

Особенности строения детонационных наноалмазов по результатам электронно-микроскопических исследований

© Е.М. Байтингер¹, Е.А. Беленков², М.М. Бржезинская^{3,4}, В.А. Грешняков²

¹ Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск, Россия

² Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

³ Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

⁴ ALBA-CELLS, Barcelona, Spain

E-mail: belenkov@csu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 11 января 2012 г.)

Представлены экспериментальные результаты комплексного исследования строения наноалмазов детонационного синтеза методами электронной микроскопии. Изучена морфология наночастиц алмаза, получены и проанализированы микродифракционные картины. Использован метод характеристических потерь энергии быстрых электронов на прострел. Определена локальная плотность структурных компонентов наноалмаза: алмазного ядра и фуллереноподобной оболочки. С помощью модельных вычислений установлена форма оболочки, окружающей нанокристалл. Предложена гипотеза, объясняющая причину заряжения поверхности наноалмаза.

1. Введение

Детонационный синтез наноалмазов проводится в неравновесных условиях при высоких давлениях (~ 20 GPa) и температурах (~ 3000 K) в области существования стабильной алмазной фазы. Зарождение и рост этой фазы происходят за очень короткие промежутки времени — доли микросекунды [1]. Образующиеся нанокристаллы алмаза имеют кристаллическую решетку, относящуюся преимущественно к кубической сингонии [2,3]. Их поверхность обладает необычными свойствами: она покрыта углеродсодержащей оболочкой в основном состоящей из углеродных атомов в состоянии sp^2 -гибридизации [4–7]. Информация о строении и свойствах оболочки важна для понимания процессов взаимодействия частиц наноалмазов как между собой, так и с другими веществами. Кроме того, пространство между нанокристаллами заполнено графитоподобным и/или аморфным углеродом, который затем почти полностью удаляется при физико-химической очистке после синтеза [8].

Широкое применение алмазных нанопорошков и суспензий [9,10] требует постоянного совершенствования синтеза, методов последующей обработки, а также методов текущего контроля [11]. Электронно-микроскопические исследования наноалмазов являются важнейшими для решения этих задач.

Задачей данного исследования является изучение особенностей строения ядра и оболочки нанокластера алмаза непосредственно в электронном микроскопе тремя взаимодополняющими методами. Во-первых,

для исследования морфологии был выполнен анализ электронно-микроскопических изображений нанообъектов; во-вторых, изучена микродифракция и, в-третьих, получены спектры характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ). В настоящей работе приведены два вида фрагментов спектров ХПЭЭ. Если энергия потерь (Δ) невелика: $\Delta < 100$ eV, то в углеродных материалах возбуждаются преимущественно межзонные плазмоны [12]. Если $280 < \Delta < 380$ eV, то возбуждаются остовные $C1s$ -электроны в зону проводимости, что позволяет непосредственно наблюдать плотность незанятых электронных состояний.

В качестве дополнительных методов использованы методы поглощения мягкого рентгеновского излучения [13] и спектроскопия комбинационного рассеяния. Оба дополнительных метода являются общепризнанными и позволяют сопоставить собственно электронно-микроскопические данные с результатами, полученными другими методами.

2. Методика эксперимента

Все измерения выполнены на стандартных порошкообразных образцах марок „Алит“ и „Технолог“, полученных с помощью детонационного синтеза в жидкости [1,3]. Основные характеристики образцов следующие: пикнометрическая плотность $3.0–3.3$ g/cm³, удельная поверхность $400–500$ m²/g, средний размер агрегатов $120–140$ nm, температура начала окисления на воздухе 350°C , заряд частиц отрицательный.

Для исследования использована трансмиссионная (просвечивающая) электронная микроскопия (ТЕМ) высокого разрешения (прибор JEOL JEM 2000 FX II). Максимальное пространственное разрешение при съемке ТЕМ-изображений составляло 0.2 nm. Кроме непосредственного наблюдения морфологии нанокристаллов использованы также режим микродифракции и режим съемки спектров ХПЭЭ. Разрешение при съемке ХПЭЭ составляло ~ 1 eV, энергия электронов ~ 200 keV.

Ближняя тонкая структура спектров поглощения (NEXAFS) образца детонационного наноалмаза фирмы „Технолог“ исследована на российско-германском канале вывода и монохроматизации синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II (Берлин). Спектры NEXAFS получены при регистрации полного электронного выхода внешнего фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих фотонов в интервале 280–350 eV. Более подробно методика описана в [12].

Измерения спектров комбинационного рассеяния выполнены при комнатной температуре. Использован конфокальный рамановский микроскоп-спектрометр „Senterra“. Спектрометр работал на длине волны лазерного излучения 532 nm, спектральное разрешение $1\text{--}3\text{ cm}^{-1}$, пространственное разрешение $1\text{ }\mu\text{m}$. Измерялась только стоксова компонента рассеяния в интервале волновых чисел $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$. Все измерения выполнены при неизменной мощности лазера.

3. Описание результатов

3.1. Морфология нанокристаллов алмаза. На рис. 1 представлены ТЕМ-фотографии порошка наноалмаза при двух увеличениях. При увеличении, позволяющем рассмотреть достаточно большое количество наночастиц (рис. 1, *a*), выявлено, что нанокристаллы имеют различные размеры. Они объединяются в агломераты. При съемке с высоким разрешением (рис. 1, *b*) видна форма нанокристаллов: она близка к кубической. На рис. 1, *b* соседствуют два нанокристалла с размерами сторон куба ~ 4 и ~ 7 nm. Хорошо различимы слои атомов углерода. Видна также тонкая оболочка на поверхности. Линия AA на рис. 1, *a* приблизительно соответствует линии сканирования при съемке спектров ХПЭЭ. Всего вдоль этой линии получено шесть спектров (подробности см. далее).

Таким образом, путем непосредственного наблюдения установлены кубическая форма нанокристаллов, наличие распределения их по размерам, агломерирование.

3.2. Микродифракция нанокристаллов. Микродифракционное изображение типичного агломерата представлено на рис. 2, *a*. Наиболее интенсивный дифракционный рефлекс D_1 представляет когерентное рассеяние на диагональных плоскостях (111) алмаза. На рис. 2 показан в увеличенном виде фрагмент дифракционного кольца, который обусловлен рассеянием

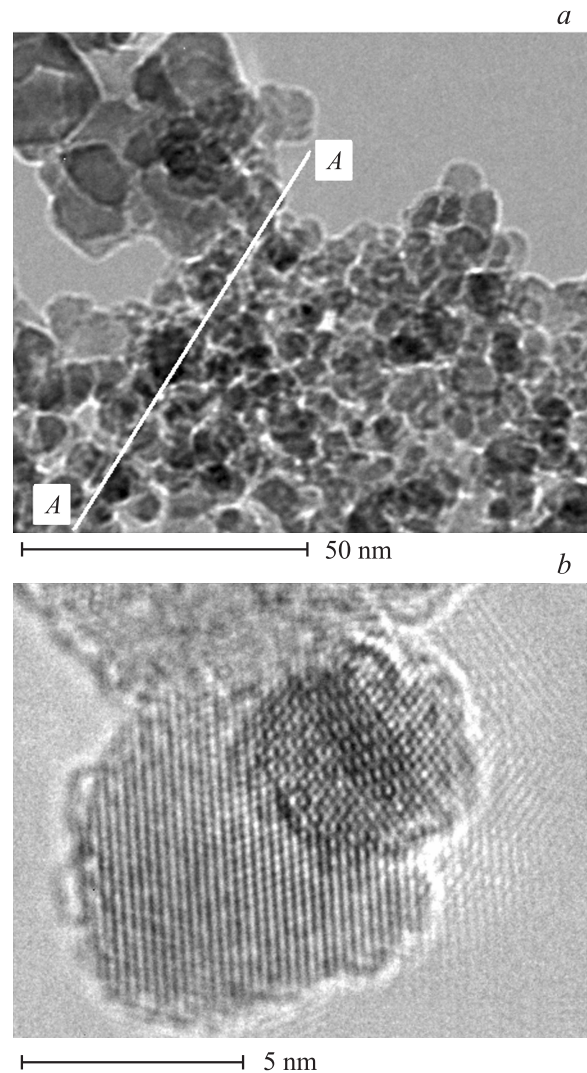


Рис. 1. *a*) ТЕМ-изображение порошка наноалмаза. *b*) Фрагмент изображения с высоким разрешением. AA — линия сканирования при измерении спектров характеристических потерь.

на плоскостях (111). Уширение этого дифракционного рефлекса $r_1\text{--}r_2$ обусловлено малыми размерами нанокластеров и вариациями межплоскостных расстояний. Оценка межплоскостных расстояний d_{111} с учетом величин r_1 и r_2 дает значения $d_{111} \approx 0.2\text{--}0.22$ nm. Заметим, что в крупном монокристалле алмаза соответствующее расстояние составляет 0.206 nm [14]. Этот экспериментальный факт вполне соответствует расчетам, представленным в [15]. Авторы определили локальную структуру нанокластеров алмаза и показали, что существует заметное увеличение межатомных расстояний в нанокластерах по сравнению с крупным кристаллом алмаза.

3.3. Спектры характеристических потерь. На рис. 3 приведены два спектра ХПЭЭ для случая $0 < \Delta < 70$ eV. Спектр I измерен вблизи центра одного из нанокристаллов алмаза, а спектр II — вблизи края.

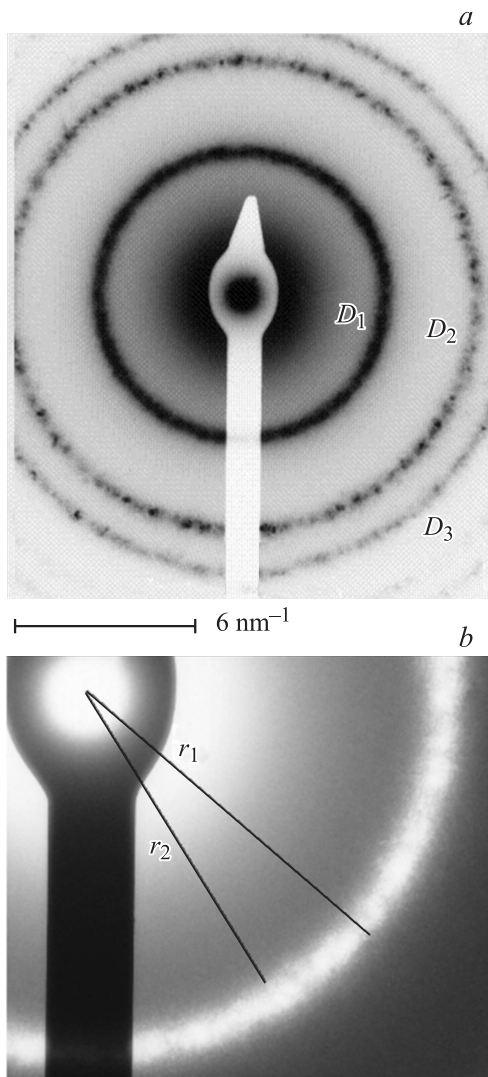


Рис. 2. *a)* Микродифракционное изображение агломерата, состоящего из алмазных нанокристаллов. *b)* Фрагмент дифракционного рефлекса (111). D_1 , D_2 , D_3 — максимумы электронной микродифракции; r_1 , r_2 — внешний и внутренний радиусы дифракционного кольца (111).

Экспериментальные спектры ХПЭЭ были подвергнуты следующей методической обработке. Шкала оси абсцисс изменена так, что за начало отсчета энергии принята энергия, соответствующая максимуму упругорассеянных электронов: $\Delta = 0$. Шкала оси ординат редуцирована таким образом, чтобы интенсивности максимумов неупругорассеянных электронов при $\Delta = 0$ совпадали.

Оба спектра ХПЭЭ на рис. 3 характеризуются двумя основными максимумами потерь: *A* и *B*. Однако относительная интенсивность второго максимума (*B*) в спектре II существенно меньше. Кроме двух главных максимумов в спектре I наноалмаза обнаружен широкий наплыв *C* со стороны больших энергий потерь. В спектре II такого плеча не обнаружено. Заметим также, что в обоих спектрах отсутствует π -плазмонный максимум.

На рис. 4 приведены два спектра разной природы, полученные на образцах наноалмазов. Первый спектр, обозначенный ND-EELS, соответствует ХПЭЭ при воз-

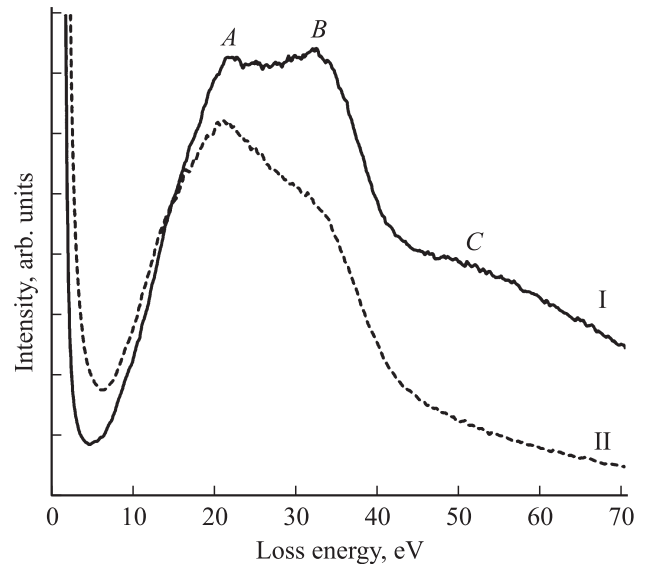


Рис. 3. Спектры ХПЭЭ нанокристалла алмаза. I — от центральной части одного из нанокристаллов алмаза, II — от края одного из нанокристаллов алмаза.

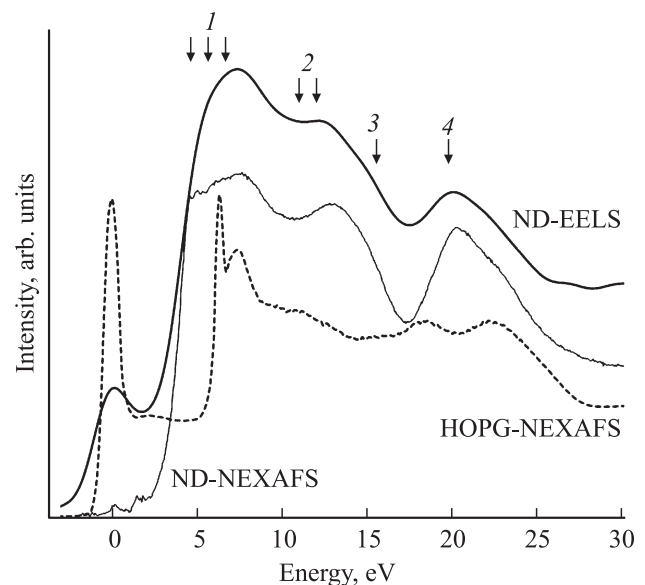


Рис. 4. Сопоставление электронных состояний в зоне проводимости наноалмазов (ND) с использованием двух спектров различной природы. Спектр ND-EELS соответствует характеристическим потерям энергии электронов при возбуждении основного $1s$ -уровня углерода. Спектр ND-NEXAFS соответствует измерениям поглощения фотонов при возбуждении основного $C1s$ -уровня. Для сравнения представлен также спектр поглощения фотонов при возбуждении $C1s$ -уровня графита (HOPG-NEXAFS). Спектры совмещены по положению пика π^* -поглощения. Энергия, соответствующая этому пику, принята за начало отсчета. 1–4 — особенности плотности состояний зоны проводимости монокристалла алмаза (см. табл. 1).

буждении остоного $C1s$ -уровня углерода при позиционировании электронного луча в центре одного из нанокристаллов, а второй спектр (ND-NEXAFS) соответствует поглощению фотонов в спектральном интервале 280–320 eV для порошка наноалмаза. Для сравнения на рис. 4 штриховой линией показан также спектр HOPG-NEXAFS графита. Для сопоставления спектров разной природы перенормирована шкала энергий: за нуль принята позиция максимума π -предпика (энергия фотонов 284.9 eV). Этот локальный максимум надежно наблюдается в спектрах наноалмазов и графита [16]. Обусловлен он повышенной плотностью свободных состояний π^* -электронов.

Главные особенности (максимумы и наплывы) в двух спектрах разной природы, полученных для наноалмаза, удовлетворительно совпадают. Вертикальными стрелками на рисунке показано положение максимумов плотности состояний в зоне проводимости монокристалла алмаза по данным [14,17,18]. Энергии, соответствующие максимальным плотностям состояний в зоне проводимости, имеют номера 1–4. В табл. 1 в скобках приведены значения энергий в точках высокой симметрии Γ , X , L . Цифры 1–4 в табл. 1 соответствуют номерам стрелок на рис. 4. Во всех случаях в качестве нулевого значения энергии выбрана энергия трехкратно вырожденного состояния Γ_{25} . Это электронное состояние в центре зоны Бриллюэна отвечает вершине валентной полосы в кристалле алмаза. Стрелки 1 соответствуют электронным состояниям вблизи дна зоны проводимости.

Два доминирующих максимума при нулевой энергии и энергии ~ 8 eV в спектре HOPG-NEXAFS отвечают свободным π^* -состояниям вблизи точек M и Γ зоны Бриллюэна соответственно. К сожалению, особенности плотности электронных состояний графита почти полностью совпадают с аналогичными особенностями для алмаза, поэтому идентификация возможного присутствия „графитоподобной фазы“ в спектре наноалмаза путем сопоставления этих спектров затруднена.

На рис. 5 сравниваются два спектра потерь энергии при возбуждении $C1s$ -остоного уровня, полученные при сканировании в электронном микроскопе. Величина энергии характеристических потерь в этом случае изменялась от 280 до 380 eV. Однако при построении

Таблица 1. Значения энергии в eV (в скобках) в точках высокой симметрии Γ , X , L зонного спектра алмаза по данным разных авторов (в качестве начала отсчета энергии выбрана энергия вершины валентной полосы)

Номера стрелок на рис. 4	[14]	[17]	[18]
1	$\Gamma_{15}(6.6)$, $X_1(6)$	$\Gamma_{15}(5.6)$	$\Gamma_{15}(6.4)$, $X_1(4.5)$
2	$L_3(8.6)$, $L_1(8.7)$	—	—
3	—	$\Gamma_2(14-15)$	$\Gamma_2(14.9)$, $X_3(16.7)$
4	—	$L_2(20)$	—

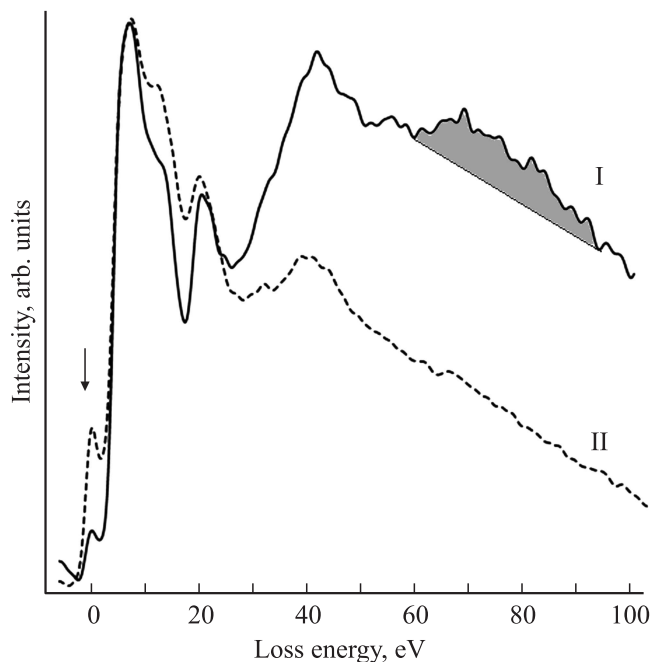


Рис. 5. Спектры ХПЭЭ нанокристалла алмаза в зоне проводимости наноалмаза. I — от центральной части нанокристалла, II — от края нанокристалла. Вертикальная стрелка показывает π^* -состояния, энергия которых принята за начало отсчета.

спектров за начало отсчета как и на рис. 4, принято положение π^* -предпика. Так же как на рис. 3, спектр I соответствует измерениям вблизи центральной части одного из нанокристаллов, а спектр II — измерениям вблизи края. Выбранный широкий интервал энергий потерь Δ позволяет наблюдать две дополнительные характеристические особенности в спектрах потерь: первый максимум при энергии на 39–41 eV выше π^* -состояний, а второй — на 60–90 eV выше указанной отметки (затенен).

В интервале энергий потерь менее 30 eV существенных различий в спектрах I и II не обнаружено. Различаются лишь интенсивности максимумов. Например, максимум π^* -состояний при нулевой энергии существенно выше в спектре II, чем в центральной части нанокристалла. Заметные различия видны при больших энергиях потерь: затененная широкая особенность спектра I не проявляется в спектре II.

Исследования в режиме характеристических потерь показали, что ядро нанокристалла и его периферия действительно существенно различаются по электронным свойствам.

3.4. Спектр комбинационного рассеяния. Типичный спектр комбинационного рассеяния света для образца наноалмаза в интервале волновых чисел 1000–1700 cm^{-1} приведен на рис. 6. Спектр сложен, состоит, как минимум, из четырех компонент. Доминирующий максимум с центром при волновом числе $\nu_A = 1326$ cm^{-1} соответствует алмазной фазе. В моно-

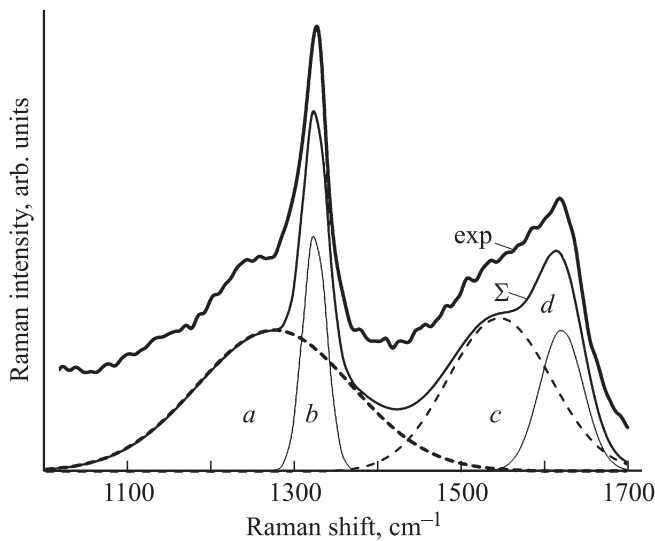


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния света для образца наноалмаза (exp). *a–d* — гауссианы, Σ — сумма гауссианов.

кристалле этот максимум наблюдается при волновом числе 1332 cm^{-1} и имеет небольшую ширину на половине высоты $\delta_A \approx 5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ [19]. Несколько меньшее значение ν_A обусловлено малым размером кристалла и большими межслоевыми расстояниями [20]. Величина $\delta_A = 28.7\text{ cm}^{-1}$ (табл. 2) также свидетельствует о малом размере рассеивающей области.

Общая форма спектра существенно отличается от формы спектра комбинационного рассеяния микрокристаллического алмаза, полученного химическим разложением углеводородов на подложке [21]. Осуществлено разложение спектра на четыре гауссиана (линии *a–d*). Их параметры, а также соотношение приведены в табл. 2.

Максимум *d* характеризуется волновым числом, соответствующим продольным валентным колебаниям гексагонов. Полученное значение существенно превышает аналогичное значение в графите и графитоподобных материалах: 1580 cm^{-1} [26]. Этот эффект предположительно обусловлен сильной деформацией гексагонов, из которых состоят поверхностные нанокластеры [27].

4. Обсуждение результатов

4.1. Локальная плотность. Электронно-микроскопические исследования, представленные выше, позволили конкретизировать строение наноядра и оболочки детонационных нанокристаллов алмаза. В первую очередь обсудим результаты исследований методом ХПЭЭ, проведенных непосредственно в электронном микроскопе. Спектры плазменных потерь представлены на рис. 3. Появление двойного максимума *A–B* в спектрах ХПЭЭ связывается нами с присутствием оболочки на поверхности нанокристаллов алмазов детонационного синтеза. Максимум *A* соответствует характеристическим потерям в этой оболочке и наблюдается при энергии

потерь $\Delta \approx 21\text{--}21.8\text{ eV}$. Это проявление $\pi + \sigma$ -плазменных [12,28]. Максимум *B* отвечает характеристическим потерям в алмазной части пробы. Он наблюдается при энергии потерь $\Delta \approx 32.5\text{ eV}$ и обусловлен возбуждением σ -плазмонов [12]. Подробное описание природы указанных экстремумов приведено в работе [28]. Плазмоны являются важным инструментом идентификации аллотропных форм углерода, в том числе полученных в существенно неравновесных условиях. Собственная энергия плазмонов E_p чувствительна к плотности ρ вещества (см., например, [28]). Известную взаимосвязь энергии плазмонов E_p и плотности вещества ρ [29] можно преобразовать к виду, который вполне приемлем для межзонных σ - и $\pi + \sigma$ -плазмонов:

$$E_p^2 = \frac{\hbar^2 e^2 N_{\text{eff}}}{m_a m^* \epsilon_0 \epsilon_m} \rho. \quad (1)$$

В формулу (1) кроме известных мировых констант (\hbar , ϵ_0 — постоянная Планка и диэлектрическая постоянная, m , e — масса и заряд электронов) входят также масса атома углерода m_a , эффективная концентрация валентных электронов N_{eff} и эффективная масса m^* валентных электронов. Расчетный коэффициент наклона линейной зависимости квадрата плазменной энергии от плотности при значении $N_{\text{eff}} \approx 3$ [30] составляет $315\text{ eV}^2 \cdot \text{cm}^3/\text{g}$. При расчетах принято, что эффективная масса m^* совпадает с массой свободного электрона и диэлектрическая проницаемость $\epsilon_m = 1$. В этом случае локальную плотность углеродных фаз, составляющих структуру наноалмаза, можно оценить, поскольку известны величины $\Delta_B \approx E_{pB} \approx 32.5\text{ eV}$ (максимум *B* на рис. 3, соответствующий алмазной компоненте) и $\Delta_A \approx E_{pA} \approx 21\text{--}21.8\text{ eV}$ (максимум *A*). Локальная плотность, согласно (1), для алмазной фазы составляет $\rho_D \approx 3.35\text{ g/cm}^3$, для графитоподобной фазы $\rho_G \approx 1.5\text{ g/cm}^3$. Известно, что плотности кристаллического алмаза и графита составляют соответственно 3.5 и 2.25 g/cm^3 . Оцененная выше плотность алмазной фазы лишь на $\sim 4\%$ меньше, чем плотность крупного монокристалла. Если учесть, что межслоевой параметр (111) в наноалмазе превышает равновесное значение на 5–7% (см. выше), то различия плотности можно считать вполне закономерными.

Пикнометрическая плотность исследованных наноалмазов по данным производителей изменяется от 3.0 до 3.3 g/cm^3 . Это позволяет оценить относительное объемное содержание алмазной и графитоподобной компонент. Так, при меньшем значении пикнометрической плотности 3.0 g/cm^3 содержание алмазной компоненты в реальном нанокристалле $\sim 60\%$, а при значении пикнометрической плотности 3.3 g/cm^3 это содержание составляет $\sim 85\%$. Следовательно, в первом случае толщина графитоподобной составляющей на поверхности нанокристалла 0.7 nm , а во втором — 0.25 nm . Если один слой покрытия имеет толщину 0.335 nm (как, например, в графене), то в первом случае покрытие, очевидно,

Таблица 2. Параметры разложения спектра комбинационного рассеяния наноалмаза на гауссовы компоненты *a–d* (в последнем столбце представлено соотношение компонент согласно [22,23])

Обозначение гауссиана	Положение максимума, см ⁻¹	Ширина на половине высоты, см ⁻¹	Природа гауссиана
<i>a</i>	1275	187.4	Цепочки с радикалами*
<i>b</i>	1326	28.7	Алмаз
<i>c</i>	1545	124.3	Цепочки
<i>d</i>	1620	52	Деформированные гексагоны и цепочки

* Присутствие на поверхности радикалов гидроксильного типа (C–OH), карбонильных (COOH) и карбоксильных (CO) групп подтверждается результатами изучения фотоэлектронных спектров C1s-состояний [24], а также методом спектроскопии комбинационного рассеяния [25].

является двухслойным, а во втором — однослойным но не сплошным. В реальном материале, несомненно, наблюдаются оба случая: для пассивных граней нанокристалла толщина покрытия меньше, а для активных — больше [31].

Спектры комбинационного рассеяния позволяют уточнить особенности строения оболочки (табл. 2). Покрытие состоит из сети деформированных гексагонов и сходно по строению с оболочкой, состоящей из фрагментов больших фуллеренов. Покрытие прикреплено к поверхности алмазного нанокристалла углеродными цепочками, которые содержат радикалы. Радикалы и функциональные группы, вероятно, присоединяются к цепи при промывке готового синтезированного материала.

4.2. Модель поверхностного покрытия. Анализ ТЕМ-изображений высокого разрешения (рис. 1, *b*) показал, что на поверхности наноалмазов имеются слоевые куполообразные графеновые структуры, похожие на фрагменты фуллеренов. Характерные расстояния между точками прикрепления фуллереноподобной „шапочки“ к поверхности наноалмаза составляют ~ 0.9–1.0 nm при ее высоте ~ 0.4 nm.

На рис. 7 представлены изображения геометрически оптимизированных структурных моделей графеновой оболочки, покрывающей поверхность наноалмазов. Расчеты были выполнены методом молекулярной механики ММ+ [32]. Фрагменты графеновых слоев, содержащих от 70 до 114 атомов, присоединялись к поверхности (111) алмазного кластера, состоящего из 836 углеродных атомов. На рис. 7, *a* показано строение модельной „шапочки“ с характерным размером 1 nm, которая „пришита“ к поверхности алмазного кластера шестью связями. В этом случае высота „шапочки“, т.е. расстояние от алмазной поверхности до графенового слоя в его центре, составляет около 0.6 nm. Это превышает указанное экспериментальное значение. Поэтому был сделан дополнительный расчет еще одного способа присоединения графеновой „шапочки“ к алмазной грани при большем числе сшивок (рис. 7, *b*). В этом случае удалось добиться почти точного соответствия структурных параметров модели с ТЕМ-изображениями. Полная геометрическая оптимизация поверхности алмазных

кластеров с деформированными графеновыми слоями на ней показала, что сшивка не оказывает заметного влияния на параметры кристаллической структуры собственно алмазного кластера. Возможно, в деформированных графеновых слоях имеются топологические дефекты — пентагоны. Тогда куполообразная структура графеновых слоев вследствие наличия таких дефектов может рассматриваться как фрагмент фуллерена (рис. 7, *c*).

Графеновые оболочки нанокристаллов алмаза, наблюдаемые в настоящей работе, являются однослойны-

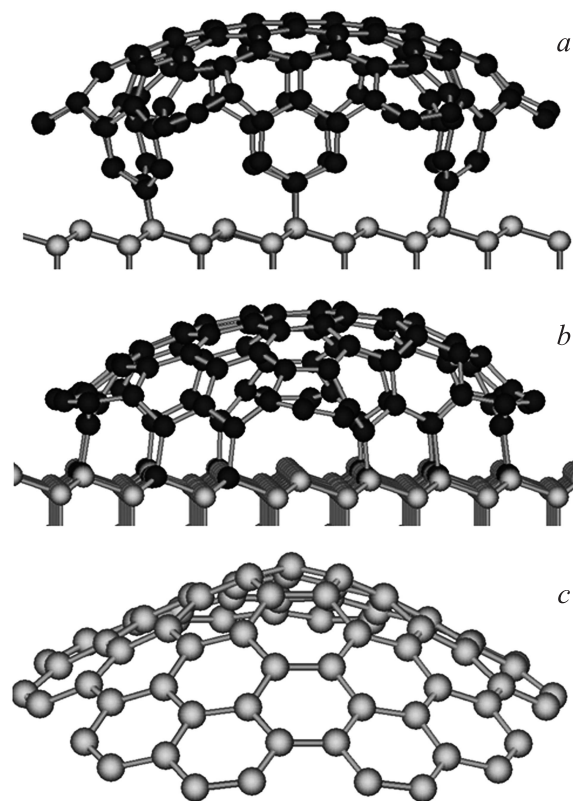


Рис. 7. Структурная модель оболочки, покрывающей поверхность наноалмаза: *a, b* — различные способы крепления графенового слоя к алмазной поверхности, *c* — фрагмент фуллереноподобной графеновой оболочки, содержащей топологический дефект.

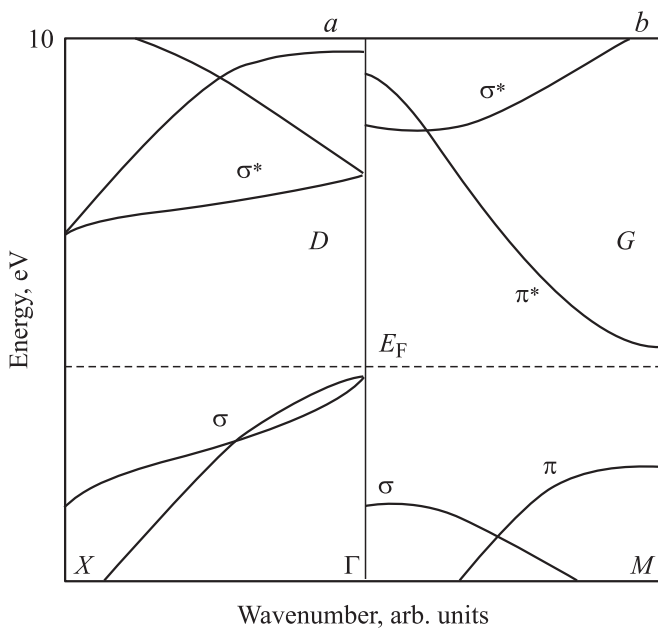


Рис. 8. Схематическое представление электронных состояний вблизи поверхности нанодиама. *a* — зоны в алмазе (*D*), *b* — в оболочке (*G*), π и σ — валентные состояния, π^* и σ^* — состояния в зоне проводимости, E_F — энергия Ферми, *X*, *M*, Γ — высокосимметричные точки в зонах Бриллюэна.

ми. Подобные оболочки в работе [7] преимущественно были двухслойными; оболочки также могут состоять из большего числа слоев [6,33]. Формирование графеновых оболочек, по-видимому, происходит по механизму, описанному в работе [33]: при отслаивании поверхностных слоев алмазного нанокристалла происходит переход атомов из состояния sp^3 -гибридизации в sp^2 -гибридизованное состояние, в результате чего формируется графеновая оболочка.

4.3. Поверхностный заряд. Деформация гексагонов и цепочек, а также присоединение „шапочки“ обуславливают зарядение поверхности нанокристалла по отношению к объему. Причину зарядения поверхности можно понять при рассмотрении спектров, представленных на рис. 4 и 5. На рис. 4 фактически представлено энергетическое распределение плотности состояний в зоне проводимости в сравнении с аналогичными электронными состояниями графита. Максимум π^* находится на 4–5 eV ниже, чем состояния, соответствующие дну зоны проводимости в алмазной части кристалла. На рис. 8 показана качественная энергетическая диаграмма электронных состояний вблизи поверхности с учетом экспериментальных результатов, представленных на рис. 4. Уровень Ферми на рис. 8 вблизи поверхности расположен около края свободных π^* -состояний так, чтобы соответствовать экспериментальным данным.

Согласно предложенной схеме, энергетические зоны в объеме (рис. 8, *a*) смещены вверх по отношению к зонам на поверхности: происходит перенос заряда от

ядра (*D*) к периферии (*G*). Поверхность заряжается отрицательно по отношению к объему. Уровень Ферми в нанодiamondном ядре локализован вблизи вершины валентной полосы (Γ_{25}), а на поверхности — вблизи дна π^* -подзоны.

5. Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследования детонационных нанодiamondов непосредственно в электронном микроскопе. Использованы методы микродифракции и характеристических потерь энергии электронов со сканированием вдоль нанокристалла. Подтверждена и уточнена существующая модель строения нанодiamondов детонационного синтеза: каждый нанокластер состоит из алмазного ядра и графеновой оболочки. Использованы положения плазмоники для оценки локальной плотности этих двух составляющих нанодiamondов. С помощью моделирования методом ММ+ определены параметры оболочки, которая сходна по строению с деформированной фуллереноподобной „шапочкой“, соединенной с алмазным ядром ковалентными связями. С учетом дополнительных данных по спектроскопии комбинационного рассеяния подтверждено существование на поверхности функциональных групп.

Спектры ХПЭЭ, полученные непосредственно в электронном микроскопе, позволили определить дополнительные особенности в электронном строении алмазного ядра. Так, при потерях энергии $0 < \Delta < 70$ eV обнаружено широкое плечо с максимумом при $\Delta \approx 48–50$ eV, присущее алмазной компоненте. Природу этого плеча предстоит выяснить в дальнейшем.

Предложена простая энергетическая диаграмма контакта двух углеродных фаз, составляющих наночастицы алмаза. Она объясняет появление на оболочке отрицательного заряда [7].

Результаты могут быть полезными как для медицинских целей, так и для создания новых композиционных материалов (твердых и жидких), содержащих нанодiamondы в качестве компонента.

Список литературы

- [1] В.Ю. Долматов. Успехи химии **76**, 375 (2007).
- [2] Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Нанодiamondы и родственные углеродные наноматериалы. УрО РАН, Екатеринбург (2008). 169 с.
- [3] A. Aleksenskiy, M. Baidakova, V. Osipov, A. Vul. In: Nanodiamonds. Application in biology and nanoscale medicine / Ed. D. Ho. Springer, N. Y.–Dordrecht–Heidelberg–London (2010). 286 p.
- [4] S. Turner, O.I. Lebedev, O. Shenderova, I.I. Vlasov, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo. Adv. Funct. Mater. **19**, 2116 (2009).
- [5] A.M. Schrand, S.A.C. Hens, O.A. Shenderova. Critical Rev. Solid State Mater. Sci. **34**, 18 (2009).

- [6] V. Pichot, O. Stephan, M. Comet, E. Fousson, J. Mory, K. March, D. Spitzer. *J. Phys. Chem. C* **114**, 10082 (2010).
- [7] L.-Y. Chang, E. Osawa, A.S. Barnard. *Nanoscale* **3**, 958 (2011).
- [8] A. Krueger. *J. Mater. Chem.* **18**, 1485 (2008).
- [9] А.П. Пузырь, Г.Е. Селютин, В.Б. Воробьев, Е.Н. Федорова, К.В. Пуртов, В.А. Ворошилов, В.С. Бондарь. *Нанотехника*, **4** (8), 96 (2006).
- [10] K. Hanada. *Surf. Eng.* **25**, 487 (2009).
- [11] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, K. Furuya. *Nanotechnology* **19**, 155 705 (2008).
- [12] H. Raether. *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*. Springer-Verlag, Berlin (1980). 192 p.
- [13] М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, А.В. Крестинин, Г.И. Зверева, А.П. Харитонов, И.И. Кулакова. *ФТТ* **52**, 819 (2010).
- [14] F. Bassani, G. Pastori-Parravicini. *Electronic states and optical transitions in solids*. Pergamon Press, Oxford–N. Y.–Toronto (1975). 391 p.
- [15] Г.Э. Яловега, М.А. Солдатов, А.В. Солдатов. *Поверхность* **7**, 80 (2009).
- [16] O.A. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, K. Haenen, R.B. Jackman. *Diamond Related Mater.* **17**, 1080 (2008).
- [17] *Diamond: electronic properties and application* / Ed. L.S. Pan. Kluwer Acad. Publ., Norwell (1995). 435 p.
- [18] M. Willatzen, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **50**, 18 054 (1994).
- [19] L. Bergman, R.J. Nemanich. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **26**, 551 (1996).
- [20] А.Е. Алексеевский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. *ФТТ* **39**, 1125 (1997).
- [21] L.C. Nistor, J. Van Landuyt, V.G. Ralchenko, E.D. Obraztsova, A.A. Smolin. *Diamond Related Mater.* **6**, 159 (1997).
- [22] S. Praver, R.J. Nemanich. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2537 (2004).
- [23] А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. *Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров*. Физматлит, М. (2001). 656 с.
- [24] Yu.V. Butenko, S. Krishnamurthy, A.K. Chakraborty, V.L. Kuznetsov, V.R. Dhanak, M.R.C. Hunt, L. Šiller. *Phys. Rev. B* **71**, 075 420 (2005).
- [25] P.-H. Chung, E. Perevedentseva, J.-S. Tu, C.C. Chang, C.-L. Cheng. *Diamond Related Mater.* **15**, 622 (2006).
- [26] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. *Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties*. Wiley-VCH, Weinheim (2004). 214 p.
- [27] M.M. Valbuena. *Electron-phonon coupling, vibrational and optical properties of carbon nanotubes and picotubes*. Dissertation. Technischen Universität, Berlin (2006). 111 p.
- [28] М.М. Бржезинская, Е.М. Бейтингер. In: *Trend in nanotubes research* / Ed. D.A. Martin. Nova Science Publ. Inc. N.Y. (2006). P. 217.
- [29] Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский. *Квазичастицы в физике конденсированного состояния*. Физматлит, М. (2005). 631 с.
- [30] S. Waidmann. *Elektronische Eigenschaften von Diamant und diamantartigen Kohlenstoffen*. Dissertation. Technischen Universität, Dresden (2001). 141 p.
- [31] A. Datta, M. Kirca, Y. Fu, A. To. *Nanotechnology* **22**, 065 706 (2011).
- [32] N.L. Allinger. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
- [33] J.H. Los, A. Fasolino. *Phys. Rev. B* **68**, 024 107 (2003).