 45                    |            |

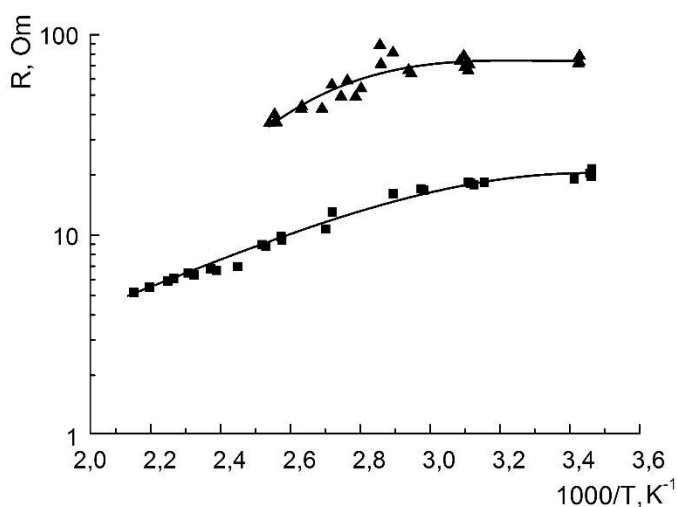


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления образцов поликристаллического сверхтвёрдого материала на основе алмаза при содержании графена  $Gn(4)$  в шихте (по массе):  $\blacktriangle$  – 0,5 мас.%;  $\blacksquare$  – 1,0 мас.%

твёрдости АКТМ.

С превышением содержания графена 1,0 мас.% в алмазном поликристаллическом компакте резко ухудшаются его физико-механические свойства (твёрдость, прочность на сжатие) вследствие снижения прочности формируемых при спекании межкристаллитных границ алмаз – алмаз.

Результаты исследования температурной зависимости электросопротивления (рис. 3) показали, что с повышением температуры сопротивление образцов снижается, что характерно для полупроводникового характера проводимости.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности использования многослойных графенов при получении электропроводящих алмазных поликристаллов.

Дальнейшее совершенствование технологии подготовки исходной шихты, включающей использование оптимальных фракций алмазных порошков, порошков многослойных графенов, а также оптимизацию параметров спекания (давления, температуры, продолжительности процесса) позволит получать сверхтвёрдые алмазные компакты с более высокой электрической проводимостью.

*Досліджено електрофізичні властивості надтвердого електропровідного полікристалічного матеріалу на основі алмазу і n-шарових графенів, отриманого в умовах високого тиску і високої температури. Встановлено, що зі збільшенням вмісту графена в алмазному полікристалічному компактi різко (майже в 4 рази) знижується питомий електроопір. При цьому твердість електропровідних зразків полікристалічного надтвердого матеріалу на основі алмазу і n-шарових графенів незначно поступається твердості алмазного композиційного термостійкого матеріалу.*

**Ключові слова:** алмаз, графен, високий тиск, полікристал, електропровідність.

Для сравнения в таблице приведены значения твердости и удельного электросопротивления алмазного композиционного поликристаллического материала (АКТМ) [14], а также алмазных поликристаллов, спеченных при различной температуре без добавки графена.

Из приведенных в таблице данных следует, что увеличение содержания графена в алмазном поликристаллическом компакте приводит к резкому (почти в 4 раза) снижению удельного электросопротивления. При этом твердость электропроводящих образцов поликристаллического сверхтвёрдого материала на основе алмаза и n-слойных графенов незначительно меньше

## ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALS FROM DIAMONDS AND MULTILAYER GRAPHENE WAS FABRICATED

*We have studied the electrical properties of the conductive superhard polycrystalline material based on diamond and multilayer graphene, obtained at high pressures and temperatures. The increase of graphene in a polycrystalline diamond compact leads to a sharp (almost 4-fold) reduction in resistance. Thus hardness of samples of conductive superhard polycrystalline diamond material on the basis of the multilayer graphene is slightly less than the hardness of the diamond composite heat-resistant material.*

**Key words:** diamond, graphite, high pressure, polycrystalline, conductivity

### Литература

1. Tsay F.Y., Ananthanarayanan K.P., Gielisse P.J., Mitra S.S. Electrical conductivity of heavily doped diamond. – J. Appl. Phys. – 1972. – 43, N 9. – P. 3677–3682.
2. Вишневикий А. С., Гонтарь А. Г., Торишний В. И., Шульженко А. А. Электропроводность сильно легированного алмаза р-типа. – ФТП. – 1981. – 15, № 6. – С. 1145–1149.
3. Superconductivity in diamond / E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer et al. // Nature – 2004. – 428. – N 6982. – P. 542–545.
4. Diamond Synthesis from C60 Fullerite Using Boron and Titanium Diboride / A. A. Shulzhenko, A. N. Sokolov, O. P. Chernogorova et al. // Inorganic Materials. – 2009. – 45, N 10. – P. 1114–1120.
5. Superconductivity in diamond induced by boron doping at high pressure / E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, A. Zoteev et al. // Phys. Status Solidi B. – 2009. – 246. – N 3. – P. 667–672.
6. Самсоненко С. Н. Одномерная дислокационная электрическая проводимость поликристаллических алмазных компактов // ФТВД. – 2011. – 21. – № 1. – С. 26–32.
7. Свирид Е. А., Романко Л. А., Бочечка А. А., Гаврилова В. С. Электропроводность поликристаллов, спеченных из алмазного порошка, синтезированного в системе Mg-Zn-B-C // Труды III Междунар. Самсоновская конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». Киев: ИПМ НАН Украины, 2012. – С. 106.
8. Special features of magnetoresistance in nanostructural diamond compacts / V. M. Dmitriev, A. V. Terekhov, V. N. Uvarov et al. // J. Superhard Mater. – 2011. – 33. – N 1. – P. 29–33.
9. Сорокин П. Б. Теоретические исследования физико-химических свойств низкоразмерных структур: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. – М., 2014. – 324 с.
10. Государственный стандарт Украины 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Киев: Госстандарт Украины. 1995. 71 с.;
11. Graphene Nanoplatelets [Электронный ресурс] – [www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets/](http://www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets/).
12. Электрофизические и электрохимические свойства поликристаллов, спеченных из субмикронных диэлектрических алмазных порошков / Новоселова И. А., Федоришена Е. Н., Наконешная Е.П. и др. // Сб. науч. тр. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 341–347.
13. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.

14. Алмазный поликристаллический композиционный материал для оснащения бурового инструмента / Шульженко А. А., Богданов Р. К., Гаргин В. Г. и др. // Сб. науч. тр. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 189–196.

*Поступила 26.05.16*

УДК 538.911(04)

**К. Хайдаров**, канд. физ-мат. наук; **О. Соронбаев**, **К. С. Чолоков**

*Институт физико-технических проблем и материаловедения им. академика Ж. Жеенбаева  
НАН КР, г. Бишкек*

### **ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА**

*Изучено изменение электросопротивления монокристаллов синтетического алмаза от комнатной температуры до 700К.*

**Ключевые слова:** *электросопротивление, температурная зависимость, алмаз, габитус*

#### **Введение**

В настоящее время материаловедческая база электроники близка к насыщению, а рабочие параметры традиционных материалов твёрдотельной электроники, так называемых алмазоподобных полупроводников кремния и германия, применяемых в полупроводниковых приборах – к предельному физическому уровню. В этой связи для расширения областей применения и совершенствования полупроводниковых приборов микроэлектроники необходимы новые материалы твёрдотельной электроники.

В этом плане алмаз как «праотец» известных полупроводников в последние годы все больше привлекает внимание учёных в качестве материала твёрдотельной электроники. Это связано с тем, что преимущества алмаза как материала для полупроводниковой электроники в первом приближении определяются близкими к предельным значениями дрейфовой скорости носителей тока и напряженности поля электрического пробоя в алмазе.

Прогресс в создании полупроводниковых приборов на алмазе тесно связан с возможностью использования высококачественных кристаллов, в том числе целенаправленно выращенных монокристаллов синтетического алмаза (СА).

Таким образом, исследование электрофизических свойств монокристаллов синтетического алмаза в целях создания перспективного полупроводникового материала и электронно-дырочных возбуждений в твёрдых телах для электронной техники является весьма актуальной задачей современной физики конденсированного состояния.

В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты исследования температурной зависимости удельного электрического сопротивления монокристаллов