Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 10, с. 673 – 678

Получение нано- и микроразмерных алмазов с Si–V и N–V люминесцентными центрами при высоких давлениях в системах на основе смесей углеводородных и фторуглеродных соединений

В. А. Давыдов[1)], *А. В. Рахманина*, *С. Г. Ляпин*, *И. Д. Ильичев*[+], *К. Н. Болдырев*[*], *А. А. Ширяев*[×○], *В. Н. Агафонов*[∇2)]

Институт физики высоких давлений им. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Россия

[+]*Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия*

[*]*Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Россия*

[×]*Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия*

[○]*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017 Москва, Россия*

[∇]*GREMAN, UMR CNRS-CEA 6157, Université F. Rabelais, 37200 Tours, France*

Поступила в редакцию 31 марта 2014 г.

В работе предложен новый метод синтеза нано- и микроразмерных алмазов с различным содержанием люминесцентных кремний–вакансия (Si–V) и азот–вакансия (N–V) центров при высоких статических давлениях в ростовых системах на основе смесей углеводородных, фторуглеродных и кремнийорганических соединений без использования металлов-катализаторов. Исследование спектров фотолюминесценции и поглощения полученных алмазов показывает высокую эффективность предлагаемой схемы легирования алмазов на нано- и микроразмерных уровнях.

DOI: 10.7868/S0370274X14100063

Разработка эффективной методики получения нано- и микроразмерных алмазов с люминесцентными точечными дефектами типа кремний–вакансия (Si–V) и азот–вакансия (N–V) является одной из актуальных задач современного материаловедения в связи с появлением ряда многообещающих квантово-физических и биомедицинских направлений использования этих материалов. Здесь особенно выделяются применение люминесцентных наноалмазов в качестве однофотонных эмиттеров в области квантовых вычислений, криптографии, в оптических компьютерах [1–5], а также использование их в качестве прижизненных внутриклеточных маркеров в биомедицинских исследованиях [6, 7].

В настоящее время алмазные материалы с оптически активными Si–V- и N–V-центрами обычно получают методом осаждения из газовой фазы с использованием различных вариантов так называемой CVD (Chemical vapor deposition) технологии [8–13], посредством ионной имплантации примесных атомов в алмаз [14] и методом высокотемпературного синтеза при высоких давлениях в ростовых системах с металлами-катализаторами [15, 16].

В [16] был проведен сравнительный анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) легированных кремнием поликристаллических алмазных пленок, полученных методом CVD, и монокристаллов алмаза, выращенных при давлении 6 ГПа из никелевого расплава при 1500 °C. Он показал, что ширина бесфононной линии ФЛ отрицательно заряженного $(\mathrm{Si{-}V})^-$-центра при 737 нм (1.683 эВ) в образцах, синтезированных при высоких давлениях, оказывается существенно меньше, чем в алмазах, полученных методом CVD. Данный факт свидетельствует о том, что алмазы, синтезированные при высоких давлениях, более качественны по своей структуре и менее дефектны. Однако наличие металлических включений в легированных алмазах, выращенных при высоких давлениях с использованием металлов-катализаторов, в ряде случаев становится органическим недостатком этих материалов, препятствующим их практическому применению. В частности, повышенная цитотоксичность наноразмерных включений железа, никеля и других металлов в люминесцентных алмазах является фактором, неблагоприятным для их непо-

[1)]e-mail: vdavydov@hppi.troitsk.ru

[2)]V. Agafonov

средственного применения в качестве прижизненных внутриклеточных маркеров. В целом можно констатировать, что задача получения наноалмазов с заданными размерными, люминесцентными и прочими требуемыми характеристиками еще не нашла приемлемого решения в рамках как вышеуказанных, так и взрывных технологий.

В настоящей работе рассмотрены возможности нового метода синтеза нано- и микроразмерных фракций люминесцентных алмазов с различным содержанием оптически активных кремний–вакансия и азот–вакансия центров при высоких статистических давлениях в системах на основе смесей углеводородных и фторуглеродных соединений без использования металлов-катализаторов.

Принципиальная возможность получения особо чистых и легированных алмазов на основе термических превращений углеводородов и других органических соединений при высоких давлениях была показана ранее в работах [17–19]. Так, в результате изучения процессов термических превращений нафталина и других полициклических ароматических углеводородов при давлении 8 ГПа [19] было установлено, что температурный порог начала образования алмаза практически не зависит от природы исходного углеводородного соединения и составляет $\sim 1300\,^{\circ}$C. При этом основным продуктом превращения углеводородов являются монокристаллы алмаза размером 5–40 мкм. Недавно [20, 21] в результате исследования индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений различных фторуглеродных соединений и их бинарных смесей с углеводородами было обнаружено существенное различие параметров p, T, морфологического и фракционного составов продуктов разных стадий термических превращений в системах на основе чистых углеводородных, фторуглеродных соединений и их бинарных смесей. Оно обусловлено синергистическим влиянием фтора и водорода на процессы превращений углеродсодержащих материалов. В частности, было показано, что температурный порог начала образования алмаза в условиях обработки гомогенных смесей нафталина ($C_{10}H_8$) и высокофторированного графита ($CF_{1.1}$) при давлении 8 ГПа снижается от температуры 1300 °C, характерной для нафталина, до 900 °C. Другой важной особенностью превращений бинарных смесей $C_{10}H_8$-$CF_{1.1}$ по сравнению с превращениями чистого нафталина оказалось массовое образование наноразмерных алмазов. Они появляются в продуктах наряду с микроразмерной фракцией алмаза, типичной для превращений углеводородов. Учитывая, что данная особенность превращений смесей углеводородных и фторуглеродных соединений резко расширяет размерный диапазон получаемых алмазов, мы попытались изучить возможность использования такого рода систем для синтеза люминесцентных алмазов, в первую очередь наноразмерных алмазов с различной концентрацией Si–V и N–V оптических центров как наиболее востребованных на сегодняшний день.

В качестве исходных углеводородного и фторуглеродного компонентов бинарной смеси были использованы нафталин (Chemapol) и высокофторированный графит $CF_{1.1}$ (Aldrich Chemical) с содержанием примесей менее 0.5 %. В качестве основной кремний-легирующей добавки применялся тетракис(триметилсилил)силан ($C_{12}H_{36}Si_5$), производства Stream Chemicals.

С целью сравнительного изучения оптических свойств алмазов в зависимости от состава исходной ростовой системы в работе был осуществлен синтез алмазов при 8 ГПа в системах на основе чистого нафталина, гомогенных бинарных смесей $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$ с молярным отношением компонентов 1:1 и тройных гомогенных смесей $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$–$C_{12}H_{36}Si_5$ с различным содержанием легирующего компонента. Синтез осуществлялся на аппарате высокого давления типа "Тороид". Процедура синтеза подобна описанной в работе [20]. Характеризация полученных образцов проводилась методами рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и спектроскопии ближнего инфракрасного (БИК) диапазона. Микроскопические исследования выполнялись с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Ultra plus (Carl Zeiss) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-1230. Измерения спектров ФЛ и КРС были выполнены на тройном спектрометре Princeton Instruments TriVista 555 с использованием 50× объектива микроскопа Olympus BX51 и Ar^+ лазерной линии 488 нм в качестве источника возбуждения. Температурные зависимости спектров в интервале 80–300 K снимались с помощью криоприставки Linkam THMS 600. Спектры поглощения в БИК-диапазоне регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR с криорефрижератором Cryomech ST-403.

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения алмазных материалов, полученных на основе нафталина (8 ГПа, 1300 °C), бинарной смеси $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$ (8 ГПа, 1000 °C) и тройной смеси $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$-$C_{12}H_{36}Si_5$ (8 ГПа, 1100 °C) с атомным соотношением Si/C в исходной шихте 0.07.

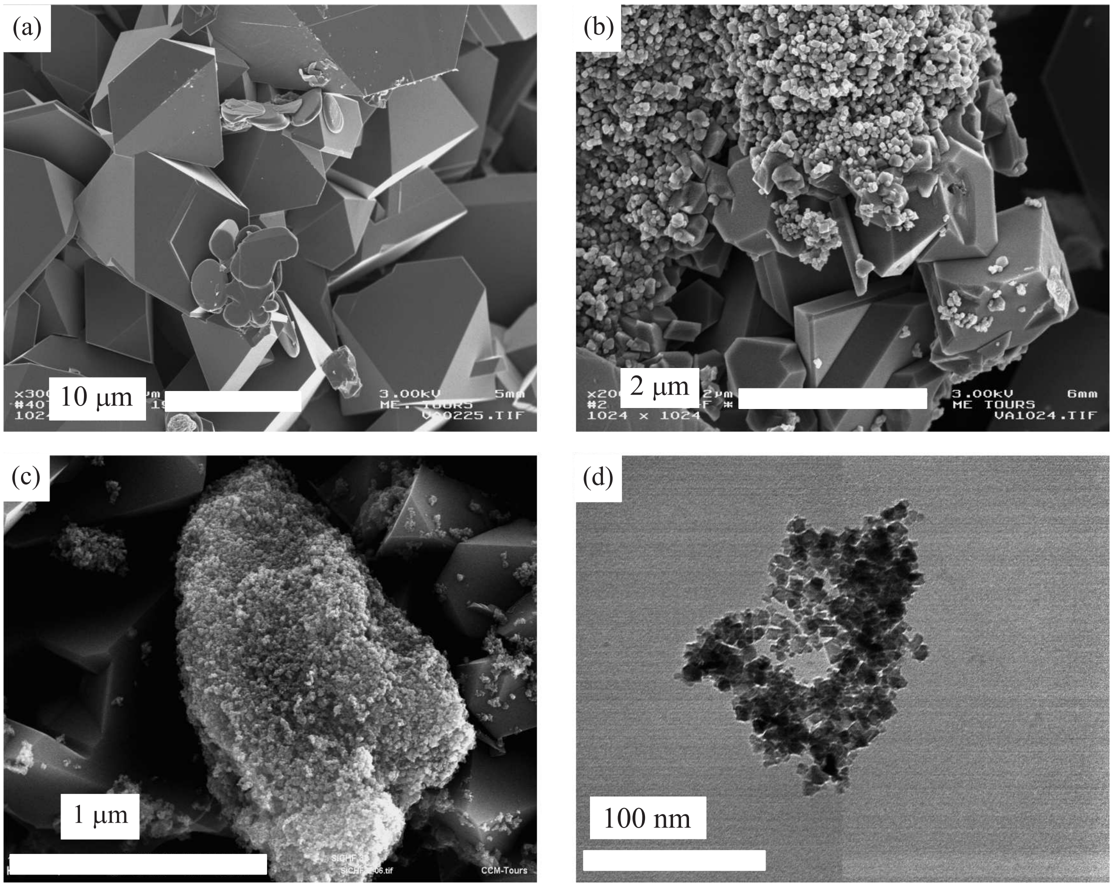

Рис. 1. СЭМ-изображения алмазных материалов, полученных на основе нафталина (a), бинарной смеси $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$ (b) и тройной смеси $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$–$C_{12}H_{36}Si_5$ с атомным соотношением Si/C в исходной шихте 0.07 (c). (d) – ПЭМ-изображение частиц наноразмерной фракции алмаза, выделенной из продукта превращения тройной смеси

Данные СЭМ-изображения наглядно демонстрируют, что в продуктах превращения исследуемых бинарной и тройной смесей наряду с микрокристаллической фракцией алмаза, характерной для чистого нафталина, присутствует заметное количество наноалмазов. Содержание последних зависит от концентрации фторуглеродного компонента в составе исходной смеси. Анализ ПЭМ-изображений наноразмерных фракций алмаза (рис. 1d), выделенных из ультразвуковых водных дисперсий алмазных продуктов после осаждения в результате центрифугирования алмазов микронного и субмикронного размеров, показывает, что они представляют собой совокупность изометричных наночастиц размером 5–40 нм.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ и КРС алмазных образцов, полученных из чистого нафталина (рис. 2a), гомогенной смеси $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$ (рис. 2b) и тройных смесей $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$–$C_{12}H_{36}Si_5$ с различным содержанием кремния в исходной шихте (рис. 2c–e). Спектры представляют интегральные характеристики алмазных образцов до процедуры их фракционного разделения.

Приведенные данные демонстрируют явную зависимость спектров ФЛ от состава исходной шихты. Согласно рис. 2a наряду с наиболее интенсивной линией КРС алмаза при 522 нм ($1332\,\text{см}^{-1}$) основными в спектрах образцов, полученных из нафталина, являются линии при 575.1 нм (2.156 эВ) и 637.5 нм (1.945 эВ). Они относятся к азотным примесным центрам в алмазе: нейтральному, $(N–V)^0$, и отрицательно заряженному $(N–V)^-$, центрам типа азот–вакансия [22, 23]. Заметим, что в исходную шихту не вводились специальные азотсодержащие компоненты. Поэтому появление азотных дефектов в кристаллах алмаза, полученных из нафталина, свидетельствует о самопроизвольном легировании алмаза в процессе синтеза. Оно происходит за счет атмосферного азота, сорбированного на поверхности порошка нафталина, который использовался для приготовления прессованных заготовок исходного мате-

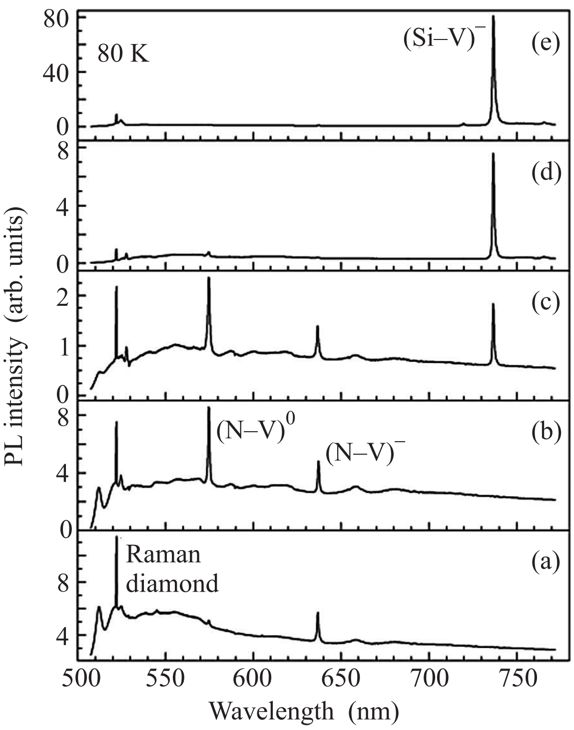

Рис. 2. Спектры фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света алмазных образцов, полученных из чистого нафталина (a), гомогенной смеси $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$ (b) и тройных смесей $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$–$C_{12}H_{36}Si_5$ со значениями атомного отношения Si/C в исходной шихте 0.02 (c), 0.04 (d) и 0.07 (e) при температуре 80 K

риала, помещавшихся затем в камеру высокого давления. Следует также отметить, что в случае нафталина интегральная интенсивность бесфононной линии люминесценции отрицательно заряженного азотного примесного центра намного больше интенсивности линии нейтрального центра.

В алмазах, полученных на основе бинарных смесей $C_{10}H_8$–$CF_{1.1}$, линии $(N\text{-}V)^-$- и $(N\text{–}V)^0$-центров в спектрах ФЛ остаются основными (рис. 2b). При этом их интенсивность по отношению к интенсивности линии КРС алмаза заметно возрастает. Последнее говорит об увеличении концентрации азотных примесных центров в алмазах, полученных на основе бинарных смесей, по сравнению с алмазами из нафталина. Причиной этого, на наш взгляд, является большая площадь удельной поверхности, характерная для порошка исходного фторированного графита $CF_{1.1}$. В результате в заготовки исходной смеси вводится повышенное количество сорбированного азота. Другой особенностью спектров ФЛ алмазов, полученных из продуктов карбонизации бинарной смеси, является изменение соотношения интенсивностей линий $(N\text{–}V)^-$- и $(N\text{–}V)^0$-центров по сравнению с алмазами из чистого нафталина. Доминирующей в спектре становится линия, связанная с $(N\text{–}V)^0$-центрами. Подобное соотношение интенсивностей линий двух типов азотных центров характерно для всех алмазов, полученных в ростовых системах, содержащих фторуглеродные компоненты.

На рис. 2c-e показана эволюция спектров ФЛ алмазов, полученных на основе тройных смесей, по мере увеличения содержания в исходной шихте кремнийсодержащего компонента. Особенностью данных спектров является возникновение в них интенсивной линии при 737 нм (1.683 эВ) с шириной на полувысоте 1.0–1.1 нм. Эта линия соответствует бесфононной люминесценции отрицательно заряженного $(Si\text{–}V)^-$-центра в алмазе [14, 24, 25]. Анализ соотношения интенсивностей данной линии и линии КРС алмаза при 522 нм показывает, что повышение содержания $C_{12}H_{36}Si_5$ в составе исходной смеси сопровождается увеличением концентрации $(Si\text{–}V)^-$-дефектов в алмазах.

В рамках оценки степени однородности легирования алмазов на микро- и наноразмерных уровнях изучены спектры ФЛ микро- и наноразмерных фракций, полученных в результате фракционного разделения водных дисперсий алмазных продуктов посредством их центрифугирования. Фрагменты спектров ФЛ при 80 K микро- и наноразмерных фракций алмаза, полученных на основе тройной смеси с Si/C = 0.07, приведены на рис. 3. Видно, что для обеих выделенных фракций характерно высокое содержание люминесцентных центров типа $(Si\text{–}V)^-$. Представленные спектры демонстрируют также основные детали фононного крыла спектральной полосы, отвечающей излучательному электронному переходу на примесном $(Si\text{–}V)^-$-центре в алмазе. Наиболее яркой линией фононного крыла является линия при 766 нм. Она соответствует квазилокальным колебаниям Si-дефекта в алмазе [26]. Эта линия позволяет провести однозначную идентификацию оптического центра как отрицательно заряженного $(Si\text{–}V)^-$-дефекта в алмазе. Вместе с тем в спектрах ФЛ наблюдается линия при 720 нм, не относящаяся к $(Si\text{–}V)^-$-центру. Химическая обработка алмазов в кипящей смеси серной и азотной кислот приводит к практически полному исчезновению указанной линии. Это позволяет считать, что появление линии при 720 нм связано с присутствием в алмазном материале, извлекаемом непосредственно из камеры высокого давления, незначительного количества загрязнений, которые представляют собой остатки графитоподобных продуктов карбонизации, не перешедших в алмазную фазу. Ранее связь линии при 720 нм с присутствием

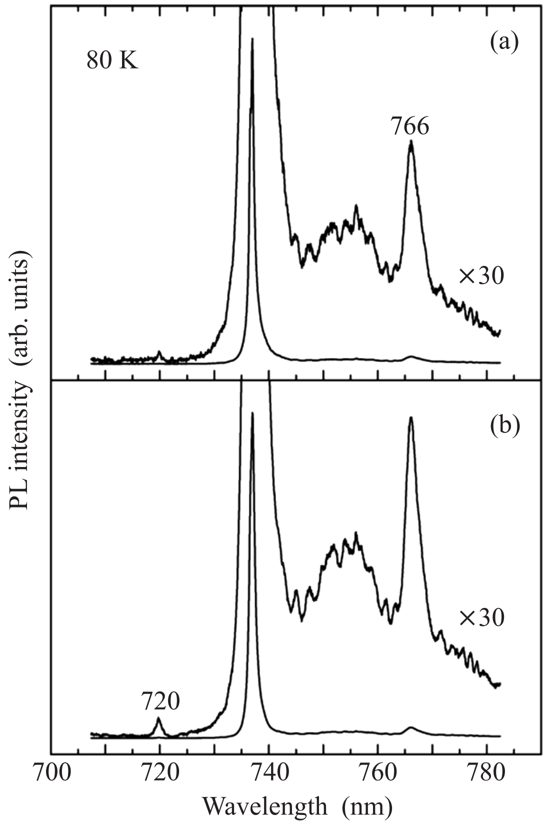

Рис. 3. Спектры фотолюминесценции при 80 K наноразмерной (a) и микроразмерной (b) фракций алмаза, полученных в результате фракционного разделения образца, синтезированного на основе тройной смеси с Si/C = 0.07

в образце неалмазных sp^2-связанных состояний углерода отмечалась в работе [27].

На рис. 4 приведен спектр поглощения в БИК-диапазоне при $T = 3$ K порошка, состоящего из неразделенной смеси нано- и микроразмерных фракций алмаза. Он показывает, что наряду с оптическими центрами на основе отрицательно заряженных точечных дефектов типа $(\text{Si–V})^-$ (линия при 737 нм с шириной 1.2 нм) в алмазах присутствуют и оптические центры, связанные с нейтральными дефектами типа $(\text{Si–V})^0$ [25] (линия при 946 нм с шириной 2.1 нм). При этом согласно данным рис. 4 относительная интенсивность линии поглощения, обусловленной наличием в полученных образцах $(\text{Si–V})^-$-центров, существенно выше интенсивности линии поглощения $(\text{Si–V})^0$-центров. В спектре поглощения наблюдается еще одна узкая линия при 756 нм, предположительно также связанная с кремнийсодержащим центром [23]. Относительно широкие и слабоинтенсивные линии поглощения с центрами 784, 857

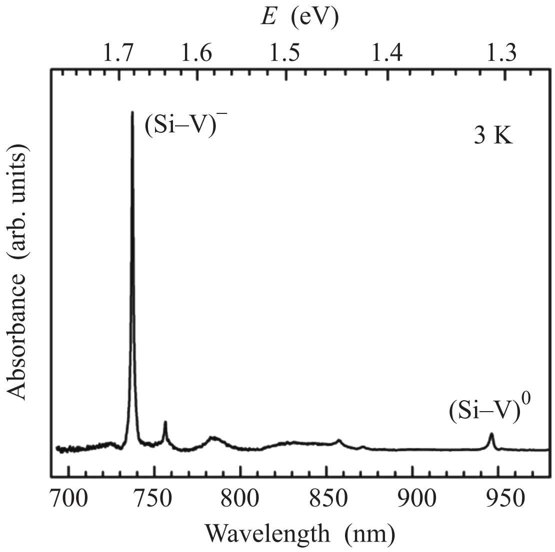

Рис. 4. Спектр поглощения в БИК-диапазоне при температуре 3 K алмазного образца, полученного из тройной смеси с Si/C = 0.07

и 871 нм могут быть обусловлены другими дефектными центрами, присутствующими в алмазах.

Полученные результаты позволяют заключить, что метод синтеза легированных алмазов на основе смесей углеводородных, фторуглеродных и кремнийорганических соединений является весьма эффективным методом получения как нано-, так и микроразмерных фракций алмаза с различной концентрацией люминесцентных центров $(\text{Si-V})^-$, $(\text{Si–V})^0$, $(\text{N–V})^-$ и $(\text{N–V})^0$-типов. Он открывает новые возможности на пути создания однофотонных эмиттеров и биомаркеров различного назначения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 12-03-00787 и 12-05-00208).

---

1. E. Kuill, R. Laflaume, and G. J. Milburn, Nature **409**, 46 (2001).
2. N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, and H. Zbinder, Rev. Mod. Phys. **74**, 145 (2002).
3. F. Jelezko and J. Wrachtrup, Phys. Stat. Sol. A **203**, 3207 (2006).
4. S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildangeret, J. Meijer, and A. Zaitsev, New J. Phys. **13**, 035024 (2011).
5. I. Aharonovich, A. D. Greentrce, and S. Prawer, Nature Photon **5**, 397 (2011).
6. J.-I. Chao, E. Perevedentseva, P.-H. Chung, K.-K. Liu, C.-Y. Cheng, C.-C. Chang, and C.-L. Cheng, Biophys. J. **93**, 2199 (2007).
7. A. Catledge and S. Sonal, Adv. Sci. Lett. **4**, 512 (2011).

8. L. Bergmann, B. R. Stoner, K. F. Turner, J. I. Glass, and R. J. Nemanich, J. Appl. Phys. **73**, 3951 (1993).
9. A. V. Turukhin, C.-H. Liu, A. A. Gorokhovsky, R. R. Alfano, and W. Phillips, Phys. Rev. B **54**, 16448 (1996).
10. D. V. Musale, S. R. Sainkar, and S. T. Kshirsagar, Diam. Relat. Mater. **11**, 75 (2002).
11. S. A. Grudinkin, N. A. Feoktistov, A. V. Medvedev, K. V. Bogdanov, A. V. Baranov, A. Ya. Vul, and V. G. Golubev, J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 062001 (2012).
12. S. Singh and S. A. Catledge, J. Appl. Phys. **113**, 044701 (2013).
13. J. Barjon, E. Rzepka, F. Jomard, J. M. Laroche, D. Ballutand, T. Kociniewski, and J. Chevallier, Phys. State. Sol. (a) **202**, 2177 (2005).
14. В. С. Вавилов, А. А. Гиппиус, А. М. Зайцев, Б. В. Дерягин, Б. В. Синицын, А. Е. Алексеенко, ФТП **14**(9), 1811 (1980).
15. G. Sittas, H. Kanda, I. Kiflawi, and P. M. Spear, Daimond Relat. Mater. **5**, 866 (1996).
16. C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, and G. Sittas, Phys. Rev. B **51**, 16681 (1995).
17. Е. Н. Яковлев, О. А. Воронов, А. В. Рахманина, Сверхтвердые материалы **4**, 8 (1984).
18. Е. Н. Яковлев, М. Д. Шалимов, Л. Ф. Куликова, В. Н. Слесарев, ЖФХ **59**, 1517 (1984).
19. V. A. Davydov, A. V. Rakhmanina, V. Agafonov, B. Narymbetov, J.-P. Boudou, and H. Szwarc, Carbon **42**, 261 (2004).
20. V. A. Davydov, A. V. Rakhmanina, V. N. Agafonov, and V. N. Khabashesku, J. Phys. Chem. C **115**, 21000 (2011).
21. V. A. Davydov, A. V. Rakhmanina, V. N. Agafonov, and V. N. Khabashesku, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics **5**, 167 (2014).
22. K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, and M. Nesladek, J. Phys: Condens. Matter **12**, 189 (2000).
23. C. M. Breding and W. Wang, Diamond Relat. Mat. **17**, 1335 (2008).
24. A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. J. Twitchen, and S. D. Williams, Phys. Rev. B **77**, 245205 (2008).
25. U. F. S. D‘Haenens-Johansson, A. M. Edmonds, M. E. Newton, J. P. Goss, P. R. Briddon, J. M. Baker, P. M. Martincau, R. U. A. Khan, D. J. Twitchen, and S. D. Williams, Phys. Rev. B **82**, 155205 (2010).
26. A. A. Gorokhovsky, A. V. Turukhin, R. R. Alfano, and W. Phillips, Appl. Phys. Lett. **66**, 43 (1995).
27. A. V. Turukhin, C. H. Liu, A. A. Gorokhovsky, R. R. Alfano, and W. Phillips, Phys. Rev. B **54**, 16448 (1996).