

УДК 546.27

## СИНТЕЗ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ АЛМАЗОВ В РАСТВОРЕ УГЛЕРОДА И БОРА В РАСПЛАВАХ ЗОЛОТА И МЕДИ

© 2023 г. Е. А. Екимов<sup>1</sup>\*, В. А. Сидоров<sup>1</sup>, Р. А. Хмельницкий<sup>2</sup>, С. Г. Ляпин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Калужское ш., 14, стр. 2, Троицк, Москва, 108840 Россия

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ekimov@hppi.troitsk.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 30.08.2023 г.

Впервые не образующие боридов ростовые системы Au–B–C и Cu–B–C были использованы для синтеза легированных бором сверхпроводящих алмазов. В этих системах превращение графита в алмаз происходит при давлениях 8–9 ГПа и температурах 1620–1770 К, доступных для массового производства. Предполагается, что присутствие бора в расплавах ответственно за снижение температуры синтеза в расплаве меди и появление алмазообразующей способности расплава на основе золота. Синтезированные алмазы демонстрируют металлический характер проводимости при обычных температурах и переход в сверхпроводящее состояние при 4.5–2.5 К.

**Ключевые слова:** сверхпроводимость, алмаз, синтез, бор, золото, медь

**DOI:** 10.31857/S0002337X23090038, **EDN:** GFHCWK

### ВВЕДЕНИЕ

Чистый алмаз является изолятором с широкой запрещенной зоной 5.5 эВ. Легирование алмаза бором приводит к появлению проводимости *p*-типа с энергией активации 0.37 эВ. Атомы бора относительно легко замещают углерод в решетке алмаза, и с увеличением степени легирования образуется примесная зона. При концентрации бора выше  $(2-5) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  примесная зона смыкается с валентной и проводимость в алмазе приобретает металлический характер при обычных температурах, а при температурах жидкого гелия алмаз переходит в сверхпроводящее состояние [1–4]. Сильно легированные бором сверхпроводящие алмазы были впервые синтезированы в двойной ростовой системе C(графит)–B(B<sub>4</sub>C) при 8–9 ГПа и температурах выше 2300 К [2]. Напомним, что бор относится к нетрадиционным элементарным катализаторам, проявляющим алмазообразующую способность при температурах плавления метастабильной эвтектики графит + бор.

Попытки синтеза сверхпроводящих алмазов в расплавах традиционно используемых переходных металлов-катализаторов (например, Fe, Co, Ni) не увенчались успехом, что привнесло интригу в изучение сверхпроводимости в алмазе [5–7]. Было высказано предположение, что высокое химическое сродство бора к боридообразующим металлам могло быть препятствием в достижении

высокой степени легирования [8]. Однако сведения о прямых экспериментах, подтверждающих эту гипотезу, отсутствуют. Среди металлов, не образующих боридов, есть относящиеся к нетрадиционным каталитическим ростовым средам, например медь и цинк [9–11] и такие, например золото и серебро, которые не проявляют каталитической активности в процессе превращения графита в алмаз [9, 12].

Целью данного исследования было выяснение возможности сильного легирования алмаза бором в расплавах, не образующих боридов меди и золота.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алмазов в системах M–B–C (M = Cu или Au) проводили в толстостенной графитовой капсуле (Графит МГОСЧ, 99.99%) с наружным диаметром 6 мм и внутренним диаметром 2 мм, заполненной смесями порошков Cu (99.9) или Au (99.9%) с кристаллическим бором (99.7%). Концентрации компонентов в смесях соответствовали составам от MB до MB<sub>2</sub>. Чистые металлы были использованы в контрольных экспериментах.

Капсулу, наполненную реагентами, помещали во втулку из ZrO<sub>2</sub> в контейнере из CaCO<sub>3</sub>. Для синтеза при давлении 8–9 ГПа использовалась камера типа “тороид”. Температуру в ячейке контроли-

ровали на боковой поверхности капсулы с помощью термопары WRe5/WRe20.

Дифрактограммы были получены в режиме пропускания с использованием  $\text{CuK}_{\alpha_1}$ -излучения (Guinier Camera G670, Huber) и майларовой пленки в качестве держателя образца.

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали при комнатной температуре, для возбуждения спектров использовали лазер с длиной волны 488 нм. Для лазерной фокусировки использовался объектив  $\times 10$ , и мощность лазера на образце поддерживалась на уровне около 0.2 мВт.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нагрев графитовой капсулы прямым пропусканием тока позволяет определить температуры начала синтеза алмаза. Под давлением температура в реакционном объеме повышается при прохождении электрического тока через графитовую капсулу до значения, при котором ток начинает падать. Падение тока связано с превращением графита в алмаз, приводящим к увеличению сопротивления реакционной ячейки: графит растворяется в расплаве металлов, образуя пересыщенный углеродный раствор – ростовую среду, в которой зарождаются и растут кристаллы алмаза. Падение тока, подаваемого на нагрев, сопровождается уменьшением температуры в ячейке, и, следовательно, максимальное показание термопары дает оценку сверху температуры нуклеации алмаза. В серии экспериментов установлено, что превращение графита в алмаз на контактной границе графита со смесью золота или меди с бором стартует при температурах около 1770 и 1620 К соответственно.

Температуры синтеза алмазов в изучаемых системах Au–B–C и Cu–B–C близки температурам плавления Au (1800 К) и Cu (1620 К), оцененным

экстраполяцией известных экспериментальных зависимостей на давление 8.5 ГПа [13]. Этот удивительный факт согласуется с гипотезой Вакатцуки о появлении алмазообразующих свойств у расплавов двойными систем с донорно-акцепторным механизмом взаимодействия компонентов, которые по отдельности не являются катализаторами превращения графита в алмаз [12]. На качественном уровне изменение каталитических свойств систем с донором и акцептором электронов объясняется появлением электронной конфигурации, подобной таковой в традиционных металлах-катализаторах (Fe, Ni, Co). В нашем случае Cu и Au могут быть донорами электронов, а B – акцептором. И хотя бор и медь являются элементарными нетрадиционными катализаторами превращения графита в алмаз, каталитические свойства двойной системы могут быть существенно модифицированы с изменением электронных свойств расплавов. Напомним, что бор и медь проявляют каталитические свойства в отношении синтеза алмаза из графита при температурах выше 2300 К при давлении 8–9 ГПа [2] и 1870–2070 К при давлениях 6–7 ГПа [9–11] соответственно. Когда чистое золото или медь были загружены в ячейку для синтеза, алмаз образовывался только в присутствии меди при температурах около 1970–2070 К. В экспериментах с золотом синтез алмаза не зафиксирован при нагреве до 2300 К, что находится в соответствии с данными работ Канды и Вакатцуки [9, 12]. В то же время нельзя исключать и другое объяснение превращения графита в алмаз, связанное с “расширением” каталитических свойств бора на низкие температуры в расплавах, не образующих бориды. В любом случае вопрос механизма каталитического синтеза алмаза в изучаемых средах требует отдельного изучения.

На рис. 1 представлен характерный вид получаемых образцов, синтезированных в ростовой среде с

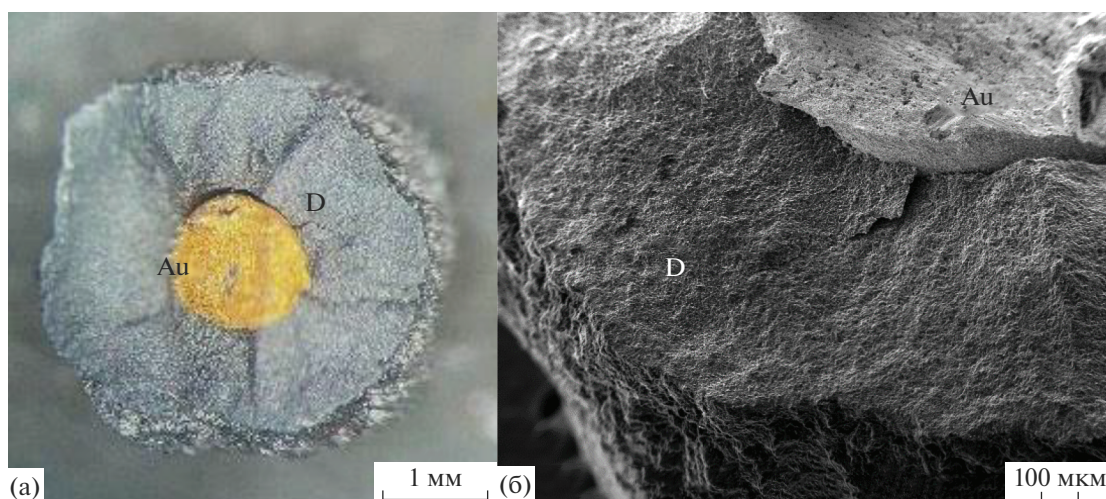


Рис. 1. Характерный вид образцов с изломом, в данном случае синтезированных в ростовой системе с золотом; D – алмаз.

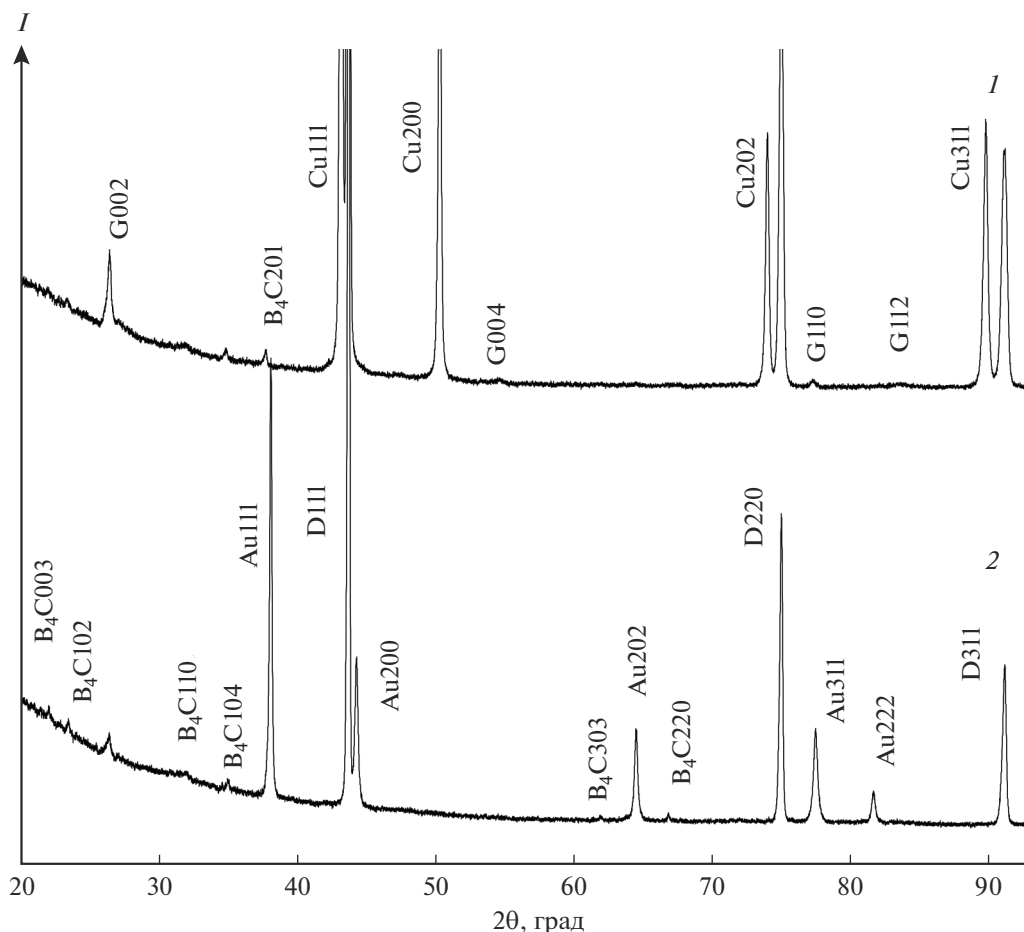


Рис. 2. Дифрактограммы алмазной оболочки образцов, синтезированных в ростовых системах Cu–B–C (1) и Au–B–C (2).

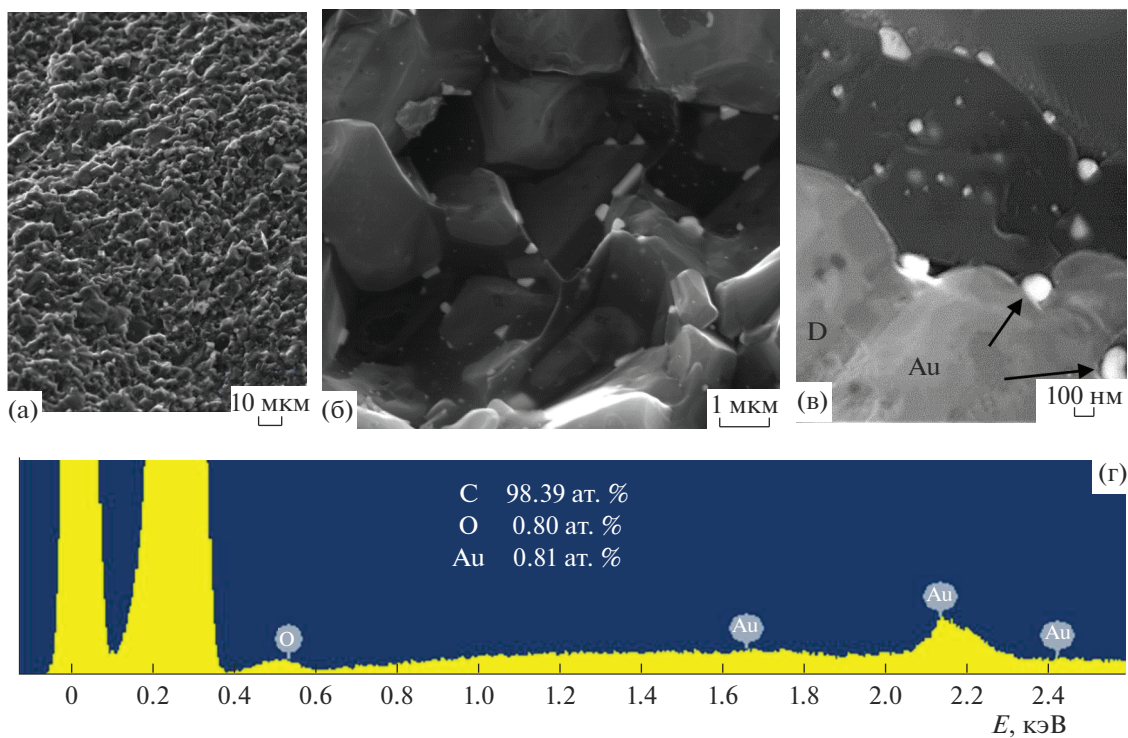
золотом. На изломе образца в центральной части видны остатки ростовой среды в виде ядра, окруженного толстым слоем поликристаллической алмазной оболочки. Рентгенофазовый анализ обнаруживает присутствие в кусочках алмазной оболочки золота или меди, а также незначительных количеств карбида бора и графита (рис. 2).

Уместно упомянуть, что имеющиеся сообщения о синтезе боридов золота и меди были впоследствии опровергнуты, однако интерес к синтезу борида AuB<sub>2</sub> в связи с поиском сверхпроводящих аналогов фаз MgB<sub>2</sub> сохранился [14–16]. Расчеты предполагают, что давление может способствовать стабилизации боридов [17]. Наши эксперименты показывают, что при давлениях до 8–9 ГПа образования боридов не происходило, даже когда состав ростовой среды полностью отвечал стехиометрии гипотетических боридов MB<sub>2</sub>.

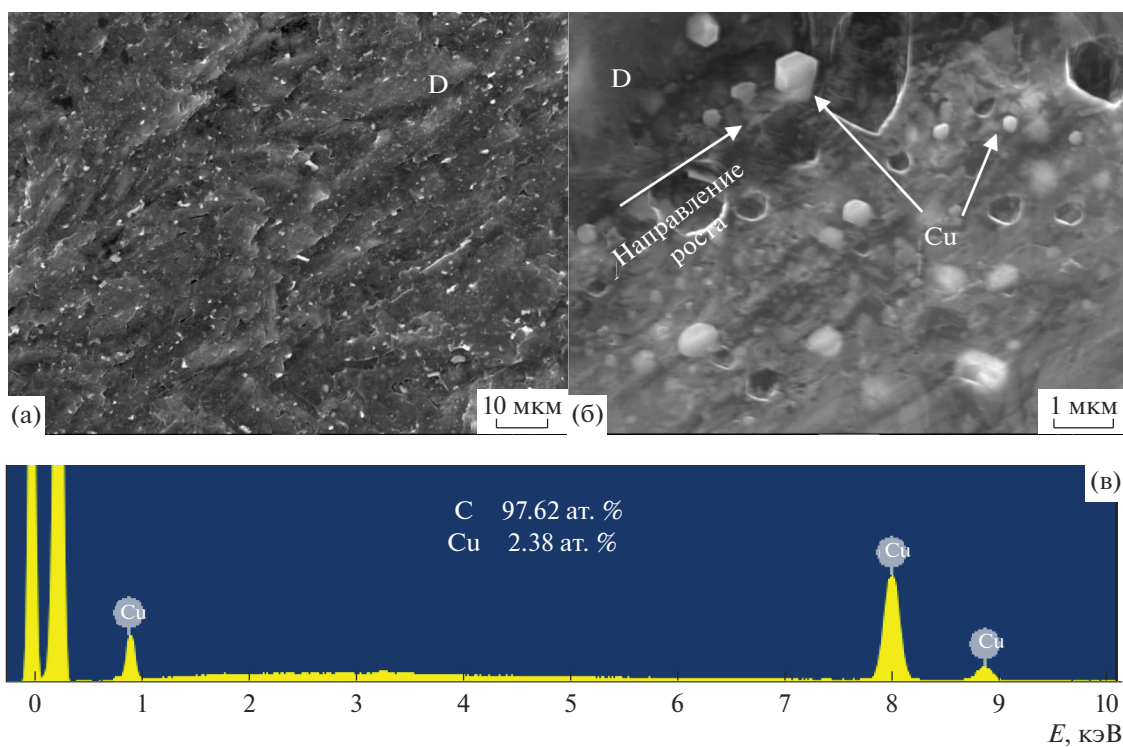
На рис. 3 и 4 показаны микроstructures алмазной оболочки образцов, синтезированных в присутствии золота и меди, а также результаты мик-

рорентгеноспектрального анализа. Для образцов, синтезированных с золотом, характерна равноосная форма зерен алмаза, включения золота располагаются в основном по границам зерен алмаза. В медных образцах алмазные зерна вытянуты вдоль радиуса от медного ядра на периферию. Из анализа морфологии вытянутых зерен можно предположить, что рост шел только в направлении (110) алмазной решетки. Медные включения равномерно распределены по объему зерен. Появление контейнерных примесей в реакционном объеме методом EDX не зафиксировано, т.е. их содержание находится ниже порога чувствительности метода 0.1–0.05 ат. %. Из опыта по синтезу алмаза следует, что примеси с содержанием менее 1% не могут влиять на результаты синтеза алмаза [18].

Изучение образцов методом рамановской спектроскопии показывает, что графит локализован на поверхности образцов, контактировавшей с графитовой капсулой. В спектрах поликристаллического алмаза идентифицируются особенности при



**Рис. 3.** Микроструктура излома алмазной оболочки образца (D), синтезированного в системе Au–B–C, и результаты микрорентгеноспектрального анализа.



**Рис. 4.** Микроструктура излома алмазной оболочки образца (D), синтезированного в системе Cu–B–C, и результаты микрорентгеноспектрального анализа.

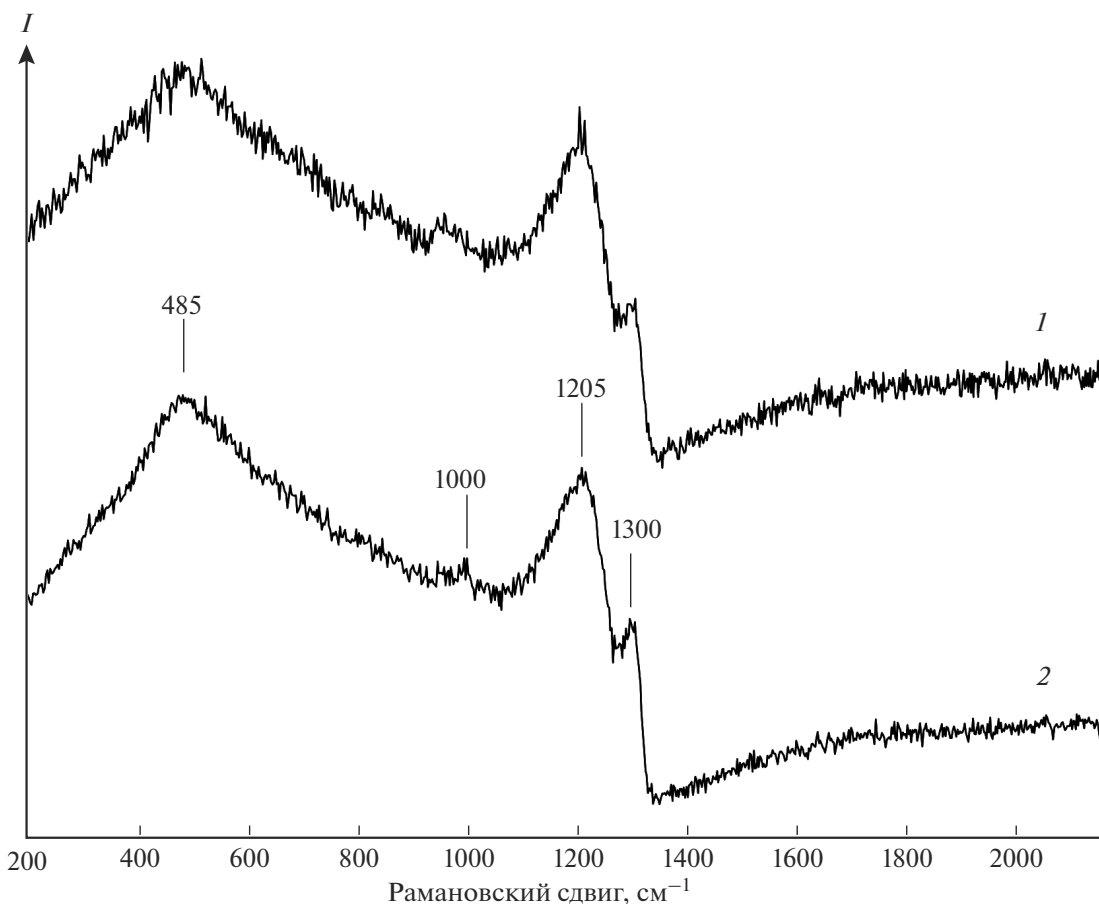


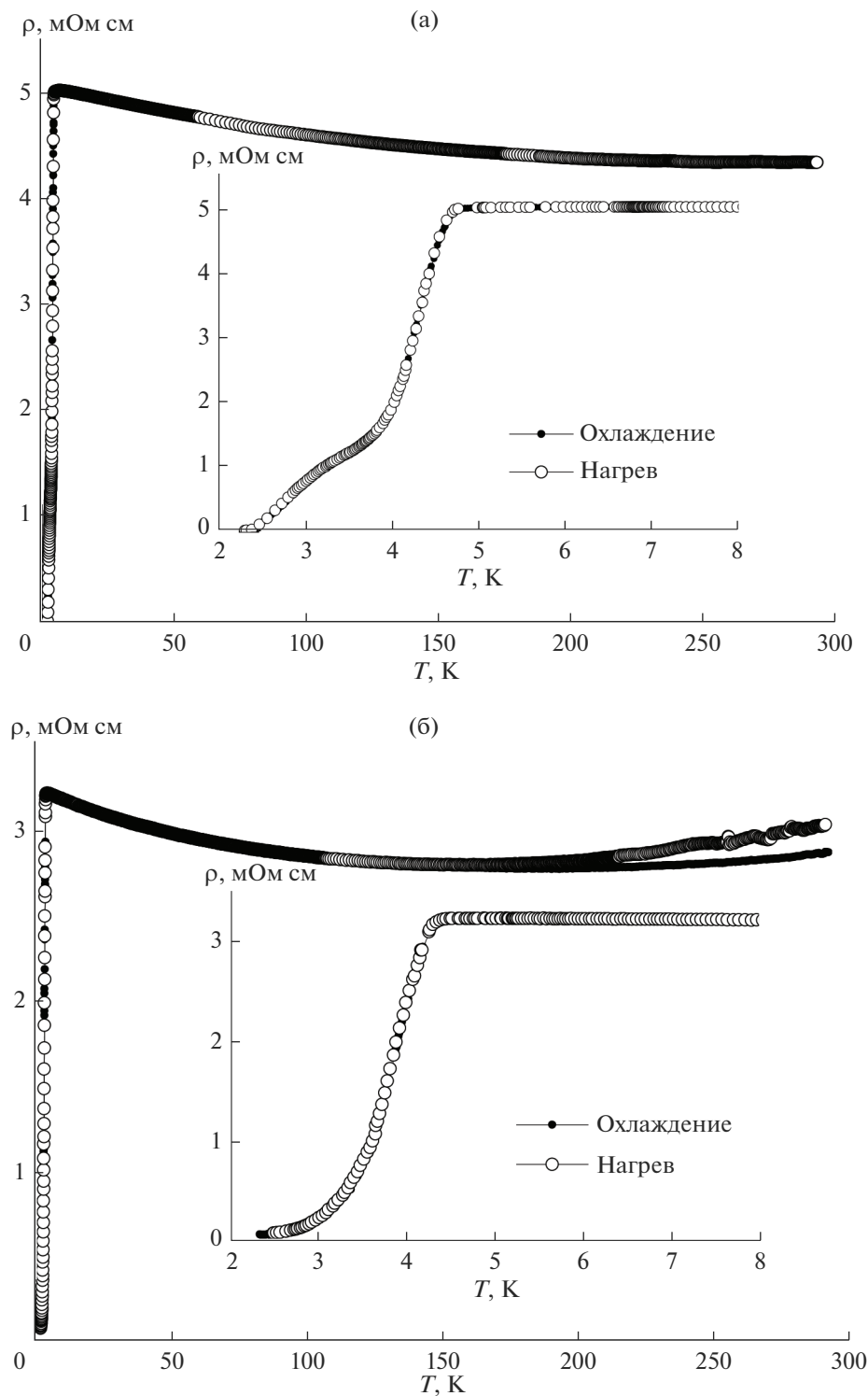
Рис. 5. Рамановские спектры поликристаллических алмазов, синтезированных в ростовых системах Cu–B–C (1) и Au–B–C (2).

485, 1000, 1205 и 1300  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для сильно легированного бором алмаза; особенности, характерные для  $sp^2$ -углерода, не обнаружены. Вариация в размерах зерен алмазов, а также положение анализируемой области на образце не сказываются заметным образом на виде спектров, свидетельствуя об относительно однородном легировании алмаза бором.

Таким образом, по мере продвижения фронта кристаллизации алмаза вглубь графитовой капсулы примесь бора из расплава M–B встраивается в алмазную решетку, а из-за быстрого роста алмаза происходит захват дисперсных включений ростовой среды.

Электротранспортные измерения проводились на фрагментах вытянутой формы с примерно одинаковым поперечным сечением вдоль фрагмента, присутствие исходной поверхности образцов со следами графитовой капсулы исключалось. На рис. 6 представлены температурные зависимости электросопротивления синтезированных образцов при охлаждении до 1.8 К. Переход в сверхпроводящее

состояние стартует при температуре 4.5 К, замедляется в интервале 3–4 К, затем идет с начальным темпом и заканчивается примерно при 2.5 К. Ступенька на переходе в сверхпроводящее состояние алмаза, синтезированного в ростовой системе с золотом, ранее наблюдалась для алмаза, полученного в двойной системе B–C [5]. Ее присутствие было объяснено неоднородностью легирования кристаллов/зерен с разными пирамидами нарастания: (111), (110), (100). В образцах с медью ступенька на температурной зависимости сопротивления отсутствует, что хорошо согласуется с единственным направлением роста, предположительно, (110) алмазных зерен в расплаве меди. Таким образом, ранее сделанное предположение о причинах неоднородного легирования алмаза бором находит свое подтверждение. На основе данных рамановской спектроскопии и транспортных измерений можно сделать вывод о высокой эффективности легирования алмаза бором в бинарных расплавах M–B.



**Рис. 6.** Температурные зависимости электросопротивления поликристаллических алмазов (при охлаждении и нагреве), синтезированных в ростовых системах Au–B–C (а) и Cu–B–C (б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые медь и золото были использованы для синтеза под давлением сильно легированных бором сверхпроводящих алмазов. При давлении 8–

9 ГПа в ростовых системах M–B–C (M = Au, Cu) образование алмаза из графита стартует при относительно невысоких температурах 1620–1770 К, что открывает возможности промышленного по-

лучения компактных образцов и выращивания монокристаллов со сверхпроводящими свойствами. Образование боридов Cu и Au не обнаружено. Предполагается, что присутствие бора в расплавах ответственно за снижение температуры синтеза в расплаве меди и появление алмазообразующей способности расплава на основе золота.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Представленное исследование было профинансировано РФФИ и GACR, проект № 20-52-26017.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят И.П. Зиброва за проведение рентгеновской съемки образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vishnevskii A.S., Gontar A.G., Torishnii V.I., Shul'zhenko A.A.* Electrical Conductivity of Heavily Doped p-Type Diamond // *Sov. Phys. Semicond.* 1981. V. 15. P. 659–661.
2. *Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M.* Superconductivity in Diamond // *Nature* 2004. V. 428. P. 542–545. <https://doi.org/10.1038/nature02449>
3. *Takano Y., Nagao M., Kobayashi K., Umezawa H., Sakaguchi I., Tachiki M. et al.* Superconductivity in Diamond Thin Films Well Above Liquid Helium Temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 2851–2853. <https://doi.org/10.1063/1.1802389>
4. *Bustarret E., Kacmarcik J., Marcenat C., Gheeraert E., Cytermann C., Marcus J. et al.* Dependence of the Superconducting Transition Temperature on the Doping Level in Single-Crystalline Diamond Films // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 237005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.237005>
5. *Ekimov E.A., Sidorov V.A., Zoteev A., Lebed Yu.B., Thomson J.D., Stishov S.M.* Structure and Superconductivity of Isotope-Enriched Boron-Doped Diamond // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 9. P. 044210. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/044210>
6. *Blank V.D., Buga S.G., Terentiev S.A., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Krechetov A.V. et al.* Low-Temperature Electrical Conductivity of Heavily Boron-Doped Diamond Single Crystals // *Phys. Status Solidi B.* 2007. V. 244. P. 413–417. <https://doi.org/10.1002/pssb.200672526>
7. *Polyakov S.N., Denisov V.N., Mavrin B.N., Kirichenko A.N., Kuznetsov M.S., Martyushov S.Y. et al.* Formation of Boron-Carbon Nanosheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond: Origin of Metallicity and Superconductivity // *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. P. 11. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1215-6>
8. *Ekimov E.A., Sidorov V.A., Maslakov K.I., Sirovinkin B.P., Krotova M.D., Pleskov Y.V.* Influence of Growth Medium Composition on the Incorporation of Boron in HPHT Diamond // *Diamond Relat. Mater.* 2018. V. 89. P. 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.010>
9. *Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S.* New Catalysts for Diamond Growth under High Pressure and High Temperature // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 784–786. <https://doi.org/10.1063/1.112230>
10. *Singhal S.K., Kanda H.* Temperature Dependence of Growth of Diamond from a Cu–C System under High Pressure // *J. Cryst. Growth.* 1995. V. 154. P. 297–302. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00200-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00200-6)
11. *Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M., Pal'yanov Y.N.* HPHT Growth and Characterization of Diamond from a Copper-Carbon System // *Diamond Relat. Mater.* 2016. V. 69. P. 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.09.009>
12. *Wakatsuki M.* New Catalysts for Synthesis of Diamond // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1966. V. 5. P. 337. <https://doi.org/10.1143/JJAP.5.337>
13. *Тонков Е.Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник в 2-х книгах / Под ред. д. ф. м. н. Понятовского Е.Г. М.: Металлургия, 1988.
14. *Pelleg J., Rotman M., Sinder M.* Borides of Ag and Au Prepared by Magnetron Sputtering // *Physica C.* 2007. V. 466. P. 61–64. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.06.009>
15. *Wald F., Stormont R.W.* Investigations on the Constitution of Certain Binary Boron-Metal Systems // *J. Less-Common. Met.* 1965. V. 9. P. 423–433. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(65\)90126-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(65)90126-8)
16. *Ahn J.H., Oh S.* High-Energy Ball-Milling for the Synthesis of Ag–B Superconducting Materials // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 504. P. S292–S294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.033>
17. *Ozisk H.B., Colakoglu K., Deligoz E.* First-Principles Study of Structural and Mechanical Properties of AgB<sub>2</sub> and AuB<sub>2</sub> Compounds under Pressure // *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 51. P. 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.043>
18. *Bundy F.P.* Diamond Synthesis with Non-Conventional Catalyst-Solvents // *Nature.* 1973. V. 241. P. 116–118. <https://doi.org/10.1038/241116a0>