

Сверхтвердые сверхпроводящие материалы на основе алмаза и кубического нитрида бора

Г. А. Дубицкий, В. Д. Бланк, С. Г. Буга, Е. Е. Семенова, В. А. Кульбачинский¹⁾, А. В. Кречетов*, В. Г. Кытин*

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Министерства образования и науки РФ,
142190 Троицк, Московская обл., Россия

* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 февраля 2005 г.

При спекании под давлением 7.7 ГПа и температуре 1973 К синтетических алмазных порошков, предварительно покрытых пленкой ниобия, получены сверхтвердые сверхпроводящие образцы с критической температурой $T_c = 12.6$ К. А при спекании под давлением 7.7 ГПа и температуре 2173 К порошков алмаза и молибдена – сверхтвердые сверхпроводники с $T_c = 9.3$ К. Показана возможность получения сверхпроводящих образцов в системе алмаз– MgB_2 и кубический нитрид бора (КНБ)– MgB_2 , с $T_c = 36.1 \div 37.5$ К.

PACS: 62.20.–x, 74.25.–q

Введение. Сверхтвердые материалы со сверхпроводящими свойствами представляют значительный интерес для создания аппаратов высокого давления, предназначенных для исследований электрических и сверхпроводящих свойств различных материалов под давлением. Кроме того, возможны технические применения в виде высокопрочных сверхпроводящих контактов в криогенных электрических машинах. Развитие криогенной аппаратуры высокого давления требует получения сверхпроводящих сверхтвердых материалов. Одной из возможностей решения этой задачи является спекание при высоком статическом давлении и температуре мелкокристаллических алмазных порошков с порошками металлов (Nb, Mo). Эти металлы при взаимодействии с алмазом образуют карбиды, связывающие кристаллиты алмаза в единый компакт и имеющие относительно высокие критические температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Сверхпроводящие композиты, состоящие из жестких сверхпроводников и нормальных металлов, находящихся в тепловом и электрическом контакте между собой, позволяют выполнить весьма противоречивые требования, предъявляемые к сверхпроводящим материалам при изготовлении крупных сверхпроводящих магнитных систем [1].

Создание материалов, сочетающих в себе такие свойства, как сверхпроводимость, сверхтвердость и высокую прочность, представляет интерес с научной и прикладной точек зрения. Одним из таких практических приложений является получение сверхтвердо-

го материала для изготовления наковален аппаратов высокого давления.

В последнее время появились сообщения о сверхпроводящих алмазах [2–4]. В [2] сообщается, что в экспериментах с алмазами *n*-типа при комнатной температуре обнаружено явление, которое интерпретировано как новый вид сверхпроводимости. Очевидно, что необходимы дополнительные экспериментальные результаты, а также теоретическое обоснование наблюдаемого явления. В работе [3] приведены экспериментальные и расчетные данные о сверхпроводимости сильно легированных бором поликристаллических агрегатах алмаза. Переход в сверхпроводящее состояние начинается при $T_c \approx 4$ К, а нулевое электросопротивление достигается при $T \approx 2.3$ К. Сделан вывод, что сверхпроводимость имеет объемный характер и обусловлена легированными алмазными частицами. Сверхпроводимость обнаружена также в сильно легированных бором алмазных пленках [4]. Начало перехода в сверхпроводящее состояние происходит при $T_c = 7.4$ К, а конец перехода – при 4.2 К.

В настоящей работе синтезированы сверхтвердые, сверхпроводящие материалы на основе следующих систем: алмаз – Nb, алмаз – Mo, алмаз – MgB_2 и кубический нитрид бора (КНБ)– MgB_2 , а также исследованы их микротвердость и сверхпроводящие свойства.

Методика приготовления образцов. Образцы материалов получены при высоких статических давлениях и температурах. Эксперименты выполнены с использованием камер высокого давления типа “наковальни с лунками” [5]. Калибровку давления проводили по скачкам электросопротивления в репер-

¹⁾ e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

ных металлах при фазовых переходах: Ва (5.5 ГПа), Вi (2.5; 2.7; 7.7 ГПа). Градуировку камер по температуре осуществляли при помощи Pt/Pt – 10%Rh и W/Re термпар.

Исходные компоненты помещали в оболочку из танталовой фольги толщиной 0.1 мм. Нагрев образцов осуществляли путем пропускания переменного тока через графитовый нагреватель, танталовую оболочку и образец. Эксперименты выполнены при давлении 7.7 ГПа и температурах 1373 (алмаз–MgB₂, КНВ), 1973 (алмаз–ниобий), 2173 (алмаз–молибден), время выдержки при заданных параметрах – 60 ÷ 90 с. Закалка образцов происходила при высоком давлении со скоростью ~ 200 град/с. После снижения давления до атмосферного образцы извлекали из ячейки высокого давления. Образцы имели следующие размеры: диаметр 4.5 мм, высоту 3.5 мм. После шлифования и полировки образцы имели форму параллелепипедов: 3.9 × 2.51 × 1.54 мм.

Фазовый состав образцов определяли рентгеновским методом с использованием дифрактометра HZG-4A, монохроматического CuK_α излучения с длиной волны 0.1541 нм. Измерения сопротивления полученных образцов проводились стандартным четырехконтактным методом. Электрические контакты изготавливались при помощи проводящей серебряной пасты. Температурные зависимости сопротивления измерялись в интервале температур 4.2 < T < 300 К. Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом.

Результаты и их обсуждение. 1. Система алмаз – ниобий. В качестве исходного материала использовали синтетический алмаз с размерами кристаллитов 80 ÷ 100 мкм, на поверхность которых была нанесена расщеплением в вакууме пленка ниобия. Общее количество ниобия, в исходном материале, составляло 24 мас.%. Эксперименты выполнены под давлением 7.7 ГПа и температуре 1973 К, время выдержки при заданных параметрах – 60 с.

На дифрактограммах имеются в основном пики, принадлежащие алмазу и монокарбиду NbC. Пики меньшей интенсивности принадлежат Nb₂C. Установлено, что синтезированный на границах кристаллитов алмаза монокарбид NbC имеет кубическую гранцентрированную решетку с параметром элементарной ячейки $a_0 = 0.447$ нм. Это значение находится в хорошем соответствии с данными для NbC, полученного другим методом [6]. Карбид Nb₂C имеет гексагональную структуру с параметрами решетки: $a_0 = 0.312$ нм, $c_0 = 0.492$ нм.

Микротвердость по Виккерсу определяли с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор

5.5 Н. Значения твердости находятся в интервале 35 ÷ 95 ГПа. По данным [6] микротвердость NbC по Виккерсу равна примерно 17 ГПа, что значительно меньше полученных нами результатов для микрообластей образцов, обогащенных NbC. Высокая твердость подобных микрообластей, вероятно, обусловлена влиянием границ алмазных кристаллитов, которые имеют значительно более высокую твердость (100–150 ГПа по разным граням, и зависит от качества кристаллов).

Температура перехода в сверхпроводящее состояние во всех измерениях фиксировалась по началу перехода. По данным исследования температурной зависимости сопротивления, синтезированные образцы имеют критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 12.6$ К (рис.1а), характерную для соединения NbC с высокой стехиометрией

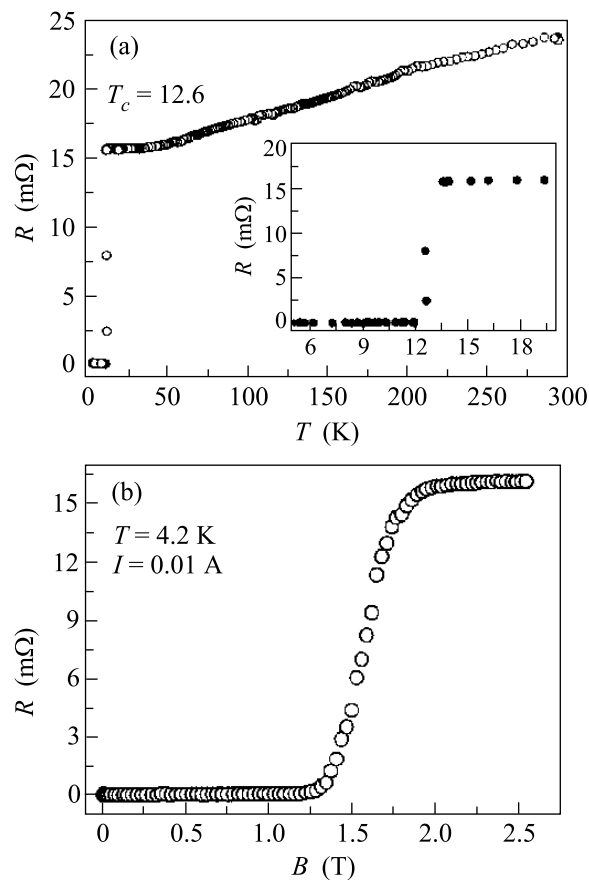


Рис.1. Температурная (а) и магнитнополевая (б) зависимости сопротивления для образца, полученного в системе алмаз – ниобий

[7–9]. Нестехиометричные соединения NbC имеют более низкую T_c , или в них вообще отсутствует сверхпроводимость. Характерной особенностью синтезированных образцов является то, что сверх-

проводящий переход оказывается достаточно узким, $\Delta T \approx 1.5$ К. Результат измерения зависимости сопротивления образца от внешнего магнитного поля (рис.1b) характерен для соединения со стехиометрией, очень близкой к NbC. Значение второго критического поля $H_{c2} = 1.25$ Тл (при $T = 4.2$ К) соответствует величине H_{c2} для пленок NbC, полученных методом лазерного испарения [8]. Таким образом, можно предположить, что на поверхности алмазных кристаллитов при спекании образуется NbC с почти идеальной кристаллической решеткой и малой концентрацией дефектов, наличие которых также снижает температуру сверхпроводящего перехода вплоть до его исчезновения [10].

2. Система алмаз – молибден. В данной системе в качестве исходного материала был использован порошок синтетического алмаза зернистостью $40 \div 100$ мкм и порошок молибдена с размерами частиц $1 \div 5$ мкм. Соотношение компонентов в смеси: 60 мас.% алмаза и 40 мас.% молибдена. Условия получения компактного материала – давление 7.7 ГПа, температура 2173 К, время выдержки 90 с. Фазовый состав образцов определяли тем же методом, как и для системы алмаз – Nb.

Идентифицированы следующие фазы, составляющие образцы: фаза алмаз, α -MoC, имеющая кубическую решетку с параметром $a_0 = 0.427$ нм (тип B1); гексагональная фаза η -MoC с параметрами кристаллической решетки $a_0 = 0.300$ нм, $c_0 = 1.452$ нм; имеются следы гексагональной фазы γ -MoC (тип WC) с параметрами $a_0 = 0.290$ нм, $c_0 = 0.282$ нм. Установленные параметры кристаллических решеток соединений молибдена с углеродом находятся в хорошем соответствии с литературными данными [6]. Микротвердость полученных образцов по Виккерсу варьируется в интервале значений $27 \div 83$ ГПа.

Композиты, полученные при взаимодействии алмазов с молибденом, являются сверхпроводниками и имеют свои характерные особенности. Во-первых, температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет $T_c = 9.3$ К, что несколько ниже значений T_c для карбида молибдена, полученного спеканием порошков молибдена и графита [11]. И, во-вторых, ширина перехода $\Delta T \approx 5$ К больше, чем в системе алмаз – ниобий. На рис.2 представлена температурная зависимость сопротивления таких композитов.

3. Системы алмаз – MgB_2 и КНБ – MgB_2 . Диборид магния MgB_2 , объемная сверхпроводимость в котором открыта сравнительно недавно [12, 13], имеет, по сравнению с T_c карбидов ниобия и молибдена, значительно более высокое значение $T_c = 39$ К.

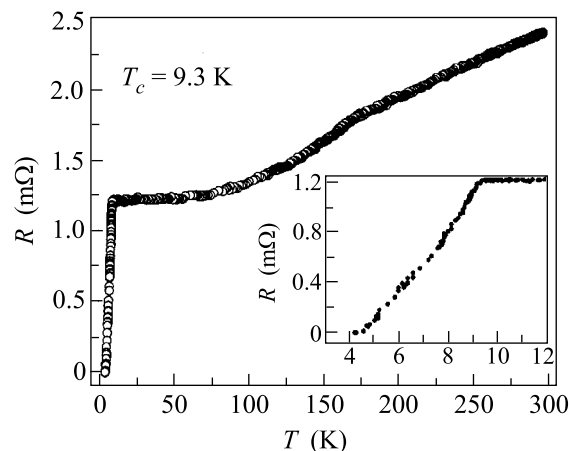


Рис.2. Температурная зависимость сопротивления образца, полученного в системе алмаз – молибден

Опубликовано значительное количество работ по изучению влияния на сверхпроводящие свойства MgB_2 условий его получения, обработки при высоких давлениях и температурах, а также допирования различными элементами [14–20]. Представляет интерес получение сверхпроводящего композитного материала с использованием в качестве сверхтвердой составляющей алмаза и кубического нитрида бора, а в качестве сверхпроводящей компоненты – MgB_2 . В качестве исходного материала мы использовали порошки MgB_2 промышленного производства с содержанием основного продукта 98.5%. Дополнительное измельчение позволило уменьшить размер частиц до $5 \div 10$ мкм. Приготовленные смеси содержали по 80 мас.% сверхтвердых составляющих и по 20 мас.% MgB_2 . Зернистость порошков алмаза составляла $40 \div 100$ мкм, а порошков КНБ – $28 \div 40$ мкм. Сборка ячеек высокого давления и методика проведения эксперимента осуществлялись как и для системы алмаз – молибден. В одном из вариантов проведения экспериментов использовали алмазный порошок, покрытый ниобием. Условия получения образцов – давление 7.7 ГПа, температура 1373 К, время выдержки 60 с.

Микротвердость по Виккерсу образцов, полученных в системе алмаз – MgB_2 , варьируется в интервале значений $25 \div 78$ ГПа, а образцов, полученных в системе КНБ – MgB_2 , находится в интервале $24 \div 57$ ГПа. По данным [15] микротвердость образцов MgB_2 , синтезированных при 2 ГПа и 1073 К из элементов с добавлением в исходную шихту 2 мас.% порошка тантала, равна 12.79 ГПа.

Были измерены температурные зависимости сопротивления для полученных образцов, которые показали, что температуры перехода в сверхпроводя-

щее состояние $T_c \approx 37$ К, что близко к известной величине для MgB_2 [12]. Это свидетельствует о том, что основную роль в сверхпроводимости данных композитных материалов играет MgB_2 , а матрица из КНБ и алмаза незначительно меняет T_c . При этом механические свойства такого сверхпроводящего материала значительно выше, чем компактированного MgB_2 . Полученные данные представлены на рис.3.

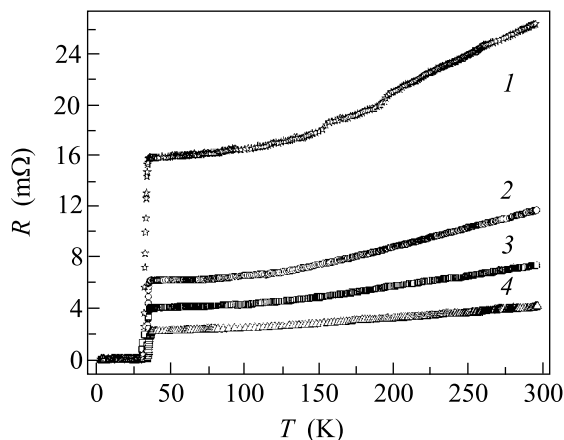


Рис.3. Температурная зависимость сопротивления образцов композитов, полученных в системах: КНБ – MgB_2 , $T_c = 36.1$ (1), алмаз – MgB_2 , $T_c = 36.9$ (2), MgB_2 , $T_c = 37$ К (3) и алмаз – ниобий – MgB_2 , $T_c = 37.5$ (4)

Заключение. В условиях высоких давлений и температур в системе алмаз – ниобий получен композитный сверхпроводящий сверхтвердый материал в виде алмазной матрицы и сверхпроводящих каналов с $T_c = 12.6$ К, состоящих из монокарбида NbC совершенной кристаллической структуры.

В системе алмаз – молибден получен композитный материал, состоящий из алмазной матрицы и сверхпроводящих каналов преимущественно монокарбида молибдена MoC с $T_c = 9.3$ К. Из композитов таких типов возможно изготовление конструктивных элементов различных устройств.

В системах алмаз – MgB_2 , КНБ – MgB_2 получены композитные материалы с матрицами из сверхтвердых составляющих (80 мас.%) и каналов, состоящих из MgB_2 с $T_c = 36.1$ – 37.5 К.

Значения микротвердости образцов, полученных в изученных системах, позволяют сделать вывод о том, что каркас композитов (состоящий из КНБ или алмаза) составляющий большую часть объема образцов, имеет микротвердость $57 \div 95$ ГПа. Такие значения микротвердости характерны для сверхтвердых компактных поликристаллических материалов на основе КНБ и алмаза, используемых для изготовления различных видов абразивных и лезвийных инстру-

ментов [21]. Таким образом, можно сделать вывод, что используемый способ позволяет получать высокопрочные сверхтвердые сверхпроводящие материалы.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-17368-а.

1. А. В. Гуревич, Р. Г. Минц, А. Л. Рахманов, *Физика композитных сверхпроводников*, М.: Наука, 1987.
2. J. F. Prins, *Semiconductor Science and Technology* **18**, 131 (2003).
3. E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer et al., *Nature* **428**, 542 (2004).
4. Y. Takano, M. Nagao, K. Kobayashi et al., *Abstract book 15th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Diamond'2004*, 12-17. 09. 2004, Riva del Garda, Italy, No.4.4.
5. В. Н. Нарожный, Г. Н. Степанов, Г. А. Дубицкий и др., *Физика и техника высоких давлений* **27**, 88 (1988).
6. Л. Тот, *Карбиды и нитриды переходных металлов*, М.: Мир, 1974.
7. Ю. С. Каримов, Т. Г. Уткина, *Письма в ЖЭТФ* **51**, 468 (1990).
8. Н. П. Шабанова, С. И. Красносвободцев, В. С. Ноздрин и др., *ФТТ* **38**, 1969 (1996).
9. С. И. Красносвободцев, Н. П. Шабанова, Е. В. Екимов и др., *ЖЭТФ* **108**, 970 (1995).
10. W. E. Pickett, B. M. Klein, and R. Zeller, *Phys. Rev.* **B34**, 2517 (1986).
11. R. H. Willens, E. Buehler, and B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **159**, 327 (1967).
12. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka et al., *Nature* **410**, 63 (2001).
13. Y. Zenitani and J. Akimitsu, *AAPPS Bulletin* **13**, 26 (2003).
14. C. U. Jung, Min-Seok Park, W. N. Kang et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 26 (2001).
15. T. A. Prikhna, W. Gawalek, A. B. Surzhenko et al., *Physica C* **1543**, 372 (2002).
16. W. Pachla, P. Kovac, R. Diduszko et al., *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 7 (2003).
17. A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio et al., *Physica C* **97**, 400 (2004).
18. P. Toulemonde, N. Musolino, R. Flukiger, *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 7 (2003).
19. Y. Zhao, C. H. Cheng, X. F. Rui et al., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2916 (2003).
20. S. X. Dou, W. K. Yeoh, J. Horvat et al., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4996 (2003).
21. А. А. Шульженко, Б. И. Гинзбург, Н. И. Ховах и др., *Сверхтвердые материалы* **1**, 23 (1987).