

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, ЛЕГИРОВАНИЯ И ОЧИСТКИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ, КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАНО- И СПИНЭЛЕКТРОНИКИ

В. Ю. Долматов¹
Н. М. Лапчук², Д. В. Руденко¹, А. Н. Олешкевич², М. А. Блинова^{1,3}
(Пленарный доклад)

¹⁾ ФГУП «СКТБ «Технолог», Советский пр., 33а, 192076 Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: diamondcentre@mail.ru

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь

³⁾ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 24-26/49 лит. А, 190013 Санкт-Петербург, Россия

О возможности применения детонационных наноалмазов (ДНА) в электронике. Перспективы формирования на основе наноалмаза полупроводниковых приборов и их конкурентоспособность по ряду энергетических и частотных параметров определяются возможностью получения легированного материала *n*- и *p*-типов проводимости.

Key words: детонационные наноалмазы; легирование; азот; бор; фосфор; наноэлектроника; спинэлектроника.

SYNTHESIS, DOPING AND PURIFICATION OF DETONATION NANODIAMONDS AS A PROMISING MATERIAL FOR NANO- AND SPIN-ELECTRONICS

V. Yu. Dolmatov¹,
N. M. Lapchuk², D. V. Rudenko¹, A. N. Oleshkevich², M. A. Blinova^{1,3}
(Plenary Report)

¹⁾ FSUE «SCTB «Technolog», Sovetsky pr., 33a, 192076 Saint-Petersburg, Russia

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

³⁾ SPSIT, Saint-Petersburg State Institute of Technology, Moskovskiy pr., 24-26/49 lit. A,
190013 Saint-Petersburg, Russia

Corresponding author: V. Yu. Dolmatov (diamondcentre@mail.ru)

On the possibility of using detonation nanodiamonds (DND) in electronics. Prospects for the formation of semiconductor devices based on nanodiamond and their competitiveness in a number of energy and frequency parameters are determined by the possibility of obtaining doped material of *n*- and *p*-type conductivity.

Key words: detonation nanodiamonds; alloying; nitrogen; boron; phosphorus; nanoelectronics; spin electronics.

ВВЕДЕНИЕ

ДНА образуются при взрыве мощных полинитроароматических взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде в камере сохранения [1]. При введении в состав ВВ гетероатомов в виде I элементов (бор, кремний) или солей (органических или неорганических) происходит их внедре-

ние в узлы кристаллической решетки наноалмазов. При этом электрофизические, оптические, магнитные и теплофизические свойства ДНА значительно меняются, появляется возможность получения легированного наноалмаза *n*- и *p*-типов проводимости.

Введение атомов и гетероатомов наноалмаза в (НА) является важной задачей с точки зрения и фундаментального изучения, и практического применения. Оптически активные центры, такие как NV, SiV имеют большой потенциал в разных сферах применений, например, в квантовой информатике, спинтронике, био-изображении. С уменьшением размера кристалла до наноразмера влияние разных структурных дефектов, таких как поверхность, двойникование, примесные центры, проявляется сильнее и до определенной степени невозможно осуществить их контроль в нанокристалле [2].

Базовый набор легирующих гетероатомов для алмаза ограничен бором (0,37 эВ) в качестве акцептора, фосфором (0,58 эВ) и азотом (1,7 эВ) в качестве доноров. При комнатной температуре данные глубокие примеси имеют достаточно низкую степень ионизации, что определяет ограничение количества свободных носителей заряда. Единственно возможный технологический способ увеличить их количество – создание сильнолегированного материала, что обеспечивает уменьшение энергетического зазора между зоной залегания примеси и потолком валентной зоны (материал *p*-типа) или дном зоны проводимости (материал *n*-типа). Если для типичного уровня легирования бором (менее 10^{17} см^{-3}) энергия активации составляет 370 мэВ (степень ионизации 0,2%), то при концентрации примеси 10^{20} см^{-3} энергия активации имеет фактически нулевое значение, но при этом катастрофически падает подвижность носителей заряда. Резкое снижение подвижности дырок с $3800 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ($N \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$) до $100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ происходит уже при концентрации примеси более 10^{19} см^{-3} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Азот является самой интересующей исследователей примесью в НА, и, естественно, в ДНА за счет его потенциальных применений [3]. Много исследований проведены с целью осуществления контролируемого легирования азотом именно кристаллита НА. Оказывается, что изменением состава среды синтеза можно изменять содержание азота в ДНА. Так, в работе [4] доказывается возможность увеличить содержание азота внутри ДНА с использованием исходных материалов-предшественников с большим содержанием азота.

В работе [5] показано, что содержание азота в частицах ДНА можно изменить через правильный выбор углеродных материалов, взрывчатых предшественников и условий синтеза (сухого или мокрого). Установлено, что азот может существовать в ДНА в sp^3 или sp^3/sp^2 -конфигурациях в зависимости от метода охлаждения детонационных продуктов. Сухой синтез приводит к включению азота в оболочку графитоподобную за счет диффузии азота на поверхность и большего времени охлаждения.

Прямой синтез частиц НА, легированных бором, на основе обработки при высоких давлениях и температуре органоборсодержащего соединения $C_{16}H_{30}B_2$, приведен в работе [6]. При давлении 8–9 ГПа, начиная с температуры 1550 К, наблюдается формирование кристаллита алмаза, размер которого, оцененный по формуле Селякова-Шеррера, увеличивается с ростом температуры обработки: от 6 нм при температуре 1550 К до 200–300 нм при температуре 1950 К. Спектры КРС исследуемых НА показали существование атомов бора, замещающих углерод в узлах кристаллической ре-

шетки алмаза, с высокой однородностью. Авторы утверждают, что ключевым вопросом для прямого синтеза легированного НА является использование однокомпонентного органического соединения, содержащего sp^3 -углерод и легирующие примеси.

На рисунке 1 показаны СЭМ-изображения нелегированного и легированных порошков ДНА, полученные при одинаковых условиях в ФГУП «СКТЬ «Технолог»».

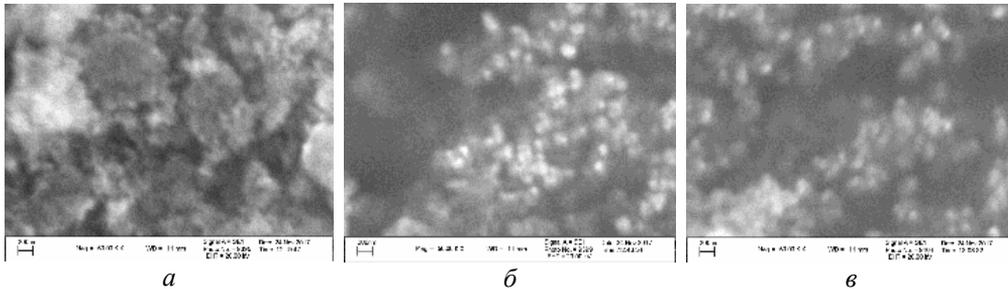


Рис. 1. СЭМ изображения агрегированной структуры порошков ДНА: *а, б, в* – различия в структуре образцов, объяснение происхождения которых указано в тексте статьи

Из рисунка 1 видно различие в агрегированной структуре этих образцов. Частицы агломератов в нелегированных порошках ДНА (*а*) являются более крупными и неоднородными по сравнению с легированными фосфором (*б*) и бором (*в*) порошками ДНА.

О ВОЗМОЖНОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ

На рисунке 2 показано, что в спектрах ЭПР легированных бором (*а*) и фосфором (*б*) порошков ДНА появляются новые, по сравнению с нелегированным образцом линии, природа которых обусловлена введением в нанокристалл соответствующей примеси, и требуют дальнейших исследований. Поскольку новые линии представляют собой сверхтонкую структуру, различающуюся по типу введенной в наноалмаз примеси, можно предположить разный механизм вхождения атомов бора и фосфора в матрицу ДНА [7].

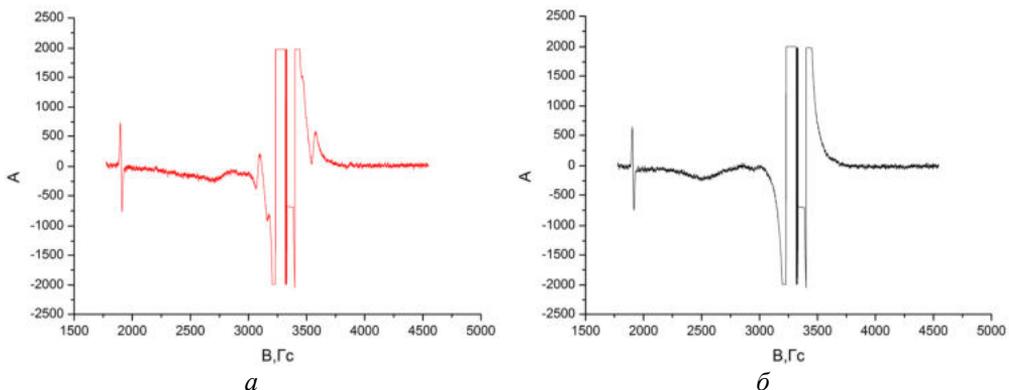


Рис. 2. Спектры ЭПР ДНА, легированных атомами: *а* – бора; *б* – фосфора

Исследовались зависимости основных параметров спектров ЭПР от концентрации элементоорганических примесей бора (*a*) и фосфора (*б*) в заряде ВВ. Так на рисунке. 3 показана зависимость нормированной на амплитуду эталонного образца (рубина) амплитуды сигнала ЭПР легированных примесями ДНА от концентрации элементоорганических примесей бора (*a*) и фосфора (*б*) в заряде ВВ. Обнаружено, что легирование гетероатомами приводит к сужению ширины линии ЭПР в образцах ДНА по сравнению с шириной линии сигнала ЭПР в нелегированном образце, равной $0,89 \pm 0,005$ мТл. Так в легированных бором образцах ширина линии менялась в пределах $(0,66-0,75) \pm 0,005$ мТл; в легированных фосфором образцах – $(0,7-0,80) \pm 0,005$ мТл.

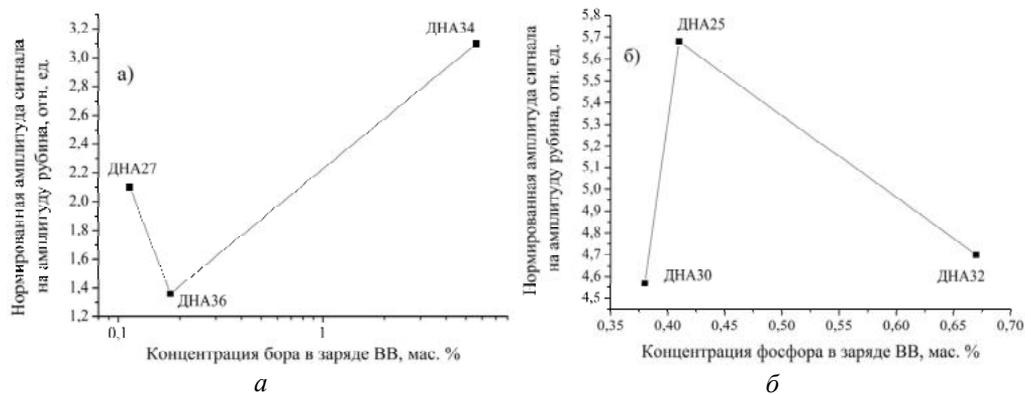


Рис. 3. Зависимость нормированной на амплитуду эталонного образца (рубина) амплитуды сигнала ЭПР легированных примесями ДНА от концентрации в заряде ВВ элементоорганических примесей: *a* – бора; *б* – фосфора

Проведенные эксперименты показали возможность легирования атомами бора и фосфора кристаллитов алмаза в процессе синтеза ударно-волновым методом. При этом спектроскопия ЭПР может быть использована для диагностики эффективности изменения числа не скомпенсированных спинов электронов после введения легирующей примеси в ДНА и установления оптимальных режимов их легирования.

Важно отметить, что, несмотря на наличие в литературе несколько достаточных верных результатов по легированию примесей в наноалмаз, остается совокупность вопросов, нуждающихся в подробных исследованиях. Неясность механизмов вхождения гетероатомов в кристаллит наноалмаза не позволяет управлять конечным результатом и испытывать другие примеси. Вопрос о легировании обоснованных в электронике примесей, таких как бор, фосфор в кристаллит ДНА в процессе его синтеза остается пока открытым.

О ВОЗМОЖНОМ УПРАВЛЕНИИ СПИНОВОЙ СИСТЕМОЙ ДНА И СОЗДАНИИ ПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУР

Недавно появилась новая отрасль физики и нанотехнологий, называемая магнитоэлектроникой, спинтроникой или спиновой электроникой, которая стремится одновременно использовать как заряд, так и спин электронов в одном и том же устройстве. Одна из ее задач – объединить обработку и хранение данных в одних и тех же базовых строительных блоках интегральных схем, но более широкой целью является

разработка новой функциональности, которая не существует отдельно в полупроводнике.

Для ДНА характерна высокая концентрация не скомпенсированных спинов электронов (до 10^{20} спинов/г), которые хаотически расположены в порошке. Чтобы сделать максимально возможной одномерно направленную ориентацию спиновой системы ДНА вдоль магнитного поляризирующего поля, используя ЭПР условия, образец многократно сканировался в резонансных условиях с последующим оставлением вне резонансных условий. На рисунке 4 показаны изменения амплитуды сигнала эталона рубина (*a*) и частоты резонатора (*б*) в процессе многократных сканирований в резонансных условиях и соответствующие спектры ЭПР и дисперсия магнитной восприимчивости для начальной (*в*) и конечной (*г*) точек эксперимента с образцом ДНА [8].

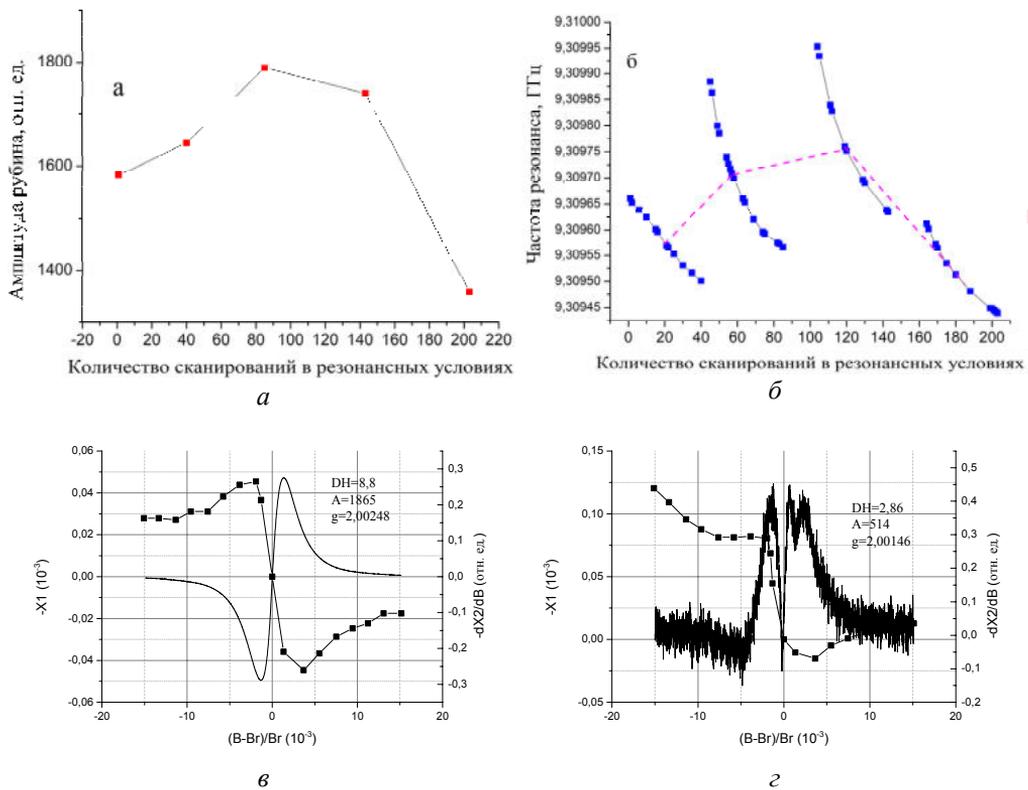


Рис. 4. Изменение амплитуды сигнала эталона рубина (*a*) и частоты резонатора (*б*) в процессе многократных сканирований в резонансных условиях и спектры ЭПР в начальной (*в*) и конечной (*г*) точках эксперимента

В результате такой процедуры измерения, при наблюдении необычного уменьшения амплитуды сигнала рубина и частоты резонанса (на рисунке отмечена корреляция в изменении двух этих величин с процессом измерения), регистрируется другой сигнал, отличающийся от исходного сигнала. Форма нового сигнала свидетельствует о возможном формировании высокопроводящих структур в ДНА под воздействием СВЧ и поляризирующего магнитного поля. Упорядоченные в резонансных условиях

такие структуры разрушаются при изменении ориентации образца в магнитном поле и восстанавливается исходный сигнал ЭПР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты работы могут быть использованы при разработке приборов спинтроники на основе детонационных наноалмазов, не скомпенсированные электронные спины в которых упорядочены в магнитном поляризующем и СВЧ полях, что приводит к резкому увеличению электропроводности в порошках ДНА.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Долматов В. Ю., Озерин А. Н., Кулакова И. И., Бочечка А. А., Лапчук Н. М., Мюллюмаки В., Веханен А. Новые аспекты теории и практики синтеза, свойств и применения детонационных наноалмазов // *Успехи химии*. – 2020. – Т. 89, № . – С. 1428–1462.
2. A Study of Defects and Impurities in Doped Detonation Nanodiamonds by EPR, Raman Scattering, and XRD Methods / V. Yu. Dolmatov, N. M. Lapchuk, T. M. Lapchuk, B. T. T. Nguyen, V. Myllymaki, A. Vehanen, and R. Yu. Yakovlev // *Journal of Supperhard Materials*. – 2016. – Vol. 38, № 4. – P. 3–16.
3. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond / M. W. Doherty [et al.] // *Physics Reports*. – 2013. – Vol. 528, № 1. – P. 1–45.
4. Долматов В.Ю., Мюллюмаки В., Веханен А., Дорозов А.О., Киселев М.Н. Зависимость выхода детонационных наноалмазов от параметров детонационного процесса // *Сверхтвердые материалы*. 2019. № 5. С. 84–89.
5. Shenderova, O. A. Nitrogen Control in Nanodiamond Produced by Detonation Shock-Wave-Assisted Synthesis/ Shenderova, O. A.; Vlasov, I. I.; Turner, S.; Tendeloo, G. V.; Orlinskii, S. B.; Shiryayev, A. A.; Khomich, A. A.; Sulyanov, S. N.; Jelezko, F.; Wrachtrup, J.// *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – Vol. 115, № 29. – P. 14014–14024.
6. High Pressure Synthesis of Boron-Doped Ultrasmall Diamonds from an Organic Compound / E. Ekimov [et al.] // *Adv. Mater.* – 2015. – Vol. 27, № 37. – P. 5518–5522.
7. Нгуен, Т. Т. Б. Электронный парамагнитный резонанс и рентгеновская дифракция легированных примесными атомами бора и фосфора наноалмазов / Т. Т. Б. Нгуен, В. Ю. Долматов, Н. М. Лапчук, В. И. Шиманский // *ЖПС*. – 2017. – Т. 84, № 5. – С. 720–725.
8. Нгуен, Т. Т. Б. Особенности свойств порошков детонационного наноалмаза в условиях электронного парамагнитного резонанса / Т. Т. Б. Нгуен, В. Ю. Долматов, Н. М. Лапчук // *ЖПС*. – 2017. – Т. 84, № 6. – С. 920–926.