

## ЛЕГИРОВАННЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛМАЗЫ

Филоненко В.П., Зибров И.П.

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, Москва*  
[filv@hppi.troitsk.ru](mailto:filv@hppi.troitsk.ru)

Вариант синтеза легированных бором алмазных поликристаллов в виде цилиндрических образцов представлен в работе [1]. При использовании камеры высокого давления тороид, диапазона давлений 8-9 ГПа и температур около 2500 К были получены образцы с высокими модулями упругости и сверхпроводимостью при температурах ниже 4К. В качестве исходных материалов использовали смеси графита с 3.5-5.0% карбида бора. Основные недостатки метода - неравномерность распределения карбида бора и очень высокая температура синтеза.

Если применять в качестве активатора фазового перехода графит-алмаз борсодержащие сплавы металлов, то кристаллы алмаза также содержат бор в узлах решетки, но его количество не превышает десятых долей процента. В данной работе алмазные поликристаллы были синтезированы в диапазоне давлений от 6 до 12 ГПа. При их получении графитовая заготовка диаметром 5 мм и высотой 4 мм контактировала с боридом кобальта ( $\text{Co}_3\text{B}$ ), который после плавления активировал перекристаллизацию графита в алмаз. Фазовый переход графит-алмаз сопровождается значительным уменьшением объема, поэтому фронт расплава кобальта с бором легко продвигается по границам раздела в объем графитовой заготовки. Образование алмазного композита заканчивается в течение нескольких секунд. Прочность сформированного поликристалла обеспечивается за счет взаимного срастания и прорастания алмазных дендритов.

На рисунке 1 приведены микроструктуры сколов, из которых видно, что с увеличением давления размер кристаллитов алмаза снижается в несколько раз. После синтеза при 6 ГПа композиты имеют структуру с крупными радиально-лучистыми дендритами, характерную для алмазов типа баллас. При 9 и 12 ГПа формируется более плотная скрытокристаллическая структура, присущая природным поликристаллическим алмазам типа карбонадо.

Для определения степени легирования бором применяются два основных метода. Рентгеновский анализ позволяет оценить количество бора в решетке по увеличению параметра алмазной ячейки. Рамановские спектры сильнолегированных бором алмазов отличаются наличием широких полос на 500 и 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Основная алмазная полоса смещается и проявляется Фано-эффект.

Но, главной особенностью легированных бором алмазов является их хорошая электрическая проводимость, которая увеличивается при повышении содержания бора. Имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные результаты свидетельствуют, что при количестве бора более 1 ат.% в алмазах может наблюдаться сверхпроводящий переход при гелиевых температурах.

Рентгеновский анализ алмазных поликристаллов, синтезированных нами при различных давлениях, не выявил явного отличия в параметрах элементарной ячейки, размеры которой увеличились с 3.567 до  $\approx 3.569$  Å, что свидетельствует о невысоком уровне легирования. На всех Рамановских спектрах (рис.1г) наблюдается незначительное смещение максимума алмазной полосы. В образцах, полученных при 9 и 12 ГПа, видны более явные изменения спектров, связанные с началом появления широкой полосы в диапазоне 1200-1300  $\text{cm}^{-1}$ .

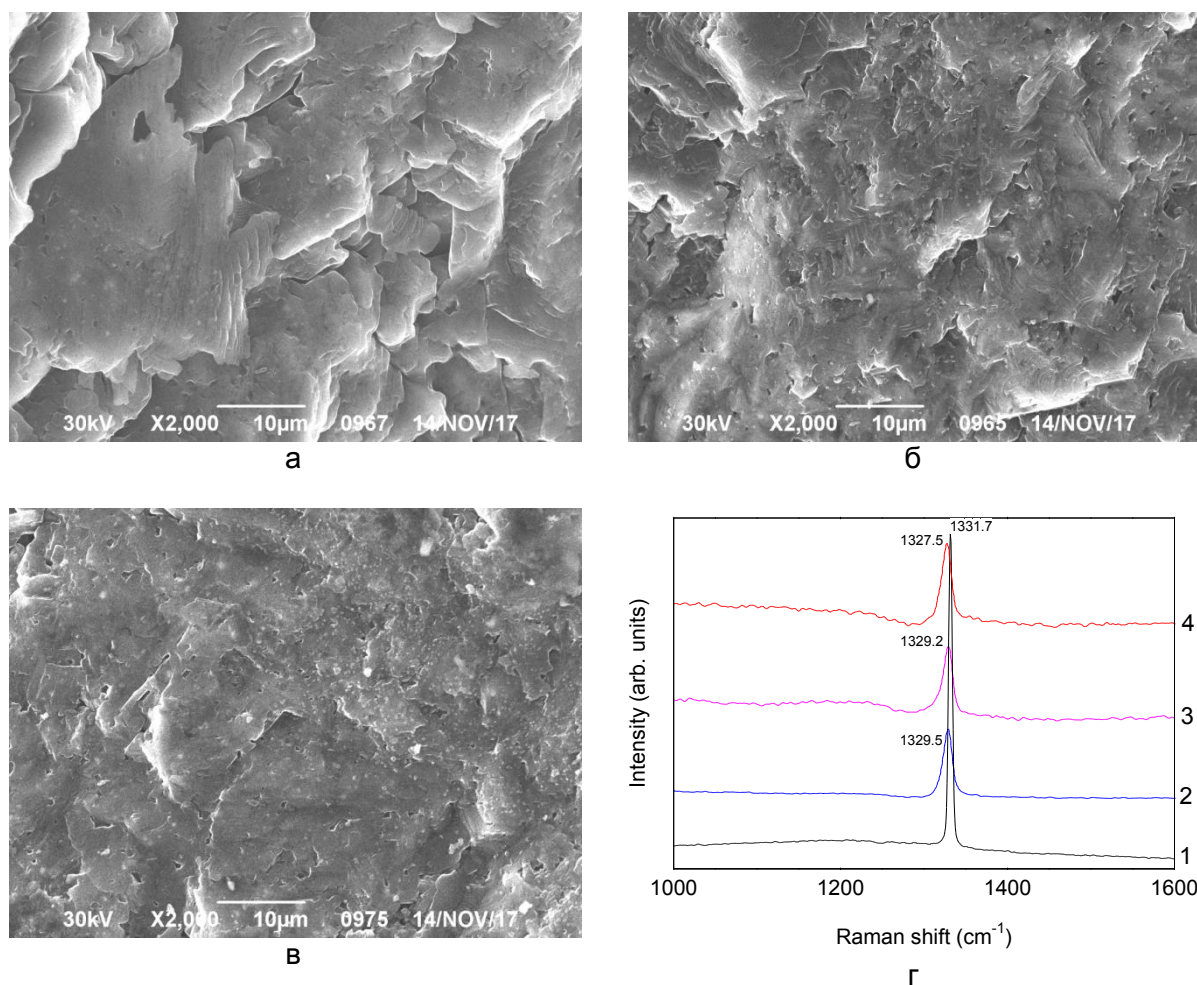


Рисунок 1 - Анализ легированных бором алмазных поликристаллов  
 микроструктура: а – 6 ГПа, б – 9 ГПа, в – 12 ГПа; г - Рамановские спектры:  
 1 –нелегированный алмаз, 2 - 6 ГПа, 3 – 9 ГПа, 4 – 12 ГПа

Для проведения измерений температурной зависимости электросопротивления из поликристаллических алмазных образцов готовились пластинки, которые проходили химическую очистку от включений борида кобальта. Измерения проводили по четырехточечному методу от комнатной температуры до 2 К. Полученные результаты (Рис. 2) показали, что степень легирования карбонадо бором при давлении 9 ГПа выше, чем при 12 ГПа. Это может быть связано с оптимальными параметрами синтеза. При 9 ГПа и 1500 °С оптимальная скорость превращения графита в алмаз обеспечивает внедрение большего количества бора в решетку и формирование плотной мелкозернистой структуры. Металлическая фаза присутствует в основном в виде обособленных включений с размерами до 1 мкм. После ее вытравливания кислотами алмазная матрица сохраняет высокую проводимость и химическую устойчивость. Например, поликристалл, синтезированный при 9 ГПа, имеет уровень электрического сопротивления при комнатной температуре  $\approx 50$  мОм·см, которое начинает значительно увеличиваться только при температурах ниже 30 К.

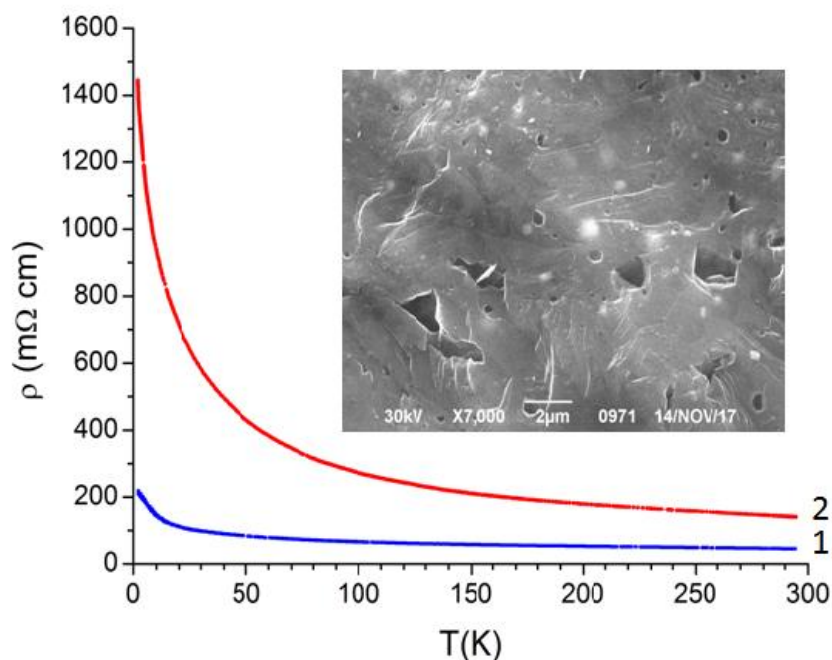


Рисунок 2 - Температурная зависимость электрического сопротивления образцов после удаления металлической фазы: 1 – 9 ГПа, 2 – 12 ГПа

Высокая электрическая проводимость и уникальная химическая стойкость дают возможность применять легированные бором алмазные поликристаллы в качестве материалов электродов. Подобные электроды-компакты имеют широкую область идеальной поляризуемости и низкий фоновый ток [2].

Присутствие в объеме алмазных поликристаллов металлической компоненты затрудняет корректное определение упругих модулей материала. Однако, в процессе синтеза формируется очень прочный каркас из взаимно прорастающих алмазных кристаллитов. Тестовые испытания износостойкости нового материала показали, что площадь пятна износа у него меньше, чем у сверхтвердой керамики алмаз-SiC, имеющей модуль упругости 850-900 ГПа [3].

Таким образом, при использовании борида кобальта из графитовой заготовки синтезирован алмазный поликристаллический сверхтвердый композит, имеющий хорошую проводимость после удаления металлической фазы. Такой керамический материал имеет хорошие перспективы практического использования в качестве рабочих элементов правящего инструмента или выглаживателей, а также в электрохимии и медицине.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-02-01285а.*

#### Литература

1. Е.А. Екимов, V. Ralchenko, A. Popovich. Diamond & Related Materials. – 2014. – Т. 50. – С.15–19.
2. Ю.В. Плесков, М.Д. Кротова и др. Электрохимия. – 2017. – Т. 53, №12. –С. 1529-1538.
3. В.П. Филоненко, А.В. Ножкина и др. Стекло и керамика. – 2017. - № 12. – С.15-20.