



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **35809** (13) **U**
(51) МПК (2006)
C30B 29/04
C30B 31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ НАДПРОВІДНИХ АЛМАЗІВ

1

(21) u200804207

(22) 03.04.2008

(24) 10.10.2008

(46) 10.10.2008, Бюл.№ 19, 2008 р.

(72) ШУЛЬЖЕНКО ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA, СОКОЛОВ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ, UA, ГОНТАР ОЛЕКСАНДР ГРИГОРОВИЧ, UA
(73) ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ. В.М. БАКУЛЯ НАН УКРАЇНИ, UA, ШУЛЬЖЕНКО ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA, СОКОЛОВ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ, UA, ГОНТАР ОЛЕКСАНДР ГРИГОРОВИЧ, UA

(57) 1. Спосіб одержання надпровідних алмазів, що включає дію високим тиском при високій температурі на графіт і боровмісний розчинник вуглецю, який **відрізняється** тим, що дію високим тиском і температурою проводять при режимах, що

2

відповідають області стабільності алмазу, а саме: тиску вище 6,5ГПа і температурі вище 2000К, при цьому використовують розчинник вуглецю, що як боровмісну складову містить не менше 0,1мас.% бору і додатково принаймні один з металів наступного ряду: метали IVa групи, а також алюміній, при цьому компоненти ряду взяті у вигляді сполуки і/або сплаву.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що використовують розчинник вуглецю, який додатково містить принаймні один з боридів металів Ia, IIa, IIIa, Va, VIa, VII та VIII груп та/або сполуку бору з вуглецем в кількості 0,05-10мас.%.
3. Спосіб за п.1 або 2, який **відрізняється** тим, що використовують розчинник вуглецю, який додатково містить нанопорошок графіту в кількості 0,05-10мас.%.

Корисна модель стосується одержання надпровідних алмазів в області їх термодинамічної стабільності, а саме способів одержання надпровідних алмазів шляхом їх спонтанної кристалізації в середовищі, що містить джерело вуглецю та його розчинник в умовах високих тиску і температури.

Відомо, що найбільш поширений спосіб одержання синтетичних алмазів є їх спонтанна кристалізація в середовищі, що містить джерело вуглецю (наприклад, графіт) та розчинник вуглецю в області термодинамічної стабільності алмазу [Patent №799496 (Belgium), COI B, 14.11.1973. Bakul V.N., Shulzhenko A.A. Procédé de synthèse de diamant et produits obtenus. - 14.05.1973].

Чистий алмаз має вкрай низьку електропровідність. Як відомо, переборюється це обмеження шляхом легування кристалів алмаза. Метод створення діркової провідності в алмазі добре відомий і полягає у введенні в нього, наприклад, домішки бору [Tsai F.Y., Ananthanarayanan K.P., Gielisse P.J., Mitra S.S. Electrical conductivity of heavily doped diamond. - J. Appl. Phys. - 1972. - 43, N 9. - P. 3677-3682]. В цій роботі досліджені напівпровідникові, леговані бором алмази. Маючи негативну

енергію деформації ґратки, бор легко вбудовується в кристалічні ґратки алмазу, при цьому практичний діапазон концентрації бору в ґратках обмежений тільки фактором руйнування кристалічної структури алмазу при утворенні в ньому занадто великої кількості дефектів.

При підвищенні концентрації легуючої домішки у алмаза з'являється ряд цікавих властивостей [Вишневский А.С., Гонтарь А.Г., Торишний В.И., Шульженко А.А. Электропроводность сильно легированного алмаза р-типа. - ФТП. - 1981. - 15, №6. - С 1145-1149]. Зокрема було встановлено, що збільшення рівня легування бором вище

$N_B \approx 7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ приводить до металевого характеру електропровідності в досліджуваному інтервалі температур 90-290К.

Найбільш близьким за технічною суттю до пропонованого способу є спосіб синтезу надпровідних алмазів [Ekimov E. A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., S.M.Stishov. Superconductivity in diamond. - Nature. - 2004. - 428, N 4. - P.542-545], який включає дію високим тиском (8-9 ГПа) при високій температурі

(13) U

(11) 35809

(19) UA

(2500-2800K) на графіт і борвмісний розчинник вуглецю, а саме карбід бору (B_4C).

Недоліками описаного способу є, по-перше, дуже жорсткі технологічні параметри синтезу, які суттєво скорочують строк служби апаратів високого тиску (АВТ), використовуваних при синтезі, по-друге, синтез алмазів відбувається в умовах великих пересичень вуглецю в розчиннику та при наявності в реакційному об'ємі великих градієнтів тиску та температури. Дія цих факторів веде до формування під час синтезу неоднорідного за своїм домішковим складом середовища кристалізації і, як наслідок, до неоднорідності розподілу домішки бору в ґратці алмазу, що є причиною низьких значень критичної температури переходу в надпровідний стан [Сверхпроводящий алмаз. - Перст. Информационный бюллетень (<http://perst.isssph.kiae.ru>). - 2004. - 11, вып. 8. - С.3].

Таким чином, головними проблемами, які треба вирішити при синтезі алмазів з високою електропровідністю, є, по-перше, забезпечення в синтезованих кристалах алмазу концентрації домішки бору, що забезпечує перехід ізолятор→метал, по-друге, рівномірний розподіл атомів бору в ґратці алмазу, що забезпечує підвищення критичної температури переходу в надпровідний стан і виключає можливість надпровідного переходу за рахунок паразитного ефекту, який пов'язаний з перколяційною надпровідністю по включенням бору.

В основу корисної моделі покладене завдання такого удосконалення способу синтезу надпровідних алмазів, при якому забезпечується такий технічний ефект, як зниження технологічних параметрів синтезу і, як наслідок, підвищується працездатність АВТ, а також такий технічний ефект як одержання алмазів з більш однорідним складом, що сприяє підвищенню температури їхнього переходу в надпровідний стан.

Означене завдання вирішується тим, що у способі синтезу надпровідних алмазів, який включає дію високим тиском при високій температурі на графіт і борвмісний розчинник вуглецю, згідно корисної моделі дію високим тиском і температурою проводять при режимах, що відповідають області стабільності алмазу, а саме: тиску вище 6,5ГПа і температурі вище 2000K, при цьому використовують розчинник вуглецю, що як борвмісну складову містить не менш 0,1мас.% бору і додатково принаймні один з металів наступного ряду: метали IVa групи, а також алюміній, а компоненти ряду взяті у вигляді сполуки і/або сплаву; можливі такі варіанти реалізації пропонованого способу, коли використовують розчинник вуглецю, який додатково містить принаймні один з боридів металів Ia, IIa, IIIa, Va, VIa, VII та VIII груп та/або сполуку бору з вуглецем в кількості 0,05-10мас.%; і/або використовують розчинник вуглецю, який додатково містить нанопорошок графіту в кількості 0,05-10мас.%.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що заявляється і технічними результатами, які досягаються при її реалізації, полягає у наступному.

Можливість одержання кристалів з високою електропровідністю впливає з теоретичних поло-

жень теорії Мотта-Хаббарда про можливість переходу ізолятор-провідник у сильнолегованих матеріалах.

Феноменологічна картина переходу метал-ізолятор згідно з цією теорією може бути представлена в такий спосіб. Легований напівпровідник стає металом, якщо концентрація домішок, вбудованих в основній ґратці, настільки висока, що їх локалізовані атомні хвильові функції починають помітно накладатися. У цьому випадку через сильну взаємодію між сусідніми центрами домішкови рівні попадають у локальну домішкову зону, як правило, на краю зони провідності основного матеріалу. Якщо щільність станів у такій домішковій зоні достатня, щоб прикріпити там фермієвський рівень, матеріал повинен показати провідні властивості звичайного металу.

Критична гранична концентрація домішок r_M (акцептори в нашому випадку), для якої має місце перехід метал-ізолятор, дана емпіричною формулою Мотта

$$a_B \cdot r_M^{1/3} = 0,26 \pm 0,01$$

де a_B - радіус домішкового бору. Оскільки бор поводить себе в алмазі, ймовірно, як регулярна дрібна домішка з $a_B \approx 3,1 \times 10^{-10}$ м, ми негайно одержуємо для граничної концентрації значення $r_M \approx 6 \times 10^{26} \text{ м}^{-3}$.

Для досягнення можливості переходу ізолятор → метал в алмазі необхідно одночасно реалізувати спосіб синтезу надпровідних алмазів в області їхньої термодинамічної стабільності дією високим тиском вище 6,5ГПа при температурі вище 2000 K на графіт з використанням пропонованого борвмісного розчинник вуглецю, що містить не менш 0,1мас.% бору і додатково принаймні один з металів наступного ряду: метали IVa групи періодичної системи елементів, а також алюміній, при цьому компоненти ряду взяті у вигляді сполуки і/або сплаву. Борвмісний розчинник вуглецю може також додатково містити принаймні один з боридів металів Ia, IIa, IIIa, Va, VIa, VII та VIII груп Періодичної системи елементів та/або сполуку бору з вуглецем в кількості 0,05-10мас.%. Крім того, він додатково може містити нанопорошок графіту в кількості 0,05-10мас.%.

Вміст в розчиннику складової бору в кількості не менш 0,1мас.% забезпечує його захоплення ґраткою кристалу, що росте, в кількості, яка забезпечує граничну концентрацію домішки бору для переходу ізолятор→метал в алмазі.

Синтез алмазів з використанням сполук або сплавів з бором металів IVa групи Періодичної системи елементів, а також алюмінію як нетрадиційних розчинників вуглецю і джерела бору для легування кристалів, що ростуть, здійснюється при більш низьких баротермічних параметрах синтезу ніж при реалізації способу згідно прототипу. Пояснюється це тим, що сполуки або сплави з бором металів IVa групи Періодичної системи елементів, а також алюмінію в контакт з графітом утворюють рідкі фази при температурах від 2000K [Самсонов Г.В., Серебрякова Т.Н., Неронов В.А.Бориды. - М.: Атомиздат, 1975. - 376с.]. Більш м'які баротермічні

параметри синтезу сприяють підвищенню кількості циклів використання АВТ, що знижує витрати на технологічне обладнання.

Крім того використання такого складу розчинників вуглецю дозволяє сформувати середовище кристалізації з рівномірним розподілом атомів бору в ньому і, як наслідок, забезпечити рівномірний розподіл атомів бору по об'єму синтезованих кристалів, що сприяє підвищенню температури переходу в надпровідний стан.

Вміст бору в розчиннику вуглецю в кількості не менш 0,1 мас. % бору визначається тим його мінімальним вмістом в середовищі кристалізації, при якому забезпечуються захват його під час синтезу ґраткою алмазу в кількості достатній, згідно з формулою Мотта, для забезпечення переходу ізолятор → метал.

Введення в розчинник вуглецю принаймні одного з боридів металів Ia, IIa, IIIa, Va, VIa, VII та VIII груп Періодичної системи елементів та/або сполуки бору з вуглецем в кількості 0,05-10 мас. % дозволяє додатково знизити температуру початку створення рідкої фази, оскільки відомо, що бориди металів вказаних груп мають меншу температуру плавлення у порівнянні з сполуками або сплавами з бором металів IVa групи. Також відомо [Лобода П.І., Богомол Ю.І. Одержання, структура та властивості сплавів систем $B_4C-Me^IVB_2$. - Металознавство та обробка металів. - 2004. - №3. - С.84-90], що сполуки або сплави з бором металів IVa групи і сполуки бору з вуглецем створюють евтектичні розчини, знижуючи температуру виникнення рідкої фази в середовищі кристалізації.

Нижній вміст додаткових компонентів (0,05мас.%) визначається мінімальним їх вмістом, при якому з'являється ефект зниження температури початку формування рідкої фази в реакційному об'ємі.

Верхній вміст додаткових компонентів розчинника обмежено тим, що при більшому ніж 10мас.% їхньому вмісті суттєво знижується розчинність вуглецю в розчиннику і проводити синтез при такому співвідношенні компонентів стає недоцільним.

Додаткове введення нанопорошку графіту в кількості 0,05-10 мас. % в розчинник вуглецю, що містить не менш 0,1мас.% бору і додатково принаймні один з металів IVa групи Періодичної системи елементів або алюмінію обумовлено тим, що, як відомо, введення в розчинник вуглецю нанопорошків графіту сприяє зниженню баротермічних параметрів синтезу алмазу.

Нижня та верхня границі вмісту нанопорошку графіту в розчинник вуглецю, згідно корисної моделі, обумовлені тими його кількостями, які роблять ефект зниження баротермічних параметрів синтезу значущим.

Синтез алмазів проводили в АВТ типу тороїд. Можливе використання і інших типів АВТ, які забезпечують створення в реакційному об'ємі комірки високого тиску під час синтезу тиск вище 6,5ГПа при температурі вище 2000К.

Спорядження реакційного об'єму комірки високого тиску здійснювали послідовними шарами графіту і розчиннику вуглецю у відповідності із співвідношеннями компонентів, представленими у

формулі корисної моделі. Такий спосіб спорядження, на нашу думку є переважним, але не єдиним. Можливі і інші варіанти взаєморозміщення графіту і розчиннику вуглецю в реакційному об'ємі комірки високого тиску (гомогенна суміш, центральне або осьове розміщення однієї з складових по відношенню до іншої), при яких забезпечується їх безпосередній контакт.

Приклади конкретної реалізації корисної моделі наведено у таблиці (додається).

Приклади 1-17 наведено для тих випадків, які стосуються заявлених ознак.

Приклади 1 і 4 ілюструють використання як розчинників вуглецю сполук з бором металу IVa групи (TiB_2) та алюмінію ($AlBi_2$), а приклади 2, 3, 5 та 6 - використання як розчинників вуглецю сплавів з бором металів IVa групи або алюмінію. В даних прикладах синтез відбувався при тиску вище 6,8ГПа та температурі вище 2100К. Дослідження одержаних електрофізичних характеристик дало такі результати: питомий електроопір -0,003-0,009Ом-см, а температура переходу в надпровідний стан T_c складала 4,9-5,8 К.

Приклади 7-14 ілюструють використання розчинників вуглецю, які додатково містять принаймні один з боридів металів Ia, IIa, IIIa, Va, VIa, VII та VIII груп та/або сполуку бору з вуглецем. Використання цих додаткових складових в розчиннику вуглецю забезпечило зниження температури синтезу не менш ніж на 80К. В усіх цих прикладах питомий електроопір та температура переходу в надпровідний стан T_c одержаних алмазів знаходилися в тих же межах, що і у прикладах 1-6.

Приклади 15-17 ілюструють використання розчинників вуглецю, які додатково містять нанопорошок графіту в кількості 0,05-10мас.%. Його вміст в складі розчинника вуглецю забезпечував додаткове зниження баротермічних параметрів синтезу (по тиску не менш ніж на 0,2ГПа, по температурі не менш ніж на 20К) у порівнянні з прикладами 1-6, а питомий електроопір та температура переходу в надпровідний стан T_c одержаних алмазів знаходилися в тих же межах, що і у прикладах 1-6. В прикладі 15 був реалізований синтез алмазів при мінімальних параметрах (тиск 6,5ГПа та температура 2000 К).

Приклади 18-24 наведено для тих випадків, які знаходяться за межами заявлених ознак. Зокрема, при тиску нижче 6,5ГПа (приклад 18) та температурі нижче 2000К (приклад 19) перетворення графіту в алмаз не відбувалося. Якщо борвмісна складова розчинника вуглецю містить менш 0,1мас.% бору (приклад 20), то при цьому не забезпечується захват його під час синтезу ґраткою алмазу в кількості достатній для забезпечення переходу ізолятор→метал. Як наслідок, питомий електроопір перевищував 50Ом-см, а перехід в надпровідний стан відбувався при температурах нижче 2К. Вміст додаткових складових розчинника вуглецю менший за 0,05мас.% (приклади 21 і 23) не впливає на баротермічні параметри синтезу, а при вмісті, більшому за 10мас.% (приклади 22 і 24), різко знижується ступень перетворення графіту в алмаз, тому використання розчинника вуглецю з таким співвідношенням компонентів недоцільне.

Приклад 25 стосується реалізації способу синтезу алмазів за прототипом. Нижня межа баротермічних параметрів синтезу, при яких були одержані алмази була наступною: тиск 8,0ГПа,

температура 2500К. Дослідження одержаних електрофізичних характеристик дало такі результати: електроопір - 0,01-0,015Ом·см, а температура переходу в надпровідний стан T_c складала 4,0-4,2К.

Таблиця

Об'єкт випробувань	№ п/п	Склад розчинника вуглецю (мас. %)														Параметри синтезу		Фізичні властивості		
		B	IVa			Al	Ia	IIa	IIIa	Va	Via	VIIa	VIII	Сполука бору та вуглецю		На-но-графіт	P, ГПа	T, К	$\rho \cdot 10^3$ Ом·см	T _c , К
			Ti	Zr	Hf		LiB ₁₂	MgB ₂	YB ₂	V ₃ B ₂	CrB ₂	ReB ₂	FeB	B ₄ C	B ₁₃ C ₂					
Склад розчинника за кор. моделю, що заявляється	1	31	69														7,0	2100	8,2	5,6
	2	1			99												8,0	2450	3,3	4,9
	3	52		48													7,7	2370	5,2	5,0
	4	83				17											6,8	2100	9,0	5,8
	5	87				13											6,8	2100	9,0	5,8
	6	0,1	77,8	22,1													7,7	2400	6,4	5,2
	7	81,5				8,5							10				6,7	2020	5,4	5,1
	8	18,2		76,8										5			7,5	2280	5,1	5,2
	9	0,95			99							0,05					8,0	2400	3,4	4,9
	10	1			98,8			0,2									8,0	2370	3,4	4,9
	11	81				17	2										6,8	2040	9,0	5,8
	12	51		42						7							7,5	2280	5,4	5,5
	13	28,6	63,4						8								6,5	2070	8,8	5,6
	14	29,4	65,6								5						6,5	2080		
	15	29,4	60,6										5		5	6,5	2000	9,0	5,8	
	16	0,95			99										0,05	7,7	2400	3,3	4,8	
	17	81,5				8,5									10	6,5	2020	8,9	5,9	
	18	81,5				8,5							10			6,0	2000	-	-	
	19	81,5				8,5							10			6,5	1950	-	-	
	20	0,09	85,1	14,01												7,7	2400	52000	1,8	
	21	0,96			99	0,95						0,04				8,0	2450	3,3	4,9	
	22	27,6	61,4						11							6,7	2090	8,1	5,5	
	23	0,95			99										0,04	8,0	2450	3,3	4,9	
	24	81,5				8,5									11	6,5	2085	7,3	5,1	
Спосіб за прототипом	22											100			8,0	2500		4		