



*На правах рукописи*

**Сиклицкая Александра Вадимовна**

**Особенности трансформации наноалмазов при отжиге**

Специальность 01.04.10 – «Физика полупроводников»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук и Федеральном государственном учреждении высшего профессионального образования и науки Санкт-Петербургском Академическом университете- Научно-образовательном центре нанотехнологий Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник  
**Ястребов Сергей Гурьевич**

Официальные оппоненты: **Чернозатонский Леонид Александрович**

Доктор физико-математических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук” (ИБХФ РАН)

**Рутковский Константин Станиславович**

Доктор физико-математических наук, доцент,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский университет «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Защита состоится « 19 » марта 2015 г. в часов минут на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при ФТИ им.А.Ф.Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им.А.Ф.Иоффе.

Автореферат разослан «11» февраля 2015 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета, д.ф.-м.н.

Л.М.Сорокин

## **Общая характеристика работы**

**Актуальность темы.** Одним из основных направлений развития современных нанотехнологий является создание, исследование свойств и применение различных наноразмерных систем, среди которых особая роль отводится наноструктурам из углерода, таким как наноалмазы, нанотрубки, фуллерены, графитоподобные углеродные наноструктуры. Трансформация наноалмаза, происходящая при температурном воздействии ("отжиге") является процессом, обратным его зарождению. Поэтому исследование процессов, происходящих при отжиге, имеет фундаментальное значение и может быть источником полезной информации об образовании алмазных зародышей их росте. Особенно интересно исследовать процессы модификации нанокластеров в динамике. Учитывая значительные трудности таких исследований нанообъектов в лабораторном эксперименте, использование математического моделирования для этой цели представляется интересным и перспективным. С помощью моделирования методами молекулярной динамики (классической и Кар Парринелло), оказывается возможным исследовать изменение морфологии, т.е. особенностей внутреннего строения кластера, в ходе температурного воздействия на него, а используя метод функционала плотности, – исследовать его устойчивость. Особенности морфологии необходимо учитывать при решении некоторых прикладных задач. Так, по имеющимся данным, спирально закрученные слоистые нанокластеры углерода с не полностью замкнутой внешней оболочкой могут найти широкое применение в качестве адсорбентов, необходимых для решения задач водородной энергетики, адресной доставки лекарств и для улучшения полезных свойств аккумуляторов. Однако, ранее считалось, что воздействие на наноалмаз высоких температур приводит к его превращению только в сфероидальные

слоистые наночастицы с независимым от расстояния от центра структуры межслоевым шагом (сфероиды). Результаты исследования, проведенного в настоящей диссертационной работе, свидетельствуют о возможности трансформации наноалмаза при отжиге в сфероидальные спирально закрученные слоистые углеродные наночастицы (спироиды). Их внешняя оболочка не полностью замкнута, а, как будет показано в работе, межслоевой шаг зависит от расстояния от центра спироида.

Поэтому тема диссертационной работы является **актуальной**.

**Цель работы.** Общей целью диссертационной работы явилось исследование трансформации наноалмазов в спироиды и исследование особенностей их строения (морфологии). Основным методом решения поставленных задач было выбрано моделирование процессов отжига с помощью метода молекулярной динамики. Также для исследования координационной устойчивости полученных спиральных углеродных наночастиц были выбраны методы функционала плотности и квантовой молекулярной динамики (метод Кар Паринелло). Интерпретация и анализ полученных результатов проведены с привлечением результатов экспериментальных литературных данных, представленных в работах [1,2].

В работе рассмотрены и решены следующие **задачи**:

- Определение начальных условий для моделирования отжига, таких как минимальный размер частицы, диапазон температур, время радиационного остывания, время релаксации фононов при их рассеянии на границах наноалмаза. С этой целью используются литературные данные по высокоразрешающей электронной микроскопии и спектрам комбинационного рассеяния углеродного "досолнечного" метеорита (Борискино).
- Моделирование процессов отжига наноалмазов размером 1.3 нм в диапазоне температур от 2.7° К до 2000° К, с помощью метода классической молекулярной динамики.

- Исследование координационной устойчивости спироидов с помощью метода функционала плотности (программа PLATO).
- Исследование координационной устойчивости спироидов с помощью метода квантовой молекулярной динамики путем моделирования процесса нагревания.
- Исследование морфологии спироидов, в особенности - зависимости межвиткового шага от расстояния от центра до периферии частицы. Сравнение аналогичных зависимостей, полученных в результате численного моделирования спироидов и литературным экспериментальным данным.

В качестве **объекта исследования** влияния отжига на структуру наноалмазов были выбраны наноалмазы малых размеров ( $\sim 1.3$ ) нм. Выбор был сделан с использованием литературных данных, подтвердивших координационную устойчивость наноалмазов. Выбор размера позволил существенно сократить время моделирования. Для исследования координационной устойчивости спиральных углеродных наночастиц методами *ab initio* (некоторые исследователи относят к этим методам модель Car-Parrinello) была выбрана наноструктура, полученная в настоящей работе в результате отжига наноалмаза при 1135° К.

**Научная новизна** работы состоит в том, что

**Впервые:**

1. Из анализа спектров комбинационного рассеяния углеродного "досолнечного" метеорита выполнена оценка размера нанокристаллов алмаза, присутствующих в веществе метеорита, которая использовалась для задания начальных условий при моделировании.
2. Путем моделирования процессов отжига наноалмазов размером 1.3 нм в диапазоне температур от 2.7 К до 2000 К с помощью метода классической молекулярной динамики показано, что при отжиге происходит трансформация наноалмазов в углеродные спироиды.

3. Исследована устойчивость спироидов с помощью метода функционала плотности при применении различных методов моделирования.

4. Исследована морфология спироидов и показано, что существует зависимость межвиткового шага от расстояния от центра частицы.

**Практическая значимость работы.** Результаты исследования будут полезны в лабораторных экспериментах при разработке технологии получения углеродных спироидов. Кроме того, исследование представляет ценность для понимания процессов, происходящих при обратимой трансформации наноалмаза в спироид. Полученные энергетические характеристики и закономерности образования спиральных углеродных наночастиц позволяют сделать качественные оценки энергий, необходимых для подобного синтеза в лаборатории.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

- При нагреве нанокристалла алмаза наблюдается его структурная трансформация в спироид.
- В серии численных экспериментов по отжигу наноалмаза методом классической молекулярной динамики надежно воспроизводится образование спироидов.
- В спироидах, сформировавшихся при моделировании методом классической молекулярной динамики, среднее расстояние между соседними витками представляет собой неубывающую функцию радиуса витка.
- Среднее расстояние между соседними витками спироидов, сформировавшихся в численных экспериментах, зависит от радиуса витка спирали подобно тому, как зависит от радиуса среднее межслоевое расстояние оболочечных углеродных сфероидов, исследованных в лабораторном эксперименте.

**Апробация работы.**

Результаты диссертационной работы прошли успешную апробацию на 8 международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 4

печатных работы, в том числе 4 научных статьи в отечественных и зарубежных журналах.

Основные результаты диссертации регулярно докладывались на семинарах, совещаниях и конференциях, в том числе в ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН, Университете г. Лафборо, Великобритания, В Институте теоретического материаловедения, г. Страсбург, Франция, Институте физики полупроводников, Киев, 2011, Украина: (Лафборо, 2011), (Страсбург, 2011), (Киев, 2011), (Страсбург, 2012); международных конференциях: 7-ой международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, 2010), международной осенней конференции Европейского Общества исследования материалов (Варшава, 2010), международной конференции молодых ученых Физика СПб (Санкт-Петербург, 2010), международной весенней конференции Европейского Общества исследования материалов (Ницца, 2011), международной конференции молодых ученых Физика СПб (Санкт-Петербург, 2011), 9-ой международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, 2012), международной осенней конференции Европейского Общества исследования материалов (Варшава, 2012).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 4 печатных работах, входящих в Перечень ведущих периодических журналов ВАК (все работы уже опубликованы).

**Личный вклад автора.** Работы автора выполнены в сотрудничестве с исследовательской группой университета г.Лафборо (Англия). Расчеты координатной устойчивости слоистых спиральных углеродных структур выполнены в сотрудничестве с исследовательской группой Института Исследования Материалов г. Страсбурга (Франция). Роль автора в постановке и выполнении численных экспериментов, проведении расчетов, анализе литературных данных, визуализации изученных наноструктур, а также интерпретации полученных результатов была определяющей.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, в котором сформулированы основные выводы, и списка литературы. Объем диссертации составляет 105 страниц, включая 26 рисунков.

### **Содержание работы**

Во **введении** дается общая характеристика работы, обосновывается ее актуальность, формулируются основные задачи исследования. Определяется научная и практическая ценность исследования. Представлены выносимые на защиту научные положения. Приведено краткое содержание отдельных глав диссертации, перечислены конференции, на которых докладывались основные результаты диссертационной работы.

**Первая глава** носит обзорный характер. Здесь приведены основные экспериментальные материалы, известные из литературы, но ранее не объясненные.

В работе [1] сообщается, что, при одновременном нагреве оболочечной сферической углеродной частицы (Рис.1, левая панель) до  $700^{\circ}\text{C}$  и ее облучении электронами, ядро наночастицы может быть преобразовано в алмаз. В этих условиях расстояние между слоями углерода монотонно уменьшается от 0.31 нм вблизи внешней оболочки (немного меньше, чем 0.34 нм, расстояние между слоями графита) до примерно 0.22 нм в центральной. Т.е. происходит значительное сжатие в направлении центра частицы, Рис.1, правая панель. Сжатие позволяет алмазу зародиться внутри слоистой сфероидальной частицы, когда давление в ее центре становится достаточным для превращения углерода в алмаз. Исследование электронно-микроскопического изображения слоистой сфероидальной частицы, Рис.1, левая панель, позволяет выявить спиральную закрученность ее оболочек. Однако, авторы статьи [1] обошли не обратили внимания на закрученность.

Из литературы известно, что процесс трансформации наноалмаза в слоистые сферические углеродные частицы происходит с уменьшением



массовой плотности от плотности алмаза до плотности, примерно соответствующей плотности графита. Если взять плотность графита и алмаза равными  $\sim 2.2 \text{ г/см}^3$  and  $3.515 \text{ г/см}^3$ , соответственно, можно получить, взяв для родительского наноалмаза среднего диаметра 5 нм размер “потомка”, равный 6 нм. Однако, сравнивая картины рентгеновской дифракции слоистых сферических углеродных частиц и наноалмазов, оказывается, что наиболее интенсивные пики уширены по-разному (см., напр. [2]), Рис.2. Пик для наноалмазов уширен меньше. Согласно уравнению Шеррера и экспериментальным данным получается наоборот, порожденная трансформацией слоистая сферическая углеродная частица, будет обладать меньшим размером, поскольку средний радиус когерентного рентгеновского рассеяния, связанный с размером кристаллита, обратно пропорционален ширине контура рентгеновской дифракции, измеренной на половине высоты. Следовательно, механизм уширения, связанный со слоистыми сферическими углеродными частицами, не может быть интерпретирован как имеющий отношение только к размерному уширению. Следовательно, представляется вполне естественным приписать уширение пика вариации “параметра решетки”, т.е. вариации расстояний между соседними оболочками в раскручивающейся от периферии к центру слоистой сферической спиральной углеродной частице. Однако, вывод о спиральной закрученности внутренней структуры и ее типе (трехмерная спираль, раскручивающаяся от периферии к центру) не был сделан в литературе [2].

Здесь же, в первой главе, приведены результаты работ других авторов, наиболее близко подошедших к проблеме трансформации наноразмерного кластера алмаза в спироид.

В работе [3] исследовалась графитизация наноалмазов диаметром 1.2-1.4 нм с использованием метода функционала плотности. Показано, что в процессе отжига наноалмаза образуется внешняя фуллереноподобная оболочка, охватывающая алмазное ядро. Также в работе высказана идея возможности "пришивания" алмазного ядра к внешней фуллереновой

оболочке для нанокластера. Подобное "пришивание" вводит в структуру кластера асимметрию, см. Рис.3. В работе [5] применялся комбинированный метод молекулярной динамики и сильной связи, где было обнаружено, что наноалмазы размера 1.4 нм в процессе отжига могут трансформироваться в трубчатые фуллереноподобные структуры. Этот процесс моделировался с помощью нагрева до 2500° К, что должно было бы вызвать с течением времени разрушение кластера, если бы не использовалось постепенное охлаждение. При нагреве верхние слои кластера частично отслаивались, формируя структуру, имевшую два "отверстия". В процессе охлаждения образовывалась частица, состоявшая из атомов углерода, связанных  $sp^2$  гибридизацией. Важно, что в работе [5] подтверждена возможность образования трубчатых структур, содержащих дефекты во внешних оболочках, подобные отверстиям. Эти дефекты, однако, имели склонность к самозалечиванию.

Таким образом, на момент начала исследования процесс перехода наноалмаза в спиральную частицу (спироид) не был описан в литературе, хотя существовали работы, авторы которых близко подошли к описанию этого явления.

**Анализ литературных источников позволил сформулировать тему диссертационной работы, выявить её цель и поставить её задачи.**

В этой же главе кратко сформулированы причины выбора методов, использовавшихся в диссертационной работе. Основным методом для моделирования отжига наноалмазов явилась молекулярная динамика (МД). В этой главе кратко обсуждаются основы метода [9]. МД была выбрана в качестве базового метода, поскольку способы, использующие квантовое описание объекта исследования, требуют значительных вычислительных затрат и использование специальных многопроцессорных компьютеров. Методы МД менее затратны по времени производимых вычислений. Кроме того, для их практического применения подходят широко доступные персональные компьютеры. Более того, при относительной простоте, методы

МД позволяют получать адекватную информацию об объекте исследования. Однако, учитывая сложившуюся практику решения задач, необходимо делать выборочную проверку результатов МД с использованием квантовых методов. Поэтому в некоторых случаях использовались методы функционала плотности и молекулярной динамики Кар-Парринелло.

Суть метода классической МД состоит в следующем. На каждый атом в кластере, при его отклонении от положения равновесия действует возвращающая сила в соответствии со вторым законом Ньютона. Действующая на атом сила пропорциональна производной от эффективного потенциала взаимодействия по координате, взятой с обратным знаком. Поскольку в реальных физических системах существуют потери, связанные, например, с излучательной релаксацией, естественно ввести в полученное выражение затухание через время релаксации.

Эти теоретические основы и использовались при расчете динамики движения атомов. Для получения решения системы уравнений, написанных для каждого атома, входящего в кластер, достаточно просто применить прямую схему, такую, к которой сводится, например, метод Эйлера. Однако, в рамках диссертационной работы применялся метод Верле. К преимуществам алгоритма Верле по сравнению с методом Эйлера относят лучшую устойчивость и возможность накладывать на систему ограничения. В этой же главе кратко обосновано использование для моделирования потенциалов взаимодействия Терсофа и Бреннера [6-8], которые применялись с одинаковым успехом в процессе численного решения. Оба потенциала взаимодействия давали похожие результаты, однако использование потенциала Терсофа позволяло получить решение намного быстрее, чем в случае потенциала Бреннера. Эти потенциалы записываются в виде суммы двух членов, первый из которых учитывает межатомное притяжение, а другой - отталкивание:  $U_{ij}(r_{ij}) = U_{repulsive}(r_{ij}) + b_{ijk} U_{attractive}(r_{ij})$ , здесь переменная  $b_{ijk}$  учитывает окружение атома и характеризует силу связи атома с окружением. Выбранные потенциалы взаимодействия (Терсоф и Бреннер) хорошо зарекомендовали себя в решении различных задач, связанных с оптимизацией координат атомов углерода в твердых телах и кластерах. В

качестве начальных условий выбирался фрагмент решетки алмаза, ограниченный плоскостями  $\{111\}$ . Температура  $T$  задавалась с помощью придания атомам в кластере начальных скоростей таких, чтобы средняя кинетическая энергия всех атомов была равна  $\frac{3}{2}kT$ .

В работе использовался пакет программ, разработанный Роджером Смитом в Университете гор.Лафборо, Великобритания [6]. Этот пакет программ был адаптирован для использования на персональном компьютере автора диссертации.

Однако, учитывая сложившуюся практику решения подобных задач, необходимо делать выборочную проверку результатов МД с использованием квантовых методов. Поэтому в некоторых случаях использовались методы функционала плотности (программа PLATO [10-13]) и молекулярной динамики Кар-Парринелло [14] (программа `cpmd` [15]).

В этой же главе обсуждаются также задействованные для получения результатов вычислительные мощности.

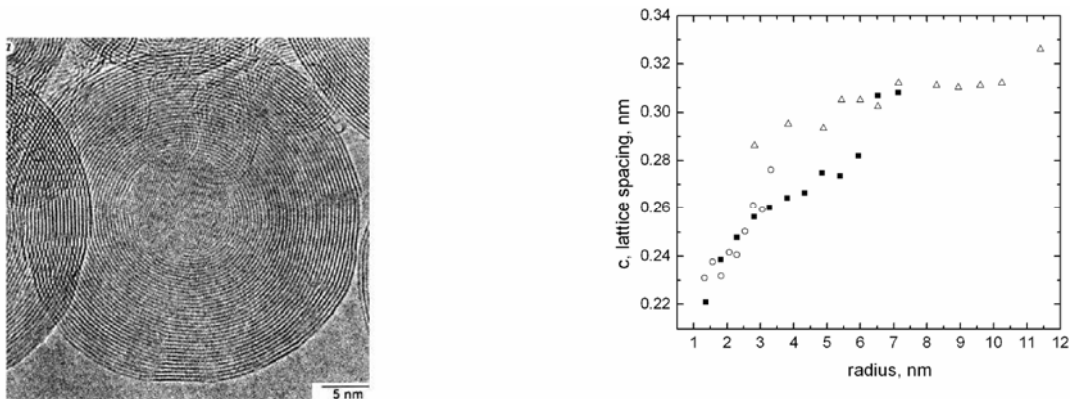


Рис 1. Слева: Изображение сферической частицы, выполненное с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Частица состоит из концентрических графитоподобных оболочек с ядром монокристаллического алмаза диаметром 10 нм. В области ядра можно различить следы плоскостей  $\{111\}$  решетки алмаза с шагом 0.206 нм. Частица была создана при облучении “графитовой субстанции” электронами при  $730^\circ\text{C}$ . Справа: расстояние между соседними оболочками для слоистой наночастицы, сформированной при различных температурах отжига, в зависимости от радиуса оболочки. Оболочечная частица 1 (заполненные прямоугольники) образовалась при  $700^\circ\text{C}$  и полностью графитизирована. Частица 2 (пустые кружки) имеет полое ядро диаметром 2.5 нм (сформирована при  $400^\circ\text{C}$ ). Частица 3 – пустые треугольники- имеет алмазное ядро 4.5 нм в диаметре (сформирована при  $730^\circ\text{C}$ ). Рисунки заимствованы из работы [1].

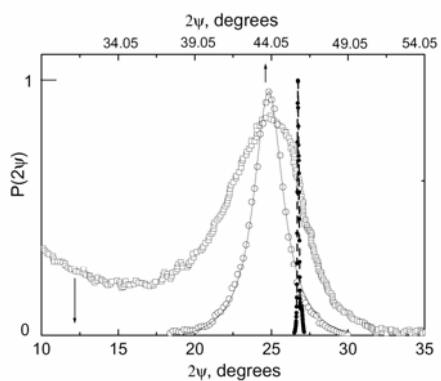


Рис.2. Пустые квадраты - зависимость рентгеновской дифракции  $P(2\psi)$  от угла. Зависимость измерена в области наиболее интенсивного Брэгговского для слоистых сферических углеродных частиц; излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$ : нанодиамазы, отожженные 10 минут при температуре  $1500^\circ \text{C}$ , как сообщается в работе [2]. Пустые круги – картина дифракции в области наиболее интенсивного рефлекса для детонационного алмаза. [2]. Сплошной линией показан результат подгонки Лоренцева контура к

экспериментальным данным. Черные точки соответствуют картине дифракции для массивного графита.

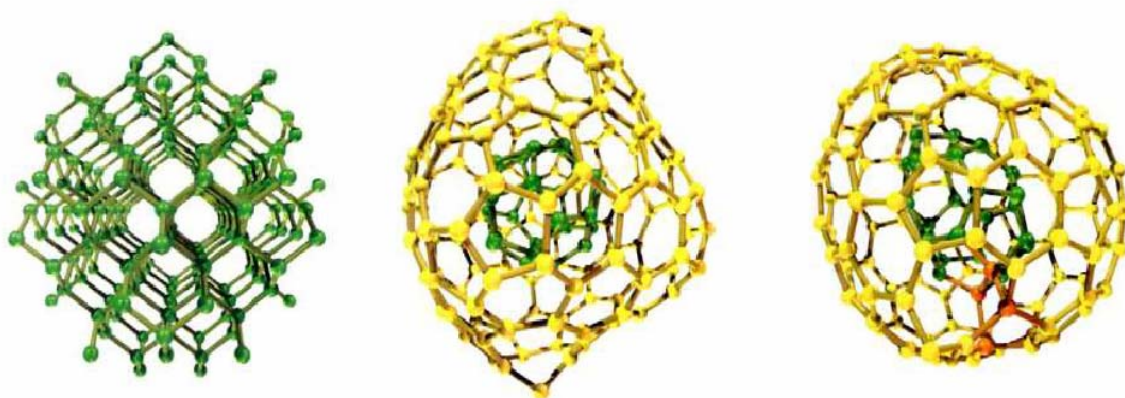


Рис. 3. Стабильность "сферических" частиц нанодиамаза была изучена с помощью вычислительного эксперимента имитации отжига. Авторы работы [3] моделировали преобразование множества мелких частиц алмаза в концентрические фуллерены (двухоболочечные кластеры). На рисунке показан процесс изменения кластера  $C_{159}$ , приводящий к образованию частицы со связанными между собой двумя концентрическими оболочками. Атомы внутренней оболочки (алмазное ядро) показаны зеленым цветом, а атомы во внешней оболочке - желтым. Связи между атомами, принадлежащие внешней и внутренней оболочке, показаны оранжевым цветом. Цвет виден только в электронной версии документа. Рисунки заимствованы из работы [3].

Во **второй главе** определяются параметры, необходимые для моделирования, такие как минимальный размер наночастицы алмаза, диапазон температур, до которых может разогреться частица в вакууме при облучении квантами ультрафиолетового спектрального диапазона, время жизни радиационного охлаждения частицы. С этой целью определения минимального размера кристалла, использовалось вещество досолнечного метеорита, т.е. такого метеорита, который сформировался до Солнечной системы. Здесь следует уточнить, что использовались литературные данные

по комбинационному рассеянию света и данные электронной микроскопии высокого разрешения, с помощью которых была охарактеризована углеродная субстанция, выделенная из метеорита. С этой целью использовался метеорит Борискино, названный по месту падения в Оренбургской области в 1930 году. Масса метеорита 1342 г, согласно опубликованным данным Метеоритного бюллетеня [16]. Согласно литературным данным по анализу метеоритной субстанции с помощью электронной микроскопии установлено, что в ней присутствуют нанокристаллы алмаза размером 1.4 нм [17]. В диссертационной работе исследовался спектр комбинационного рассеяния алмазной субстанции метеорита [18]. Этот спектр представляет собой узкую линию, положение которой совпадает с известными из литературы данными по комбинационному рассеянию света алмаза,  $1332 \text{ см}^{-1}$ . Однако эта линия расширяется книзу, что и показано на рисунке. Причиной этого расширения может быть вклад малых нанокристаллов алмаза в суммарную картину комбинационного рассеяния. Для анализа кривой в диссертации применяется метод, учитывающий заключение (конфайнмент) фононов в нанокристалле алмаза [19].

$$I(\omega) \approx \int_0^1 \frac{\exp(-\frac{q^2 L^2}{4}) 4\pi q^2 dq}{(\omega - \omega(q))^2 + (\frac{w}{2})^2} \quad (2)$$

Здесь  $I(\omega)$  интенсивность рассеяния света от энергии фонона ( $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$  - обратная длина волны (волновое число));  $q$  - волновой вектор фонона,  $\omega(q)$  - дисперсия фононов, участвующих во взаимодействии с фотонами (представлен в единицах  $\frac{2\pi}{a_c}$ , а размер кристаллита  $L$  представлен в единицах  $a_c$ ;  $a_c=3.567 \text{ \AA}$ ),  $w$  - подгоночный параметр, соответствующий ширине контура спектральной линии. Выбор параметров, входящих в выражение, подробно обсуждается в работах [2].

В работе [19] показано, что расчет по формуле (2) дает контур линии, совпадающий с максимум уширенной полосы на спектре ( $\sim 1326 \text{ см}^{-1}$ ), в

случае, если диаметр кристалла алмаза равен  $\sim 1.3$  нм. Поэтому для моделирования был выбран нанокластер алмаза этого размера. Из литературы известно, что наиболее распространенная форма огранки нанокластера алмаза - плоскости  $\{111\}$  (наиболее часто встречающаяся в природе огранка алмаза). Как оказалось, такой нанокристалл содержит 175 атомов.

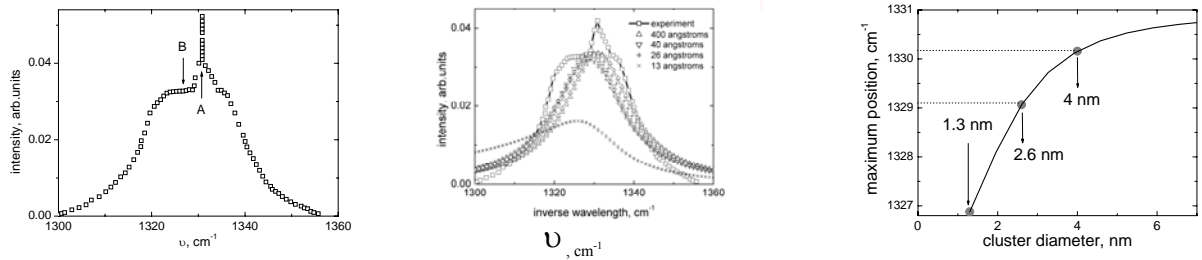


Рис.4. *Левая панель.* Пустые квадраты - спектр комбинационного рассеяния алмазной субстанции, выделенной из метеорита (Борискино). Спектр увеличен в области, в которой проявляется комбинационное рассеяние алмаза. Стрелками показаны особенности: буквой “А” помечена полоса комбинационного рассеяния алмазами размера, более 4 нм. “Плечо”, помеченное буквой “В”, соответствует полосе комбинационного рассеяния наноалмазами, размера менее 4 нм. Рисунок из работы [18]. *Центральная панель.* Пустые квадраты – фрагмент спектра комбинационного рассеяния алмазной субстанции, выделенной из метеорита (Борискино). Спектр увеличен в области, в которой проявляется комбинационное рассеяние алмаза. Здесь же с помощью косых и прямых крестов, а также треугольников, приведены и спектры, рассчитанные при помощи выражения (2) для нанокластеров алмаза различных диаметров, таких, как это показано на рисунке. Рисунок из работы [19]. *Правая панель.* Зависимость положения максимумов расчетных зависимостей, представленных на Рис.4, центральная панель, в зависимости от диаметра наноалмаза.

Далее оценивается температура разогрева и время излучательной релаксации. Расчет производился на примере наноалмазов, подвешенных в межзвездной среде. Эти алмазы подвергаются облучению ультрафиолетовыми фотонами. Использовалась следующая схема расчета [19].

- В рамках гармонического приближения оценивалась зависимость теплоемкости кластера алмаза, состоящего из 175 атомов  $c_{v175}(T) \approx c_{p175}(T) = c_{175}(T)$ . Учет конечного размера кластера проводился с помощью обрезания нижней частоты в интеграле (выражение приведено в диссертации). Однако, было показано, что для частицы, состоящей из

175 атомов, с помощью этого метода обрезания нижней частоты получается практически такая же зависимость теплоемкости  $c_{175}$  как и для случая простой перенормировки на количество атомов известной зависимости теплоемкости для массивного алмаза. Результат расчета приведен на Рис.4, левая панель.

- С помощью интегрирования в пределах от минимально возможной температуры (2.7 К) до температуры  $T$  оценивалась энергия, которую может получить кластер:

$$\hbar\omega_a = \int_{2.7}^T c_{175}(T)dT \quad (3)$$

- С помощью литературных данных для коэффициента экстинкции нанокластера алмаза объемом  $1 \text{ нм}^3$  оценивалась энергия, которую может проглотить кластер алмаза при воздействии фотонов УФ спектра, начиная от ширины запрещенной зоны алмаза ( $\hbar\omega_d \sim 5.56 \text{ эВ}$ ) до  $13.6 \text{ эВ}$  (граница оптической прозрачности Вселенной):

$$\langle \hbar\omega \rangle_a = \frac{1}{\hbar\omega_u - \hbar\omega_d} \int_{\hbar\omega_d}^{\hbar\omega_u} N_{\hbar\omega} \hbar\omega k(\hbar\omega) d\hbar\omega \quad (4)$$

Здесь  $N_{\hbar\omega} \hbar\omega$  число фотонов с энергией  $\hbar\omega$ , которое может поглотить кластер (считалось равной единице (условие равномерного освещения)),  $k(\hbar\omega)$  - коэффициент оптические экстинкции наноалмаза объема  $1 \text{ нм}^3$  (известен из литературы). Результат  $\langle \hbar\omega \rangle_a \approx 19 \text{ эВ}$ .

- Расчет и соответствующие геометрические построения на построенных зависимостях Рис.4, левая панель определяют для энергии  $19 \text{ эВ}$  температуру  $960 \text{ К}$ . Чтобы заработать более высокую температуру надо отказаться от условия равномерного освещения. Так, оценка показывает, чтобы кластер разогрелся до температуры  $1335^\circ \text{ К}$ , необходима  $\langle \hbar\omega \rangle_a = 26 \text{ эВ}$ .
- Расчет времени радиационного охлаждения. Для этого применяется закон Стефана-Больцмана:

$$\frac{dE}{d\tau} = Q(T_{hot}^4 - T_a^4) \quad (5)$$



$\tau$  - время,  $Q = A\sigma\varepsilon$ :  $\varepsilon$  - коэффициент серости (для простоты принимался равным единице),  $\sigma$  - постоянная Стефана-Больцмана,  $A$  - площадь поверхности частицы,  $T_{hot}$  - температура нагретой частицы,  $T_a$  - температура окружающей среды (в расчетах принималась приблизительно равной температуре реликтового микроволнового излучения, 2.7 К). Левая часть выражения записывалась в виде:  $\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dT} \frac{dT}{dt}$ , если учесть, что  $\frac{dE}{dT} = c_{175}$  есть теплоемкость кластера, то после преобразования получаем выражение для времени излучательной релаксации:

$$\tau = \int_{2.7}^{T_{hot}} \frac{c_{175}(T)}{Q(T^4 - T_a^4)} dT \quad (6)$$

Из рисунка зависимости времени релаксации от температуры получилось (Рис.4, правая панель), что время радиационной релаксации не превышает 7.5 мс. Поэтому эта величина выбиралась в качестве оценки верхней границы времени релаксации и, следовательно, общего времени процесса моделирования. Была сделана оценка времени релаксации снизу. Использовалось предположение о том, что за счет релаксации фононов энергия передается поверхности наночастицы, т.е. возбуждаются собственные частоты атомов углерода, совершающих колебания, нормальные плоскостям  $\{111\}$ . В качестве нижней границы времени релаксации выбирать время рассеяния фонона  $\tau$  поверхностью:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{2r} s \quad (7)$$

( $2r \leq L_\infty$ ) здесь  $r$  - радиус кластера,  $s \approx 1.310^4$  м/сек - средняя скорость звука в алмазе,  $L_\infty \approx 55$  нм - средняя длина свободного пробега фонона в объемном алмазе. Для кластера диаметром 1.3 нм, время релаксации равно 100 фс. Вторая оценка времени релаксации энергии, выполненная таким образом, и использовалась при моделировании, что позволило значительно уменьшить время моделирования [19].

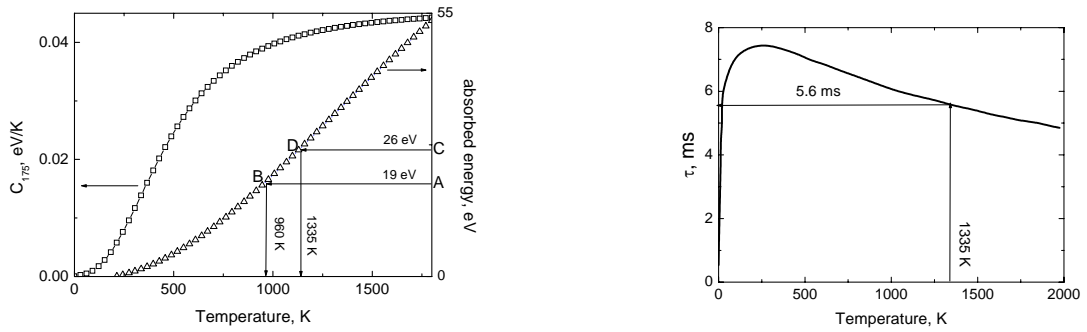


Рис.4. *Левая панель:* Левая ось ординат соответствует кривой, показанной пустыми квадратами, и представляет теплоемкость, рассчитанную в гармоническом приближении для наноалмаза, содержащего 175 атомов, от температуры. Правая ось ординат-соответствует кривой, показанной пустыми треугольниками для зависимости энергии, которую способен поглотить наноалмаз, содержащий 175 атомов, при разогреве от температуры 2.7° К до температуры  $T$  ( $0 < T < 1800$  К) (расчет при помощи выражения (3)).

Прямыми показаны температуры для уравнения  $\hbar\omega_a = \langle \hbar\omega \rangle_a$  для двух случаев  $\langle \hbar\omega \rangle_a = 19$  эВ ( $T=960$  К) и  $\langle \hbar\omega \rangle_a = 26$  эВ ( $T=1335$  К).

*Правая панель.* Рассчитанная зависимость радиационного времени охлаждения нанокластера от начальной температуры алмаза, содержащего 175 атомов углерода (использовалось выражение (6)). Оба приведенных рисунка - из работы [19].

**Третья глава** посвящена численному моделированию процессов отжига наноалмаза размером 1.3 нм в диапазоне температур от 0 до 2000К, и процессу его трансформации в течение отжига, в частности, в спироиды [19].

С использованием методов компьютерной анимации и анализа динамики изменения межатомных расстояний с ростом температуры показано, что в диапазоне температур 2.7-500 К не претерпевает изменений исходно задаваемая в качестве начальных условий конфигурация атомов, соответствующая нанокластеру алмаза размером 1.3 нм и ограниченному плоскостями {111} (Рис.5, левая панель).

При дальнейшем росте температуры ситуация изменяется. В процессе отжига с поверхности кристалла начинают испаряться атомы, что приводит к вращению атомов и драматическому изменению межатомных расстояний (с преобладанием  $sp^2$  фазы над  $sp^3$ ) и его топологии. Так, при температурах 1135 и 1400 К формируются спироиды (Рис.5, центральная и правая панель). При более высоких температурах образуются топологически более сложные структуры.

Значения средней энергии (сумма потенциальной и кинетической

энергии всех атомов, отнесенная к общему числу валентных электронов всех атомов) немногим больше энергии для фуллерена  $\tilde{N}_{60}$  ( $\sim -7.1$  eV), что свидетельствует в пользу устойчивости сформировавшихся структур, несмотря на дефекты. Однако, поскольку это значение для полученных спироидов остается несколько больше, чем для фуллерена ( $\sim -6.4$  eV), в работе были проведены дополнительные исследования устойчивости полученных кластеров. Так, в работах [20,21] приведен результат оптимизации структуры программой PLATO. Кроме того, проводилось исследование устойчивости полученной при 1135К конфигурации атомов методами МД Кар-Парринелло. Получено, что в результате исследования исходно задаваемая конфигурация атомов, характеризующая спироид, осталась практически неизменной при исследовании, что свидетельствует об ее устойчивости.

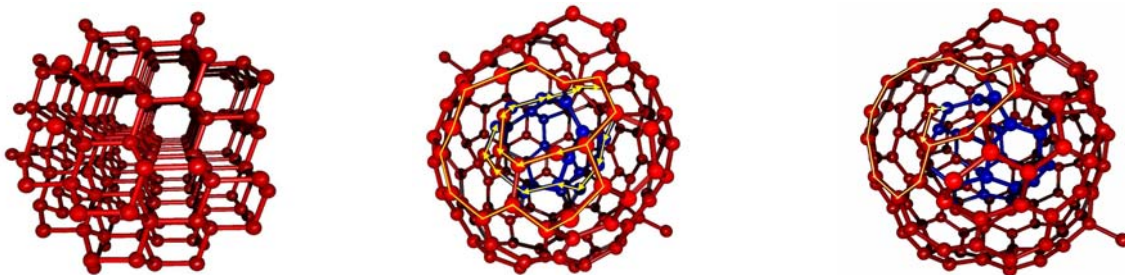


Рис.5 *Левая панель.* Начальная конфигурация атомов кластера, соответствующая огранке по плоскостям  $\{111\}$ . Характеристическая энергия  $E_c = -6.4$  эВ. *Центральная панель:* Спиральная углеродная наночастица, полученная в результате отжига nanoалмаза размером 1.3 нм при 1135 К. Диаметр кластера после отжига 1.4 нм. Здесь  $E_c = -6.7$  эВ. *Правая панель:* Спироид, полученный в результате отжига nanoалмаза размером 1.3 нм при 1400 К. Здесь  $E_c = -6.7$  эВ. Рисунок из работы [19].

В **четвертой** главе проводится сравнение результатов численного и лабораторного экспериментов. Анализируется радиальное расположение атомов в спироиде, положение атомов в котором оптимизировано методом квантовой молекулярной динамики, как описано выше. С помощью секционирования спироида исследовалось распределение радиальное атомов в различных сечениях. Получена зависимость межвиткового расстояния от радиуса витка. С целью сравнения экспериментальных и расчетных данных (экспериментальные данные заимствованы из работы [1])

в работе предложен метод сравнения радиуса внутренних оболочек (витков спирали), нормированных на внешний радиус частицы, построенных как функция межслоевого расстояния. Получено, что экспериментальная зависимость межслоевых расстояний для слоистой частицы, сформировавшейся при  $700^{\circ}$  С, совпадает с полученной из анализа модельных данных зависимостью межвитковых расстояний спироида [21, 22] (Рис.6, левая панель).

Следует заметить, что в работе [23] на экспериментальной кривой рентгеновской дифракции образцов отожженных наноалмазов присутствует слабый дифракционный пик с центром  $\sim 35^{\circ}$ . В этой главе показано, что значение межслоевого расстояния, рассчитанное из угла  $35^{\circ}$ , соответствуют среднему значению межслоевого расстояния для слоистой частицы, полученной при  $700^{\circ}$  С в работе [1]. Эту частицу характеризует ярко выраженная зависимость межслоевого зазора от расстояния от ее центра. Поэтому пик  $35^{\circ}$  может служить экспериментальным доказательством существования слоистых наночастиц с переменным шагом между слоями [24].

Подобные частицы, совместно с гибридными формами, состоящими из фуллереновых оболочек, облегающих алмазное ядро, могут быть переходными между "идеальными" нанокластерами алмаза и сферическими (или сфероидальными) частицами. Такие "идеальные" частицы часто называются в зарубежной литературе углеродными луковицами (carbon onion, CO) из-за сходства внутреннего строения с луковицей.

В работе [22] обсуждается форма линии, соответствующая наиболее интенсивному дифракционному пику. Этот пик наблюдается в экспериментах по отжигу наноалмазов, проводимых в лабораторных условиях. Пик характеризуется ярко выраженной асимметрией, которая может быть связана с распределением межслоевых расстояний слоистых наноструктур. Эти структуры образуются в результате отжига наноалмаза.

Для анализа хода зависимости интенсивности дифракции от угла, применяется статистическая модель [22]. Эта модель позволяет построить распределение межвитковых расстояний от расстояния от центра

наноструктуры. Полученная зависимость ведет себя подобным образом аналогичной зависимости, полученной в работах [20], [21] (Рис.6, правая панель). Однако, обращает внимание наличие больших межвитковых расстояний, по сравнению с данными работ [20], [21]. Проведенное исследование свидетельствует о многообразии спироидов, являющихся переходными формами между “идеальной” “луковицей” и плоским графеном.

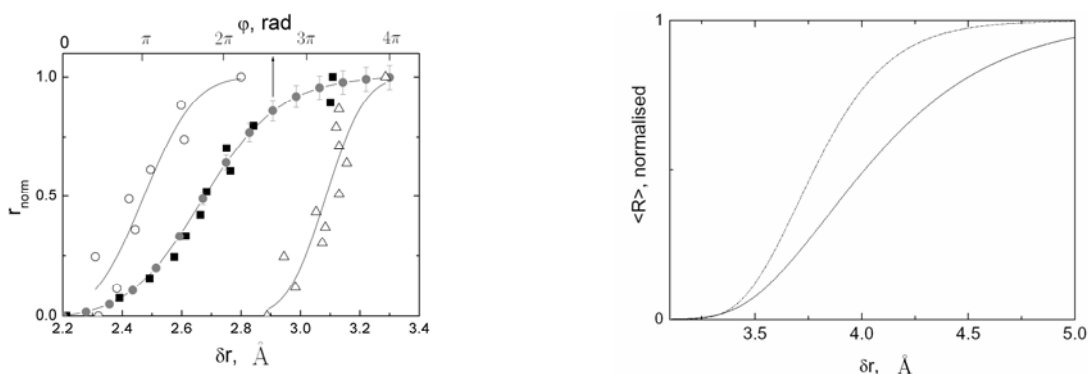


Рис.6. *Левая панель:* Зависимость нормализованного радиального расстояния в углеродных луковичных структурах от межслоевых расстояний. Серые кружки представляют собой результат анализа экваториальных сечений, выполненного для структуры, оптимизированной методом функционала плотности. Сплошные линии проведены для удобства восприятия. Черными прямоугольниками отмечены литературные данные для углеродных луковичных структур, созданных при  $700^{\circ}C$  [1]. Незаполненные кружки соответствуют луковице, образовавшейся при  $400^{\circ}C$ . Треугольники воспроизводят экспериментальную зависимость для луковичных структур, отожженных при  $730^{\circ}C$ . Рисунок из работ [20,21]. *Правая панель:* Кривые 1 и 2 показывают изменение среднего радиуса слоистой частицы  $\langle R \rangle$  от межслоевого расстояния  $\delta r$ , для двух случаев, рассмотренных в диссертационной работе. Рисунок из работы [22].

**В Приложении** приводятся некоторые полезные программы, использовавшиеся при интерпретации данных.

**В заключении** сформулированы результаты и проводится их обсуждение.

Следует заметить, что на начало исследования в литературе не было данных о моделировании отжига nanoалмаза, приводящего к формированию спироидов. Однако, примерно через год после публикации работы автора диссертации [19] вышла публикация [24], в которой делаются подобные выводы, но не содержится ссылки на работу [19]. Результаты работы [24] подтверждают достоверность и значимость полученных в настоящей диссертационной работе данных и наш приоритет.

Сформулированы **выводы** ко всей работе.

- При проведении численного моделирования выявляется многообразие форм нанокластеров углерода, в которые трансформируется нанокристалл алмаза при отжиге.
- Среди этих форм выявлено разнообразие слоистых спирально-закрученных кластеров, образующихся при отжиге наноалмаза.
- В образовавшихся при моделировании спиральных частицах шаг спирали зависит от радиуса, изменяясь от минимального значения в ее центральной части и достигая максимума на ее периферии.
- Предложен метод, позволяющий выполнить сравнение радиального расположения атомов в слоистых спирально-закрученных кластерах, образующихся при моделировании отжига наноалмаза и в лабораторном эксперименте.
- Слоистые спирально-закрученные кластеры с незамкнутой внешней оболочкой могут абсорбировать большее число атомов (молекул), чем идеальные слоистые частицы с замкнутыми оболочками.

### **Работы автора по теме диссертации**

1. Yastrebov S., Smith R., Siklitskaya A. Evolution of nanodiamond clusters in the interstellar medium // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2010.V. 409. P. 1577-1584.
2. Сиклицкая А.В., Ястребов С.Г., Smith Roger Статистический анализ межатомных связей и межслоевых расстояний в спиральной углеродной луковичной структуре с переменным шагом // Письма в ЖТФ. 2012. т.38. С.44-52.
3. Siklitskaya A., Yastrebov S., Smith R. Variable step radial ordering in carbon onions // Diamond Relat. Mater. 2013. V.32. P. 32-35.
4. Siklitskaya A., Yastrebov S., Smith R. Structure-induced negatively skewed x-ray diffraction pattern of carbon onions // J. Appl.Phys. 2013. V.114. P. 134305 - 134305-4.

## Список использованной литературы

- [1] Banhart F., Ajayan P.M. Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation // *Nature*. 1996. V. 382. P. 433-435.
- [2] Mykhaylyk O.O., Solonin Y.M., Batchelder D.N., Brydson R. Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, X-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy.// *J. Appl Phys*. 2005.V.97. P. 074302-1-074302-16.
- [3] Fugaciu F., Herman H., Seifert G. Concentric-shell fullerenes and diamond particles: a molecular-dynamics study// *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60 P. 10711-10744.
- [4] Lee G.D., Wang C.Z., Yu J., Yoon E., Ho K.M. Heat-induced Transformation of nanodiamond into a tube-shaped fullerene: A molecular dynamics simulation//*Phys. Rev. Lett*. 2003. V. 91. P. 265-701.
- [5] Los J.H., Pineau N., Chevrot G., Vignoles G., Leyssale J. Formation of multiwall fullerenes from nanodiamonds studied by atomistic simulations// *Phys. Rev. B*. 2009. V.80. P.155420-155425.
- [6] Smith R. *Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces Theory, Simulation and Applications*. Cambridge University Press. 1997. 309 p.
- [7] Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B*. 1990. V.42. P. 9458-9471.
- [8] Brenner D.W. Erratum: Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B*.1992. V. 46. P. 1948.
- [9] Tersoff J. Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon // *Phys. Rev. Lett*. 1988. V. 61. P. 2879-2882.
- [10] Horsfield A.P. Efficient ab initio tight binding // *Phys.Rev.B*. 1997.V.56. P. 6594-6602.

- [11] Kenny S.D., Horsfield A.P., Fujitani H. Transferable atomic-type orbital basis sets for solids // *Phys.Rev.B.* 2000.V.62. P. 4899-4905.
- [12] Kenny S.D., Horsfield A.P. Plato: A localised orbital based density functional theory code // *Comput. Phys. Commun.*2009.V.180.P. 2616-2621.
- [13] Soin P., Horsfield A.P., Nguyen-Manh D. Efficient self-consistency for magnetic tight binding // *Comput. Phys. Commun.*2011.V.182. P.1350-1360.
- [14] Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // *Phys.Rev.Lett.* 1985. V.55.P.2471-2474.
- [15] CPMD. 2013. Режим доступа: свободный <http://www.cpmd.org/> (дата обращения 22 декабря 2013 года).
- [16] Boriskino, Meteorological bulletin Database//John. W. Valey. 2006. Режим доступа: свободный <http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php?code=5112> (дата обращения: 1 октября 2013 года).
- [17] Fisenko A.V., Verchovsky A.B, Semenova L.F, Pillinger C.T. Noble gases in the grain-size fractions of presolar diamond from the Boriskino CM2 meteorite. // *Geochem. Int.* 2004. V. 42. P. 708–719.
- [18] Verchovsky A. B., Ott U., Marosits E., Karczemska A., Kozanecki M., Szurgot A.V., Fisenko M., Semenova L.F. Meteoritic Nanodiamond: A micro-Raman Spectroscopical Overview // *Lunar and Planetary Science.* XXXIX. 2008. Режим доступа: свободный <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2008/pdf/1201.pdf> (дата обращения: 1 октября 2013 года)
- [19] S. Yastrebov, R. Smith and A. Siklitskaya Evolution of nanodiamond clusters in the interstellar medium // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2010. V. 409. P. 1577-1584.
- [20] Siklitskaya A., Yastrebov S., Smith R. Variable step radial ordering in carbon onions // *Diamond Relat. Mater.* 2013. V.32. P. 32-35.
- [21] Сиклицкая А.В., Ястребов С.Г., Smith Roger Статистический анализ межатомных связей и межслоевых расстояний в спиральной углеродной



луковичной структуре с переменным шагом // Письма в ЖТФ. 2012. т.38.Вып.19. - С.44-52.

[22] A.Siklitskaya, S.Yastrebov, R.Smith Structure-induced negatively skewed x-ray diffraction pattern of carbon onions // J. Appl.Phys. 2013. V.114. P.134305 - 134305-4.

[23] V.Yu. Osipov, T. Enoki, K. Takai, K. Takahara, M. Endo, T. Hayashi, et al. Magnetic and high resolution TEM studies of nanographite derived from nanodiamond. // Carbon. 2006.V.44. P. 1225-1234.

[24] Ganesh P., Kent P. R. C. , Mochalin V. Formation, characterization, and dynamics of onion-like carbon structures for electrical energy storage from nanodiamonds using reactive force fields //J. Appl. Phys. 2011.V.110. P.073506-073506-8.