

29. Kobayashi, T., Susa, K., & Taniguchi, S. (1975). New catalysts for the high pressure synthesis of cubic BN. *Mater. Res. Bull.*, 10, 11, 1231–1235; doi.org/10.1016/0025-5408(75)90032-X.
30. Dysthe, D. K., Renard, F., Feder, J., et al. (2003). High-resolution measurements of pressure solution creep. *Phys. Rev. E.*, 68, 011603, 1–13; doi.org/10.1103/PhysRevE.68.011603.

УДК 549.211.002.61:548.4:548.5

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-153-171

О.М. Соколов, канд. техн. наук, **О.О. Шульженко**, член-кор. НАН України,
В.Г. Гаргін, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ,
e-mail: kybor@ism.kiev.ua*

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ МОНО- І ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО АЛМАЗУ ТА КОМПОЗИТИВ НА ЙОГО ОСНОВІ (ОГЛЯД)

Проведено аналіз накопиченого теоретичного і експериментального доробку з вивчення теплопровідності моно- і полікристалічного алмазу та композитів на його основі.

Як впливає з наведеного огляду, моно- і полікристалічний алмаз різного генезису та композити на їх основі завдяки унікальним теплофізичним властивостям є фактично безконкурентними при використанні як тепловідводи в електронних пристроях великої потужності. Створення спеціальних технологій виготовлення монокристалів алмазу (вирощування методом Т-градієнту в НРНТ умовах або з використанням CVD-методу вирощування) дозволили одержувати монокристали з теплопровідністю, яка не поступається природним монокристам алмазу типу Іа. Сучасні прогресивні алмазні полікристалічні і композиційні матеріали мають величезний потенціал для вирішення великої кількості проблем у різних високотехнологічних галузях, в тому числі і при використанні їх як теплопровідного інструментального або конструкційного матеріалу, або при застосуванні в теплообмінних пристроях, що працюють за екстремальних теплових навантажень. Створення нових технологій одержання алмазних композиційних матеріалів з високою теплопровідністю (до $1000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) дозволить їм конкурувати з природним алмазом при розробці якісно нових приладів наступного покоління.

Ключові слова: алмаз, полікристалічний і композиційний матеріал, домішки, ізотопний склад

Алмаз є представником найбільш простих гомеополарних кристалів¹, який має ряд унікальних властивостей: найбільш високу серед відомих матеріалів твердість, міцність під час стиску, виключну хімічну стійкість і інертність до агресивних середовищ. У алмаза дуже значна ширина забороненої зони (найбільша серед елементів IV групи періодичної системи елементів), внаслідок чого бездомішковий алмаз є одним з найкращих ізоляторів і прозорий практично длялюбих довжин хвиль видимої області [1].

Теплопровідність є однією з найважливіших властивостей алмазу, що визначає його функціональне призначення та галузі застосування, а у випадку використання алмазу як тепловідводу в електронних приладах ця характеристика є визначальною, оскільки надзвичайно висока теплопровідність алмазу (до $2500 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$) [2, 3] в поєднанні з його низькою діелектричною проникністю ($\epsilon = 5,7$) [4] забезпечують ідеальну комбінацію властивостей для тепловідводів в пристроях великої потужності. До недавнього часу не

¹Гомеополарний зв'язок - хімічний зв'язок між двома атомами, що здійснюється одночасним володінням пари електронів обома атомами

існувало матеріалів, які могли би конкурувати з алмазом як високотеплопровідним матеріалом в діапазоні температур 70–1000 K².

Оскільки алмаз є діелектриком, то при теоретичному розгляді його теплопровідності можна обмежитися ґратковою складовою теплопровідності, тобто, в цьому випадку теплоносіями виступають фонони Дебая [6]. При цьому середній вільний шлях фонону обмежений різноманітними внутрішніми і зовнішніми механізмами розсіювання. Внутрішнє розсіювання складається з фонон-фононного розсіювання, включаючи як процеси перекиду (*umklapp scattering*), так і нормальні процеси [7].

В роботі [8] було показано, що при теоретичному інтерпретуванні експериментальних даних для решіткової складової теплопровідності алмазу модель теплопровідності Каллуея [9], яка враховує окремо вклади різних фононних поляризацій і при відповідному підборі частотних залежностей фонон-фононних релаксацій, дозволяє добре апроксимувати як температурні, так і концентраційні залежності теплопровідності.

Обґрунтування допустимості використання моделі Каллуея наведено в [10].

Зовнішні механізми передбачають розсіювання від домішок та дефектів ґратки, а також від меж зразка. Як відомо, багато видів дефектів ґратки зустрічаються в алмазі, навіть у високоякісних монокристалах – це вакансії, дислокації, розломи укладання, порожнечі тощо. Як і у випадку домішок, роль дефектів ґратки у зниженні теплопровідності в принципі добре зрозуміла, і теоретична модель, що включає ряд механізмів розсіювання, зазвичай може бути побудована так, щоб вона відповідала експериментальним даним для будь-якого конкретного зразка.

Як уже вище відзначалося, алмаз є типовим ковалентним кристалом, атоми вуглецю в якому надзвичайно міцно пов'язані один з одним, і рівноважна розчинність більшості домішок в ньому, за винятком азоту і бору, мізерно мала. Типовою домішкою в алмазі є природний ізотоп ¹³C, а найпоширенішою є азот, який може знаходитися в ґратці або у вигляді одиничних атомів, або як агрегати атомів. Відповідно до того, які домішки присутні в кристалах алмазу, останні розділяють на два типи [11]: тип I – найбільш поширений в природі тип алмазів, у структурі кристалічної ґратки яких присутні атоми азоту; тип II – алмази, які зовсім або майже зовсім не містять азоту (такі алмази зустрічаються набагато рідше, ніж алмази типу I).

В свою чергу, в кожному з цих типів розрізняють підтипи. Тип Ia – алмази, в кристалічній ґратки якого є кластери з 2–3 молекул азоту. До цього типу належить приблизно 98% проданих у світі алмазів, які цінуються за свою красу. Більшість з них має жовтуватий відтінок.

Тип Ib – алмази, в ґратку яких потрапило лише кілька атомів азоту. Такі кристали – надзвичайна рідкість. До цього типу належить тільки 0,1% кристалів, що видобуваються на планеті. Їх колір найчастіше яскраво-канарковий, тобто вже фантазійний. Зустрічаються також помаранчеві, коричневі і навіть зелені екземпляри. До типу Ib відноситься більшість синтетичних алмазів, що синтезують в умовах високих температур під високим тиском.

Тип IIa – «стовідсотково чисті» алмази без атомів азоту в кристалічній ґратці. Серед усіх алмазів світу таких приблизно 1–2%. Здебільшого алмази типу IIa позбавлені всякого кольору, і їм присвоюється група D [12].

Тип IIb – алмази, всередину яких «потрапив» бор. Вони мають електропровідні і напівпровідникові властивості. Найчастіше їх колір – блакитний або сірий, проте бувають і майже безбарвні алмази, як і в випадку типу IIa. Кристали цього типу надзвичайно рідкісні. У всьому світі їх не більше 0,1%. Відносно домішок бору експериментально було встановлено, що при низьких рівнях легування бором його вплив на теплопровідність напівпровідного алмазу

²В 2004 році був експериментально одержаний графен – двовимірний алотропний модифікація вуглецю, утворена шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, теплопровідність якого складає 4800–5300 Вт/(м·К) [5].

несуттєвий. Так, в роботі [3] було показано, що теплопровідність алмазів Ів складає 1840–2020 Вт/(м×К), тобто практично не відрізняється від такої для безазотних кристалів типу Іа.

Накопичений доробок з теплопровідності монокристалів Ge та Si дає певні вказівки, чого слід очікувати від домішок в алмазі. Очікується, що електронно-фононний зв'язок призведе до розсіювання фононів. Якщо при низьких концентраціях ізольовані нейтральні домішки можуть спричинити сильне розсіювання, то при високих концентраціях вільні носії будуть викликати розсіювання. Кожен з цих двох механізмів розсіювання передбачає власну характерну температуру, вище якої розсіювання слабке, але важко оцінити температури без більш детального знання стану домішок. З іншого боку, значно більшою є впевненість у тому, що роль електронів чи дірок як теплоносіїв незначна за більшості концентрацій та температур [7].

На рис. 1, 2 наведено дані робіт [2, 13] з вимірювання теплопровідності трьох типів природного алмазу. З цих досліджень автори зробили висновок, що різниця в теплопровідності досліджених кристалів визначається, перш за все, різним ступенем їх дефектності.

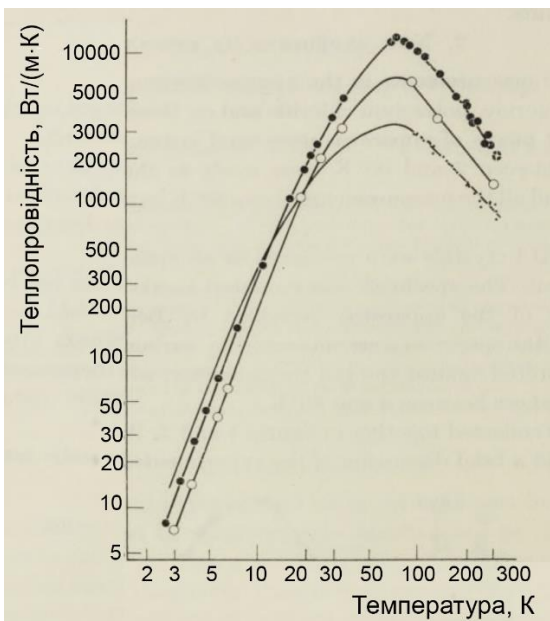


Рис. 1. Теплопровідність трьох кристалів алмазу: тип I (·); тип Іа (●); тип Ів (○) [13]

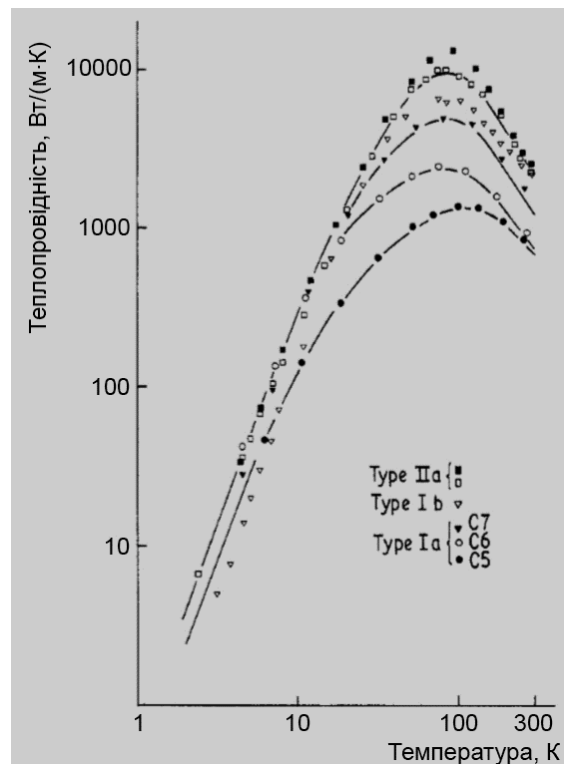


Рис. 2. Теплопровідність трьох типів алмазу [2]

Синтетичний алмаз має однакові з природним основні властивості – густину, хімічний склад, структуру, твердість – і відрізняється від природного тільки формою, міцністю зерен і характером поверхні, яка більш шорстка. При синтезі за спеціальною технологією можна отримати кристали алмазу, які не поступаються за тепловим характеристикам кращим з природних.

У синтетичних монокристалах алмазу, як і у природних, простежується взаємозв'язок між теплопровідністю і вмістом азоту.

Експериментальні дані показують, що найбільш чисті синтетичні кристали алмазу з низькою концентрацією азоту ($\leq 2 \cdot 10^{18} \cdot \text{см}^{-3}$) мають високу теплопровідність ($\lambda = 1800\text{--}2000$ Вт/(м×К)), що характерно для природних алмазів. На рис. 3 наведені результати порівняльних досліджень теплопровідності монокристалів синтетичного та природного алмазу [14].

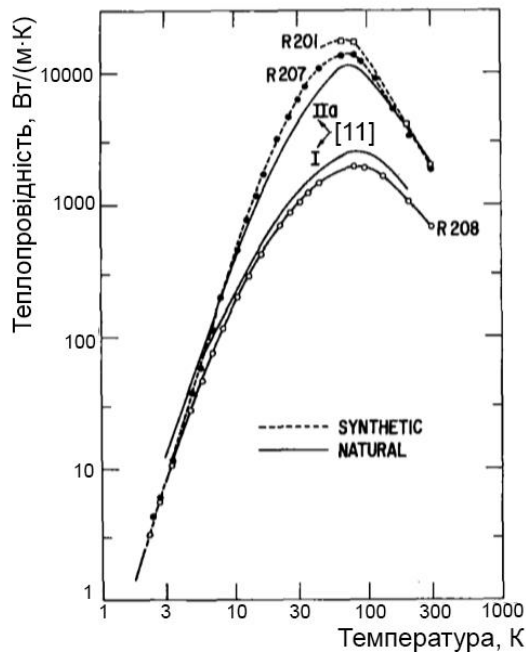


Рис. 3. Залежність теплопровідності двох синтетичних та одного природного алмазу від температури [3]. Показані дві криві Бермана для типів Іа та І природного алмазу [13]

Як впливає з результатів вимірювання, теплопровідність двох зразків синтетичного алмазу більша, ніж у найкращого природного кристалу алмазу типу Іа, виміряного Берманом та ін. [13].

Збільшення вмісту азоту в монокристалі синтетичного алмазу до $10^{18} \cdot \text{см}^{-3}$ веде до зниження теплопровідності до величини 1800 Вт/(м·К) від значення 2000 Вт/(м·К) для чистого алмазу.

Одержані експериментальні результати, які доводять, що монокристали синтетичного алмазу через низький вміст азоту можуть мати однакову або більшу теплопровідність, ніж найкращі природні зразки, робить їх привабливими для використання в електроніці.

Вплив домішки азоту на величину теплопровідності був детально досліджений в роботі [3]. Одержані результати наведені на рис. 4.

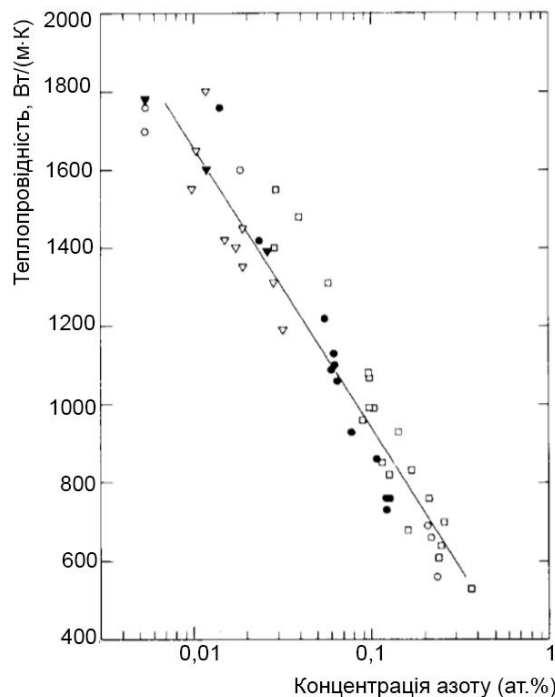


Рис. 4. Теплопровідність монокристалів алмазу в залежності від концентрації азоту [3]

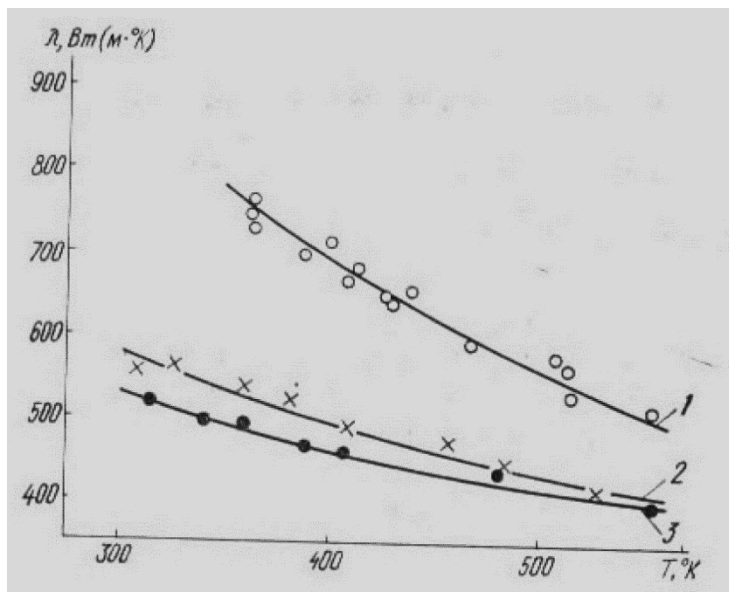


Рис. 5. Температурна залежність теплопровідності природного (1) та синтетичних монокристалів алмазу (2, 3) [15]

температурної залежності теплопровідності природного і синтетичного алмазу [15]. Виміри проводили на природному алмазі типу Ia, що мав форму паралелепіпеда з розмірами

2,5×2,5×3,5 мм, та кристалах синтетичного алмазу – непрозорих, темних, майже чорних, які містили розсіяні по об'єму включення металу-розчиннику.

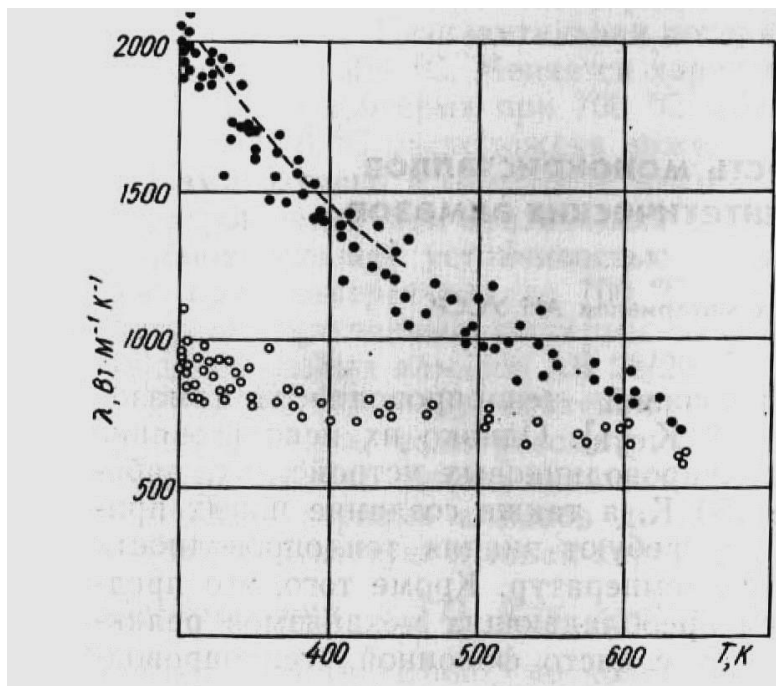


Рис. 6. Температурна залежність теплопровідності природного типу IIa (●) та синтетичних (○) монокристалів алмазу [16]; пунктирна лінія – дані для алмазу IIa з роботи [3]

жовтого кольору, з точковими включеннями, розміщеними хрестоподібно по центру кристалу.

В даній роботі не вдалося встановити кореляцію між вмістом парамагнітного азоту і теплопровідністю для синтетичного алмазу, як це було встановлено в роботі [3] для

Аналіз значень вимірної теплопровідності більше ніж двох сотень кристалів дозволив зробити висновок, що на величину теплопровідності впливають лише дві форми азоту. Також був зроблений висновок, що домішки, окрім азоту, не призводять до зниження теплопровідності монокристалів алмазу типу II або типу I вище кімнатної температури [3].

Теплопровідність синтетичного алмазу, одержаного методом спонтанної кристалізації при високих тисках і температурах, була детально вивчена Т.Д. Оситинською з співробітниками [15–19]. На рис. 5 наведено порівняльні дані

Як видно з рис. 5, теплопровідність доволі крупних, але недосконалих монокристалів синтетичного алмазу нижча, ніж у природного монокристалу типу Ia. Пов'язано це з наявністю додаткових центрів фононного розсіювання – домішок, включень та інших дефектів кристалів.

На рис. 6 наведено результати дослідження температурної залежності теплопровідності монокристалу алмазу типу IIa та монокристалів синтетичного алмазу більш високої якості – прозорих,

монокристалів типу Іа. Ймовірно, це пов'язано з тим, що на теплопровідність синтетичного алмазу впливає не стільки концентрація домішки парамагнітного азоту, скільки наявність в ґратці алмазу атомарних домішок металів, що приймають участь в спонтанній кристалізації алмазу. З іншого боку, треба враховувати і той факт, що, коли відбувається вирощування монокристалу на затравці методом Т-градієнту, процес його одержання займає десятки годин і проходить при строго контрольованих технологічних параметрах і дуже малих швидкостях росту, що забезпечує переважно бездефектну забудову алмазної ґратки і концентрацію вакансій, набагато меншу від концентрації домішкового азоту. В результаті теплопровідність одержаного монокристалу стає близькою до теплопровідності монокристалів природного алмазу типу Іа. Якщо ж кристали ростуть з великими швидкостями і непостійними технологічними параметрами, як це відбувається при вирощуванні кристалів алмазу методом спонтанної кристалізації, то захоплення домішок азоту може супроводжуватись створенням вакансій. В умовах спонтанної кристалізації така ситуація стає, ймовірно, більш енергетично вигідною для кристалу, що росте, але це веде до зниження його теплопровідності [19].

Як уже відзначалося вище, типовою домішкою в алмазі є ізопоп ^{13}C . В природі співвідношення між ізопопами ^{12}C і ^{13}C в алмазі складає 98,9% та 1,1% відповідно.

В кінці 80-х років в Дослідницькому центрі компанії Дженерал Електрик були синтезовані дуже чисті масивні монокристали алмазу з різним ізопопичним складом. Алмази мали розміри приблизно $4 \times 4 \times 3$ мм і відносились до типу Іа (низька концентрація азоту). Вимірювання, виконані на цих кристалах з використанням різних експериментальних методик [20–23] в діапазоні температур від 104 К до 1200 К, показали, що теплопровідність природного алмазу, в якому вміст ізопопу ^{12}C становить 98,9%, при кімнатній температурі має значення 2200–2500 Вт/(м×К). Зменшення вмісту ізопопу ^{13}C в алмазі до рівня нижче 0,1% призводить до зростання теплопровідності до 3000–3300 Вт/(м×К), тобто майже на 50%.

На рис. 7 показана зміна теплопровідності з концентрацією ізопопу ^{13}C при фіксованій температурі, а на рис. 8 – температурна залежність теплопровідності алмазу.

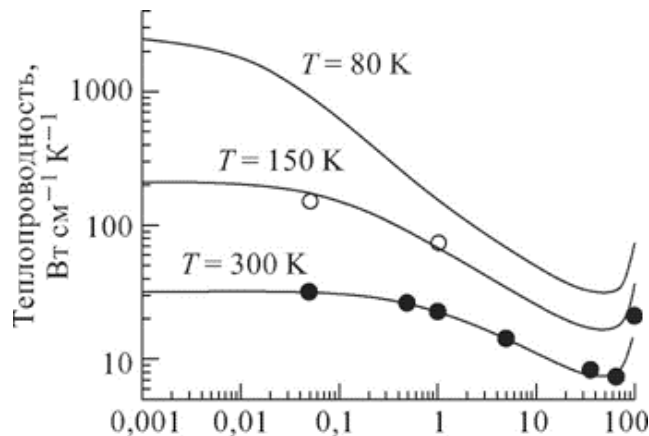


Рис. 7. Теплопровідність алмазу при різних температурах як функція концентрації ізопопу ^{13}C . Символи експериментальні дані з роботи [23], а суцільні лінії результат розрахунку по моделі Каллауея [9]

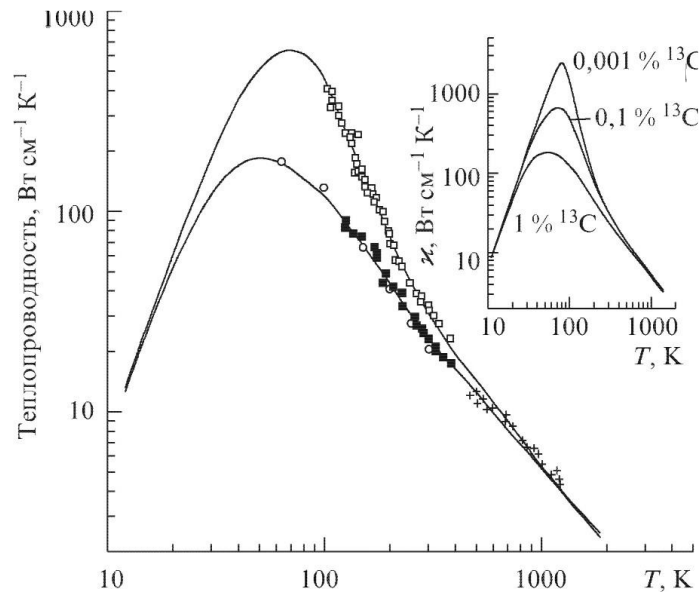


Рис. 8. Температурна залежність теплопровідності алмазу. Дані для природного ізотопічного складу (1,1% в ^{13}C) показані зафарбованими квадратами, для збагаченого кристала (0,1% в ^{13}C) – незафарбованими квадратами [23]. Представлені також дані з робіт [14] (кола) і [22] (хрести). Суцільні лінії – результати підгонки моделі Каллауея [9] під експериментальні дані. На вставці показані результати модельних розрахунків для алмазу з різним вмістом ^{13}C

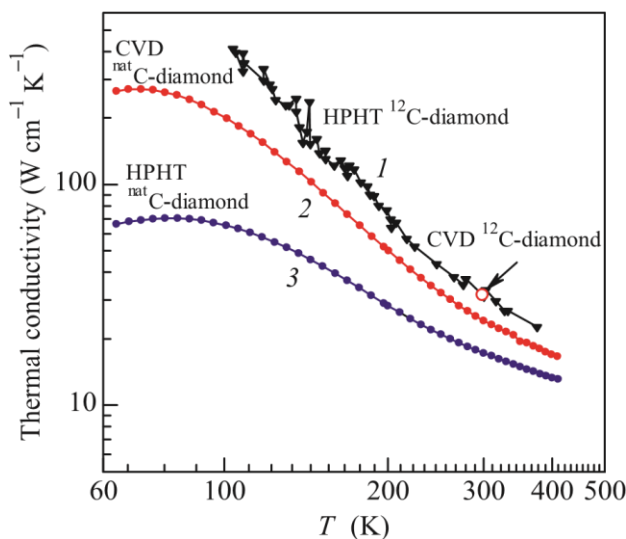


Рис. 9. Температурні залежності теплопровідності монокристалів алмазу в логарифмічному масштабі для ізотопічно збагаченого HPHT-алмаза ^{12}C (99,9%) [23] (1), і для CVD-алмаза (2) і HPHT-алмаза типу Ib (3) з природним складом ізотопів (^{nat}C), виміряні в роботі [28]. Величина теплопровідності $k = 3170 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ за кімнатної температури для синтезованого в роботі [28] CVD-алмаза ^{12}C (99,96%) показана збільшеним червоним колом

полікристалічних плівок

Процес формування теоретичного розуміння великого ізотопного ефекту в алмазі розпочався з роботи Брей та Ентоні [24], які вказували, що простий підхід, використовуваний Клеменсом [25] для оцінки ізотопного внеску в термічний опір алмазу, визначає найбільший відсоток ізотопічного ефекту для цього матеріалу.

В роботі [26] були проведені розрахунки впливу ізотопів ^{13}C на теплопровідність алмазу в наближенні домінуючої ролі нормальних процесів розсіювання фононів і одержане добре узгодження з експериментальними результатами, одержаними в роботі [20].

В роботі [27] розглянуті теоретичні моделі, що описують вплив ізотопного складу на теплопровідність монокристалів алмазу, а також моно- і

В роботі [28] повідомляється про синтез CVD-методом монокристалів моноізотопного ^{12}C - і ^{13}C -алмазу і представлені дані вимірювань теплопровідності алмазів ^{12}C і з природним складом ізотопів $^{\text{nat}}\text{C}$ (рис. 9).

Алмаз, як моноізотопний, так і з різним (контрольованим) вмістом ізотопів ^{12}C і ^{13}C , вирощений CVD або НТР методами, має ряд прикладних можливостей. Зокрема, він є дуже перспективним для розробки терагерцових лазерних ВКР-джерел на основі нелінійного змішання їх стоксових частот. Така спектральна можливість підтверджується результатами вивчення спонтанного КР «ізотопічно змішаних» монокристалів алмазу [29, 30].

Розглядаючи проблему вирощування алмазних плівок CVD-методом, що придатні для використання як підкладки в активних електронних пристроях, необхідно враховувати наступне. Так, у випадку полікристалічних плівок їх теплопровідність має свої особливості, обумовлені мікроструктурою кристалітів (рис. 10).

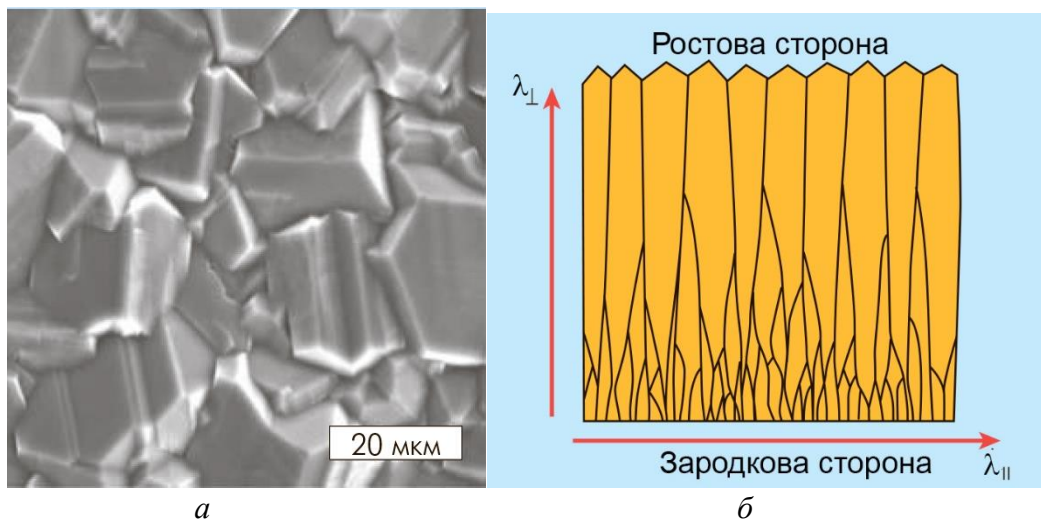


Рис. 10. Топографія ростової будови поверхні полікристалічної алмазної плівки (а) і схема поперечного перерізу (б) [31]

Як показано в роботі [31], по-перше, кристаліти ростуть у вигляді колон, орієнтованих перпендикулярно поверхні, причому зі збільшенням товщини плівки «діаметр» колон збільшується. При проходженні вздовж плівки фони в основному розсіюються на межах зерен (а також на домішках і дефектах, що концентруються переважно поблизу меж зерен), а не вздовж колон. Тому, як правило, нормальна до площини плівки теплопровідність (λ_{\perp}) більше тангенціальної λ_{\parallel} (паралельної плівці). Анізотропія теплопровідності може досягати 50%. По-друге, слід враховувати неоднорідність полікристалічного CVD-алмаза в тепловому відношенні по товщині. Це пов'язано з тим, що в міру нарощування шару розміри кристалітів поступово збільшуються від ~ 1 мкм в сильно дефектному шарі поблизу підкладки до десятків і навіть сотень мікрометрів на протилежній, більш досконалої ростовій стороні. Значення λ_{\parallel} для однієї і тієї ж пластини може становити 2000 Вт/(м \times К) на ростовій стороні і 700–800 Вт/(м \times К) в дрібнозернистому шарі на підкладковій стороні.

На рис. 11 показані температурні залежності теплопровідності λ_{\parallel} (паралельної плівці), одержані в роботі [32].

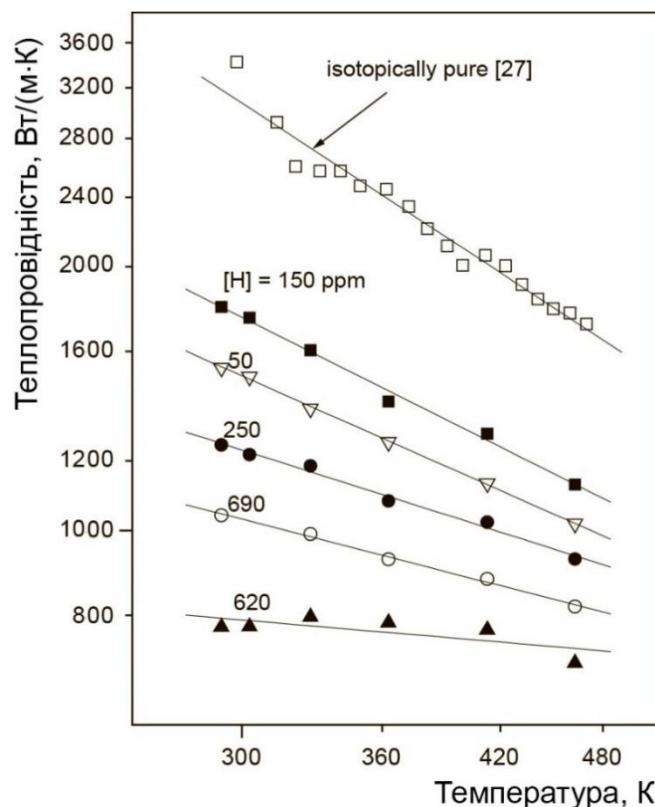


Рис. 11. Логарифмічний графік залежності плоскої теплопровідності $\lambda_{||}$ від температури для партії алмазних плівок. Концентрація (в ppm) зв'язаної (C – H) домішки водню вказана для кожного зразка. Для порівняння, також показані дані для ізотопно чистого (збагаченого ^{12}C) синтетичного монокристалічного алмаза НРНТ, взятого з [22] (верхня лінія)

Узагальнюючи накопичений доробок вирощування алмазних плівок для різних галузей електроніки, в роботі [7] сформульовані основні проблеми та шляхи їх вирішення.

Так, внутрішньозернисті структурні і хімічні дефекти можуть бути зведені до мінімуму за рахунок оптимізації хіміко-технологічних процесів вирощування. Проте, розмір зерен і їх відносна орієнтація один до одного і субстрату (підкладки) визначаються в основному за допомогою процесів зародження і зростання. Таким чином, в першому порядку хімія зростання визначає властивості окремих зерен, а процеси зародження і зростання визначають розмір і орієнтацію зерен. Контроль як внутрішньо-, так і міжгранулярних характеристик плівки важливий для створення виробництва алмаза електронної якості і, тобто з теплопровідністю на рівні природних монокристалів типу Іа.

Гомоепітаксialьні (монокристалічні) алмазні плівки на сьогоднішній день оптимізовані до такої міри, що їх електронні властивості конкурують з властивостями природного алмазу типу Ів.

Для полікристалічних плівок здатність контролювати зародкоутворення алмазу за допомогою вибору як матеріалу підкладки, так і методу посилення зародкоутворення є центральною для успіху одержання алмазу CVD-методом. Межі зерен, характерні для полікристалічних алмазних плівок, є типом дефекту, який не виявлено в оптимізованих гомоепітаксialьних плівках. Межі зерен зазвичай небажані в електронних матеріалах через їх шкідливий вплив на електронні, теплові та оптичні властивості. Незважаючи на цей недолік, було показано, що товсті (> 250 мкм) власні полікристалічні алмазні плівки мають теплопровідність, що дорівнює або перевищує теплопровідність природного алмазу [33].

Широке застосування в різних галузях промисловості знайшли алмазні полікристалічні матеріали. Цей клас матеріалів вигідно відрізняється від монокристалів алмазу, для яких характерні анізотропія властивостей і підвищена чутливість до ударів.

В основі технології виготовлення алмазних полікристалів лежать два різних процеси: фазове перетворення неалмазного вуглецю (найчастіше графіту) в алмазну модифікацію (при впливі високих статичних тисків і температур або в результаті використання CVD методу), а також спікання алмазних мікропорошків в області термодинамічної стабільності алмазу.

Слід відзначити, що у порівнянні з фізико-механічними теплові властивості алмазних полікристалів вивчені в меншій мірі, ніж в випадку монокристалів. У той же час область застосування цих полікристалів розширюється, наприклад, в разі тепловідводів для твердотільної електроніки.

Як відомо, спікання алмазних порошків при високих тисках сприяє формуванню щільного та міцного алмазного каркасу, що сприяє підвищенню теплопровідності полікристалу. Але, з іншого боку, такі процеси, що супроводжують процес спікання, як пластична деформація під дією високих тисків і температур, руйнування зерен алмазу, вторинна кристалізація алмазу і т. п. можуть негативно впливати на теплопровідність полікристала в цілому, значно її знижуючи. Крім цього, дуже серйозною проблемою є наявність в порах домішок графіту та інших форм неалмазного вуглецю, які призводять до зниження міцності алмазного каркасу, а також є центрами розсіяння фононів, що також веде до зменшення теплопровідності [34].

Також треба враховувати, що теплопровідність полікристалічних і композиційних матеріалів є структурно чутливою характеристикою матеріалу і може суттєво змінюватись не

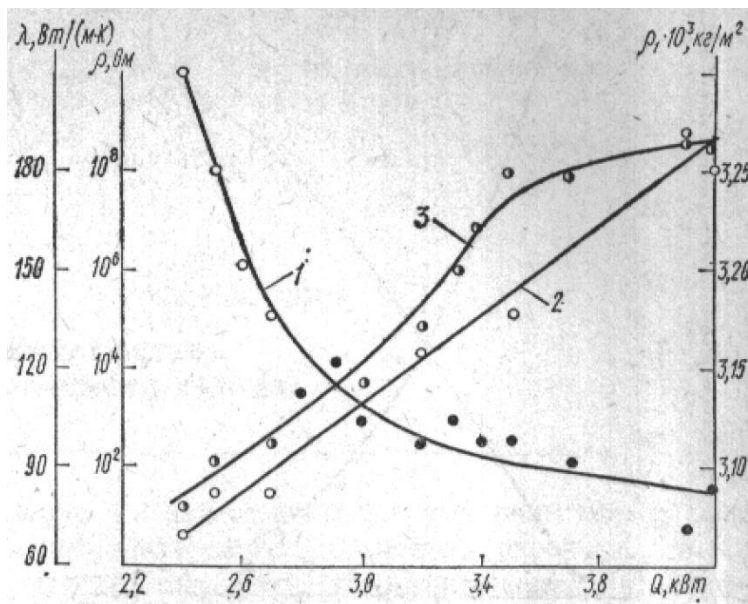


Рис. 12. Вплив потужності нагрівання на електроопір (1), теплопровідність (2) і густину (3) зразків алмазних полікристалів [36]

тільки в залежності від величини теплопровідності матеріалів-складників, але і від різноманітних мікроструктурних параметрів (площі контакту між зернами, ступеню дефектності як зерен, так і міжзеренних меж, тощо). Зокрема теплопровідність надтвердих алмазовмісних матеріалів залежить не тільки від теплопровідності їх компонент, але і від стану меж, спряження кристалічних ґраток, наявності зернограничних фаз [35].

В роботі [36] теплопровідність зразків вимірювали методом стягування теплового потоку [37], який полягає у створенні теплового опору стягування через перебудову поля теплового потоку в області різкої зміни його перетину. На рис. 12 представлено результати вимірювання властивостей одержаних алмазних полікристалів у залежності від технологічного параметра спікання (електричної потужності нагріву).

В роботі відзначено, що теплопровідність матеріалу істотно залежить від наявності центрів фононного розсіювання. У полікристалах такими центрами можуть бути домішки, включення, межі зерен і інші дефекти. Отримані полікристали мали теплопровідність 200–230

Вт/(м×К). Відношення їх теплопровідності до теплопровідності використовуваних при спіканні алмазних порошків становило 0,4–0,5. Був зроблений висновок, що застосування для спікання порошків з мінімальним вмістом домішок і більш високою теплопровідністю дозволяє ще більше збільшити теплопровідність алмазних полікристалів.

Таким чином, теплофізичні властивості алмазних полікристалічних і алмазних полікристалічних композиційних матеріалів переважно залежать від розміру алмазних зерен, від вмісту в них домішок і включень (в тому числі і азоту), від теплопровідності активуючих процес спікання добавок, від параметрів процесу спікання (тиску, температури, тривалості спікання) та інших факторів.

В роботі [17] надані дані по теплопровідності ряду алмазних полікристалічних матеріалів (див. табл. 1), які промислово виготовлялись в різні роки.

Таблиця 1. Теплопровідність деяких марок алмазних полікристалів [17]

Марка алмазного полікристалу	Виробник	Теплопровідність, Вт/(м×К)	Якісна характеристика електричної провідності
Формсет	Дженерал Електрик	700	Непровідний
Синдит	Де Бірс	550	Непровідний (метал видалений)
ДА-150	Сумітомо Електрик	130	Провідний
Полікристалічний алмаз	ІФВТ РАН	450–580	Провідний
Полікристалічний алмаз	ІНМ НАН України	250–440	Непровідний
АСБ	Полтавський завод штучних алмазів	330	Провідний
СКМ	- « -	250	Провідний
СВА	- « -	235–275	Провідний
Полікристалічний алмаз (ОКМАЛ)	Одеський державний університет	40–200	Непровідний

Розвиток сучасної планарної мікроелектроніки багато в чому визначається наявністю підкладок, які повинні відзначатися сукупністю властивостей: механічною міцністю при невеликих товщинах, стабільністю розмірів при температурах спікання і пайки, високою теплопровідністю. Найчастіше як підкладки використовують різні види скла, кварц, сапфір, а також кераміки на основі оксиду алюмінію та оксиду берилію.

Однак навіть окис берилію не задовольняє вимогам, що висуваються до розсіювання тепла в малогабаритних приладах. У зв'язку з цим в Одеському державному університеті та Інституті надтвердих матеріалів (Київ) були проведені роботи зі створення кераміки на основі алмазу, який отримав назву «ОКМАЛ». Алмазна кераміка являє собою трикомпонентну систему алмаз – провідна фаза – пори, заповнені повітрям. Пористість становить 2–8%. В роботі [38] описані основні риси технології його отримання, що включає нагрівання до 2000 °С при гідростатичному стисканні в 7–8 ГПа. Гістограма розподілу зразків ОКМАЛУ за теплопровідністю наведена на рис. 13.

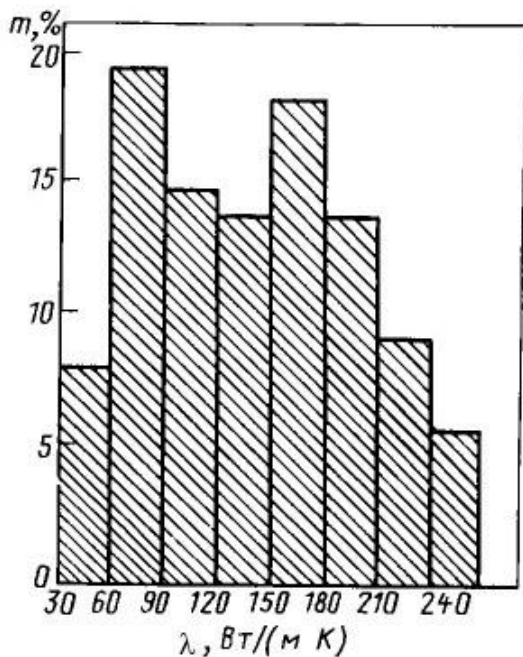


Рис. 13. Гістограма процентного співвідношення зразків ОКМАЛу з різною теплопровідністю [38]

високим тиском. В якості просочуючої зв'язки використовували мідь. Було показано, що теплопровідність композитів з алмазним каркасом, одержаних в присутності міді при тиску 8 ГПа, різко зростає із збільшенням розміру алмазних частинок, досягаючи максимальних значень до 900 Вт/(м·К) при розмірі зерен біля 200–250 мкм.

Як уже вище зазначалося, надзвичайно перспективним видається використання в якості добавки графена, який має унікальну теплопровідність, що досягає в разі вільно підвішеного листа графена 5000 Вт/(м·К). Теплопровідність n-шарового графена залежить від числа шарів і може істотно знижуватися, оскільки з ростом числа шарів відповідно зростає і число дефектів в них, що призводять до зниження теплопровідності. Проте, як було показано при дослідженні вільно підвішених стопок графенів з числом шарів від 2 до 10 [42], незважаючи на зниження, теплопровідність чотиришарового графена досить висока і становить 1300 Вт/(м·К).

В роботі [43] були представлені результати дослідження фізичних властивостей композиту, отриманого спіканням при високому тиску в системі алмаз-мідь з добавкою 0,2% по масі n-шарових графенів. При цьому в якості добавки використовували два варіанти n-шарових графенів – Gn (4) (n < 4; розміри: z < 3 нм, x & y > 2 мкм; питома поверхня більше 700 м²/г) і N002-PDR (n < 3; розміри: z < 3 нм, x & y < 10 мкм; питома поверхня 400–800 м²/г). Вибір такого типу порошків обумовлений тим, що, хоча теплопровідність графена істотно знижується з ростом числа шарів, тим не менше, наприклад, для чотиришарового графена вона досить висока і становить 1300 Вт/(м·К) [42]. Отже, наявність в шихті n-шарового графена (n < 4) може сприяти поліпшенню теплофізичних властивостей композиту. Крім того, встановлено, що такі графени не перетворюються в алмаз в умовах високих тисків і температур навіть в присутності металів-розчинників вуглецю і їх сплавів [43].

В експериментах по спіканню використовували мікропорошок природного алмазу зернистості 28/20.

Дослідження теплофізичних властивостей показали, що зразки АПКМ, отримані з використанням порошку графена Gn (4), мають теплопровідність при T = 20 °С в 1,4 рази

Існує ряд технологій отримання теплопровідних матеріалів, які передбачають використання техніки високого тиску і засновані на спіканні шихти, що містить алмаз і мідь [39], або алмаз, мідь, карбід кремнію і кремній [40]. Теплопровідність отриманого матеріалу в деяких випадках могла досягати 1000 Вт/(м·К). Однак суттєвим недоліком отриманих таким способом матеріалів є відносно невисокий вміст алмазів (50–80 об.%) і відповідно великий вміст міді, яка зумовлює високий коефіцієнт лінійного теплового розширення, що призводить до значної деформації виробу при підвищених температурах. Крім того, даний матеріал, як і чиста мідь сама по собі, не стійкий до окислення.

В роботі [41] була досліджена залежність теплопровідності алмазних композитів, отриманих під високим тиском, від розміру алмазних частинок в інтервалі від декількох до 500 мкм. Композити виготовляли методом інфільтрації алмазних порошків під

вищу, ніж при використанні в якості добавки нанографена N002-PDR. У всіх отриманих зразках спостерігається збільшення теплопровідності з ростом температури.

Висновки

1. Як впливає з наведеного огляду, моно- і полікристалічний алмаз різного генезису та композити на їх основі завдяки унікальним теплофізичним властивостям є фактично безконкурентними при використанні як тепловідводів в електронних пристроях великої потужності.

2. Створення спеціальних технологій виготовлення монокристалів алмазу (вирощування методом Т-градієнту в НРHT умовах або з використанням CVD-методу вирощування) дозволили одержувати монокристали з теплопровідністю, яка не поступається природним монокристалом алмазу типу Іа.

3. Розробка способу синтезу чистих масивних монокристалів алмазу з різним ізотопічним складом в поєднанні з теоретичним поясненням великого ізотопічного ефекту дозволили одержати монокристалічний синтетичний алмаз, збагачений до 99,9% ізотопом ^{12}C , з найвищою теплопровідністю при кімнатній температурі – 3320 Вт/(м×К). Це значно вище за теплопровідність найкращих зразків монокристалів типу Іа.

4. Подальше вдосконалення і нові технологічні підходи дозволили одержувати з використанням CVD-методу вирощування товсті (> 250 мкм) полікристалічні алмазні плівки, які мають теплопровідність, що дорівнює або перевищує теплопровідність природного алмазу, а також моноізотопний ^{12}C - і ^{13}C -алмаз.

5. Сучасні прогресивні алмазні полікристалічні і композиційні матеріали мають величезний потенціал для вирішення великої кількості проблем у різних високотехнологічних галузях, в тому числі і при використанні їх як теплопровідного інструментального або конструкційного матеріалу, або при застосуванні в теплообмінних пристроях, що працюють при екстремальних теплових навантаженнях, в електронній промисловості. Створення нових технологій одержання алмазних композиційних матеріалів з високою теплопровідністю (до 1000 Вт/(м×К)) дозволить їм конкурувати з природним алмазом при розробці якісно нових приладів наступного покоління.

A.N. Sokolov, A.A. Shulzhenko, V.G. Gargin

V.N. Bakul Institute for superhard materials of NAS of Ukraine, Kyiv

THERMAL CONDUCTIVITY OF MONO- AND POLYCRYSTALLINE DIAMOND AND COMPOSITES BASED ON IT (REVIEW)

The analysis of the accumulated theoretical and experimental data on the study of the thermal conductivity of mono- and polycrystalline diamond and composites based on it was carried out.

As follows from the above review, single- and polycrystalline diamonds of various genesis and composites based on them, due to their unique thermophysical properties, are virtually unrivaled when used as heat sinks in high-power electronic devices. The development of special technologies for the production of diamond single crystals (growth by the T-gradient method under HPHT conditions or using the CVD growth method) made it possible to obtain single crystals with thermal conductivity that is not inferior to natural type Ia diamond single crystals. Modern progressive diamond polycrystalline and composite materials have enormous potential for solving a large number of problems in various high-tech industries, including usage as a heat-conducting tool or structural material, or usage in heat exchange devices operating under extreme thermal loads. The development of new technologies for obtaining diamond composite materials with high thermal conductivity (up to 1000 W·m⁻¹·K⁻¹) will allow them to compete with natural diamond in the development of qualitatively new devices of the next generation.

Key word: *diamond, polycrystalline and composite material, impurities, isotopic composition*

А.Н. Соколов, А.А. Шульженко, В.Г. Гаргин

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ (ОБЗОР)

Проведен анализ накопленных теоретических и экспериментальных данных по изучению теплопроводности моно- и поликристаллического алмаза и композитов на его основе.

Как следует из приведенного обзора, моно- и поликристаллический алмаз различного генезиса и композиты на их основе благодаря уникальным теплофизическим свойствам являются фактически бесконкурентными при использовании в качестве теплопроводов в электронных устройствах большой мощности. Создание специальных технологий изготовления монокристаллов алмаза (выращивание методом T-градиента в HPHT условиях или с использованием CVD-метода выращивания) позволили получать монокристаллы с теплопроводностью, не уступающей природным монокристаллам алмаза типа IIa. Современные прогрессивные алмазные поликристаллические и композиционные материалы имеют огромный потенциал для решения большого количества проблем в различных высокотехнологичных отраслях, в том числе и при использовании их в качестве теплопроводного инструментального или конструкционного материала, или при применении в теплообменных устройствах, работающих при экстремальных тепловых нагрузках. Создание новых технологий получения алмазных композиционных материалов с высокой теплопроводностью (до $1000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) позволит им конкурировать с природным алмазом при разработке качественно новых приборов следующего поколения.

Ключевые слова: алмаз, поликристаллический и композиционный материал, примеси, изотопный состав

Література

1. Физические свойства алмаза: Справочник / Ред. Н.В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1987. – 190 с.
2. Berman R., Hudson P. R. W., Martinez M. Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1975. – Vol. 8, N 21. – P L430–L434. doi:10.1088/0022-3719/8/21/003.
3. Burgemeister E.A. Thermal conductivities of natural diamond between 320 and 450 K. – Physika B. – 1978. – Vol. 93, N 2. – P. 165–179.
4. Properties of diamond / ed. by J.E. Field. – London: Acad. press, 1979. – 674 p.
5. Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8, N 3. P. 902–907.
6. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. – М.: Мир, 1979. – 286 с.
7. Diamond: electronic properties and applications / Eds. by L.S. Pan & D.R. Kania. – Boston; Dordrecht; London: Kluwer academic publ., 1995. – 472 p.
8. Wei L., Kuo P. K., Thomas R. L. Thermal Conductivity of Isotopically Modified Single Crystal Diamond // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 70, N 24. – P. 3764–3767.
9. Callaway J. Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures // Physical Review. – 1959. – Vol. 113, N 4. – P. 1046–1051.
10. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Е.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. – 222 с.
11. Орлов Ю.Л., Афанасьева Е.А. О происхождении алмазов I и II типов и причинах отличия их физических свойств // Труды минералогического музея. Вып. 17. Новые данные о минералах СССР. – М.: Наука, 1965 г. – С. 105–118.

12. Класификация бриллиантов по цвету [Электронный ресурс]. – Режим доступа – <http://www.luxgold.net/chlif.html/>.
13. Berman R., Foster E. L., Ziman J. M. The thermal conductivity of dielectric crystals: the effect of isotopes // Proc. R. Soc. Lond. A– 1956. – Vol. 237, N 1210. – P. 344–354.
14. Slack G. A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. – Vol. 34. – P. 321–335.
15. Оситинская Т.Д., Вишневецкий А.С., Цендровский В.А., Житнецкий В.И. Теплопроводность синтетических алмазов // Синтетические алмазы. – 1976. – № 4. – С. 7–9.
16. Оситинская Т.Д. Теплопроводность монокристаллов природных и синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы. – 1980. – № 4. – С. 13–16.
17. Оситинская Т.Д., Подоба А.П. Теплопроводность моно- и поликристаллов синтетических алмазов // Поверхностные и теплофизические свойства алмазов. Сборн. научн. тр. – К.: ИСМ АН УССР, 1985. – С. 9–14.
18. Оситинская Т.Д. Теплофизические свойства алмаза и кубического нитрида бора // Сверхтвердые материалы. – 1988. – № 3. – С. 46–48.
19. Ositinskaya T.D., Podoba A.P., Shmegeera S. V. Influence of point defects on the thermal conductivity of diamond single crystals: state of the art // Diamond and Related Materials. – 1993. – Vol. 2 – P. 1500–1504.
20. Anthony T. R., Banholzer W. F., Fleischer J. F., Fleischer J.F., Wei L., Kuo P. K., Thomas R. L., Pryor R. W. Thermal diffusivity of isotopically enriched ^{12}C diamond// Physical Review B. – 1990. – Vol. 42, N 2. – P. 1104–1111.
21. Onn D. G., Witek A., Qiu Y. Z., Anthony T. R., Banholzer W. F. Some Aspects of the Thermal Conductivity of Isotopically Enriched Diamond Single Crystals // Physical review letters. – 1992. – Vol. 68, N 18. – P. 2806–2809.
22. Olson J. R., Pohl R. O., Vandersande J. W., Zoltan A., Anthony T. R., Banholzer W. F. Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect // Physical Review B. – 1993. – Vol. 47, N 22. – P. 14850–14856.
23. Wei L., Kuo P. K., Thomas R. L. Thermal Conductivity of Isotopically Modified Single Crystal Diamond // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 70, N 24. – P. 3764–3767.
24. Bray, J. W. & Anthony, T. R. On the thermal conductivity of diamond under changes to its isotopic character // Zeitschrift für Physik. B. Condensed Matter. – 1991. – Vol. 84. – P. 51–57.
25. Klemens P. G. Thermal conductivity and lattice vibrational modes in Solid State Physics // Adv. Res. Appl. – 1958. – Vol. 7. – P. 1–98.
26. Непша В. И., Гринберг В. Р., Клюев Ю. А., Налетов А. М., Бокий Г. Б. Расчет влияния изотопов ^{13}C на теплопроводность алмаза в приближении доминирующей роли нормальных процессов рассеяния фононов // Докл. АН СССР. – 1991. – Т. 317, № 1. – P. 96–97.
27. Novikov N.V., Podoba A.P., Shmegeera S.V., Witek A., Zaitsev A.M., Denisenko A.B., Fahrner W.R., Werner M. Influence of isotopic content on diamond thermal conductivity // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 8. – P. 1602–1606.
28. Каминский А. А., Ральченко В. Г., Ёнеда Х., Большаков А. П., Инюшкин А. В. Моноизотопные ^{12}C - и ^{13}C -алмазы – новейшие ВКР-активные кристаллы, как новый этап в развитии алмазной фотоники (diamond photonics) // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Том 104, вып. 5, – С. 356 – 361
29. Chrenko R. M. ^{13}C -doped diamond: Raman spectra // J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 63, N 12. – P. 5873–5875.

30. Hass K. C., Tamo, M. A., Anthony T. R., Banholzer W. F. (Lattice dynamics and Raman spectra of isotopically mixed diamond // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45, N 13. P. 7171–7182.
31. Ральченко В.Г., Конов В.И. CVD-алмазы: применение в электронике // *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*. – 2007. – № 4. – С. 58–67.
32. Sukhadolau A.V., Ivakin E.V., Ralchenko V.G., Khomich A.V., Vlasov A.V., Popovich A.F. Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures // *Diamond and Related Materials*. – 2005. – Vol. 14. – P. 589–593.
33. Plano M. A., Landstrass M. I., Pan L. S., Han S., Kania D. R., McWilliams S., Ager J. W. III. Polycrystalline CVD diamond films with high electrical mobility // *Science*. – 1993. Vol 260, N 5112. – P. 1310–1312.
34. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза / Отв. ред. Новиков Н.В. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
35. Теплопровідність надтвердих матеріалів / І.П. Фесенко, Ю.М. Туз, Г.П. Кисла та ін. – Корсунь-Шевченківський: ФОП Майданченко І.В., 2019, 3-е видання. – 78 с.
36. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Оситинская Т.Д. Некоторые физико-механические свойства теплопроводящих алмазных поликристаллов // *Физика и техника высоких давлений*. – 1982. № 4. – С. 70–73.
37. Оситинская Т. Д., Подоба А. П. Применение метода стягивания теплового потока для определения коэффициента теплопроводности твердых тел // *Пром. теплотехника*. – 1981. – Т. 1. – С. 43–48.
38. Ротнер Ю.М., Ротнер С. М. Поликристаллические алмазы в электронной технике // *Алмаз в электронной технике. Сб. статей*. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – С. 186–210.
39. Абызов А. М., Кидалов С. В., Шахов Ф. М. Композиционный материал алмаз–медь с высокой теплопроводностью // *Материаловедение*. – 2008. – № 5. – С. 24–27.
40. Катаев С., Сидоров В., Гордеев С. Алмаз-карбидный композиционный материал «Скелетон» для теплоотводов в изделиях электронной техники // *Электроника: наука, технология, бизнес*. – 2011. – № 3. – С. 60–64.
41. Екимов Е. А., Суэтин Н. В., Попович А. Ф., В.Г. Ральченко, Громницкая Е.Л., Моденов В.П. Влияние микроструктуры и размера алмазных зерен на теплопроводность алмазных композитов, полученных при высоких давлениях // *Неорганические материалы*. – 2008. – 44. – № 3. – С. 275–281.
42. Ghosh S., Bao W., Nika D.L., Subrina S., Pokatilov E.P., Lau C.N., Balandin A.A. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene materials // *Nature Materials*. – 2010. – Vol. 9, N 7. – P. 555–558.
43. Shulzhenko A. A., Jaworska L., Sokolov A. N., Gargin V. G., Belyavina N. N. Phase transformations of n-layer graphenes into diamond at high pressures and temperatures // *Journal of Superhard Materials*. – 2017. – Vol. 39, N 2. – P. 75–82.

Надійшла 08.05.20

References

1. Novikov, N.V. (Eds.). (1987). *Phisicheskie svoistvaalmazov: Spravochnik [Physical Properties of Diamond: A Handbook]*. Kiev: Naukova dumka [in Russian].
2. Berman, R., Hudson, P. R. W., & Martinez. M. (1975). Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity. *Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 8, 21*, L430–L434.
3. Burgemeister, E.A. (1978). Thermal conductivities of natural diamond between 320 and 450 K. *Physika B, Vol. 93, 2*, 165–179.
4. Field, J.E. (Eds.). (1979). *Properties of diamond*. London: Acad. press.

5. Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., et al. (2008). Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study. *Nano Letters*, Vol. 8, 3, 902–907.
6. Berman, R. (1979). *Teploprovodnost tverdykh tel [Thermal conductivity of solids]*. Moskva: Mir [in Russian].
7. Pan, L.S., & Kania, D.R. (Eds.). (1995). *Diamond: electronic properties and applications* Boston; Dordrecht; London: Kluwer academic publ.
8. Wei, L., Kuo, P. K., & Thomas, R. L. (1993). Thermal Conductivity of Isotopically Modified Single Crystal Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 70, 24, 3764–3767.
9. Callaway, J. (1959). Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Physical Review*, 113, 4, 1046–1051.
10. Bokii, G.B., Bezrukov, G.N., Kliuev, E.A., et al. (1986). *Prirodnye I sinteticheskie almazi [Natural and synthetic diamonds]*. Moskva: Nauka [in Russian].
11. Orlov, Yu.L., & Afanaseva, E.A. (1965). O proiskhozhdenii almazov I i II tipov b prichinakh otlichii ikh fizicheskikh svoistv [On the origin of diamonds of types I and II and the reasons for the difference in their physical properties]. *Trudy mineralohicheskoho muzeia. Vypusk 17. Novye dannye o mineralakh SSSR – Proceedings of the Mineralogical Museum. Issue 17. New data on minerals of the USSR.* – Moskva: Nauka [in Russian].
12. Klassifikaziia brilliantov po zvetu [Classification of diamonds by color]. (n.d.) www.luxgold.net. Retrieved from <http://www.luxgold.net/chlif.html/> [in Russian].
13. Berman, R., Foster, E. L., & Ziman, J. M. (1956). The thermal conductivity of dielectric crystals: the effect of isotopes. *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 237, 1210, 344–354.
14. Slack, G. A. (1973). Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 34, 321–335.
15. Ositinskaia, T.D., Vishnevskii, A.S., Tsendrovskii, V.A., & Zhitnezki, V.I. (1976). Teploprovodnost sinteticheskikh almazov [Thermal conductivity of synthetic diamonds]. *Sinteticheskie almazy – Synthetic diamonds*, 4, 7–9 [in Russian].
16. Ositinskaia, T.D. (1980). Teploprovodnost monokristallovprirodnykh I sinteticheskikh almazov [Thermal conductivity of single crystals of natural and synthetic diamonds]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials*, 4, 13–16 [in Russian].
17. Ositinskaia, T.D., Podoba, A.P. (1985). Teploprovodnost mono- I polikristallov sinteticheskikh almazov [Thermal conductivity of synthetic diamond single and polycrystals]. *Poverkhnostnye I teplofizicheskie svoistva almazov – Surface and thermophysical properties of diamonds*. Kiev: ISM AN UkSSR [in Russian].
18. Ositinskaia, T.D. (1988). Teplofizicheskie svoistva almaza I rubicheskoho nitride bora [Thermophysical properties of diamond and cubic boron nitride]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials*, 3, 46–48 [in Russian].
19. Ositinskaya, T.D., Podoba, A.P., & Shmegeera S. V. (1993). Influence of point defects on the thermal conductivity of diamond single crystals: state of the art. *Diamond and Related Materials*, Vol. 2, 1500–1504.
20. Anthony, T. R., Banholzer, W. F., Fleischer, J. F., et al. (1990). Thermal diffusivity of isotopically enriched ¹²C diamond. *Physical Review B*, Vol. 42, 2, 1104–1111.
21. Onn, D. G., Witek, A., Qiu, Y. Z., et al. (1992). Some Aspects of the Thermal Conductivity of Isotopically Enriched Diamond Single Crystals. *Physical review letters*, Vol. 68, 18, 2806–2809.
22. Olson, J. R., Pohl, R. O., Vandersande, J. W., et al. (1993). Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect. *Physical Review B*, Vol. 47, 22, 14850–14856.
23. Wei, L., Kuo, P. K., & Thomas R. L. (1993). Thermal Conductivity of Isotopically Modified Single Crystal Diamond. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 70, 24, 3764–3767.

24. Bray, J. W. & Anthony, T. R. (1991). On the thermal conductivity of diamond under changes to its isotopic character. *Zeitschrift für Physik. B. Condensed Matter. Vol. 84*, 51–57.
25. Klemens, P. G. (1958). Thermal conductivity and lattice vibrational modes in Solid State Physics, *Adv. Res. Appl., Vol. 7*, 1–98.
26. Nepsha, V.I., Hrinderh, V.R., Kliuev, Yu.A., et al. (1991). Непша В. И., Гринберг В. Р., Ключев Ю. А., Налетов А. М., Бокий Г. Б. Raschet vliianiia izotopov ^{13}C na teploprovodnost almaza v priblizhenii dominiruiushchei roli normalnykh processov rasseianiia fononov [Calculation of the influence of ^{13}C isotopes on the thermal conductivity of diamond in the approximation of the dominant role of normal phonon scattering processes]. *Doklady AN SSSR. – Reports of the Academy of Sciences of the USSR, Vol. 317, 1*, 96–97 [in Russian].
27. Novikov, N.V., Podoba, A.P., Shmegeera, S.V., et al. (1999). Influence of isotopic content on diamond thermal conductivity. *Diamond and Related Materials, Vol. 8*, 1602–1606.
28. Raminskii, A.A., Ralchenko, V.H., Eneida, Kh. Et. Al. (2016). Monoizotopnye ^{12}C - i ^{13}C -almazы – noveishie DKP-kristally, kak novyi etap v razvitii almaznoi fotoniki (diamonds photonics) [Monoisotopic ^{12}C and ^{13}C diamonds are the latest SRS-active crystals as a new stage in the development of diamond photonics]. *Pisma v ZhETF – JETP Letters, Vol. 104, 5*, 356 – 361 [in Russian].
29. Chrenko, R. M. 1988. ^{13}C -doped diamond: Raman spectra. *J. Appl. Phys., Vol. 63, 12*, 5873–5875.
30. Hass, K. C., Tamor, M. A., Anthony, T. R., & Banholzer, W. F. (1992). Lattice dynamics and Raman spectra of isotopically mixed diamond. *Physical Review B, Vol. 45, 13*, 7171–7182.
31. Ralchenko, V.H., & Konov V.I. (2007). CVD-almazы: primeneniye v elektronike [CVD diamonds: applications in electronics]. *Elektronika: Nauka, Tekhnologhiia, Biznes – Electronics: Science, Technology, Business, 4*, 58–67 [in Russian].
32. Sukhadolau, A.V., Ivakin, E.V., Ralchenko, V.G., et al. (2005). Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures. *Diamond and Related Materials, Vol. 14*, 589–593.
33. Plano, M. A., Landstrass, M. I., Pan, L. S., et al. (1993). Polycrystalline CVD diamond films with high electrical mobility. *Science, Vol 260, 5112*, 1310–1312.
34. Shulzhenko, A.A., Harhin, V.H., Shishkin, V.A., Bochechka, A.A. (1989). *Polikristallicheskie materialy na osnove almaza [Diamond-based polycrystalline materials]*. N.V. Novikov (Ed.). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
35. Fesenko, I.P., Tuz, Yu.M., Kysla, H.P., et al. (2019). *Teploprovodnist nadtverdykh materialiv [Thermal conductivity of superhard materials]*. Korsun-Shevchenkivskii: FOP Maidanchtnko I.V. [in Ukrainian].
36. Shulzhenko, A.A., Harhin, V.H., Ositinskaia, T.D. (1982). Nekotorye fiziko-mekhanicheskie svoistva teploprovodiashchikh almaznykh polikristallov [Some physical and mechanical properties of thermally conductive diamond polycrystals]. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii – Physics and technology of high pressures, 4*, 70–73 [in Russian].
37. Ositinskaia, T.D., & Podoba, A.P. (1981). Primeneniye metoda stiahivaniia teplovoho potoka dlia opredeleniia koeffizienta teploprovodnosti tverdykh tel [Application of the heat flux contraction method to determine the thermal conductivity of solids]. *Prom. teplotekhnika – Industrial heat engineering, 1*, 43–48 [in Russian].
38. Rotner, Yu.M., & Rotner, S.M. (1989). Polikristallicheskie almazy v elektronnoi tekhnike [Polycrystalline diamonds in electronic engineering]. *Almaz v elektronnoi tekhnike – Diamond in electronic engineering*. Moskva: Enerhoatomizdat [in Russian].
39. Abyzov, A.M., Kidalov, S.V., & Shakhov, F.M. (2008). Kompozitsionnyi material almaz–med s vysokoi teploprovodnostiu [Composite material diamond-copper with high thermal conductivity]. *Materialovedenie – Materials Science, 5*, 24–27 [in Russian].

40. Kataev, S., Sidorov, V., & Hordeev, S. (2011). Almaz-karbidnyi kompozitsionnyi material «Skeleton» dlia teplootvodov v izdeliakh elektronnoi tekhniki [Diamond-carbide composite material «Skeleton» for heat sinks in electronic products]. *Elektronika: Nauka, Tekhnologiya, Biznes – Electronics: Science, Technology, Business*, 3, 60–64 [in Russian].
41. Ekimov, E.A., Suetin, N.V., Popovich, A.F., et al. (2008). Vliianie mikrostruktury I razmera almaznykh zeren na teploprovodnost almaznykh kompozitov, poluchennykh pri vysokikh davleniakh [Influence of the microstructure and size of diamond grains on the thermal conductivity of diamond composites obtained at high pressures]. *Nerhanicheskie materialy – Inorganic materials*, Vol. 44, 3. 275–281.
42. Ghosh, S., Bao, W., Nika, DL, et al. (2010). Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene materials. *Nature Materials*, Vol. 9, 7, 555–558.
43. Shul'zhenko A. A., Jaworska L., Sokolov A. N., et al. (2017). Phase transformations of n-layer graphenes into diamond at high pressures and temperatures/ *Journal of Superhard Materials*, Vol. 39, 2, 75–82.

УДК 669.018.25

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-171-186

Yu.Yu. Rumiantseva, Ph.D. student¹; **D.O. Savchenko**, **L.O. Romanko**, Ph.D.¹;
A.A. Shcheretsky, D. Sc.²; **Yu.A. Melnichuk**, Ph.D.¹; **O.I. Zaporozhets**, D. Sc.³;
V.M. Bushlya, Prof.⁴; **V.Z. Turkevych**, Academician of NAS of Ukraine¹,
D.V. Turkevych, Ph.D.¹; **I.P. Fesenko**, D. Sc.¹

¹*V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine, 04074, Ukraine, E-mail: yrumanceva@gmail.com*

²*Physical-technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Science of Ukraine, 03142*

³*G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, 03142*

⁴*Division of Production and Materials Engineering, Lund University, 221 00 Lund, Sweden*

COMPOSITION, STRUCTURE, PROPERTIES (MECHANICAL, OXIDATION RESISTANCE, ELECTRICAL RESISTANCE) AND PERFORMANCE OF WHISKER-REINFORCED CBN-BASED MATERIALS WITH NBN BINDER

Three types of cBN-based composites (without whiskers, reinforced with Si₃N₄ whiskers (Si₃N_{4w}) and reinforced with SiC whiskers (SiC_w)) obtained by High Pressure-High Temperature (HPHT) sintering. Density, Young's modulus, Bulk modulus, Poisson ratio, hardness and fracture toughness, oxidative resistance and electrical resistivity have been measured. Whisker-reinforcement using all above-mentioned whisker's types (SiC_w, Si₃N_{4w}) led to the improvement of mechanical properties (hardness, fracture toughness), oxidative resistance and electrical conductivity. Despite this, only SiC_w-reinforcement was effective wear resistance improvement due to the higher chemical resistance of SiC_w compared to Si₃N_{4w}.

Key words: cBN, whiskers, oxidation, electrical resistivity, wear, mechanical properties

Introduction

Impact cutting is a difficult complex process. The processed material is simultaneously exposed to the chemical, mechanical and oxidative wear at the same time during this process [1]. In [2–4] it is shown that thermoelectric phenomena in the process of cutting enhance the diffusion of the components of the tool material into the processed material, affect the oxidation processes and adhesion of materials. Electric current during cutting has a complex effect on the processes occurring in the cutting zone and on the contact surfaces of the cutting tool. At the same time, there are also