

13. Патент України № 65129 А, МКИ G01N27/12 № 2003065196 Спосіб оцінки дефектності зерен порошкового матеріалу / Невструєв Г.Ф., Ільницька Г. Д. – Опубл. 15.03.2004, Бюл. № 3.
14. М.28.5–272:2008 «Методика аналитической оценки прочностных характеристик шлифпорошков синтетических алмаза». – К: Изд-во ИСМ НАН Украины, 2008. – 14 с.
15. Сверхтвердые материалы в геологоразведочном инструменте / Р.К. Богданов, А.П. Загора, А.М. Исонкин и др. – Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 2003. – 138 с.
16. М 28.5–271:2008 «Методика оценки линейных размеров зерен порошков сверхтвердых материалов (СТМ)». – К: Изд-во ИСМ НАН Украины, 2008. – 17 с.

Поступила 05.06.15

УДК 539.216:621.921.34

**А. В. Ножкина**, д-р техн. наук<sup>1</sup>, **В. И. Костиков**, член-корр. РАН<sup>2</sup>, **А. И. Лаптев**<sup>2</sup>,  
**В. Г. Ральченко**<sup>3</sup>, кандидаты физ.-мат. наук, **А. М. Хомич**<sup>3</sup> **М. Н. Панфилова**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента»  
(ВНИИАЛМАЗ), г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный институт стали и сплавов (МИСиС), Россия

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва

### АЛЛОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛМАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Исследовано влияние наноразмерных покрытий на аллотропные превращения алмаза под действием металлических покрытий. Впервые экспериментально установлено, что в результате термообработки в вакууме алмазов с наноразмерными покрытиями металлами VIII группы графит образуется не только на межфазной поверхности алмаза, но и поверхности покрытия.*

**Ключевые слова:** аллотропное превращение, алмаз, термообработка, напыление, отжиг

Алмаз занимает особое место среди инструментальных материалов. Благодаря выдающимся физико-механическим свойствам алмаз незаменим при обработке сверхтвердых материалов. Однако при обработке некоторых материалов алмаз быстро теряет свойства, хотя твердость таких материалов во много раз меньше, чем алмаза. Результаты исследования взаимодействия алмаза с химически активными металлами показали, что они являются катализатором фазового превращения алмаза в неалмазные формы углерода, основной из которых является графит, причем скорость такого превращения резко повышается в присутствии кислорода, что иногда приводит случаев к потере алмазом абразивных свойств [1]. Результаты многочисленных исследований фазового перехода свидетельствуют, что лимитирующим фактором в превращении метастабильных фаз углерода в стабильные является поверхностная энергия фазы углерода  $\sigma_{т-г}$ . Как установлено [2], эта энергия может существенно уменьшаться под действием химически активных к углероду сред, находящихся в жидком, твердом или газообразном состоянии.

Температура начала фазового превращения на поверхности алмаза в контакте с металлами зависит от свободной поверхностной энергии алмаза на границе с металлом ( $\sigma_{рт-ж}$ ,  $\sigma_{дт-ж}$ ), кинетика графитизации – от природы и толщины слоя находящегося на поверхности алмаза металла, а также контактирующей с металлом среды, в частности, концентрации кислорода, если алмаз в контакте с металлом нагревается на воздухе или в вакууме [2]. Так, температура начала графитизации синтетических алмазных порошков, содержащих примеси металлов-катализаторов (Ni–Mn), начинается с  $T = 700$  °С в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст., после удаления примесей алмаз можно нагревать до температур 1400–1500 °С. Алмазы, покрытые химически активными металлами (Ni, Ti и др.) толщиной более 1 мм не графитизируются и сохраняют массу при нагреве до температуры  $T = 1500$  °С в вакууме  $10^{-4}$  мм рт.

ст., покрытые пленкой Ni толщиной 10 мкм – при нагревании до температуры 1000 °С. В этих же условиях спекание алмаза с порошками никеля при температуре 1000 °С по данным рентгенофазового анализа приводит к появлению на межфазной границе карбина. Известно, что этот процесс существенно ускоряется в присутствии кислорода. При этом температура такого превращения может быть существенно снижена, а скорость фазового превращения метастабильного алмаза в стабильный графит повыситься. Значение  $\sigma_{т-ж}$  может уменьшаться, что приводит к уменьшению энергии активации процесса. Нагревание алмаза в среде с различным парциальным давлением кислорода ( $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  мм рт. ст.) позволяет сохранять поверхность алмаза без следов графитизации в температурном интервале 600–1500 °С [3]. Исследование эффекта фазового превращения алмаза в различные аллотропные модификации углерода на межфазной поверхности в зоне контакта алмаз–металл представляет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку является основой для создания технологий, позволяющих ускорять обработку алмазов или создавать, например, на межфазной поверхности электропроводные слои из графита. Одним из практических применений каталитического эффекта аллотропной графитизации в контакте с металлом и кислородом является создание электрических контактов в алмазных пластинах, применяемых при рентгеновских методах исследования. Алмазные детекторы с токопроводящими углеродными контактами представляют интерес для зондирования и обработки изображений рентгеновских лучей вследствие более низкого поглощения излучения по сравнению с устройствами на основе обычных схем металлизации. Для создания таких углеродных контактов использовали каталитическое взаимодействие некоторых металлических пленок с алмазом при высокой температуре [3].

Для реализации этой идеи были исследованы методы получения графитовых контактов на алмазах путем нанесения различных металлов в виде покрытий на алмазные пластины, полученные методами CVD и НРНТ. Результаты исследования, выполненные ранее, показали, что для получения графита на поверхности алмаза, контактирующего с покрытием, толщина покрытия должна быть существенно уменьшена по сравнению с ранее исследованной. В этой связи исследовали влияние наноразмерных покрытий на аллотропные превращения алмаза под действием металлических покрытий. Покрытия Ni, Co, Fe и Cr в виде двух контактов круглой формы наносили на алмазные пластины методами катодного распыления и спекания алмаза с порошками.

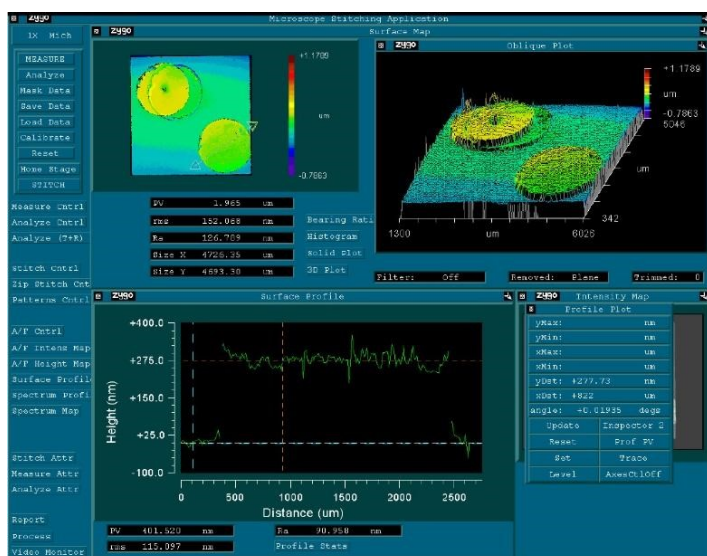


Рис. 1. Измерение толщины металлических контактов на монокристаллическом алмазе, выращенном методом CVD

составляла 200–400 нм. Для получения графитовых слоев на межфазной границе алмазные пластины с покрытием отжигали в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 30–180 мин.

Образцы с напыленными контактами исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеивания (КР) до и после отжига, а также после химического растворения металлов-контактов. Исследование проводили с помощью спектрометра КР LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon), длина волны возбуждения 488 нм (Ar<sup>+</sup> лазер), диаметр лазерного пятна на поверхности около 1 мкм.

Образцы применяемых для исследования алмазов представляли собой пластины, размером  $4 \times 4 \times 0,5$  мм<sup>2</sup> с ориентацией грани (100) и шероховатостью поверхности 1–3 нм, вырезанные из монокристаллов, полученных методами НРНТ и CVD, а также полированные пластины поликристаллического CVD алмаза размерами  $7 \times 7 \times 0,3$  мм и  $10 \times 10 \times 0,5$  мм. Толщина контактов

составляла 200–400 нм. Для получения графитовых слоев на межфазной границе алмазные пластины с покрытием отжигали в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 30–180 мин.

Профили поверхности металлической пленки и алмаза измеряли до и после растворения металлов на оптическом профилометре ZYGO.

Результаты экспериментального измерения толщины металлических контактов, нанесенных на поверхность монокристаллического CVD-алмаза (до отжига) показана на рис. 1. Толщины покрытия составила 275 нм.

Результаты исследования методом КР пластины, вырезанной из синтетического алмаза, выращенного методом HPHT, с двумя металлическими контактами Co до и после отжига в течении 2 ч при температуре 1100 °С в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. и последующего растворения металла показаны на рис. 2.

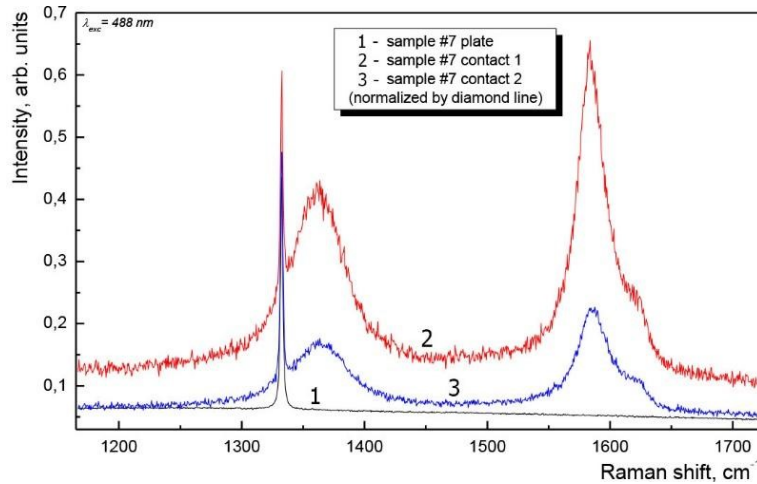


Рис. 2. Спектры КР образца: 1 – до отжига на алмазе водали от покрытий; 2– после отжига и травления покрытия 1; 3 – покрытие 2

относительно G, тем меньше дефектов в графите. Маленький пик правее пика G называется D2 и также связан с дефектами. Слой углерода (если сплошной) довольно тонкий, так как виден узкий пик на  $1332 \text{ cm}^{-1}$  от нижележащего алмаза.

Результаты анализа полученных спектров показали, что поверхность алмаза вдали от покрытия Co не содержит графита (спектр КР 1). В области обеих травленных площадок на поверхности алмаза присутствует нанокристаллический углерод (нанографит), которому соответствуют широкие пики D и G. На спектрах видны D- и G-линии соответственно на 1350 и 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Чем ниже пик D относительно G, тем меньше дефектов в графите. Маленький пик правее пика G называется D2 и также связан с дефектами. Слой углерода (если сплошной) довольно тонкий, так как виден узкий пик на  $1332 \text{ cm}^{-1}$  от нижележащего алмаза.

Профили кратера, образовавшегося в результате растворения металлом нижележащего алмаза показаны на рис. 3.

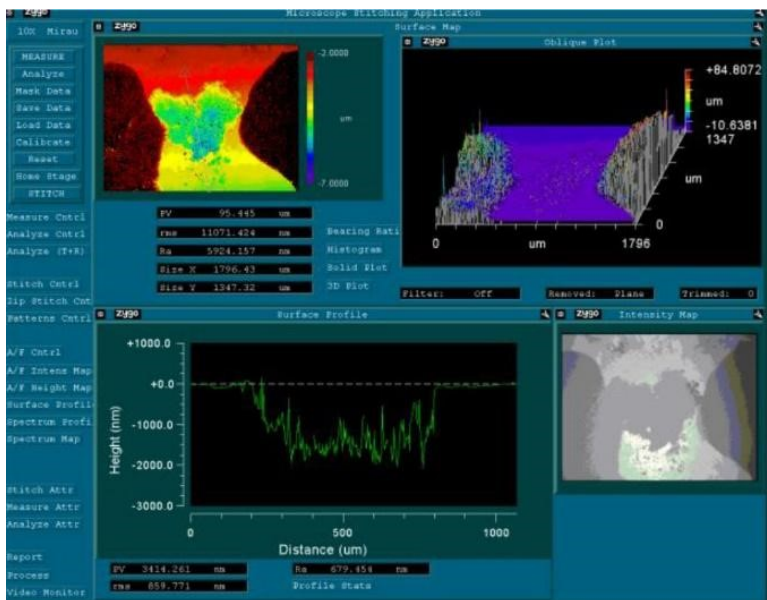


Рис. 3 Кратер на поверхности алмазной пластины после нагрева в контакте с Ni в течении 2-х часов при температуре 1100 °С

толщину графитового слоя. Однако обнаружить заметного увеличения глубины кратера после травления не удалось, из-за малой толщины графита и высокой шероховатости поверхности (700 нм). Можно считать, что толщина графитового слоя (под контактом) не превышала 200–300 нм.

Результаты измерения профиля кратера оптическим профилометром ZYGO показали, что глубина кратера примерно 1,5 мкм при толщине контакта 200–250 нм. После измерения электрического сопротивления слой графита удалили кипячением в хромовой смеси и профиль снова измерили, чтобы по разности профилей «до» и «после» оценить

Спектр КР поверхности алмазной (CVD) пластины вдали от покрытий (Ni) (рис. 4) свидетельствует об отсутствии какой-либо неалмазной формы углерода вне зоны контакта.

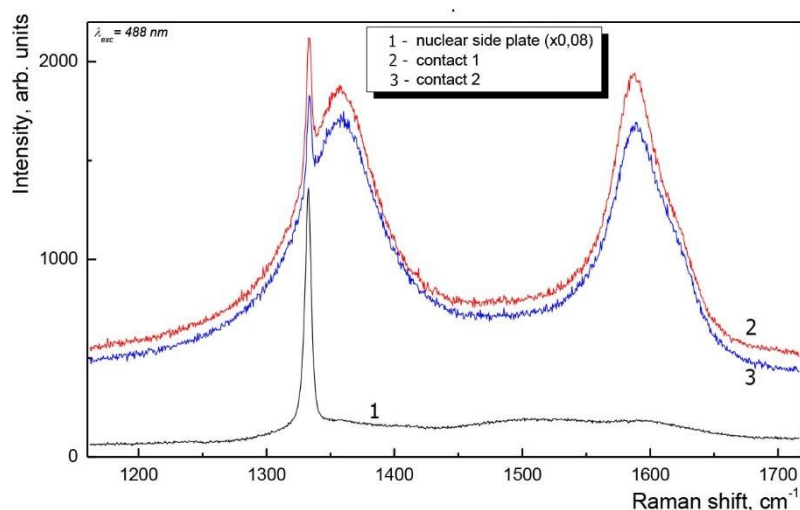


Рис. 4. Спектры КР исходной поверхности CVD алмаза: 1 – (без металла, вдали от контактов); 2 и 3 – двух никелевых контактов соответственно

Результаты анализа полученных КР-спектров никелевых контактов показывают, что после отжига на поверхности контактов виден графитоподобный углерод (пики *D* и *G*). Таким образом, в результате отжига при температуре 1100 °С в вакууме 10<sup>-4</sup> мм рт. ст. в течение 2 ч двух круглых металлических контактов Ni, полученных методом катодного распыления на мелкозернистой подложечной стороне прозрачной поликристаллической алмазной пленки, на поверхности контакта появился графитоподобный углерод.

На рис 5 представлены Результаты образования нанокристаллического графита на поверхности покрытий Fe и Co на алмазе, отожженных в вакууме при температуре  $T = 1000$  °С, показаны на рис. 5. Видим формирование графита и на металле, и под металлом.

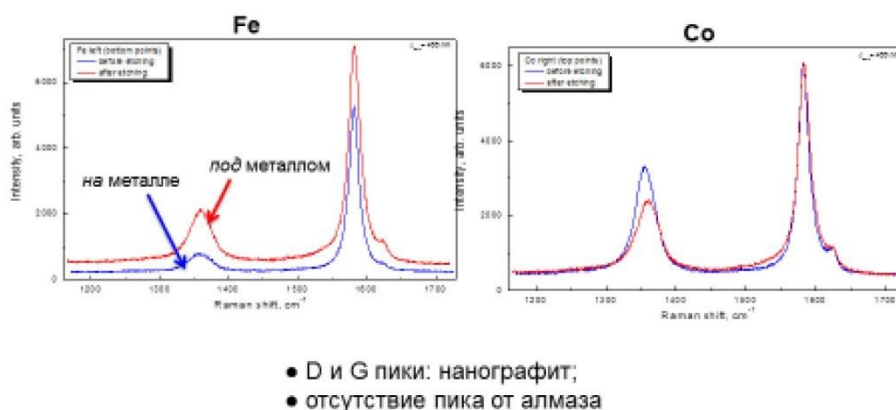
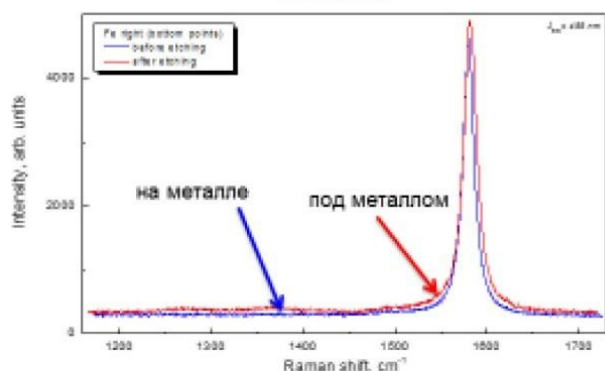


Рис. 5. Спектры КР после отжига (анализ до и после удаления металла): пленки Fe и Co

Результаты дальнейшего формирования хорошо кристаллизованного графита (пик *D* отсутствует, наличествует только пик *G* на 1580 см<sup>-1</sup>) показаны на рис. 6.



Графит на поверхности наноразмерных покрытий, напыленных на алмаз, в процессе каталитической графитизации покрытых алмазов при термообработке в вакууме обнаружен впервые,



Пик D отсутствует, есть только пик G на 1580 см<sup>-1</sup>  
→ хорошо кристаллизованный графит

Рис. 6. Формирование высокоупорядоченного графита на и под пленкой Fe на НРНТ алмазе

что свидетельствует об «эффекте отравления катализатора» [4–6]. Этот процесс должен приводить к снижению скорости фазового превращения алмаза в неалмазный углерод на межфазной поверхности из-за прекращения диффузии кислорода в покрытие, что, как установлено ранее [1] приводит к уменьшению графитизации алмаза при взаимодействии с исследуемыми металлами.

#### Выводы

Установлено влияние наноразмерных металлических покрытий, образованных металлами-катализаторами на поверхности алмаза, на аллотропное превращение алмаза на межфазной границе с покрытием при различной температуре.

Впервые экспериментально установлено, что в результате термообработки в вакууме алмазов с наноразмерными покрытиями металлами VIII группы графит образуется не только на межфазной поверхности алмаза, но и поверхности покрытия.

Показано, что углеродные контакты на поверхности алмаза можно получить путем нанесения на алмаз наноразмерных слоев металлов-катализаторов с их последующей термообработкой и растворением.

*Досліджено вплив нанорозмірних покриттів на алотропне перетворення алмазу під дією металевих покриттів. Вперше експериментально встановлено, що в результаті термообробки у вакуумі алмазів з нанорозмірними покриттями металами VIII групи графіт утворюється не тільки на міжфазній поверхні алмазу, але й поверхні покриття.*

**Ключові слова:** алотропне перетворення, алмаз, термообробка, напылення, відпал

*The effect of the nanoscale coatings on diamond allotropic transformation under the influence of metal coatings. First established experimentally that heat treatment in vacuum diamond coated with nanoscale metal of group VIII graphite is formed not only on the interface of the diamond, and the coating surface.*

**Key words:** allotropic transformation, diamond, heat treatment, plating, annealing.

#### Литература

1. Ножкина А. В. Взаимодействие алмазов с металлами // Вячеслав Петрович Елютин. – М.: НИТУ МИСИС, 2010. – С. 165–173.
2. Костиков В. И., Маурах М. А., Ножкина А. В. Смачивание алмаза и графита сплавами железа с титаном // Порошковая металлургия. – 1970. – № 1. – С. 79–82.
3. Nozhkina A.V. Influence of metals on diamond to graphite phase transformation // Proc. 4th Int. Symp. on Diamond Films and Related Material. – Kharkov, 1999. – P. 87.
4. Томас Д., Томас У. Гетерогенный катализ. – М.: Мир, 1969. – 452 с.
5. Rewick R.N., Wentreck P.R. Wise H. Carbon gasification in the presence of metal catalists // Fuel. – 1974. – 53. – N 4. – P. 274-279.
6. Буянов Р. А., Афанасьев А. Д., Чесноков В. В., Бабенко В. С. Механизм зауглероживания катализаторов при их взаимодействии с углеводородами // Труды IV Международного симпозиума по гетерогенному катализу. Ч. 1. –София, 1979. –С. 355–360.

Поступила 08.07.15