

## Структура наноалмазов, полученных методом лазерного синтеза

© М.В. Байдакова<sup>1</sup>, Ю.А. Кукушкина<sup>1</sup>, А.А. Ситникова<sup>1</sup>, М.А. Яговкина<sup>1</sup>, Д.А. Кириленко<sup>1</sup>,  
В.В. Соколов<sup>1</sup>, М.С. Шестаков<sup>1</sup>, А.Я. Вуль<sup>1</sup>, В. Zousman<sup>2</sup>, О. Levinson<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Ray Techniques Ltd,  
Jerusalem, Israel

E-mail: alexandervul@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 февраля 2013 г.)

Изучены наноалмазы, полученные новым методом — импульсной лазерной абляции специально приготовленной углеродной мишени. По механизму образования алмазной фазы этот метод аналогичен методу детонационного синтеза наноалмазов. Определены основные структурные характеристики материала и проведено сравнение с аналогичными характеристиками наноалмазов детонационного синтеза.

Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при финансовой поддержке РФФИ (грант № мол\_а 12-03-31231), Министерства образования и науки РФ.

### 1. Введение

В последнее десятилетие наблюдается устойчивый интерес к исследованию структуры алмазных порошков и суспензий с характерным размером кристаллических зерен менее 100 нм, так называемых наноалмазов (НА) [1].

Этот интерес диктуется, в первую очередь, последовательно расширяющимся списком возможных применений наноалмазов. Кроме достаточно очевидного использования наноалмазов для финишной полировки, в качестве компоненты антифрикционных жидкостей и прекурсоров при выращивании алмазных пленок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD метод), все большее внимание уделяется био-медицинским применениям НА, как биомаркеров и средств доставки лекарственных препаратов [2].

До настоящего времени наиболее распространенным промышленным методом получения НА являлся метод детонационного синтеза, при котором синтезируемые НА образуются при детонации сильных взрывчатых веществ в замкнутом объеме при отрицательном кислородном балансе [3]. Средний размер кристаллитов детонационных наноалмазов (ДНА) составляет 3–5 нм, однако суспензии, приготовленные из промышленных порошков ДНА, содержат существенно более крупные агломераты размером более 100 нм. Трудность деагрегации ДНА в растворителях является основным ограничением их широкого применения в различных областях. Так, например, получения устойчивых водных суспензий с размерами частиц менее 10 нм удалось добиться только в последние годы [4–6]. Более того, именно успехи в деагрегации ДНА позволяют надеяться на успешное решение проблемы удаления примесей металлов из ДНА. В [7] отмечается, что удаление примесей металлов представляет собой одну из наиболее трудоемких и технически сложных стадий в производстве ДНА.

Сравнительно недавно, по крайней мере, в лабораторных условиях, была решена задача получения НА путем дробления и фракционирования микрокристаллических алмазных порошков, полученных широко распространенным промышленным методом синтеза из графита при высоких давлениях и температурах [8].

В данной статье изложены результаты исследований алмазных нанопорошков, полученных методом импульсной лазерной абляции твердой мишени, которые далее мы будем называть — лазерными наноалмазами (ЛНА). Мы также проведем сравнение структур ЛНА и ДНА. Такое сопоставление оправдано не только нанометровыми размерами алмазных кристаллитов, но и тем, что, с физической точки зрения, метод импульсной лазерной абляции (ИЛА) твердой мишени аналогичен методу детонационного синтеза — формирование кристаллита из атомов углерода происходит при высоком давлении, развивающимся в ударной волне [9].

Возникновение метода ИЛА связано с появлением мощных рубидиевых лазеров в начале 60-х годов. В последние годы интерес именно к этому технологическому методу усилился в связи тем, что принципиально метод ИЛА позволяет легко варьировать параметры синтеза и получать наноалмазы без примесей металлов. Однако до последнего времени применение метода ИЛА в производстве НА считалось экономически нецелесообразным.

В данной работе исследовались ЛНА, полученные новым методом, при котором происходит лазерная абляция специально приготовленной мишени, а не графита [10]. При этом лазерный луч фокусируется в слое оптически прозрачной жидкости на некотором фиксированном расстоянии от поверхности мишени. Таким образом, обработка мишени производится не плазмой, а гидроударом высокой мощности, образующимся при воздействии светового импульса лазера (светогидравлический эффект [11]). Использование светогидравлического эффекта и специально приготовленной мишени в

производстве НА методом ИЛА привело к значительному увеличению выхода НА, что открывает перспективу промышленного применения ИЛА.

## 2. Методика подготовки образцов

Исследуемые образцы ЛНА были приготовлены методом, аналогично описанным в [12] путем лазерной абляции специально приготовленной мишени, содержащей неалмазную углеродную сажу и углеводородное связующее, под слоем оптически прозрачной жидкости.

При синтезе использовался импульсный твердотельный лазер YAG с длиной волны 1064 nm, при этом стол с закрепленной на нем мишенью передвигался автоматически таким образом, что лазерное пятно сканировало жидкость над ее поверхностью.

Синтезированные частицы ЛНА были выделены методом флотации в деионизованной воде, дополнительно промыты и высушены.

Исследовались три образца ЛНА. Образцы ЛНА 1 и 2 отличались по составу мишени. Образец 2 был получен обработкой мишени, содержащей углеводородное связующее с добавкой стеариновой кислоты. Можно было ожидать некоторого изменения химических групп на поверхности частиц ЛНА в этом случае. Сразу отметим, что добавление незначительного количества стеариновой кислоты при приготовлении мишени привело к увеличению выхода наноалмазов почти на 50%.

Мишень для образца 3 была приготовлена аналогично образцу 1 без стеариновой кислоты. В отличие от образца 1 шаг сканирования, т.е. расстояние между гидроударами, было уменьшено в два раза, что привело к существенному снижению производительности синтеза. В образцах 1 и 2 шаг составлял 30  $\mu\text{m}$ , в образце 3 — 15  $\mu\text{m}$ .

Для сравнения структурных характеристик в статье приведены данные исследования коммерчески доступных образцов ДНА производства ФГУП СКТБ „Технолог“, Санкт-Петербург. Образцы ДНА получены стандартным методом при детонации смеси тринитротолуола и гексогена (соотношения 50/50), при выделении наноалмазов из детонационного углерода (ДУ) использовался раствор  $\text{CrO}_3$  в серной кислоте.

## 3. Методика эксперимента

Исследования рентгеновской дифракции проводилось на дифрактометре „Geigrflex“ D/max-RC, фирмы Rigaku (Япония), при следующих настройках прибора: монохроматизированное излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ); шаговое сканирование, время накопления сигнала на одной точке 2s, шаг регистрации 0.02°; ток и ускоряющее напряжение на рентгеновской трубке — 70 mA и 40 kV; интервал сканирования — 30°–120° по  $2\theta$ ; дивергенционная щель (DS) = 1°; соллеровская щель (SS) = 0.15°; приемная щель (RS) = 1°. Параметры элементарной

ячейки определялись методом внутреннего стандарта, в качестве стандарта использовался порошок кремния с чистотой 99.95%.

Микрофотографии образцов были получены на просвечивающих электронных микроскопах Philips EM-400 (ускоряющее напряжение 100 kV) и Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 kV, пространственное разрешение 1.2  $\text{\AA}$ ). Образцы в виде суспензии в водном растворе осаждались на поддерживающую углеродную пленку, которая формировалась из оксида графита прямо на специальных медных сетках для электронной микроскопии. Образующееся при этом покрытие устойчиво под электронным пучком и характеризуется высокой прозрачностью для электронов [13]. Образцы для измерений спектров пропускания в ИК области представляли собой таблетки диаметром 13 mm, приготовленные обычным методом прессования порошков наноалмазов и KBr (Uvasol<sup>®</sup>, Merck) в вакууме.

Измерения распределения частиц наноалмаза методом динамического светового рассеяния (ДСР) проводилось на приборе Malvern Zetasizer ZS 3600. Прибор калибровался по стандартным образцам US NIST 60 nm и 200 nm, а также по молекулам полисахаридов и полимеров (поливинилпирролидон) с известными характеристиками. Водные суспензии ЛНА были получены диспергированием порошка ЛНА в деионизованной воде посредством ультразвукового облучения. Доля ЛНА в образцах составила около 0.03% от массы их водных суспензий.

Пикнометрическая плотность  $d_p$  определялась методом газовой пикнометрии (гелий) на приборе АссуРус 1330. Образцы предварительно сушились до постоянной массы при 105°С.

Элементный состав образцов определялся по данным РЭМ (РЭМ FEI QANTA 200 с анализатором EDAX). Прибор позволяет определять элементы, начиная с бора. Чувствительность определения 0.02 wt.%.

Удельную поверхность  $S_s$  определяли по данным низкотемпературной адсорбции азота (при 77 K) и аргона (при 87 K) на анализаторе ASAP 2020. Исследуемые образцы предварительно подвергались дегазации в вакууме при 300°С в течение 24 h. Расчет удельной поверхности проводился по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [14] в диапазоне относительных давлений азота или аргона: 0.05–0.3.

## 4. Результаты и их обсуждение

Все образцы, как полученные методом ИЛА, так и детонационным методом, представляли собой порошки серого цвета. Образцы не отличались друг от друга ни цветом, ни размером частиц, что позволило применять одинаковые методы подготовки образцов.

Элементный состав образцов ЛНА и ДНА, показывает, что все образцы являются углеродным материалом (более 95% углерода) и содержат заметное количество кислорода (2–4%).

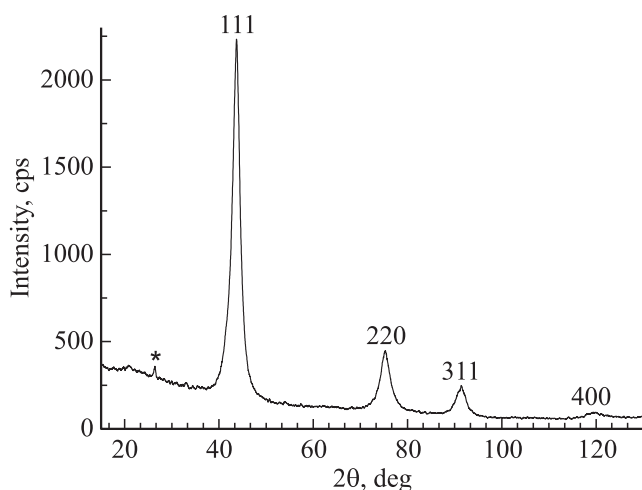
Отметим, что образцы ЛНА практически свободны от посторонних примесей, тогда как присутствие примесей в образце ДНА в заметном количестве (около 1.5 wt.%) закономерно и объясняется особенностями его получения.

Известно [7,15], что в результате детонации зарядов смесевых взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде образуется детонационный углерод, представляющий собой смесь наноалмазов и неалмазных форм углерода, загрязненного металлосодержащими примесями в количестве от 0.5 до 8%. Используя различные способы химического извлечения ДНА из ДУ, можно удалить неалмазную форму углерода и металлосодержащие примеси на 95%, однако получить чистый ДНА не удастся. Наиболее распространенный способ химической очистки, заключающийся в кипячении ДУ в растворе  $\text{CrO}_3$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , позволяет получить ДНА с содержанием металлосодержащих примесей около 1.5 wt.%. При этом в образцы в качестве примеси вносится хром; а железо, являющееся одним из основных технологических загрязнений ДНА, по-прежнему детектируется в концентрации менее 0.5 wt.%.

Подчеркнем, что образцы ЛНА показали наибольшее содержание углерода (более 97 wt.% для образца 1) и оказались наиболее свободными от содержания примесей металлов, хотя после синтеза они не подвергались никакой химической очистке.

На рис. 1 приведена дифракционная кривая для образца 3.

Дифракционные кривые для всех ЛНА образцов подобны: на них присутствуют уширенные дифракционные максимумы на углах  $2\theta = 53.9^\circ$ ,  $75.3^\circ$ ,  $91.5^\circ$  и  $119.5^\circ$  соответственно, и узкий максимум слабой интенсивности от примеси на углах  $2\theta \approx 27^\circ$ . Основываясь на



**Рис. 1.** Дифракционная кривая для образца 3. На рисунке приведены индексами Миллера для максимумов, отвечающих дифракции на кубической объемноцентрированной решетке с параметром  $a = 0.3575 \text{ nm}$  для алмаза  $(111)_D$ ,  $(220)_D$ ,  $(311)_D$ ,  $(400)_D$ , и максимума, отвечающего примеси кварца  $(10.1)_Q$ . Излучение  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ).

Параметры структуры частиц и пористой структуры агломератов НА, полученных методом ИЛА и детонационного синтеза

Показатели	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>b</sup>
Параметр решетки $a$ , nm	0.3575	0.3575	0.3575	0.3563
ОКР, nm	5.7	5.3	5.0	4.7
$S_s$ , m <sup>2</sup> /g	230	255	279	274
$V_\Sigma$ при $P/P_0 \rightarrow 1$ , cm <sup>3</sup> /g	216 <sup>c</sup>	221 <sup>c</sup>	245 <sup>c</sup>	250 <sup>c</sup>
$d_p$ , g/cm <sup>3</sup>	0.78	0.86	0.87	1.14
$D$ , nm	2.95	2.94	2.89	2.94
	8.8	8.0	7.4	7.4

Примечание.  $a$  — образцы ЛНА,  $b$  — образец ДНА,  $c$  — данные получены из изотермы адсорбции Ag при 87 K.

данных элементного состава, можно заключить, что в образцах в незначительных количествах присутствует примесь кварца. Он, скорее всего, мог быть занесен при транспортировке образца.

Следует отметить, что подобная картина дифракции неоднократно наблюдалась нами на образцах алмазов детонационного синтеза [16]. Из данных анализа положения и полуширины дифракционных максимумов, а также основываясь на сравнении картин дифракции для образцов ЛНА и ДНА, можно сделать вывод, что исследуемые образцы представляют собой поликристаллический алмазный материал, характеризующийся параметром решетки  $a = 0.3575 \pm 0.0001 \text{ nm}$ . Следует отметить, что все исследуемые образцы ЛНА имеют одинаковый параметр решетки (см. таблицу), чуть больший, чем характерный для стандартных алмазных материалов ( $a = 0.35667 \text{ nm}$ ).

Детальный анализ формы дифракционных кривых и зависимости уширения максимумов с изменением угла позволяет сделать заключение о характерном размере области когерентного рассеяния (ОКР) в образце и, косвенно, о распределении частиц по размерам. Так, если форма дифракционного максимума хорошо описывается одной из известных функций (Лоренца или Коши, например), то частицы имеют нормальное распределение по размерам со средним размером, равным ОКР.

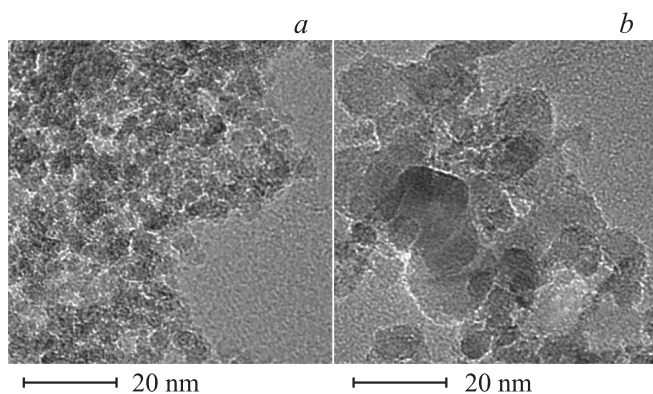
Форма дифракционных максимумов для всех образцов ЛНА отлична от формы Коши-кривой, и размер ОКР составляет 5.7 nm, 5.3 nm и 5.0 nm соответственно (см. таблицу). Отсюда можно заключить, что образцы ЛНА имеют некое характерное распределение частиц по размерам, отличное от нормального, при этом в образце 3 ОКР минимальна.

Вывод о том, что образцы представляют собой порошки наноразмерных алмазных частиц с полидисперсным распределением по размерам, подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2 ( $a, b$ ) приведены светопольные изображения различных участков образца 1. Хорошо видно, что размеры частиц на разных участках сильно отличаются: на рис. 2,  $a$  видно много мелких частиц с размером менее 5 nm, тогда как на рис. 2,  $b$  в поле изображения попало несколько крупных частиц с размером

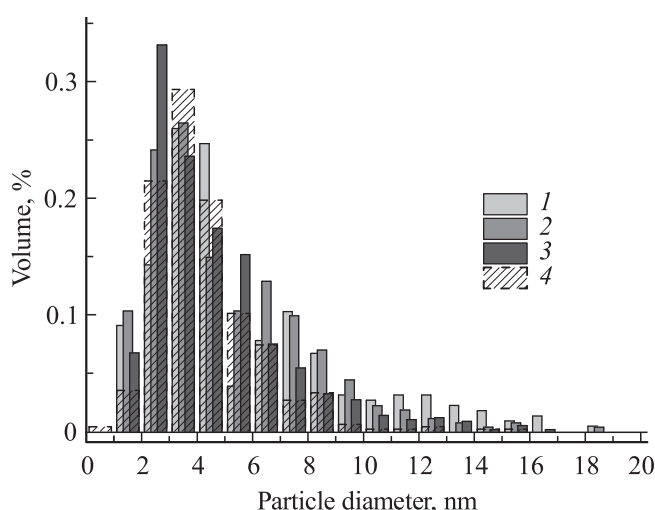
до 20 nm. На основе серии подобных микрофотографий были построены гистограммы распределений кластеров по размерам для всех образцов ЛНА, приведенные на рис. 3.

Из гистограмм видно, что все образцы характеризуются полидисперсным распределением частиц по размерам, причем большую часть материала составляют частицы размером 3–4 nm.

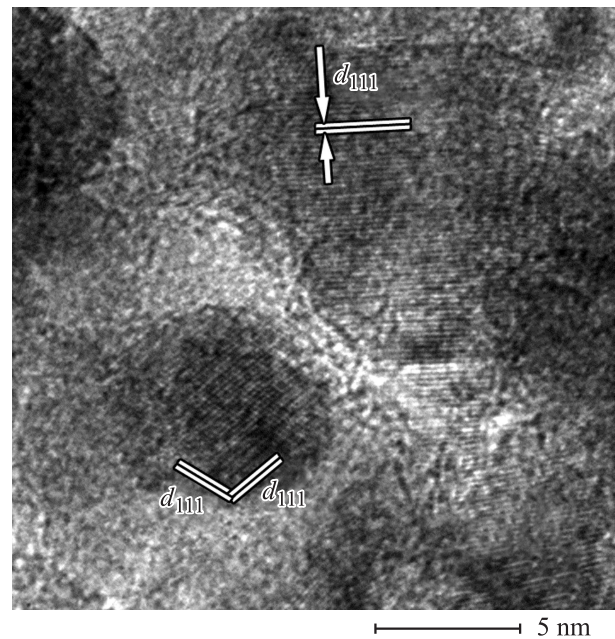
При этом в отличие от образца ДНА, который характеризуется более узким распределением частиц по размерам (см. рис. 3), в ЛНА достаточно велика доля частиц большего размера. Это особенно хорошо видно на гистограмме образца 2, на которой наблюдаются три максимума для размеров в 3 nm, 7 nm и 13 nm. Гистограмма образца 1 показывает, что в нем частицы размером от 9 nm до 16 nm встречаются достаточно



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения образца 1: *a* — участок образца ЛНА с наиболее характерным диапазоном размеров НА частиц в 4–7 nm, *b* — участок образца с крупными частицами ЛНА (размером до 20 nm).



**Рис. 3.** Гистограмма распределения частиц НА по размерам. На гистограмме сплошные столбцы по высоте отражают долю частиц соответствующего диаметра для образцов ЛНА (1–3), пунктирные заштрихованные столбцы — для образца ДНА (4). Номера гистограмм соответствуют номерам образцов в таблице.



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения структуры образца 1. Видны плоскости  $\{111\}$  структуры алмаза ( $d_{111} = 0.205$  nm).

часто, и, отметим, что наблюдаются даже частицы размером более 20 nm (не показано на гистограмме).

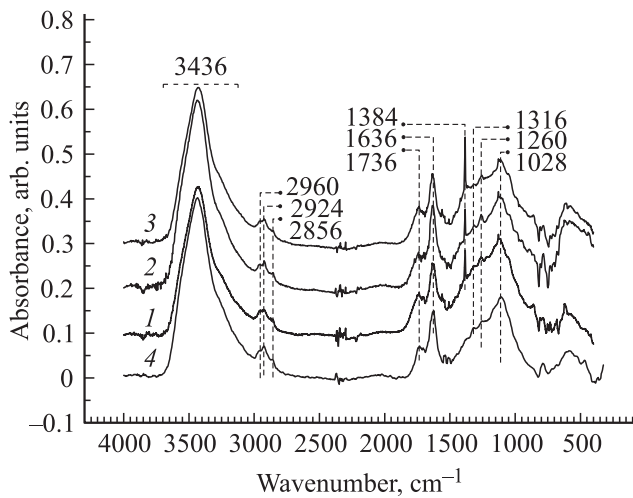
Из сопоставления данных параметров ОКР и гистограмм распределения частиц по размерам (рис. 3) можно заключить, что при получении НА методом ИЛА варьирование состава мишеней и режимов их обработки приводит к заметным изменениям в распределении наночастиц по размеру.

Прямое изображение структуры образца 1, полученное методом ПЭМ, показывает, что и мелкие и крупные частицы образца ЛНА представляют собой совершенные наноалмазные кристаллиты (см. рис. 4). На рисунке хорошо видны кристаллографические плоскости  $\{111\}$  алмаза. При этом наноалмазные частицы имеют размеры в 5 nm и 10 nm.

На рис. 5. приведены спектры ИК поглощения образцов ЛНА (1–3) в сравнении с образцом, полученным методом детонационного синтеза (4). Структура спектров повторяется, за исключением узкого пика  $1384\text{ cm}^{-1}$ , присутствующего в спектрах ЛНА. В спектре образца 3 его интенсивность в 1.5–2 раза выше, чем в спектрах образцов 1 и 2.

Используя общепринятые данные [4,17–18] о колебательных спектрах поглощения НА можно констатировать присутствие следующих функциональных групп:

- широкая полоса с максимумом  $3436\text{ cm}^{-1}$  — валентные колебания связи О–Н, в основном воды, сорбированной диском КВг и самим образцом;
- $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $2924\text{ cm}^{-1}$ ,  $2856\text{ cm}^{-1}$  — валентные колебания метильных и метиленовых групп (С–Н<sub>3</sub>, С–Н<sub>2</sub>);



**Рис. 5.** Спектры ИК-поглощения образцов НА. Номера на кривых соответствуют номерам образцов в таблице: 1–3 — образцы ЛНА, 4 — образец ДНА.

—  $1736\text{ cm}^{-1}$  — валентные колебания двойной связи  $\text{C}=\text{O}$  карбоксильной группы;  
 —  $1636\text{ cm}^{-1}$  — деформационные („ножничные“) колебания сорбированной воды.

В зоне  $1600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  отдельные колебания плохо разрешимы. Можно выделить подзону  $1316\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ , в которой преобладают деформационные колебания водородсодержащих групп, а полосу поглощения с максимумом  $1128\text{ cm}^{-1}$  принято относить к колебаниям связи  $\text{C}-\text{O}$  (безотносительно от того, какой функциональной группе принадлежит эта связь).

Сопоставление спектров (рис. 5) показывает, что все исследованные образцы НА, как лазерного, так и детонационного синтеза, имеют схожий состав поверхностных групп. Основное отличие состоит в том, что пик  $1384\text{ cm}^{-1}$  не присутствует на спектре образца детонационного синтеза (спектр 4). Однако в [4] указывается на присутствие аналогичного поглощения в ДНА сухого синтеза, подвергнутого окислительной очистке в горячей азотной кислоте, а также в промышленном ДНА производства „Алтай“ Бийск. Появление этого пика было истолковано как поглощение связанных с поверхностью наноалмаза спиртосодержащих групп ( $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ), являющихся полупродуктами окислительной реакции.

Мы также наблюдали этот пик при исследовании ДНА, подвергнутого химической модификации ионами двухвалентной меди [17]. Исходным материалом в последнем случае служил промышленный ДНА, подвергшийся дополнительной кислотной очистке. Пик наблюдался как в кислотно-очищенных, так и в химически модифицированных ДНА. В данной статье приведены данные для ДНА, полученного кипячением ДУ в растворе  $\text{CrO}_3$  в серной кислоте, поэтому отсутствие пика  $1384\text{ cm}^{-1}$  неудивительно.

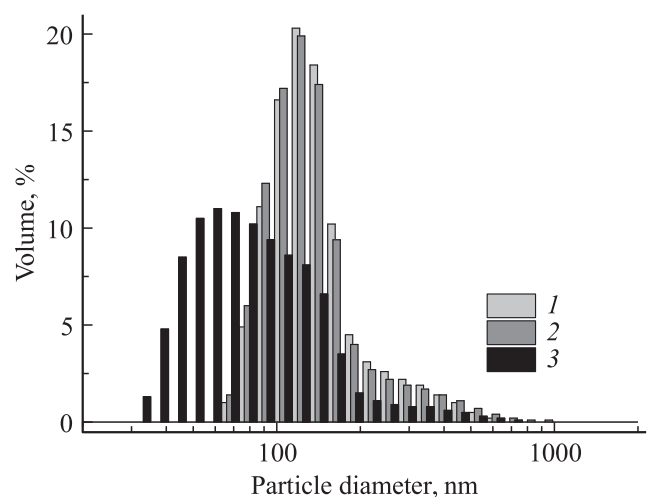
Отметим, что положение этого пика, связываемого с деформационными колебаниями  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ , в различных соединениях наблюдается разброс до  $10\text{ cm}^{-1}$  [19].

При рассмотрении пика  $1384\text{ cm}^{-1}$  примем во внимание, что для этого пика характерна узкая форма и неизменное положение максимума в различных образцах ЛНА. Это обстоятельство позволяет предположить, что пик  $1384\text{ cm}^{-1}$  в спектрах поглощения ЛНА относится лишь к колебаниям в определенных группах, в состав которых входит  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ , что наиболее характерно для первичных спиртов и карбоновых кислот, имеющих  $-\text{CH}_2-$  звено в альфа-положении.

Исходя из методики синтеза ЛНА, наличие в спектрах образцов 1–3 пика  $1384\text{ cm}^{-1}$  позволяет предполагать наличие ацетогрупп, присоединенных к поверхности НА вследствие химических реакций на одном из этапов синтеза [20]. Однако для точного ответа необходимо провести дополнительные исследования.

На рис. 6 приведены гистограммы распределения агломератов НА по размерам, полученные методом ДСР в водном растворе образцов ЛНА. Хорошо видно, что образцы 1 и 2 образует агломераты размером более  $60\text{ nm}$  при среднем размере в  $150\text{ nm}$ . Агломераты в образце 3 имеют меньшие размеры: размеры варьируются от  $30\text{ nm}$  до  $500\text{ nm}$  при среднем размере около  $60\text{ nm}$ . Такое поведение типично и для ДНА, если их не подвергать специальной процедуре деагрегации.

В [21] подробно описаны механизмы агрегации ДНА, и одна из причин — характерный для ДНА поверхностный покров функциональных групп. Известно, что агломераты ДНА обладают сложной иерархической структурой: состоят из трудно разрушаемых агрегатов в  $30\text{ nm}\text{--}50\text{ nm}$ , которые собираются в более рыхлые агломераты больших размеров. Используя различные методы фракционирования водных суспензий ДНА можно получить устойчивые суспензии ДНА с размером агломератов около  $30\text{ nm}$ .



**Рис. 6.** Гистограмма распределения размеров агломератов частиц НА в водных растворах образцов ЛНА. Номера на гистограмме соответствуют номерам образцов в таблице: по высоте столбцы отражают долю агломератов НА частиц соответствующего диаметра для образца 1 — светло-серая гистограмма, образца 2 — серая, образца 3 — темно-серая.

Сравнивая экспериментальные данные для ЛНА и известные результаты о размерах частиц в ДНА следует подчеркнуть, что для образца 3 водный раствор агломератов в ЛНА размером около 60 нм был получен без применения специальных методов фракционирования. По-видимому, особенная структура агломератов в нем (по сравнению с образцами 1 и 2) сформировалась вследствие уменьшенного вдвое расстояния между гидроструями по поверхности мишени.

При высушивании суспензий НА образуются порошки с характерной пористой структурой, состоящей из объединенных в агломераты первичных нанодисперсных частиц. Поры в таких системах представляют собой промежутки между первичными частицами. В этом случае величина удельной поверхности  $S_s$  определяется размером первичных частиц и степенью их агрегирования. Форма пор зависит от формы и размера первичных частиц, а удельный объем пор  $V_\Sigma$  зависит от размера частиц и плотности их упаковки.

При определении значений удельной поверхности были использованы два адсорбтива — азот при 77 К и аргон при 87 К, что позволило судить об относительном размере микропор в агломератах НА.

В предположении, что агломерат состоит из сферических частиц одинакового размера, размер частиц может быть вычислен из значений двух величин: удельной поверхности  $S_s$  и пикнометрической плотности  $d_p$  из выражения для объемно-поверхностного среднего размера частиц [22]:  $D = 6 \cdot 10^3 / d_p S_s$ , где  $d_p$  — пикнометрическая плотность по гелию,  $S_s$  — удельная поверхности. Необходимые для расчета значения указанных величин и полученные результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, величины  $S_s$ , полученные для двух адсорбтивов имеют близкие значения, но несколько меньше для аргона, чем для азота. Последнее не удивительно и соответствует разным ионным радиусам указанных элементов. Существенным является то, что абсолютные значения удельных поверхностей для образцов 3 (образец ЛНА) и 4 (образец ДНА) не отличаются в пределах точности метода.

Меньшая пикнометрическая плотность в исследованных ЛНА, по сравнению с табличными значениями для алмаза статического синтеза ( $d_p \approx 3.3 \text{ г/см}^3$ ), еще раз подтверждает наличие пор в порошках ЛНА, вследствие их агрегирования.

В работе [23] для ДУ, содержащего 0.39–0.74 доли алмазного углерода, полученного детонационным синтезом различных взрывчатых веществ, значения удельной поверхности  $S_s$  и объема пор  $V_\Sigma$  составили 245–375 м<sup>2</sup>/г и 0.78–1.15 см<sup>3</sup>/г соответственно, что согласуется с нашими данными для ЛНА.

Рассчитанный по приведенной выше формуле объемно-поверхностный размер частицы  $D$  в агломерате превышает размер ОКР, полученный из рентгеновских данных, для каждого из образцов. Этот результат хорошо согласуется с данными [24], указывающими на присутствие абсорбированной воды на поверхности

ДНА в водных растворах. При этом размер частицы с учетом покрывающего ее поверхность слоем „нановоды“ составлял от 7.2 нм до 8.6 нм.

Здесь следует подчеркнуть, что все исследованные порошкообразные образцы были получены высушиванием их водных растворов. Из этого следует, что образцы ЛНА демонстрируют как способность к абсорбированию воды из окружающей атмосферы, так и наличие закрытых пор, в которых вода сохраняется даже после высушивания образцов до постоянной массы при 105°С. Этот факт еще раз подтверждает сходство, как поверхностного покрова частиц, так и структуры агломератов в образцах ЛНА и ДНА, образующихся из таких частиц при высушивании образцов.

## 5. Заключение

В данной работе были изучены НА, полученные принципиально новым методом лазерной обработки специально приготовленной углеродной мишени. Показано, что НА частицы имеют средний размер около 5 нм и являются материалом, подобным наноалмазам детонационного синтеза по многим параметрам: они представляют собой алмазные наночастицы, покрытые поверхностным покровом, состоящим главным образом, из кислород-содержащих групп. Известно, что наличие такого покрова определяет основные физико-химические свойства ДНА [3,21,25,26]. При этом образцы ЛНА обладают более высокой чистотой по сравнению со стандартным образцом ДНА, производство которых в настоящее время освоено в промышленных масштабах. Было показано, что предлагаемая технология позволяет контролировать размер частиц и состав функциональных групп на поверхности частиц ЛНА.

Можно предполагать, что существенными факторами, влияющими на структуру в ЛНА являются: состав специально приготовленной мишени; оптические и механические характеристики жидкости, в которую помещена мишень; продолжительность, форма и энергия импульса; расстояние от фокуса импульса до обрабатываемой мишени.

Дальнейшие усилия будут направлены на подбор этих технологических параметров для получения образцов ЛНА с определенными свойствами, требуемыми для каждого из конкретных приложений.

Авторы выражают благодарность А.В. Швидченко за предоставленные данные.

## Список литературы

- [1] Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications / Eds O.A. Shenderova, D.M. Gruen. William Andrew Publishing, Norwich, N. Y. (2006) 620 p.
- [2] Nanodiamonds: applications in biology and nanoscale medicine / Ed. D. Ho. Springer (2009).

- [3] M. Baidakova, A. Vul. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 6300 (2007).
- [4] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A.E. Aleksenskii, A.Y. Vul, E. Osawa. *Carbon*, **43**, 1722 (2005).
- [5] O.A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jager, L. Kirste, C.E. Nebel. *ACS Nano*, **4**, 4824 (2010).
- [6] A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Y. Vul'. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **3**, 68 (2011).
- [7] В.Ю. Долматов. *Успехи химии*, **70**, 687 (2001).
- [8] J.-P. Boudou, P.A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet. *Nanotechnology*, **20**, 235 602 (2009).
- [9] C.X. Wang, P. Liu, H. Cui, G.W. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 201 913 (2005).
- [10] S.R.J. Pearce, S.J. Henley, F. Claeysens, P.W. May, K.R. Hallam, J.A. Smith, K.N. Rosser. *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 661 (2004).
- [11] Г. Аскарьян, А. Прохоров, Г. Чантурия, Г. Шипуло. *ЖЭТФ*, **44**, 2180 (1963).
- [12] A.M. Panich, A.I. Shames, B. Zousman, O. Levinson. *Diamond Relat. Mater.*, (2012).
- [13] N.R. Wilson, P.A. Pandey, R. Beanland, R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, Z. Liu, K. Suenaga, J.P. Rourke, S.J. York. *ACS Nano*, **3**, 2547 (2009).
- [14] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [15] В. Долматов. *Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза*. Изд-во СПбГПУ, СПб. (2003) 344 с.
- [16] A.Y. Vul. In: *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications* / Eds. O.A. Shenderova, D.M. Gruen. William Andrew Publishing, Norwich, N.Y. (2006) P. 379.
- [17] V.Y. Osipov, A.E. Aleksenskiy, A.I. Shames, A.M. Panich, M.S. Shestakov, A.Y. Vul. *Diamond Relat. Mater.*, **20**, 1234 (2011).
- [18] I. Larionova, V. Kuznetsov, A. Frolov, O. Shenderova, S. Moseenkov, I. Mazov. *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1804 (2006).
- [19] SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology).
- [20] G. Yang. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 648 (2007).
- [21] A.E. Aleksenskiy, M.V. Baidakova, V.Y. Osipov, A.Y. Vul'. In: *Nanodiamonds: applications in biology and nanoscale medicine* / Ed. D. Ho. Springer (2009) P. 55.
- [22] С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. Мир, Москва (1984) 306 с.
- [23] К.С. Барабошкин, Н.В. Козырев, В.Ф. Комаров. *Ползуновский вестн.*, **2**, 13 (2006).
- [24] M.V. Korobov, N.V. Avramenko, A.G. Bogachev, N.N. Rozhkova, E. Osawa. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7330 (2007).
- [25] A. Krueger, D. Lang. *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 890 (2012).
- [26] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi. *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 11 (2011).