

УДК 621.921.34-492.2:537.31:621.762.5

**О. О. Бочечка**, д-р техн. наук; **Л. О. Романко**, канд. техн. наук; **О. І. Чернієнко**;  
**В. М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук; **О. М. Куцай**, д-р техн. наук;  
**В. С. Гаврилова**; **К. А. Аксененко**

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ*

## **ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІКРИСТАЛІВ ПРИ СПІКАННІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ**

*Наведено результати вивчення утворення некомпенсованих акцепторних центрів у монокристалах алмазу, синтезованих у системі Ni–Ti–B–C, формування провідності полікристалів при спіканні електропровідних алмазних порошків за високого тиску, впливу термообробки на їхні електрофізичні властивості.*

**Ключові слова:** *високий тиск, алмазні порошки, бор, електропровідність, електропровідні алмазні полікристали.*

### **Вступ**

Синтез алмазних порошків, монокристалічні частинки яких мають напівпровідникові властивості, відкриває перспективи їх використання в нетрадиційних областях, а також застосування нових методів створення інструменту.

На різницю між електропровідністю спечених алмазних полікристалів і провідністю вихідних алмазних частинок дослідники звернули увагу ще в перших роботах зі спікання алмазних порошків. Так, в роботі [1] визначено залежності густини, об'ємної усадки і питомого електроопору алмазної кераміки, спеченої з мікропорошків синтетичного алмазу різної зернистості, від термодинамічних параметрів спікання. Встановлено, що до 1100 К температура спікання неістотно впливає на усадку, яка відбувається переважно внаслідок дроблення і перегрупування алмазних частинок за термобаричного впливу. Підвищення температури спікання в інтервалі 1100–1700 К збільшує усадку і, нарешті, за температури понад 1700 К залежність усадки від температури незначна. За температури спікання 1200 К питомий електроопір спеченої алмазної кераміки становить  $10^{12}$  Ом·м, з підвищенням температури спікання від 1273 до 2100 К – знижується відповідно від  $1-3 \cdot 10^8$  до  $0,03-0,11$  Ом·м. На думку авторів, алмазна кераміка пропускає електричний струм тільки тоді, коли графіт, який утворюється на позаконтактних поверхнях алмазних частинок, повністю заповнює кілька каналів. Таку точку зору на сьогодні можна вважати загальноприйнятою, однак в ряді випадків при зростанні провідності алмазної кераміки, спеченої з діелектричних алмазних порошків, не було зафіксовано появи фази графіту в її складі.

Останніми роками надзвичайно велика увага приділяється одержанню легованих бором алмазних полікристалів без застосування високого тиску: полікристалічних алмазних плівок, легованих бором і вирощених на різних підкладках методом хімічного осадження з газової фази (в англійському варіанті – CVD). Найсуттєвіший недолік CVD- алмазу – надзвичайно висока вартість.

Меншою мірою вивчено електрофізичні, оптичні та електрохімічні властивості полікристалів, спечених з діелектричних і легованих бором алмазних порошків різної дисперсності [2–4]. Це пов'язано з технологічними труднощами їх виготовлення, а саме:

необхідністю застосування високого тиску для здійснення пластичної деформації алмазних частинок з метою їх ущільнення і утворення зв'язків між ними; запобіганням графітизації алмазу при спіканні; проблемами синтезу напівпровідникових алмазних порошків з відтворюваними електрофізичними властивостями.

В даній роботі наведено результати дослідження впливу введених до ростової системи на основі нікелю добавок бору і титану на утворення акцепторних центрів у синтезованих кристалах алмазу, формування складових провідності при спіканні електропровідних порошків, синтезованих у зазначеній системі, а також у системі Mg–Zn–B–C.

#### **Методика дослідження**

Розчинником графіту в системі Ni–Ti–B–C є нікель. Електропровідність алмазу створюється внаслідок утворення центрів провідності діркового типу при входженні бору в кристалічну ґратку (КГ) алмазу як домішки заміщення атомів вуглецю [2]. Титан є гетером азоту і його вводять для запобігання потрапляння атомів азоту у КГ алмазу, оскільки в результаті їх взаємодії з домішковими атомами бору зменшується кількість некомпенсованих центрів провідності.

Сплави системи Ni–B–Ti отримували шляхом плавлення в печі при температурі 1500 °С в атмосфері аргону. Вміст бору і титану в досліджуваних сплавах змінювали від нуля до 10 % (ат.). Зливки сплаву піддавали механічному подрібненню до розмірів  $\leq 0,5$  мм. Отримані порошки сплаву використовували для синтезу алмазу. Монокристали алмазу синтезували при тиску 6 ГПа, температурі 1500 °С і ваговому співвідношенні графіту і сплаву розчинника 2:1.

Рентгенофазовий аналіз сплавів та продукту синтезу алмазу здійснювали за допомогою дифрактометру ДРОН 3.

Електрофізичні властивості зразків досліджували на стенді, розробленому на базі електрометра Agilent 4339B (A) для вимірювання електропровідності порошків надтвердих матеріалів у широкому інтервалі напруги.

Визначення опору порошків проводили методом вимірювання вольтамперних характеристик (ВАХ) на постійному струмі при кімнатній температурі. Досліджуваний порошок засипали в вимірювальну комірку у формі циліндра, нижня і верхня основа якого виготовлена з міцного електропровідного матеріалу, а бокова поверхня є внутрішньою поверхнею кільця з діелектрика. Між вимірювальними електродами у формі плоских поверхонь за допомогою гідравлічного пристрою затискали досліджуваний порошок, що забезпечує вимірювання електропровідності при щільній упаковці зерен та чітко фіксованому тиску. Для монтажу вимірювальної електричної схеми використали високоякісні діелектричні матеріали, які задовольняють вимогам електричних вимірювань в високоомних електричних колах. Електрометр В7-49 забезпечує діапазон вимірюваного опору  $R \sim 10^{-6} - 10^{13}$  Ом.

Досліджуваний порошок засипали в комірку і на вимірювальному стенді пресували за допомогою малогабаритного гідравлічного преса. Після досягнення фіксованого тиску в гідросистемі преса знімали ВАХ. Опір зразків визначали на омичній ділянці ВАХ. Питомий опір обчислювали з урахуванням геометричних розмірів зразків за формулою:

$$\rho = \frac{U S}{I h},$$

де  $U$ – прикладена напруга;  $I$ – сила струму, який протікає через зразок;  $S$ – площа перерізу зразка;  $h$ – товщина зразка.

За тиску на алмазний порошок до 30 МПа загальний опір утвореного брикету знижується за гіперболічним законом [5], тобто після досягнення певного тиску за його подальшого підвищення значення опору змінюється неістотно. Очевидно, це зумовлено тим, що при цьому не відбувається подальшого ущільнення за рахунок взаємного переміщення частинок порошку і площі контактів при збільшенні тиску в зазначеному діапазоні змінюються незначно.

Для виключення впливу зовнішніх чинників електричний опір полікристалів, виготовлених з електропровідних алмазних порошоків, та його температурну залежність вимірювали в малоінерційному вакуумному кріостаті при тиску залишкових газів  $p \cong 10^{-3}$  Па в температурному інтервалі 300–600 К у режимі стабілізації температури.

Силу струму вимірювали електрометром В7-49, який дає можливість реєструвати силу струму в діапазоні  $10^{-3}$ – $10^{-13}$  А. Падіння напруги на зразках вимірювали нановольтметром NV-724 в інтервалі  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  В. Для запобігання закорочування амперметра використовували обмежувальний опір.

Для одержання алмазних полікристалів спіканням використовують алмазні мікропорошки з частинок розміром менше 60 мкм. Це пов'язано з тим, що зв'язок між частинками формується за рахунок їхнього взаємного інденування і зі зменшенням розмірів частинок порошку кількість таких зв'язків збільшується. Із шліфпорошків, які з продукту синтезу виділяють за допомогою системи сит, найближчими до мікропорошків за розмірами частинок є порошки зернистістю 63/50 та 50/40. Для дослідження електрофізичних властивостей використали виділені з продукту синтезу алмазні порошки зернистістю 63/50.

Домішковий склад монокристалів оцінювали за інфрачервоними спектрами поглинання в областях однофоновного поглинання і поглинання, зумовленого власними коливаннями алмазної КГ. Поглинання синтезованих кристалів в ІЧ області вивчали методом Фур'є трансформаційної інфрачервоної (ФТІЧ) мікроспектроскопії. Для досліджень використали комплекс ІЧ-Фур'є спектроскопії Nicolet Instrument Corporation – Nexus [6].

Визначення питомого опору структурних складових алмазних полікристалів, спечених з електропровідних алмазних порошоків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, проводили на растровому електронному мікрокопі (РЕМ) Zeis EVO 50XVP при прискорювальній напрузі електронного зонда  $E_0 = 20$  кВ і силі наведеного струму на контрольній фазі  $I_k = 3 \cdot 10^{-10}$  А. Потенціали між поверхнею зразка в різних точках пластини і землею вимірювали за методикою, наведеною в [7]. Потенціал поверхні фіксували дванадцятирозрядним пристроєм узгодження РЕМ з комп'ютером [8]. За методикою [9] розраховували інтегральний питомий опір матеріалу на різних відстанях  $X$  від межі зразка. Усереднення даних здійснювали уздовж лінії  $Y$ -сканування електронного мікроскопа довжиною 200 мкм.

В зразках алмазних полікристалів, спечених з електропровідних алмазних порошоків, синтезованих у системі Ni–Ti–B–C, оцінювали відносну провідність їхніх структурних складових: монокристалічних алмазних зерен та границь між ними.

### **Результати досліджень та їх обговорення**

Фазовий склад сплавів системи нікель – бор – титан, одержаних плавленням за температури 1500 °С, наведено в табл. 1.

За результатами рентгенофазового аналізу усі сплави складаються лише з кристалізованої фази нікелю.

Після додавання порошку графіту до подрібнених сплавів та термобаричної дії на отримані суміші в системі Ni–B–Ti–C відбуваються фазові перетворення – утворюються нові фази (табл. 2).

Після перетворень у зазначеній системі вуглець перебуває у двох фазах: алмаз та графіт. Причиною наявності графіту може бути неповне його перетворення на алмаз

внаслідок недостатньої тривалості термобаричної дії або виділення з насиченого розчину при охолодженні після нагрівання системи.

Таблиця 1. Фазовий склад сплавів системи Ni–B–Ti після термооброблення за температури 1500 °С

№ сплаву	Вміст вихідних компонентів сплаву, % (ат.)			Кристалічні фази	Параметр ґратки, Å
	Ni	Ti	B		
1	99	0	1	Ni	3,5242
2	98	1	1	Ni	3,5244
3	94	5	1	Ni	3,5350
4	89	10	1	Ni	3,5440
5	99	1	0	Ni	3,5250
6	94	1	5	Ni	3,5300
7	89	1	10	Ni	3,5280

Таблиця 2. Зміна фазового складу системи Ni–B–Ti–C під тиском 5 ГПа за температури 1600 °С

№ сплаву	Вміст вихідних компонентів шихти, % (ат.)				Фазовий склад					
	Ni	Ti	B	C	Ni	C(ґр)	C(a)	–	–	–
1	9,18	0	0,09	90,73	Ni	C(ґр)	C(a)	–	–	–
2	9,09	0,09	0,09	90,73	Ni	C(ґр)	C(a)	Ni <sub>3</sub> B	–	–
3	8,72	0,46	0,09	90,73	Ni	C(ґр)	C(a)	Ni <sub>3</sub> B	–	Ti <sub>3</sub> Ni <sub>20</sub> B <sub>6</sub> (τ)
4	8,25	0,93	0,09	90,73	Ni	C(ґр)	C(a)	–	Ni <sub>2</sub> B	–
5	9,18	0,09	0	90,73	Ni	C(ґр)	C(a)	–	–	–
6	9,09	0,09	0,09	90,73	Ni	C(ґр)	C(a)	Ni <sub>3</sub> B	–	–
7	8,25	0,09	0,93	90,73	Ni	–	C(a)	Ni <sub>3</sub> B	Ni <sub>2</sub> B	–

Окрім графіту у сплаві 3 утворюються фази Ni, Ni<sub>3</sub>B та потрійна τ фаза Ti<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>6</sub>. Це означає, що останній етап кристалізації системи відбувався за механізмом потрійної евтектики, температура плавлення якої становить 952 °С за атмосферного тиску [10]. У сплавах 2, 4, 7 містяться фази Ni, Ni<sub>3</sub>B та Ni<sub>2</sub>B. Зафіксована відсутність у них τ фази може зумовлюватись низькою кількістю, що не досягає порогу чутливості методу дослідження, або тим, що вона взагалі не утворюється через стехіометричну невідповідність. У такому разі вміст фаз Ni, Ni<sub>3</sub>B та

$Ni_2B$  свідчить про те, що сплави кристалізувались за евтектичним механізмом подвійної системи  $Ni-B$ . Температура такої евтектики становить  $1111\text{ }^\circ\text{C}$  за атмосферного тиску.

Таким чином, при плавленні системи  $Ni-B-Ti$  за атмосферного тиску утворюється твердий розчин титану в нікелі; бор залишається у вихідному аморфному стані. Результати дослідження фазових перетворень системи  $Ni-B-Ti-C$  при тиску засвідчили, що останній стимулює взаємодію компонентів  $Ni$ ,  $B$  та  $Ti$ ; при цьому вуглець з ними не взаємодіє. Із введенням 1 % бору утворюється борид нікелю  $Ni_3B$ . У такому разі кристалізація відбувається за евтектичним типом, температура якої становить  $1111\text{ }^\circ\text{C}$  при атмосферному тиску, що на  $340\text{ }^\circ\text{C}$  нижче від температури плавлення чистого нікелю. Із введенням титану створюються умови для утворення потрібної  $\tau$  фази та кристалізації сплаву при температурі потрібної евтектики  $Ni-Ni_3B-\tau - 952\text{ }^\circ\text{C}$ .

Результати дослідження питомого опору алмазних порошків зернистістю 63/50, синтезованих у системі  $Ni-Ti-B-C$ , показано на рис. 1, 2 та наведено в табл. 3.

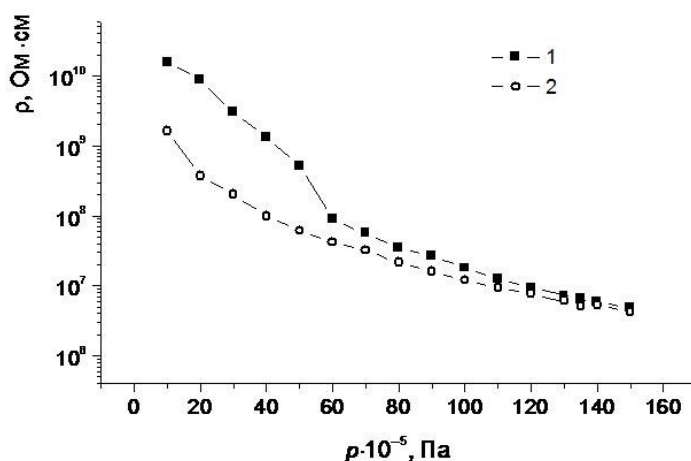


Рис. 1. Залежності питомого опору  $\rho$  алмазного порошку, синтезованого в системі  $Ni-Ti-B-C$  (7 в табл. 1), від тиску  $p$  у вимірювальній коміріці при різних значеннях прикладеної напруги  $U$ : 1 – 0,1 В; 2 – 1,0 В

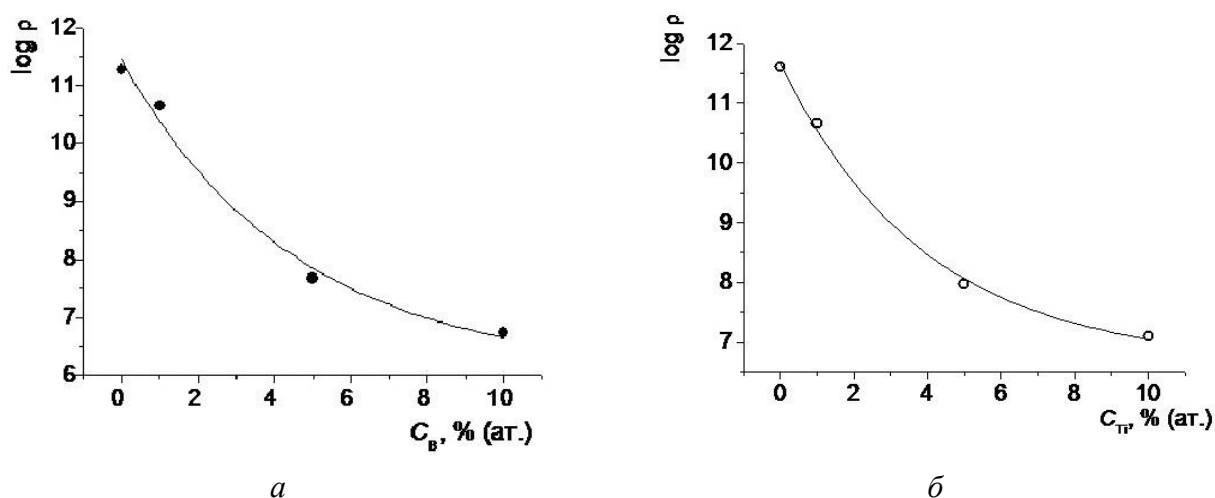


Рис. 2. Залежності питомого опору  $\rho$  алмазного порошку, синтезованого в системі  $Ni-Ti-B-C$ , від концентрації бору в сплав-розчиннику при концентрації титану 1 % (ат.) (а) та від

концентрації титану в сплаві-розчиннику при концентрації бору 1 % (ат.)(б)

Таблиця 3. Склад компонентів сплавів-розчинників вуглецю та питомий опір синтезованих порошків алмазу (зернистість 63/50)

№ сплаву	Вміст вихідних компонентів сплаву, % (ат.)			$\rho_{\text{серед.}}$ , Ом·см
	Ni	Ti	B	
1	100	0	0	2,3E12
2	99	0	1	4,0E11
3	98	1	1	4,5E10
4	94	5	1	9,46E7
5	89	10	1	1,24E7
6	99	1	0	1,9E11
7	94	1	5	4,7E7
8	89	1	10	5,4E6
9	Система Mg–Zn–B–C, вміст компонентів відповідно 16, 7, 10, 67 % (ат.)			6,35

Спектри поглинання в ІЧ діапазоні досліджуваних порошків наведено на рис. 3. На спектрах монокристалів, синтезованих при введенні бору в ростову систему, чітко фіксуються характерні смуги  $2810 \text{ см}^{-1}$ , спричинені поглинанням некомпенсованими

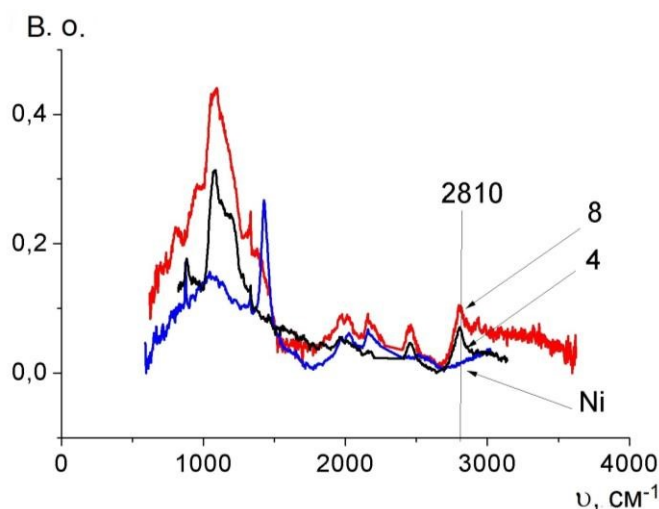


Рис. 3. Спектри поглинання в інфрачервоній області алмазних порошків, синтезованих у системі Ni–Ti–B–C. Цифри відповідають номеру в табл. 3

центрами бору в кристалічній ґратці алмазу. За інтенсивністю цих смуг визначено концентрацію вказаних центрів. Концентрацію парамагнітних азотних центрів визначали за поглинанням при  $1135 \text{ см}^{-1}$ .

Встановлено, що кристали, синтезовані в базовій системі Ni–C, належать до типу Ib. Загальна концентрація домішкового азоту (у вигляді атомів заміщення – C-центрів) становить  $1 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , питомий електроопір  $\rho = 2,3 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , тобто ці кристали – діелектрики.

Введення 1% бору до ростової системи Ni–C не приводить до формування в ґратці алмазу некомпенсованих акцепторних центрів (D-центри), тоді як додавання 1% B і 5%

Ti (гетера азоту) викликає появу таких центрів (їх концентрація  $N_A - N_D \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ). У цьому випадку синтезовані алмазні кристали мають напівпровідникові властивості, їх питомий опір становить  $1,2 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Серед досліджених алмазних порошків найбільшу концентрацію D-центрів ( $N_A - N_D \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) і відповідно найвищу провідність (питомий опір  $\sim 5,4 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) мають кристали, синтезовані при введенні до сплаву 10% B і 1% Ti. Усі досліджені

алмазні порошки мають інтенсивні смуги поглинання з максимумами 1344 і 1430  $\text{см}^{-1}$ , інтерпретація яких потребує подальших досліджень.

Полікристали спікали з електропровідних алмазних порошоків, синтезованих у системах Ni–Ti–B–C, Mg–Zn–B–C, та діелектричного алмазного порошку АСМ 40/28, який випускається промисловістю. Характеристики зазначених порошоків наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Характеристики алмазних порошоків, використаних для спікання полікристалів

№ зразка	Елементний склад шихти для синтезу алмазного порошку, %(ат.)				Розмір частинок порошку, мкм	Питомий опір, Ом·см
	Ni	Ti	B	C		
1	8,25	0,09	0,93	90,73	60–125	$3,62 \cdot 10^6$
	Mg	Zn	B	C		
2	16,4	6,6	10	67	60–125	$6,20 \pm 0,01$
	21,4	11,6	0	67		
3	Стандартна система Ni–Mn–C				28–40	$1,8 \cdot 10^{14}$

Спікання проводили в АВД типу «тороїд» за початкового тиску 8 ГПа упродовж 30 с. Температуру спікання і питомий опір зразків спечених полікристалів до та після термообробки наведено в табл. 5. Нумерація зразків подвійна: перша цифра – номер порошку в табл. 4.

Таблиця 5. Температура спікання та питомий опір зразків спечених полікристалів

Номер зразка	Температура спікання, °C	Питомий опір, Ом·см	Питомий опір після термообробки, Ом·см,
1.1	1490	$13,60 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,01$
1.2	1440	$54,40 \pm 0,06$	$25,20 \pm 0,07$
1.3	1440	$8,60 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,03$
1.4	1610	$19,6 \pm 0,05$	$19,50 \pm 0,07$
1.5	1650	$32,4 \pm 0,1$	$14,5 \pm 0,1$
2.1	1600	$0,81 \pm 0,03$	–
2.2	1720	$1,44 \pm 0,03$	$1,37 \pm 0,03$
2.3	1750	$0,93 \pm 0,01$	$3,78 \pm 0,03$
2.4	1800	$4,80 \pm 0,05$	$1,63 \pm 0,02$
3.1	1800	$390 \pm 5$	$300 \pm 5$
4.1	1500	$1,4 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^8$

Температурні залежності питомого опору зазначених зразків полікристалів показано на рис. 5–7. Вольт-амперні характеристики, виражені залежністю питомого опору від сили струму, зразків полікристалів, спечених з порошоків, синтезованих у системах на основі нікелю, показано на рис. 4, 5).

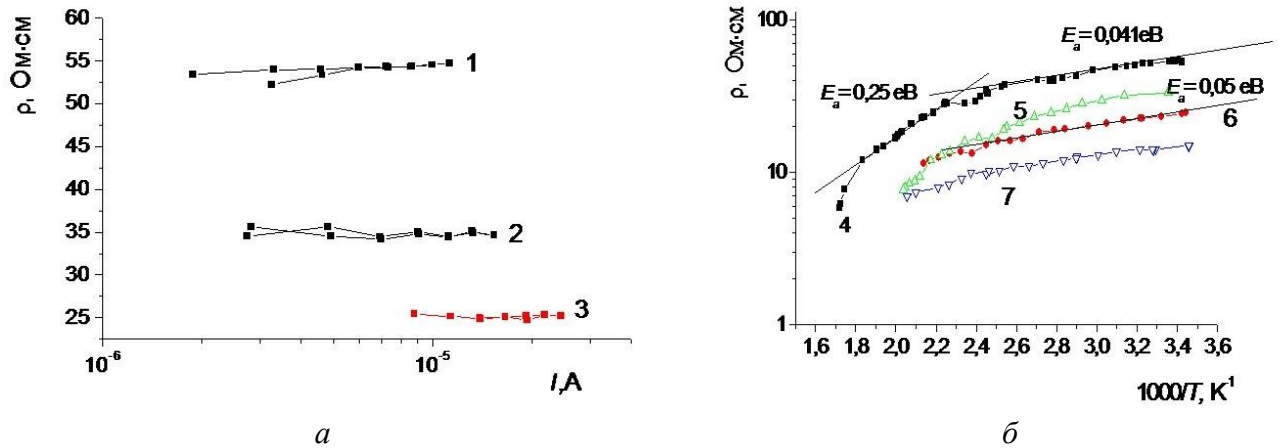


Рис. 4. Залежності питомого опору зразка 1.2 (див. табл. 5) від сили струму (а) та температури (б): при температурі 19 °С (1), 24 оС (2), 17 °С (3), повторно після вимірювання 1 (4), 2 (5) та термообробки при 300 °С (6) і повторне вимірювання після термообробки при 300 °С (7)

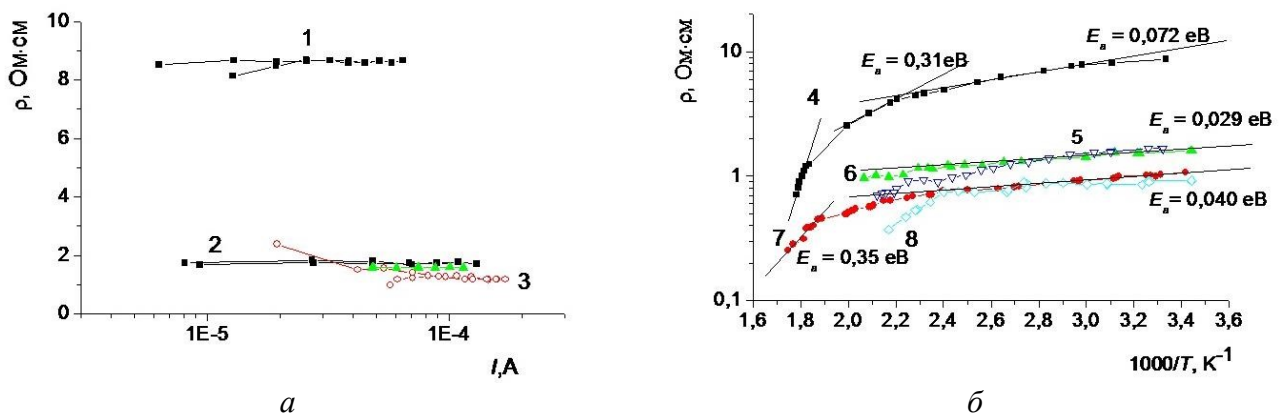


Рис. 5. Залежності питомого опору зразка 1.3 (див. табл. 5) від сили струму (а) та температури (б): при температурі 30 °С (1), 27 °С (2), 17 °С (3), повторно після вимірювання 1 (4), 3 (5) та термообробки при 300 °С (6) і повторне вимірювання після 2 (7) та термообробки при 300 °С (8)



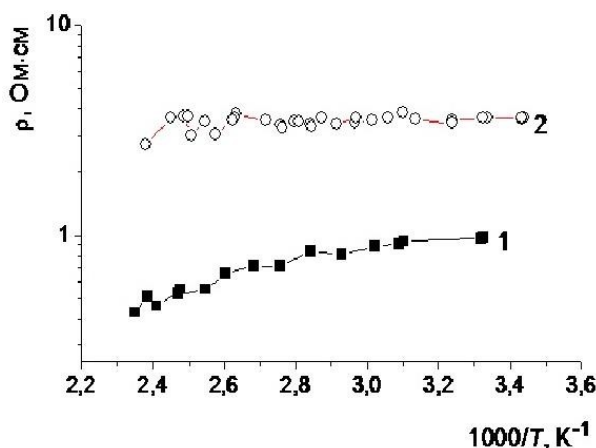


Рис. 6. Залежність питомого опору зразка 2.3 (див. табл. 5) від температури: 1 – вимірювання початкове; 2 – після термообробки при 300 °С

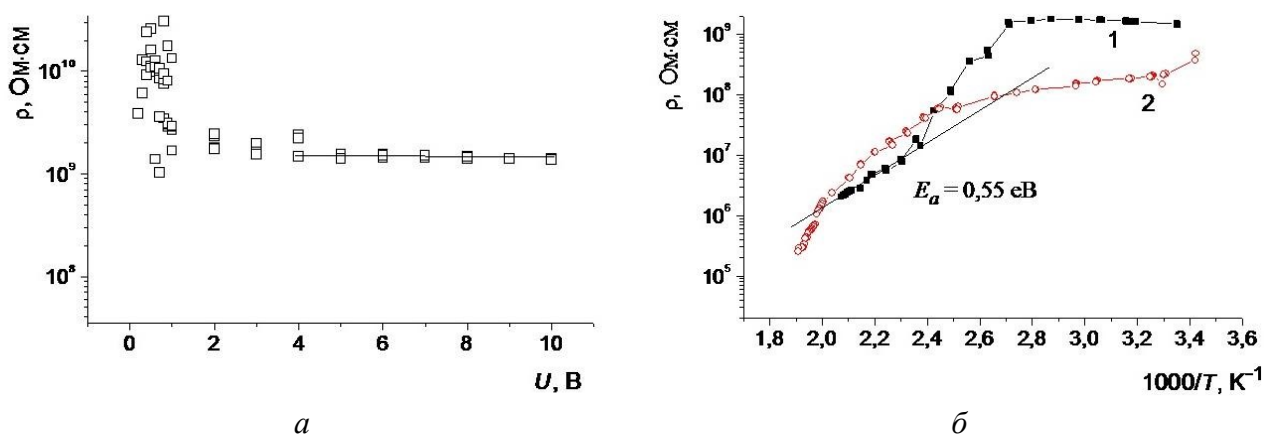


Рис. 7. Залежності питомого опору зразка 4.1 (див. табл. 5) від сили струму (а) та температури (б): 1 – вимірювання початкове; 2 – після термообробки при 300 °С

Алмазні кристали, синтезовані в базовій системі Ni–С, мають діелектричні властивості (питомий опір порошку становить  $10^{12}$  Ом·см). Провідність кристалів, синтезованих в системі Ni–Ti–В–С, вища (питомий опір становить  $\sim 5,4 \cdot 10^6$  Ом·см).

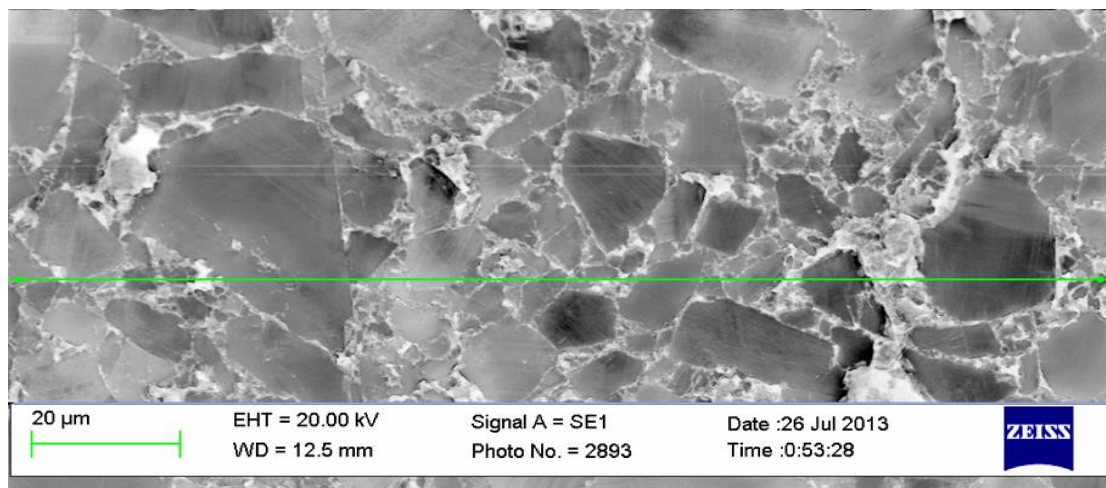
При спіканні діелектричного порошку питомий опір знижується до  $\rho = 1,5 \cdot 10^9$  Ом см, Питомий опір полікристалів, спечених з легованих бором алмазних кристалів,  $\rho = 1,3\text{--}19,5$  Ом см.

Температурну залежність провідності полікристалів вимірювали в температурному інтервалі 20–300 °С. За температури 20–150 °С енергія активації провідності  $E_a$  всіх зразків менше 0,1 еВ (0,028–0,041 еВ), що зумовлено великою кількістю приповерхневих станів дефектного походження. За температури понад 150 °С  $E_a = 0,25\text{--}0,38$  еВ для полікристалів з легованого порошку та 0,55 еВ для полікристалів з діелектричних частинок.

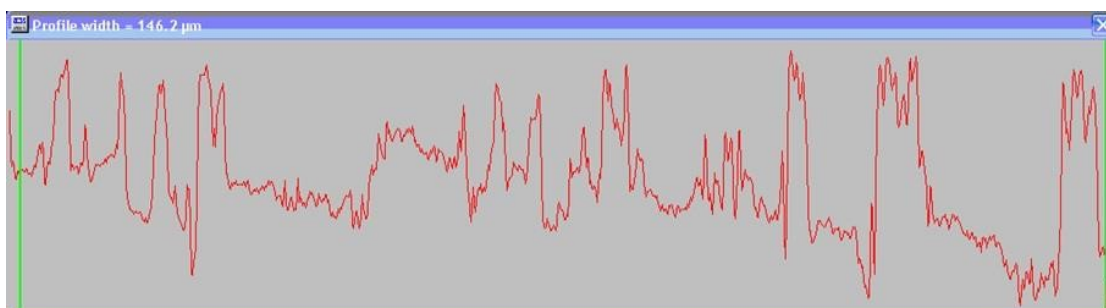
Термообробка знижує в 1,7–4,5 рази питомий опір полікристалів, спечених з порошків, легованих бором, та у 5–10 разів – полікристалів, спечених з нелегованих алмазних порошків. Дослідження температурної залежності провідності зазначених полікристалів показало, що після термообробки характер провідності змінюється: в температурному діапазоні 20–150 °С температурна залежність у координатах  $\ln \rho - 1/T$

набуває лінійного характеру. За повторної термообробки величина і характер провідності алмазних полікристалів практично не змінюється.

Структуру зразка алмазного полікристалу, спеченого з електропровідного алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, та зміну питомого електричного опору його структурних складових показано на рис. 8.



а

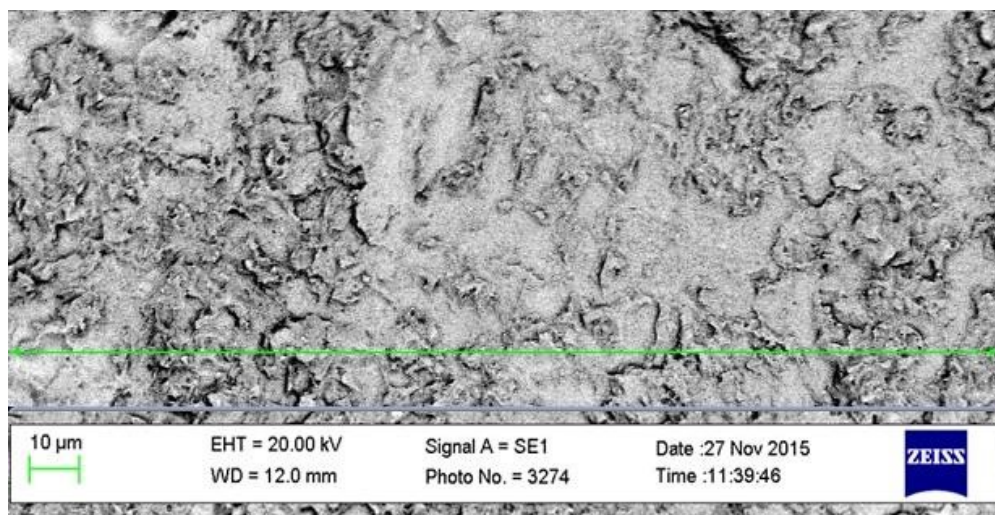


б

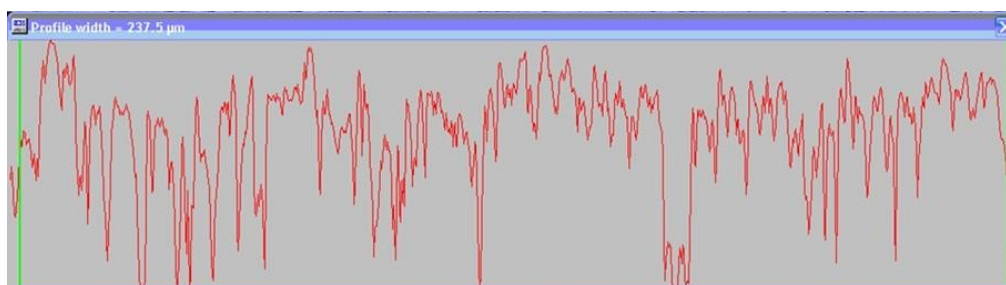
Рис. 8. Структура алмазного полікристалу (а), спеченого з електропровідного алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C (зразок 2.4 в табл. 5), та зміна питомого електричного опору полікристалу (б) вздовж лінії сканування

Структуру зразка алмазного полікристалу, спеченого з електропровідного алмазного порошку, синтезованого в системі Ni–Ti–B–C, та зміну відносної провідності його структурних складових показано на рис. 9.

Як свідчать отримані дані (див. рис. 8, 9), монокристалічні зерна в полікристалі мають нижчий питомий електричний опір порівняно з міжзеренними границями, тоді як питомий опір графіту як мінімум на три порядки менший від питомого опору монокристалів алмазу, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C. Це підтверджує припущення, що провідність границь алмазних зерен у полікристалі зумовлена великою кількістю приповерхневих станів дефектного походження.



а



б

Рис. 9. Структура алмазного поликристала (а), спеченого з електропровідного алмазного порошку, синтезованого в системі Ni–Ti–B–C (зразок 1.5 у табл. 5), та зміна провідності полікристала (б) вздовж лінії сканування

При спіканні електропровідних, але більш високоомних порошків, синтезованих у системі Ni–Ti–B–C, провідність границь зерен полікристалів так само нижча від провідності вихідних монокристалічних алмазних частинок (див. рис. 8, 9). Таким чином, загальна провідність полікристалів і композитів з провідних алмазних порошків визначається насамперед провідністю алмазних кристалів. Проте не слід виключати зміну провідності монокристалічних алмазних частинок внаслідок пластичної деформації при спіканні внаслідок дії високого тиску та високої температури. Звісно, утворення графіту чи інших провідних структур неалмазного вуглецю вносить вклад в провідність полікристала, проте наведені дані однозначно вказують на те, що формування провідних станів дефектного походження змінює провідність алмазного полікристала ще до графітизації алмазних зерен.

### Висновки

1. Кристали, синтезовані в базовій системі Ni–C, належать до типу Ib. Загальна концентрація домішкового азоту (у вигляді атомів заміщення – C-центрів) становить від  $1 \cdot 10^{18}$  до  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , питомий електроопір –  $\rho = 2,3 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Введення в ростову систему Ni–C 1% бору не приводить до появи в ґратці алмазу некомпенсованих акцепторних центрів (D-центри), тоді як додавання до 1% B 5% Ti (гетера азоту) викликає появу таких центрів (їх концентрація становить  $N_A - N_D \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ). У цьому разі синтезовані алмазні кристали

мають напівпровідникові властивості; їх питомий опір становить близько  $1,2 \cdot 10^7$  Ом·см. З досліджених алмазних порошків найбільшу концентрацію D-центрів ( $N_A - N_D \sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>) і відповідно найвищий рівень провідності (питомий опір  $\sim 5,4 \cdot 10^6$  Ом·см) мають кристали, синтезовані при введенні в базову систему 10% В і 1% Ті.

2. Питомий опір зразків полікристалів, спечених з електропровідних порошків, синтезованих у системах Mg–Zn–B–C та Ni–Ti–B–C, становить відповідно одиниці та десятки Ом·см. Питомий опір зразків, спечених з діелектричного алмазного порошку, синтезованого в системі Ni–C, становить  $10^9$  Ом·см. Після термообробки в 1,7–4,5 раза знижується питомий опір полікристалів, спечених з порошків, легованих бором, та у 5–10 разів – полікристалів, спечених з нелегованих алмазних порошків. Дослідженням температурної залежності провідності вказаних полікристалів встановлено, що термообробка змінює характер провідності: – в температурному діапазоні 20–150 °С температурна залежність у координатах  $\ln \rho - 1/T$  набуває лінійного характеру. За повторної термообробки величина і характер провідності алмазних полікристалів не змінюються.

3. З аналізу провідності складових алмазних полікристалів за допомогою скануючого електронного мікроскопа впливає, що провідність границь зерен полікристалів, спечених з провідних алмазних порошків, нижча від провідності вихідних монокристалічних алмазних частинок, отже, загальна провідність таких полікристалів визначається провідністю алмазних монокристалічних зерен.

*Приведены результаты изучения образования некомпенсированных акцепторных центров в монокристаллах алмаза, синтезированных в системе Ni–Ti–B–C, формирования проводимости поликристаллов при спекании электропроводящих алмазных порошков при высоком давлении, влияния термообработки на их электрофизические свойства.*

**Ключевые слова:** *высокое давление, алмазные порошки, бор, электропроводность, электропроводящие алмазные поликристаллы*

#### FORMATION OF THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE POLYCRYSTALS DURING HPHT SINTERING OF CONDUCTIVE DIAMOND POWDERS

*The study results of the formation of uncompensated acceptor centers in diamond single crystals synthesized in the system Ni–Ti–B–C, the conductivity formation during HP sintering of diamond electrically conductive powders, the effect of heat treatment on their electrical properties are presented.*

**Key words:** *high pressure, diamond powders, boron, electrical conductivity, electrically conductive diamond polycrystals.*

#### Література

1. Шульженко А. А., Шишкин В. А., Андреев А. В. О механизме спекания алмазных порошков // Влияние высоких давлений на свойства материалов: сб. науч. тр. – К.: ИПМ АН УССР, 1983. – С. 154–159.
2. Физические свойства алмаза: справ. / под ред. Н. В.Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 192 с.
3. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: монография в 6 т. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / отв. ред. А. А. Шульженко. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2003. – 320 с.
4. Свирид Е. А., Романко Л. А., Гаврилова В.С., Бочечка А. А. Влияние условий спекания алмазного порошка, синтезированного в системе Mg–Zn–C, на электрофизические характеристики полученных поликристаллов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и

- технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 188–191.
5. Зміна електроопору алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, при пресуванні / К. А. Свирид, Г. А. Петасюк, Л. О. Романко та ін. // Породоразрушаючий і металлооброблювальний інструмент – техніка і технологія його виготовлення і застосування: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12 – С. 370–374.
  6. Куцай О. М. Лінійне спектральне картографування полікристалічних алмазних плівок // Породоразрушаючий і металлооброблювальний інструмент – техніка і технологія його виготовлення і застосування: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 370–376.
  7. А.с. 2050326. RU. МПК G 01 R 31/28. Способ измерения поверхностных потенциалов / А.В. Суворинов, С.В. Титов, Т.С. Филиппчук, С.Ю. Шахбазов. – Заяв. № 5016072/21. Опубл. 20.12. 95; Бюл. №35.
  8. Возможности цифровой растровой микроскопии высокого разрешения при исследовании структуры режущей двухслойной пластины / С. В. Ткач, Е. Ф. Кузьменко, В. Н. Ткач и др. // Сверхтвердые матер. – 2003. – № 5. – С. 33–39.
  9. Определение удельного электрического сопротивления режущей двухслойной пластины на основе sBN с использованием цифровых методов растровой электронной микроскопии / С. В. Ткач, Е. Ф. Кузьменко, В. Н. Ткач и др. // Сверхтвердые матер. – 2004. – № 2. – С. 28–34.
  10. Ajaio J. A. Phase transitions in some nickel-rich nickel–boron–titanium hard alloys // J. of Alloys and Comp. – 2010. – N 493. – P. 314–321.

Надійшла 23.06.16

УДК: 539.4.01 (575.2) (04)

**Б. К. Хайдаров**, канд. физ.-мат. наук

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

## **ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАБОТОК НА ПОКАЗАТЕЛЬ ПРОЧНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА КАРБОНАДО**

*Приведены результаты упрочнения поликристаллов синтетического алмаза карбонадо после криогенной обработки. Предложены возможные механизмы этого явления.*

**Ключевые слова:** алмаз, карбонадо, прочность, криогенная обработка

В современных условиях развитие промышленности невозможно без широкомасштабного применения синтетических алмазов (СА). В этой связи актуальны исследования влияния внешних воздействий на физико-механические свойства кристаллов СА в целях получения СА с заданными и улучшенными характеристиками. Цель настоящей работы – изучить влияние обработки поликристаллов СА при низких температурах на их механические свойства.