

2. Kochubei V. A., Atuchin V. V., Gavrilova T. A., Kruchinin V. N., Pokrovskii L. D. (2014) Struktura, mikromorfologiya i opticheskie svoystva plenok volframa, poluchennykh metodom magnetronnogo raspyleniya [Structure, micromorphology and optical properties of tungsten films obtained by magnetron sputtering]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy – Condensed media and interphase boundaries*, 16, 4, 449–455 [in Russian]
3. Kozak, H., Remes, Z., Houdkova, J., Stehlik, S., Kromka, A., & Rezek, B. (2013). Chemical modifications and stability of diamond nanoparticles resolved by infrared spectroscopy and Kelvin force microscopy. *Journal of nanoparticle research*, 15, 4, 1568.
4. Ando, T., Ishii, M., Kamo, M., & Sato, Y. (1993). Thermal hydrogenation of diamond surfaces studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared, temperature-programmed desorption and laser Raman spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 11, 1783–1789.
5. Bochechka, A. A., Romanko, L. A., Gavrilova, V. S., et al. Osobennosti spevaniia almaznikh poroshkov razlichnoi dispersnosti v usloviakh vysokogo davleniia [Features of sintering of diamond powders of various dispersion under high pressure conditions]. *Sverkhтвердые материалы – Superhard materials*, 1, 24–31 [in Russian]

УДК 546.26-162

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-299-303

О. В. Савицкий, инж.; **В. В. Лисаковський**, канд. техн. наук; **О. В. Бовсунівський**, инж.

*Институт надтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины, вул. Автозаводська 2,
04074 м. Київ, E-mail: savitskiy91@gmail.com*

ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТУ ЗА ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Важливим є дослідження резистивних властивостей графітових матеріалів, які можуть використовуватися як нагрівальні елементи комірок високого тиску за умов, близьких до експлуатаційних, оскільки це пояснює деякі ефекти, що спостерігаються при їх використанні. Для досліджень питомого опору зразків графітових матеріалів застосовували чотиризондовий метод, що був реалізований у комірці високого тиску. В результаті досліджень були визначені значення питомого опору за високих тисків до 6 ГПа та температур до 1000 °С.

Ключові слова: *питомий опір, високий тиск, висока температура, чотиризондовий метод*

Використання графітових матеріалів для виготовлення деталей, які застосовують як електропровідні та нагрівальні елементи комірок високого тиску, зумовлене необхідністю відсутності фазових перетворень у матеріалах за термобаричних умов, що створюються для кристалізації монокристалів алмазу [1]. Переважну більшість деталей контейнерів високих тисків виготовляють методами порошкової металургії, що дає змогу варіювати їхні властивості.

Однак резистивні та теплопровідні властивості цих деталей залежать від умов, у яких вони використовуються. Так, наприклад, для піролітичних графітів спостерігається зменшення електричного опору із збільшенням тиску; такий ефект спостерігається також і в оксидах та сульфідах, що зумовлено наявністю напівпровідникових властивостей цих матеріалів, а саме, із збільшенням тиску спостерігається зменшення ширини забороненої зони [2–4]. У роботі [5] розглянуто вплив високих температур до 3000 К на електричний опір графіту та зафіксовано його зростання у середовищі інертних газів та вакуумі.

Також перспективним є використання для ланцюгів нагрівання композиційних нагрівачів, виготовлених методом порошкової металургії, оскільки можливо змінювати їхні резистивні властивості шляхом зміни складу дисперсно-композиційного матеріалу (ДКМ) нагрівального елемента [6]. При використанні нагрівальних елементів, виготовлених шляхом пресування із ДКМ на основі графітів та тугоплавких сполук, електропровідність має неоднорідний по перерізу розподіл, оскільки із підвищенням температури відбувається зміна електричних характеристик матеріалу за різними законами. Наприклад, під час використання кубічного діоксиду цирконію як тугоплавкого компонента нагрівальних ДКМ він може за певних термобаричних параметрів перетворюватися із ізолятора в провідник з іонною електропровідністю [7].

Для досліджень електрофізичних характеристик графітових матеріалів для використання в системах резистивного нагрівання контейнерів високих тисків було розроблено конструкцію комірки АВТ типу тороїд з діаметром лунки 40 мм (рис. 1) задля реалізації чотиризондового методу дослідження зміни питомої електропровідності під дією надвисоких тисків і температур [8].

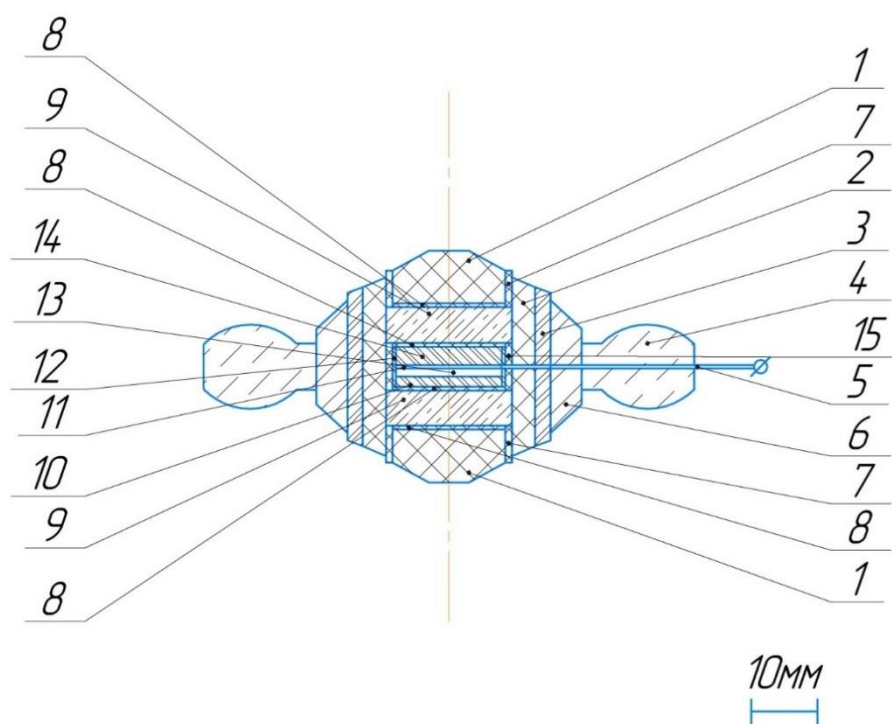


Рис. 1. Осьовий переріз комірки АВТ типу тороїд з діаметром лунки 40мм, призначеної для вимірювання питомого електричного опору чотиризондовим методом під час дії високих тисків і температур: 1 – торцевий теплоізолятор (ДКМ на основі CsCl); 2 – теплоізолююча втулка (ДКМ на основі CsCl); 3 – теплоізолююча втулка (пірофіліт); 4 – тороїдальне кільце (літографський камінь); 5 – вивід кінців термопари та зондів, ізольованих корундовою трубкою; 6 – втулка (літографський камінь); 7 – струмопідвідне кільце (відпалена мідь); 8 – струморозподільний диск (відпалена мідь); 9 – композиційний нагрівач (ZrO_2 +графіт); 10 – електроізоляція (CsCl); 11 – чотиризондова схема із термопарою типу ХА; 12 – електроізолююча втулка (CsCl); 13 – зразок; 14 – електроізоляція (CsCl); 15 – циліндричний нагрівач (графіт)

Досліджувані зразки діаметром 13,5 мм та висотою 2 мм виготовляли шляхом одновісного пресування графіту марки ГСМ-1 фракції 500/250 за тиску 7,5–8 МПа.

Дослідження питомої електропровідності під час дії високого тиску (6 ГПа) зразків графіту марки ГСМ-1 показало зниження електричного опору зразків (рис. 2).

Як видно з графіку (рис. 2), питомий електричний опір знижується під дією прикладеного тиску на ~25%. При $p = 3$ ГПа він складає $6,24 \text{ Ом}\times\text{м}/\text{мм}^2$; за нормальних умов – $8,56 \text{ Ом}\times\text{м}/\text{мм}^2$. Вигляд даної залежності зумовлено зміною структури забороненої зони кристалів графіту [9].

Було виявлено зростання питомого електричного опору графіту зразків ГСМ-1 після прикладення високих тисків та температур.

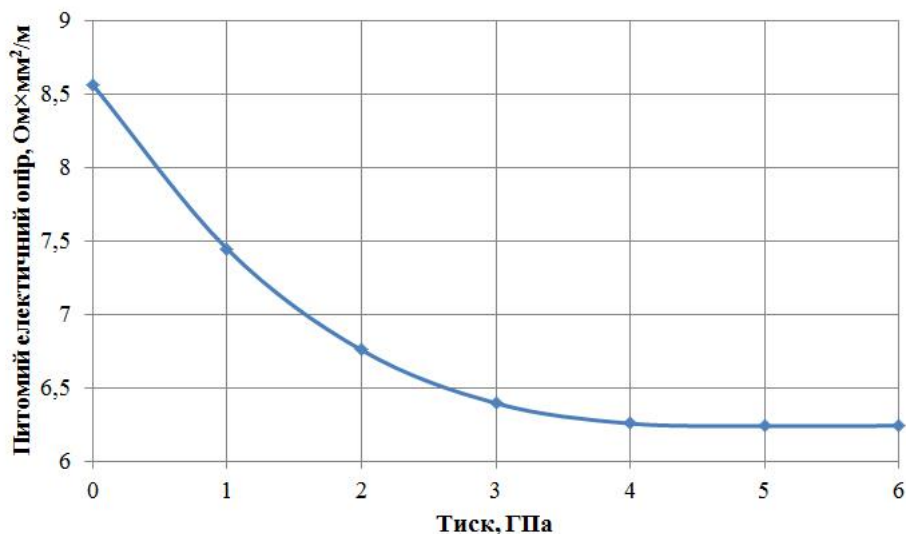


Рис. 2. Зміна електричного опору зразків графіту марки ГСМ-1 під дією високого тиску

При збільшенні температури від кімнатної до 500°C в умовах високого тиску ($p = 6$ ГПа) спостерігається зниження електричного опору ($23,89 \text{ Ом}\times\text{м}/\text{мм}^2$ за нормальних умов), а подальше підвищення температури від 500 до 1000°C зумовлює його збільшення (рис. 3).

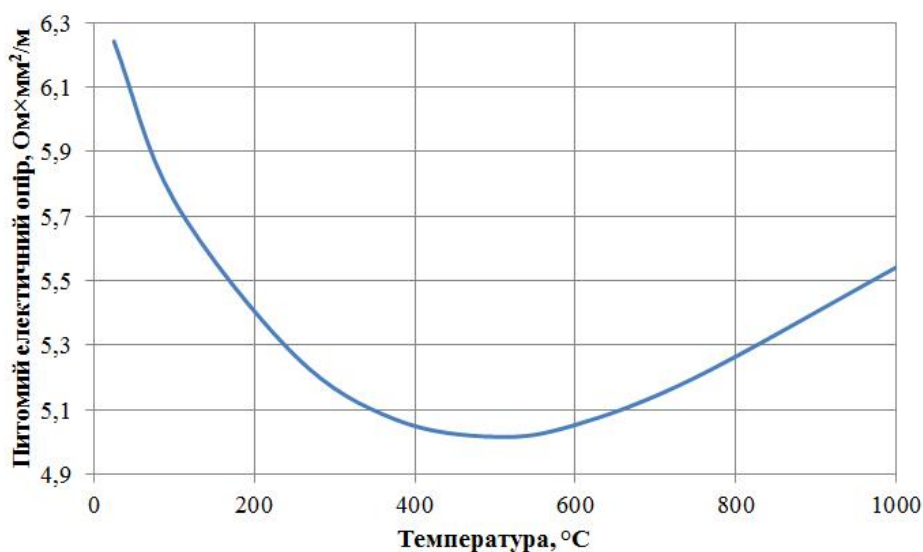


Рис. 3. Залежність питомого електричного опору зразків графіту марки ГСМ-1 від температури при 6 ГПа

Як видно з рис. 3, зразки графіту ГСМ-1 за температур понад 500 °С при дії високого тиску 6 ГПа мають електропровідність, що відповідає характеру змін, описаних у [1–5].

Ефекти впливу тиску та температури на електропровідність графіту можна пояснити наступним чином. Зростання температури змінює співвідношення вкладу у електроопір двох складових – зміна ширини забороненої зони та термічне збільшення електроопору кристалів. Згідно із зонною теорією зростання енергії, необхідної для забезпечення провідності, термічне розширення матеріалу збільшує ширину забороненої зони. Коливання атомів кристалічної ґратки при зростанні температури збільшує електричний опір і має переважаючий ефект на електроопір, починаючи з $T = 500^\circ\text{C}$.

Висновки

При використанні графітових та графітовмісних матеріалів слід враховувати багатофакторність зміни резистивних характеристик цих матеріалів внаслідок зміни термобаричних умов – зниження електричного опору при зростанні тиску від 0 до 6 ГПа на ~25%; зростання електричного опору із зростанням температури понад 500 °С за постійного тиску 6 ГПа.

Отримані результати свідчать про те, що електропровідні властивості графітових матеріалів марки ГСМ в умовах надвисоких тисків і температур відрізняються несуттєво і вказані матеріали можуть замінятися при виготовленні комірок АВТ.

Отримані результати можуть бути використані для подальших досліджень електричних властивостей матеріалів під дією високих тисків та температур та пояснень ефектів, що спостерігаються при використанні комірок високих тисків із застосуванням графітових та графітовмісних матеріалів.

При исследовании резистивных свойств графитовых материалов, которые могут использоваться в качестве нагревательных элементов ячеек высокого давления в условиях, близких к эксплуатационным, важным моментом является объяснение различных эффектов, наблюдаемых при их использовании. Для исследований удельного сопротивления образцов графитовых материалов применяли четырехзондовый метод, который был реализован в ячейке высокого давления. В результате исследований были определены значения удельного сопротивления при действии высоких давлений до 6 ГПа и температур до 1000 °С.

Ключевые слова: удельное сопротивление, высокое давление, высокая температура, четырехзондовый метод

O. V. Savitskyi, V. V. Lysakovskiy, O. V. Bovsunivskiy

V. M. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

RESISTANCE OF GRAPHITE MATERIALS UNDER HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE

It is important to study the resistive properties of graphite materials, which can be used as heating elements of high pressure cells under conditions close to operating, because it explains some of the effects observed in their use. For investigations of the specific resistance of samples of graphite materials, Van der Pauw resistivity measurements were used, which were implemented in a high-pressure cell. As a result of the research, the values of specific resistance were determined under the influence of high pressures up to 6 GPa and temperatures up to 1000 °C.

Keywords: Van der Pauw resistivity measurements, high pressure, high temperature

Література

1. Мармер Э. Н. Углеродистые материалы. М.: Металлургия, 1973. – С. 36–43.
2. Ломоносов В. Ю., Поливанов К. М., Михайлов О. П. Электротехника. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – С. 225–228.

3. Samara G. A., Drickamer H. G. Effect of Pressure on the Resistance of Pyrolytic Graphite // *The journal of chemical physics*. – 1962. – Vol 37. – N 37. – P. 471–474.
4. Minomura S., Drickamer H. G. Effect of pressure on the electrical resistance of some transition metal oxides and sulfides. // *Journal of Applied Physics*. – 1963. – Vol. 34. – P. 3043–3048.
5. Review on the high-temperature resistance of graphite in inert atmospheres / M. Okada, N. Ohta, O. Yoshimoto, et al. // *Carbon*. – 2017. – Vol. 116. – P. 737–743.
6. Савицький О. В., Лисаковський В. В., Серга М. А. Питома електропровідність композиційних нагрівачів на основі графіту для НРНТ вирощування алмазу // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 20. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – С. 348–351.*
7. Заводинский В. Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // *Физика твердого тела*. – 2004. – 46. – Вып. 3 – С. 441–445.
8. Батавин В. В. Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев. – М.: Сов. радио, 1976. – С. 6–14.
9. Телегин А. М., Калаев М. П., Семкин Н. Д. Обзор исследований проводимости диэлектриков и полупроводников под высоким давлением // *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. – 2011. – № 7(31). – С. 97–106.

References

1. Marmer, E.N. (1973). *Uglegrafitovyye materialy. [Carbongraphite materials]*. Moscow: Metallurgiya – pp. 36-43. [in Russian].
2. Lomonosov, V. Yu., Polyvanov, K. M., & Mykhailov O. P. (1990). *Elektrotekhnyka [Electrical Engineering]*. Moscow: Enerhoatomyzdat [in Russian]
3. Samara, G. A., & Drickamer, H. G. (1962). Effect of Pressure on the Resistance of Pyrolytic Graphite. *The journal of chemical physics*, V. 37, 37, 471–474.
4. Minomura, S., & Drickamer, H. G. (1963). Effect of pressure on the electrical resistance of some transition metal oxides and sulfides. *Journal of Applied Physics*, V. 34, 3043–3048.
5. Okada, M., Ohta, N., Yoshimoto, O., et al. (2017). Review on the high-temperature resistance of graphite in inert atmospheres. *Carbon*, V. 116, 737–743.
6. Savitskyi, O. V., Lysakovskiy, V. V., & Serha, M. A. (2017). Pytoma elektroprovodnist kompozytsiinykh nahrivachiv na osnovi hrafitu dlia НРНТ vyroshchuvannia almazu. [Specific electrical conductivity of graphite composite heaters for НРНТ diamond growing]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, V. 20, 348–351 [in Ukrainian]
7. Zavodynskiy, V. H. (2004). O mekhanizme ionnoi provodimosti v stabilizirovannom kubicheskom dyoksyde tsyrkoniiia.[On the mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia]. *Fizika tvrdo tela – Solid state physics*, V. 46, 3, 441–445 [in Russian] .
8. Batavyn, V. V. (1976). *Kontrol parametrov poluprovodnikovyykh materyalov i epitaksialnykh sloev.[Control of parameters of semiconductor materials and epitaxial layers]*. Moscow: Sovetskoe Radio [in Russian]
9. Telehin, A. M., Kalaev, M. P., & Semkin, N. D. (2011). Obzor issledovanyi provodymosti dielektrikov i poluprovodnikov pod vysokim davleniem. [Review of studies of the conductance of dielectrics and semiconductors under high pressure]. *Vestnik Samarskoho hosudarstvennoho aerokosmicheskoho universiteta – Bulletin of the Samara State Aerospace University*, 7, 97–106 [in Russian].