

**Для цитирования:**

Шульженко А.А., Яворска Л., Соколов А.Н., Гаргин В.Г., Романко Л.А. Электропроводящий поликристаллический сверхтвердый материал на основе алмаза и n-слойных графенов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 69–74.

**For citation:**

Shul'zhenko A.A., Jaworska L., Sokolov A.N., Gargin V.G., Romanko L.A. Electrically conductive polycrystalline super hard material based on diamond and n-layer graphenes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 69–74.

УДК 544.65 : 539.233

**А.А. Шульженко, Л. Яворска, А.Н. Соколов, В.Г. Гаргин, Л.А. Романко**

Александр Александрович Шульженко, Александр Николаевич Соколов (✉),  
Владислав Герасимович Гаргин

Отдел создания сверхтвердых материалов при высоких давлениях, Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, Киев, Украина, 04074  
E-mail: shulzhenko35@mail.ru, kybor@ism.kiev.ua (✉)

Луцина Яворска

Центр материаловедения и технологии спекания, Институт передовых технологий обработки, ул. Вроцлавская, 37А, Краков, Польша, 30-011  
E-mail: lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

Людмила Алексеевна Романко

Отдел физических и химических основ формирования сверхтвердых и наноструктурных материалов, Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, Киев, Украина, 04074  
E-mail: ludmila.romanko@gmail.com

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СВЕРХТВЕРДЫЙ МАТЕРИАЛ  
НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И n-СЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ**

*Исследованы электрофизические свойства сверхтвердого электропроводящего поликристаллического материала на основе алмаза и n-слойных графенов, полученного в условиях высоких давлений и температур. Установлено, что увеличение содержания графена в алмазном поликристаллическом компакте приводит к резкому снижению удельного электросопротивления. При этом твердость полученных образцов незначительно уступает твердости алмазных поликристаллов, полученных без добавки графена.*

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

**A.A. Shul'zhenko, L. Jaworska, A.N. Sokolov, V.G. Gargin, L.A. Romanko**

Alexandr A. Shul'zhenko, Alexandr N. Sokolov (✉), Vladislav G. Gargin

Department of High Pressure Creation of Superhard Materials, V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Avtozavodskaya str., 2, Kyiv, 04074, Ukraine

E-mail: shulzhenko35@mail.ru, kybor@ism.kiev.ua (✉)

Lucyna Jaworska

Center for Materials Science and Sintering Technology, Institute of Advanced Manufacturing Technology, Wrocławska str., 37A, Kraków, 30-011, Poland

E-mail: lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

Ludmila A. Romanko

Department of Physical and Chemical Bases of Formation of Superhard and Nanostructural Materials, V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine,

Avtozavodskaya str., 2, Kyiv, 04074, Ukraine

E-mail: ludmila.romanko@gmail.com

### **ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYCRYSTALLINE SUPER HARD MATERIAL BASED ON DIAMOND AND n-LAYER GRAPHENES**

*The electrical and physical properties of the electrically conductive super hard material on the basis of polycrystalline diamond and n-layered graphenes obtained at high pressures and temperatures were studied. It was established that the increase in graphene in a polycrystalline diamond compact leads to a sharp decrease in resistance. Wherein the hardness of the samples is slightly inferior to the hardness of diamond poly crystals obtained without the use of graphene.*

**Key words:** diamond, graphene, high pressure, poly crystal, conductivity

Алмаз, сочетающий в себе уникальные физические свойства, и прежде всего, наивысшую среди существующих в природе веществ твердость и высокую теплопроводность, находит широкое применение в современных технологиях. С точки зрения электрических свойств чистый алмаз представляет собой изолятор, и это ограничивает области его применения.

Как известно, преодолевается это ограничение путем легирования алмаза донорной или акцепторной примесью (например, бором, фосфором) в достаточной концентрации, что приводит к получению проводящего материала [1, 2]. В случае легирования бором, он, имея отрицательную энергию деформации решетки, легко встраивается в кристаллическую решетку алмаза, при этом практический диапазон концентраций бора в решетке ограничен только фактором разрушения

кристаллической структуры алмаза при образовании в нем слишком большого количества дефектов. Эта особенность легирования бором позволила экспериментально получить монокристаллы алмаза с металлическим типом проводимости [2], а также сверхпроводящий поликристаллический алмаз [3]. Следует, однако, отметить, что получение объемно-легированных кристаллов алмаза с высокой электропроводностью 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 выше 7,0 ГПа и 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 с высокой проводимостью в качестве источника углерода использовали графит [1, 3], углеводороды [5] или фуллерены [4].

Наряду с синтезом алмаза получить материал с высокой электропроводностью можно в результате спекания при высоких давлениях и температурах алмазных порошков с соответствующими физическими характеристиками.

Относительно высокие значения электропроводности достигаются в результате спекания алмазных порошков, полученных с использованием нетрадиционных растворителей углерода [6], или за счет создания в каркасе поликристалла проводящих каналов, благодаря наличию в исходных порошках для спекания примесей, количество и фазовый состав которых может быть существенным [7].

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 своим уникальным свойствам, графены различного строения (монослойные и n-слойные, где  $n = 1-20$ ) и размеров (от микронных до нанодиапазона) с недавнего времени становятся одними 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 при определенных условиях графен может выполнять также функцию армирующей добавки, значительно улучшающей механические свойства материала.

Цель настоящей работы – исследование электрофизических свойств электропроводящего поликристаллического сверхтвердого материала на основе алмаза и n-слойных графенов.

В качестве исходных материалов использовали микропорошки синтетического алмаза марки АСМ зернистости 40/28 и порошок графена марки Gn(4) производства фирмы «Cheap Tubes Inc.», США. Частицы графена состоят из нанопластинок, представляющих собой стопку из менее чем четырех слоев графена толщиной 3 нм, удельная поверхность составляет 700-2000 м<sup>2</sup>/г [8].

Зернистость алмазного порошка для спекания была выбрана, исходя из следующих сооб-

ражений. Ранее [7, 9] 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 являются неудовлетворительными. На основании большого объема экспериментальных исследований [10] установлено, что исходным сырьем для получения алмазных поликристаллов с оптимальным сочетанием физико-механических и электрофизических свойств необходимо использовать порошки с размерами зерен 30-60 мкм, чем был и определен выбор для эксперимента порошка алмаза АСМ 40/28.

На рис. 1 приведен спектр комбинационного рассеяния света от образца графена марки Gn(4).

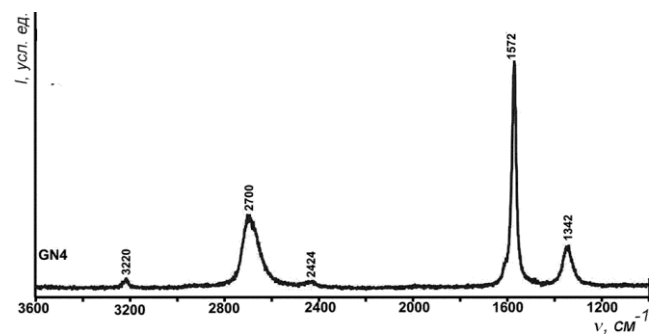


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света от образца графена марки Gn(4)

Fig. 1. Raman spectra of graphene sample of grade Gn (4)

На приведенном спектре исследуемого образца графена в области  $\sim 1572$  см<sup>-1</sup> и  $\sim 1342$  см<sup>-1</sup> наблюдаются D и G-полосы, характерные для разупорядоченных графитоподобных структур с sp<sup>2</sup> конфигурацией химических связей. G-полоса обусловлена колебаниями валентных связей, в то время как дефектная D полоса связана со структурным разупорядочением. В приведенном спектре также регистрируется 2D полоса второго порядка ( $\sim 2700$  см<sup>-1</sup>), проявление которой обусловлено процессом двойного электрон-фононного резонанса. Дублетные характер и маленькая (по отношению к G-полосе) интенсивность данной полосы являются типичными 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% (по массе) графена.

Спекание при высоких давлениях проводили на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН с использованием аппарата высокого давления типа «тороид» конструкции ИСМ НАН Украины с диаметром центрального углубления 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. Спекание шихты проводили при давлении 7,0 ГПа, температурах 1470-1970 К, продолжительность спекания составляла приблизительно 60 с.

Твердость полученных образцов определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса при нагрузке на индентор 5,0 Н. Размеры диагоналей отпечатка замеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот» при увеличении  $\times 800$ .

Методика измерения величины сопротивления полученных образцов электропроводящего поликристаллического сверхтвёрдого материала на основе алмаза и n-слойных графенов основана на регистрации падения напряжения на образце в зависимости от величины тока, который проходит через образец.

В процессе измерения образец зажимается непосредственно между измерительными электродами, при этом измеряются объёмные характеристики образца. Для измерения сопротивления на образцы нанесли методом магнетронного распыления в вакууме электроды из меди (рис. 2).

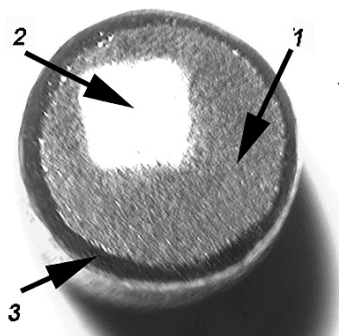


Рис. 2. Образец для измерения электросопротивления:  
1 – алмазный поликристалл; 2 – медный электродконтакт;  
3 – защитная оболочка из ниобиевой фольги

Fig. 2. The sample for measurement of electrical resistance:  
1 – polycrystalline diamond; 2 – copper electric contact;  
3 – containment shell from niobium foil

Величина сопротивления определялась на омическом участке вольтамперной характеристики (ВАХ). Для исключения влияния внешних воздействий, измерения температурной зависимости электропроводности ( $\sigma$ ) проводились в малоинерционном вакуумном криостате ( $P \cong 10^{-3}$  Pa) в интервале температур 300-500 К в режиме стабилизации температуры. Стабилизация температуры осуществлялась с точностью  $\pm 1$  °С во всем температурном диапазоне. Для измерения тока использовался электрометр В7-49, позволяющий регистрировать токи  $10^{-3}$ – $10^{-13}$  А. Величина падения напряжения на образце измерялась при помощи нановольтметра NV-724 в интервале напряжений  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  В.

Результаты измерения твердости и электропроводности образцов приведены в таблице.

Таблица

Электросопротивление образцов с различным содержанием графена  
Table. The electrical resistance of samples with different contents of graphene

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

В таблице для сравнения приведены значения твердости и удельного электросопротивления алмазного композиционного поликристаллического материала (АКТМ) [11], а также алмазных поликристаллов, спеченных при разных температурах без добавки графена и активирующих процесс спекания добавок.

Из приведенных в таблице данных видим, 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 уступает твердости АКТМ.

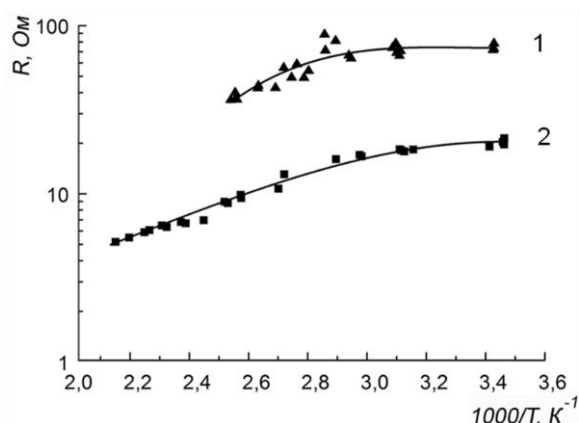


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления образцов поликристаллического сверхтвёрдого материала на основе алмаза при содержании графена Gn(4) в шихте (по массе): 1 – 0,5 %; 2 – 1,0 %

Fig. 3. The temperature dependence of the electrical resistance of polycrystalline samples of super hard diamond-based material with graphene content Gn (4) in the mixture (by weight): 1 – 0.5%; 2 – 1.0%

Увеличение содержания графена более 1,0 % (по массе) в алмазном поликристаллическом компакте приводит к резкому ухудшению его физико-механических свойств (твёрдости, прочности на

сжатие) за счет снижения прочности формируемых в процессе спекания межкристаллитных границ алмаз – алмаз.

Исследование температурной зависимости электросопротивления (рис. 3) показали, что с увеличением температуры сопротивление образцов уменьшается, 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 (давление, температура, продолжительность) позволит получать сверхтвёрдые алмазные компакты с более высокими электрической проводимостью и физико-механическими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tsay F.Y., Ananthanarayanan K.P., Gielisse P.J., Mitra S.S. *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. N 9. P. 3677–3682.
2. Вишневикий А.С., Гонтарь А.Г., Торишний В.И., Шульженко А.А. *ФТП*. 1981. Т. 15. № 6. С. 1145–1149;
3. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M. *Nature*. 2004. V. 428. P. 542–545.
4. Shulzhenko A.A., Sokolov A.N., Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Belyavina N.N., Tkach V.N. *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. N 10. P. 1114–1120.
5. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Zoteev A., Lebed' Yu., Thompson J.D., Bauer E.D., Stishov S.M. *Phys. Status Solidi B*. 2009. V. 246. N 3. P. 667–672.
6. Свирид Е.А., Романко Л.А., Бочечка А.А., Гаврилова В.С. Труды III Междунар. Самсоновская конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». Киев: ИПМ НАН Украины. 2012. С. 106.
7. Dmitriev V.M., Terekhov A.V., Uvarov V.N., Shevchenko A.D., Cwik J., Shul'zhenko A.A., Sokolov A.N., Kondrashov D.S. *J. Superhard Mater.* 2011. V. 33. N 1. P. 29–33.
8. Graphene Nanoplatelets [Электронный ресурс] – [www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets](http://www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets).
9. Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Наконешная Е.П., Бочечка А.А., Романко Л.А., Свирид Е.А. Сб. науч. тр. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Киев: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. 2009. Вып. 12. С. 341–347.

#### REFERENCES

1. Tsay F.Y., Ananthanarayanan K.P., Gielisse P.J., Mitra S.S. *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. N 9. P. 3677–3682.
2. Vishnevskiy A.S., Gontar A.G., Torishniy V.I., Shul'zhenko A.A. *FTP*. 1981. V. 15. N 6. P. 1145–1149 (in Russian).
3. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M. *Nature*. 2004. V. 428. P. 542–545.
4. Shulzhenko A.A., Sokolov A. N., Chernogorova O. P., Drozdova E. I., Belyavina N. N., Tkach V. N. // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. N 10. P. 1114–1120.
5. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Zoteev A., Lebed' Yu., Thompson J.D., Bauer E.D., Stishov S.M. *Phys. Status Solidi B*. 2009. V. 246. N 3. P. 667–672.
6. Svirid E.A., Romanko L.A., Bochechka A.A., Gavrilova V.S. Collect. Sci. Papers of III Int. Samsonov Conf. Material Science of Refractory Materials. Kyiv: NAS Ukraine. 2012. P. 106 (in Russian).
7. Dmitriev V.M., Terekhov A.V., Uvarov V.N., Shevchenko A.D., Cwik J., Shul'zhenko A.A., Sokolov A.N., Kondrashov D.S. *J. Superhard Mater.* 2011. V. 33. N 1. P. 29–33.
8. Graphene Nanoplatelets [Электронный ресурс] – [www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets](http://www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets).
9. Novoselova I.A., Fedorishena E.N., Nakoneshnaya E.P., Bochechka A.A., Romanko L.A., Svirid E.A. Collect. Sci. Papers. Rock-destroying and Metal-Working Tool –Technics and Technology of Production and Application. Kiev: Bakul' ISM. Nat. Acad. Sci. Iss. 2009. V. 12. P. 341–347 (in Russian).

10. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бо-  
чечка А.А. Поликристаллические материалы на основе  
алмаза. Киев: Наук. думка. 1989. 192 с.
11. Шульженко А.А., Богданов Р.К., Гаргин В.Г., Руси-  
нова Н.А., Ткач В.Н., Загора А.П., Александрова  
Л.И., Исонкин А.М. Сб. науч. тр. Породоразрушающий  
и металлообрабатывающий инструмент – техника и  
технология его изготовления и применения. Киев: Изд-  
во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. 2007. Вып. 10.  
С. 189–196.
10. Shul'zhenko A.A., Gargin V.G., Shishkin V.A. Bochech-  
ka A.A. Polycrystalline materials on diamond base. Kiev:  
Nauk. Dumka. 1989. 192 p. (in Russian)
11. Shulzhenko A.A., Bogdanov R.K., Gargin V.G., Rusino-  
va N.A., Tkach V.N., Zakora A.P., Aleksandrova L.I.,  
Isonkin A.M. Collect. Sci. Papers Porodorazrushayushchii i  
metalloobratyvayushchii instrument—tekhnika i  
tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya. Rock-  
destroying and Metal-Working Tool –Techniks and Tech-  
nology of Production and Application. Kiev: Bakul' ISM.  
Nat. Acad. Sci. 2009. V. 10. P. 341–347 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016  
Принята к опубликованию 20.07.2016*

*Received 21.06.2016  
Accepted 20.07.2016*