

УДК 539.893,539.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДОПИРОВАНИЯ АЗОТОМ И КРЕМНИЕМ КАВИТАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

С.А. Воропаев<sup>1</sup>, Н.В. Душенко<sup>1</sup>, А.С. Аронин<sup>2</sup>, В.М. Шкинев<sup>1</sup>, Э.М. Галимов

<sup>1</sup>ФГБУН «ГЕОХИ имени В.И. Вернадского РАН»

119334, Москва, ул. Косыгина, 19

<sup>2</sup>ФГБУН «Институт физики твердого тела РАН»

142432, Московская область, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

[voropaev@geokhi.ru](mailto:voropaev@geokhi.ru)

**Аннотация:** Приводятся данные по получению центров окраски в наноалмазах в экспериментах с органическими жидкостями при кавитации. Рассматриваются особенности допирования азотом и кремнием при их вхождении в кристаллическую структуру углеродных наночастиц.

**Ключевые слова:** алмаз, примеси, фотолюминесценция, кавитация, азот, кремний.

Алмазная кристаллическая решетка наноалмазов, получаемых при гидродинамической кавитации, была впервые обнаружена в экспериментах с чистым бензолом [1]. В последующей работе было указано на то, что на электронной дифрактограмме, снятой с кавитационных алмазных наночастиц, присутствуют запрещенные в алмазной кристаллической структуре линии (200) и (220). Была принята гипотеза о существовании внешней оболочки с гранецентрированной кристаллической решеткой (ГЦК) с параметром решетки, совпадающим с параметром решетки алмаза  $a = 3,57 \text{ \AA}$  [2]. Сам способ синтеза, предполагающий использование углеродсодержащих органических жидкостей, открывает новые возможности управления размером и внутренней структурой получаемых наноалмазов за счет вариаций молекулярной структуры исходного соединения.

Особый интерес вызывает возможность получения примесных центров окраски в наноалмазах, в частности, из-за их уникальных квантовых свойств [3]. Также, особенности спектров люминесценции дефектов алмазной кристаллической решетки азот-вакансия ( $N-V$ ) и кремний-вакансия ( $Si-V$ ) позволяют использовать такие наночастицы в качестве маркеров для целей биомедицинской диагностики. В последнее время нашли распространение методы получения оптически активных центров при получении алмазных пленок осаждением из газовой фазы (CVD – Chemical Vapor Deposition) или имплантацией примесных ионов в алмаз [4]. Также, был развит метод синтеза алмазной фазы при высоких температурах и давлении (НРНТ – High Pressure High Temperature) из углеродной массы с использованием металлов-катализаторов [5]. В целом, алмазы, получаемые методом НРНТ, обладают более качественной

кристаллической решеткой и содержат меньше дефектов. С другой стороны, использование металлов-катализаторов обуславливает неизбежное появление металлических включений ( $Fe, Ni$  и др.), которые являются токсичными для живых клеток.

В настоящей работе мы рассмотрим экспериментальные данные по кавитационному синтезу наноалмазов из толуола с добавлением азот- и кремний-содержащих жидкостей. Толуол ( $C_6H_5CH_3$ ) уже был успешно использован как рабочая жидкость в экспериментах по кавитационному синтезу, причем размер полученных наноалмазов составлял 3–10 нм [6]. При быстром движении химически чистого толуола с 3% добавкой анилина ( $C_6H_5NH_2$ ) по профилированному каналу в виде сопла Вентури, в жидкости формировались кавитационные полости, которые затем сжимались в рабочей камере с помощью резкого скачка давления. Давление в ударной волне, достигающее значений 80–90 МПа, обеспечивает близкий к адиабатическому сжатию коллапс кавитационных пузырьков. В результате ряда быстропротекающих физико-химических процессов испарения, нагрева и термической диссоциации паров толуола и анилина, в полости синтезировалась твердая углеродная фаза, которая затем подвергается специальной химической обработке. Анилин был добавлен с целью изучения возможности легирования наноалмазов азотом и получения центров фотолюминесценции.

При проведении исследований методика выделения продуктов синтеза была модифицирована, по сравнению с методикой обработки дисперсии в бензоле. Это определялось тем, что при длительном нагревании с азотной кислотой на поверхности наноалмазов возможно образование карбокси и гидроксигрупп, а также азотсодержащих группировок, и происходит практически полное разрушение других углеродных наноструктур. Таким образом, выделение и очистка наноалмазов от продуктов реакции являлось одной из наиболее сложной стадией процесса. Технология очистки в данном случае определялась не только свойствами микро и наноразмерных алмазов, но и составом содержащихся ценных примесей. Высокая химическая стабильность фазы алмаза позволила разработать оригинальную методику, основанную на сочетании методов центрифугирования, жидкостной экстракции в присутствии поверхностно-активных веществ, мембранной фильтрации и тонкой очистки полученной твердой фазы.

Полученный материал исследовался на просвечивающем электронном микроскопе *JEM100CX11* в ИФТТ РАН. Ниже на рис. 1 приведены фотографии образцов кавитационных наноалмазов из смеси толуол-анилин и толуол-диметилсилациклогексан. На фотографиях видно,

что оба вида алмазов представляют собой агломераты частиц нанометрового размера. Кавитационные алмазы из обеих смесей толуола представляют собой частицы размером 10–20 нм. Также в Таблице 1 приведены данные электронограммы, подтверждающие алмазную природу наночастиц из смеси толуол-анилин.

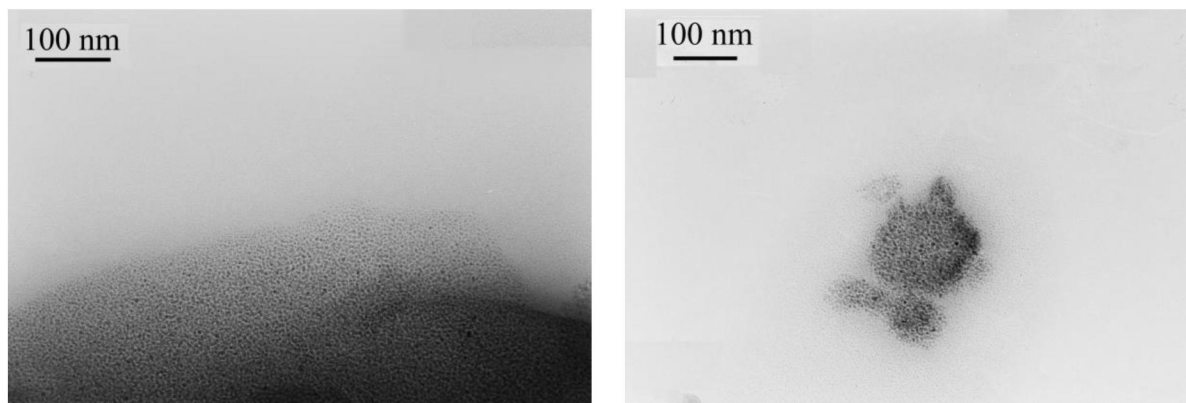


Рис. 1. Наноалмазы, полученные из толуола при кавитации. Фотография сделана на сканирующем электронном микроскопе.

Для получения спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов использовался люминесцентный спектрометр *Perkin Elmer LS55* центра коллективного пользования МГУ. Источником света служила ксеноновая лампа, мощность 15 Вт, возбуждение происходило на длинах волн 360, 370, 380 нм, точность длины волны – 1 нм, отношение сигнал/шум – 1000. Данные приведены на рис. 2 для кавитационных наноалмазов из смеси толуола и анилина (3 вес.%). Анализ ФЛ спектров продуктов синтеза показывает характерные линии 532 нм (алмаз), 573 нм ( $N-V$ )<sup>0</sup> и 507 нм ( $N-V-N$ ), что является свидетельством электронно-колебательных переходов при взаимодействии атомов примеси (азот) с кристаллической решеткой алмаза. На ФЛ спектрах кавитационных алмазов заметны также линии 439 и 485 нм соответственно, которые типичны для азотных ( $N-N$ ) кластеров и вызваны присутствием азота во внешней оболочке наноалмазов.

Флуоресценция  $Si-V$  (кремний-вакансия) центров была впервые обнаружена в 1981 году В.С. Вавиловым с сотрудниками при исследовании катодолюминесценция поликристаллического CVD алмаза [7]. Теоретическая модель  $Si-V$  центра была предложена в [8]. Самые интересные свойства  $Si-V$  комплекса, связанные с использованием в качестве источника одиночных фотонов обнаруживает спектр, который состоит из острого ZPL (нулевой фононной линии, zero-phonon lines) на 738 нм и слабых электронно-колебательных боковых полос при комнатной

температуре, а также короткое время фотолюминесценции 1–4 нс. Стандартный современный способ получения  $Si-V$  центров в алмазе состоит в имплантации  $Si^{2+}$  ионов при комнатной температуре с энергией около 10 МэВ с ионной дозой  $10^9 \text{ см}^{-2}$  с последующим отжигом при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 5 минут в вакууме.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм рис. 1. Нормировка к плоскости (111).

Номер линии и плоскость ( $hkl$ )	Кавитационный алмаз из бензола, Å	Кавитационный алмаз из толуола, Å	ГЦК решетка алмаза, Å
1, (111)	2,06	2,06	2,06
2, (200)	1,79	1,85	1,783
3, (220)	1,26	1,26	1,261
4, (311)	1,08	1,076	1,0754
5, (331)	0,821	0,814	0,8182

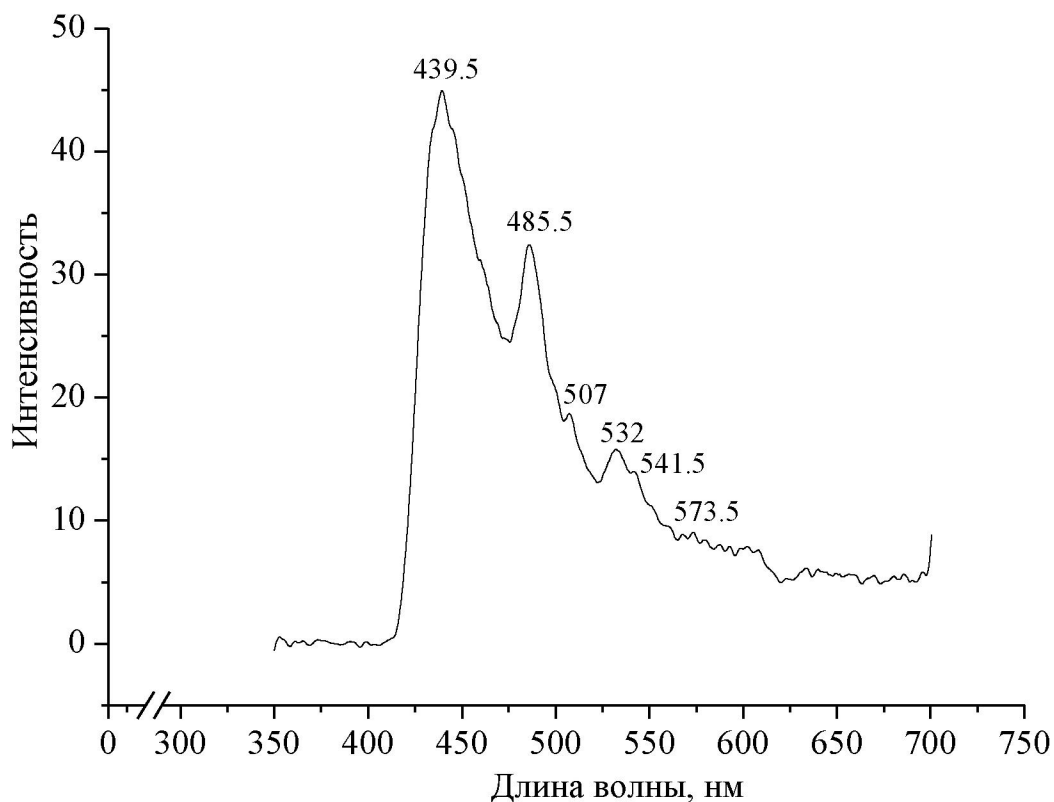


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции кавитационных наноалмазов, легированных азотом.

К сожалению, ионная имплантация не позволяет точного позиционирования атомов кремния в кристаллической решетке алмаза и

приводит к ее частичному разрушению. Помехи от возникающей аморфной пленки имеют решающее значение для эффективности использования флуоресценции одиночных центров окраски в компонентах оптических устройств. Также, из-за влияния безизлучательных переходов в CVD пленках однофотонная фотолюминесценция значительно деградирует, что требует модификации взаимодействия атомов кремния с окружающей алмазной средой. В целом, можно утверждать, что задача получения наноалмазов с заданными размерами, характеристиками фотолюминесценции и другими необходимыми свойствами еще не нашла полного решения ни в CVD методе, ни с помощью взрывных технологий.

Проведенные нами эксперименты показывают, что при кавитационном синтезе важна молекулярная структура исходного соединения. В сборке наноалмазов возможно участие, как атомов, так и фрагментов на которые распадаются молекулы рабочих углеродсодержащих жидкостей и примесей. Известно, что бензол, толуол и этиловый спирт могут в процессе деструкции могут разлагаться на фрагменты типа  $C=C$  или  $C-C$ . Замечено, что более крупные кристаллы наноалмазов получены в бензоле (20–30 нм), в толуоле (10 нм) и затем в этиловом спирте (5 нм). С другой стороны, используемый нами в первых экспериментах по легированию наноалмазов, анилин также может распадаться на фрагменты  $C=C$ ,  $C-C$  и  $C=N$ . Таким образом, можно предположить, что для синтеза  $Si$ -модифицированных алмазных структур необходимо, чтобы исходное кремнийорганическое соединение распадалось в наших условиях на аналогичные фрагменты, а именно,  $C=C$ ,  $C-C$ ,  $C=Si$ ,  $C-Si$ . Из этого следует, что широко используемые в промышленной практике соединения – силоксаны, с прочным фрагментом  $Si-O$ , не могут быть использованы для синтеза. В качестве легирующей добавки в рабочую жидкость можно рекомендовать соединения аналогичные по структуре анилину. Исследования поли-, олигосиланов, в том числе циклосиланов, стимулированы широким практическим применением таких соединений. Наиболее полный обзор, посвященный физико-химическим свойствам и практическому применению поли-, олигосиланов, приведен в [9]. Многие свойства таких кремнийорганических соединений аналогичны характеристикам, соответствующих углеводородных соединений, так как кремний изовалентен углероду, но у его электронной структуры имеются существенные различия. Известно, что кремнийорганические соединения имеют более высокую температуру деградации, по сравнению с органическими соединениями. Это связано с тем, что у кремния способность к образованию кратных связей практически отсутствует или, во всяком случае, гораздо ниже, чем у атома углерода. Также, кремний

имеет меньшую энергию ионизации, чем углерод, и меньшую электроотрицательность. Но, наиболее важной причиной различий в свойствах углерода и кремния является аномально высокая прочность химической связи с кислородом  $Si-O$ . В атоме углерода пустые  $3p$ -орбитали имеют гораздо более высокую энергию по сравнению с  $2p$ -орбиталями кислорода, занятыми неподеленными электронными парами, поэтому между ними не возникает взаимодействия. Это также накладывает дополнительные ограничения на исходную рабочую смесь жидкостей, связанные с тем, что в органическом растворителе возможно растворение довольно большого количества кислорода, что недопустимо. Поэтому перед синтезом смесь должна быть дегазирована, например обработкой в ультразвуковой бане с пропусканием, через смесь инертного газа (аргона).

Таким образом, проведенный анализ и выполненные эксперименты позволяют рекомендовать следующие возможные составы смесей жидкостей для кавитационного синтеза легированных кремнием наноалмазов:

1. Бензол, толуол, этанол + трисилан,  $Si_3H_8$ . Трисилан в нормальных условиях является бесцветной жидкостью с температурой кипения  $52,8^\circ C$  [10]. Поскольку в силу выше указанных причин трисилан активно реагирует с водой, во избежание окисления синтезируемых наноалмазов необходимо предварительно обезвожить рабочие углеродсодержащие жидкости.
2. Бензол, толуол, этанол + триметилсилан,  $(CH_3)_3SiH$ . Триметилсилан в нормальных условиях стабильный бесцветный газ с температурой кипения  $6,7^\circ C$  [10]. Поскольку при повышенной температуре (более  $500^\circ C$ ) он разлагается на карбид кремния и водород, необходимо провести дополнительные термодинамические расчеты процессов самосборки наночастиц в пузырьке с учетом энергий связи фрагментов молекул. Преимуществом перед трисиланом является наличие дополнительных метильных групп, являющихся наименьшим по размеру структурным элементом алмазной кристаллической решетки.
3. Бензол, толуол, этанол + 1,1-диметилсилациклогексан,  $C_7H_{16}Si$ . 1,1-диметилсилациклогексан в нормальных условиях является бесцветной жидкостью с температурой кипения  $85^\circ C$  [10]. Преимуществом является наличие цикла и дополнительных метильных групп, что может обеспечить большие по размеру структурные элементы алмазной кристаллической решетки и, тем самым, другие (большие) размеры синтезируемых наночастиц.

Данные варианты позволяют оценить вклад каждого отдельного механизма (атомарный, метильный, фрагментарный) в самосборку наноалмаза и выбрать наиболее оптимальный для легирования кремнием с наилучшими характеристиками.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00625-а).*

### **Библиографический список:**

1. **Галимов, Э.М.** Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза в процессе кавитации / Э.М. Галимов, А.М. Кудин, В.Н. Скоробогатский, В.Г. Плотниченко, О.Л. Бондарев, Б.Г. Зарубин, В.В. Страздовский, А.С. Аронин, А.В. Фисенко, И.В. Быков, А.Ю. Баринов // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 395. – № 2. – С. 187-191.
2. **Воропаев, С.А.** Синтез углерода с гранцентрированной кристаллической решеткой при кавитационном сжатии / С.А. Воропаев, А.Ю. Днестровский, В.Н. Скоробогатский, А.С. Аронин, В.М. Шкинев, О.Л. Бондарев, В.В. Страздовский, А.А. Елисеев, Е.А. Зевакин, Е.А. Пономарева, Э.М. Галимов // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 440. – № 3. – С. 326-330.
3. **Jeletzko, F.** Single defect centres in diamond: A review / F. Jeletzko, J. Wrachtrup // Physica Status Solidi a. – 2006. – V. 203. – I. 13. – P. 3207-3225.
4. **Bergmann, L.** Microphotoluminescence and Raman scattering study of defect formation in diamond films / L. Bergmann, B.R. Stoner, K.F. Turner, J.I. Glass, R.J. Nemanich // Journal of Applied Physics. – 1993. – V. 73. – I. 8. – P. 3951-3957.
5. **Sittas, G.** Growth and characterization of Si-doped diamond single crystals grown by the HTHP method / G. Sittas, H. Kanda, I. Kiflawi, and P.M. Spear // Diamond and Related Materials. – 1996. – V. 5. – I. 6-8. – P. 866-869.
6. **Воропаев, С.А.** Особенности синтеза алмазоподобных наночастиц в толуоле при кавитации / С.А. Воропаев, В.М. Шкинев, А.Ю. Днестровский, Е.А. Пономарева, А.С. Аронин, О.Л. Бондарев, В.В. Страздовский, В.Н. Скоробогатский, А.А. Елисеев, Б.Я. Спиваков, Э. М. Галимов // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 446. – № 4. – С. 388-392.
7. **Вавилов, В.С.** Исследования катодолуминесценции алмазных пленок / В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, А.М. Зайцев, Б.В. Дерягин, Б.В. Сеницин, А.Е. Алексеев // Физика твердого тела: Полупроводники. – 1980. – Т. 14. – № 9. – С. 1811-1818.
8. **Goss, J.P.** The twelve-line 1,682eV luminescence center in diamond and the vacancy-silicon complex/ J.P. Goss, R. Jones, S.J. Breuer, P.R. Briddon, S. Öberg // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – I. 14. – P. 3041-3044.
9. **Семенов, В.В.** Получение, свойства и применение олигомерных и полимерных органосиланов / В.В. Семенов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 4. – С. 335-361.
10. **Никольский, В.П.** Справочник химика: в 2 т. / В.П. Никольский. – М.: Госхимиздат, 1962. – Т. 2: Органическая химия. – 1068 с.