

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук и федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский национальный исследовательский  
Академический университет Российской академии наук»

*на правах рукописи*

**Коняхин Сергей Васильевич**

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

**Специальность:**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

научный руководитель:  
д.ф.-м.н., проф.  
Е.Д. Эйдельман

Санкт-Петербург  
2016

# Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Статическое рассеяние и поглощение света в гидрозолях детонационных наноалмазов	
1.1 Введение.....	14
1.2 Получение алмазных наночастиц и экспериментальные исследования.....	17
1.2.1 Приготовление гидрозолей алмазных наночастиц .....	17
1.2.2 Получение распределений частиц в гидрозоле по размерам с помощью метода динамического светового рассеяния.....	18
1.2.3 Получение спектров оптической плотности гидрозолей.....	22
1.3. Теория затухания света в гидрозолях алмазных наночастиц.....	26
1.3.1 Затухание света в гидрозолях.....	25
1.3.2 Модель частиц, используемая при расчетах.....	26
1.3.3 Рассеяние в приближениях Рэлея и Ми.....	29
1.3.4 Поглощение света частицами.....	35
1.3.5 Общая схема расчета.....	35
1.4 Сравнение расчетов с экспериментом.....	37
1.4.1 Расчеты оптической плотности луковичных углеродных наночастиц.....	37
1.4.2 Результаты прямого сопоставления.....	39
1.4.3 Сопоставление расчетов и эксперимента после отбрасывания крупных частиц.....	41
1.5 Маркировка промышленных образцов гидрозолей.....	48
1.6 Выводы.....	51

## Глава 2. Анализ спектров комбинационного рассеяния порошков детонационных наноалмазов

2.1 Введение.....	56
2.2 Модель фононного конфайнмента и факторы влияющие на форму спектра КРС.....	58
2.2.1 Описание модели фононного конфайнмента.....	58
2.2.2 Недостатки модели конфайнмента.....	63
2.2.3 Учет времени жизни фононов в рамках модели фононного конфайнмента.....	70
2.3 Анализ экспериментальных спектров.....	71
2.4 Сопоставление данных эксперимента и расчетов в модели фононного конфайнмента.....	82
2.5 Выводы.....	85

## Глава 3. Использование молекулярной динамики для уточнения данных о размере детонационных наноалмазов, полученных методом динамического светового рассеяния

3.1 Введение.....	86
3.2 Динамическое световое рассеяние и соотношение Стокса-Эйнштейна.....	86
3.3 Экспериментальное определение коэффициента диффузии наноалмазов методом динамического светового рассеяния.....	89
3.4 Расчет коэффициента диффузии наночастиц при помощи симуляции методом молекулярной динамики.....	92
3.5 Результаты симуляции.....	99
3.6 Выводы.....	103

Глава 4. Изучение колебательных и оптических свойств графена	
4.1 Введение.....	107
4.2 Расчет вклада в термоэдс от увлечения электронов фононами в графене.....	108
4.2.1 Фононная система графена при наличии градиента температуры .....	109
4.2.2 Вычисление столкновительного интеграла для электронов.....	112
4.2.3 Сравнение термоэдс от увлечения фононами и диффузионного термоэдс.....	114
4.3 Расчет матричного элемента рассеяния электронов на фононах в графене.....	118
4.3.1 Фононный спектр графена.....	118
4.3.2 Уточнение межатомных силовых констант.....	121
4.3.3 Теория электрон-фононного взаимодействия.....	125
4.3.4 Результаты расчетов матричного элемента.....	129
4.4 Эффект выпрямления тока и фотогальванический эффект в графене при асимметричном рассеянии на треугольных дефектах.....	130
4.4.1 Формализм физической кинетики для описания асимметричного рассеяния. Асимметричная часть столкновительного интеграла.....	132
4.4.2 Асимметричное рассеяние на тримере из точечных дефектов...	134
4.4.3 Асимметричное рассеяние в классическом приближении.....	137
4.4.4 Итерационное решение кинетического уравнения Больцмана....	138
4.4.5 Результаты и обсуждение.....	139
4.5 Выводы.....	143
Заключение.....	145
Литература.....	147

## Введение

Можно смело утверждать, что углеродные наноструктуры заняли одно из главных мест в современной нанотехнологии. Благодаря широкому спектру их свойств они используются в различных отраслях, начиная от машиностроения и электроники и заканчивая нанобиотехнологией [1-6]. Углеродные наноструктуры включают открытые в середине XX века в Советском Союзе [7] детонационные наноалмазы и другие виды нанокристаллических алмазов, графен, нанографиты, фуллерены, нанотрубки, луковичные структуры.

Многообразие углеродных наноструктур определяется способностью атомов углерода к различному типу гибридизации электронных оболочек: от  $sp^3$  - «алмазной», до  $sp^2$  – «графитовой». При этом фазовый переход между этими алмазоподобными и графитоподобными формами углеродных наноструктур происходит достаточно легко, особенно для нанометровых объемов вещества, поэтому наноалмазы и графитоподобные структуры, включая графен, оказываются тесно связанными.

Наноалмазы возможно получить различными способами: НРНТ (High Pressure High Temperature) [8,9] и CVD (Chemical Vapour Deposition) [10-12] методами, лазерным [13,14] и детонационным [15-17] синтезом. Применяются наноалмазы в машиностроении [18-20] и при создании новых конструкционных материалов [21-26], перспективным их применение считается в нанобиотехнологии [27-38]. Изучение графена с точки зрения теории началось еще в середине XX века [39], однако способ получения

образцов достаточного качества был открыт лишь в первой декаде XXI века [40].

Несмотря на уже начавшееся широкое применение углеродных наноструктур, остается нерешенным комплекс теоретических вопросов, в том числе связанных с их оптическими и колебательными свойствами. Это обуславливает **актуальность** темы диссертационной работы.

**Цель работы** состоит в рассмотрении колебательных и оптических свойств углеродных наноструктур и решении следующих задач:

- применимость методов динамического светового рассеяния для определения размеров алмазных наночастиц в гидрозолях,
- применимость метода комбинационного рассеяния света для определения размеров частиц в порошках nanoалмазов,
- вклад от эффекта увлечения электронов фононами в термоэлектрические свойства графена,
- расчет матричного элемента электрон-фононного взаимодействия в графене,
- расчет эффекта выпрямления тока и фотогальванического эффекта в графене при рассеянии носителей заряда на потенциале треугольной формы

**Научная новизна** работы определяется следующим.

Впервые при расчетах спектров оптической плотности гидрозолей детонационных nanoалмазов было учтено распределение частиц по размерам. Впервые расчеты проведены с учетом графитоподобной фазы на поверхности nanoалмазных частиц.

Впервые произведена проверка соотношения Стокса-Эйнштейна, связывающего коэффициент диффузии частицы в растворителе и ее размер, для алмазных частиц нанометровых размеров при помощи симуляции броуновского движения наночастиц методом полноатомной молекулярной динамики.

Впервые всесторонне проанализирована модель фононного конфайнмента, широко используемая для характеристики наночастиц по размерам с помощью их спектров комбинационного рассеяния. Изучено влияние на точность определения размеров частиц неопределенности параметров модели фононного конфайнмента и дисперсии фононов, а также эффектов от нагрева кристаллитов и наличия в них механических напряжений. Предложена усовершенствованная модель фононного конфайнмента, учитывающая конечное время пробега фононов по нанокристаллиту.

Впервые показано, что вклад от увлечения электронов фононами в термоэлектродвижущую силу в графене может превышать диффузионный вклад.

Впервые теоретически рассмотрены эффект выпрямления тока и фотогальванический эффект в графене, вызванные асимметричным рассеянием носителей на когерентно ориентированных дефектах, обладающих симметрией равностороннего треугольника.

**Практическая значимость** работы состоит в установлении точности определения размеров наночастиц методами динамического светового рассеяния и комбинационного рассеяния света в гидрозолях и порошках детонационных наноалмазов. Предложен простой рецепт маркировки гидрозолей детонационных наноалмазов на основе анализа их спектров поглощения и рассеяния. Показано, что вклад эффекта увлечения электронов фононами в термоэлектродвижущую силу в графене может быть сопоставим с диффузионным вкладом, что важно при разработке новых типов термоэлементов. Произведен расчет фотогальванического эффекта, вызванного асимметричным рассеянием носителей в графене на дефектах, имеющих симметрию равностороннего треугольника, что важно для создания нового типа детекторов терагерцового излучения.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Погрешность в определении распределения по размерам алмазных наночастиц в гидрозольях методом динамического светового рассеяния существенно возрастает при наличии крупных (50 нм и более) агрегатов.
2. Время свободного пробега фонона по нанокристаллиту дает вклад в уширение спектров комбинационного рассеяния порошков nanoалмазов.
3. Для частиц размером более 3 нм, точность соотношения Стокса-Эйнштейна, связывающего коэффициент диффузии в жидкости и размер частиц, оказывается достаточной для применения метода динамического светового рассеяния.
4. В интервале температур от температуры жидкого азота до комнатной в графене с высокой концентрации носителей и высокой теплопроводностью вклад в термоэлектродвижущую силу от увлечения электронов фононами сравним с диффузионным вкладом.
5. Асимметричное рассеяние носителей на дефектах, обладающих симметрией равностороннего треугольника, вызывает в графене эффект выпрямления тока и фотогальванический эффект.

**Апробация работы.** Результаты, полученные диссертационной работе, многократно докладывались семинарах в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе, а также на международных, всероссийских и молодежных конференциях, в том числе «Nanostructures: Physics and Technology» (Санкт-Петербург, 23-25 июня 2014 г.), четвертой Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные наноконкомпозиты» (Москва, 21-26 октября 2012 г.), 12-й всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и наноструктур, оптики и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 25-29 октября 2010 г.), 53-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы прикладных и фундаментальных наук» (Москва, 24-29 ноября 2010 г.), V всероссийской

студенческой школе-семинаре по физике, нано-, био- и информационным технологиям (Санкт-Петербург, 15 мая 2012 г.), Конференции (школе-семинаре) для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика и астрономия» (Санкт-Петербург, 29-30 октября 2009 г.), Международной зимней школе по физике полупроводников (Зеленогорск, 25 февраля - 1 марта 2010 г. и 28 февраля - 3 марта 2014 г.), всероссийской молодежной конференции Физика.СПб (Санкт-Петербург, 23-24 октября 2013 г.), международных конференциях The 4<sup>th</sup> International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM'13, 14-19 июля 2013 г. Гданьск, Польша), New Diamond and Nano Carbons в 2010 году (15-19 мая 2010 г., Сучжоу, Китай) и 2007 году (NDNC2007, 28-31 мая 2007 г., Осака, Япония), 9<sup>th</sup> International Conference on Electromagnetic and Light Scattering by Non-Spherical Particles (ELS9, июнь 2006 г., Санкт-Петербург), Mathematical Challenge of Quantum Transport in Nanosystems (Санкт-Петербург, 23-26 сентября 2014 г.). В 2011 и 2013 результаты докладывались на международной конференции Advanced Carbon Nanostructures (ACNS2011 и ACNS2013).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из вводной части, четырех глав, заключительной части и списка литературы. Диссертация содержит 167 печатных страниц, 62 рисунка, 6 таблиц, в списке литературы даны ссылки на 189 источников, включающих статьи в зарубежных и отечественных журналах, монографии, тома из курса теоретической физики Ландау и Лифшица. Во **введении** показана актуальность и научная новизна данной работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, конспективно изложено содержание глав диссертации и дан список основных опубликованных работ по теме диссертации. Каждая из глав диссертации, содержит соответствующие вводный раздел, включающий обзор литературы по тематике главы. В конце глав будут подводиться промежуточные итоги и обсуждаться полученные результаты.

**Первая глава** диссертации посвящена теоретической интерпретации данных о спектрах оптической плотности гидрозолей детонационных наноалмазов. В ней вычисляются сечения поглощения и рассеяния алмазных наночастиц и их агрегатов, поглощение – в дипольном приближении, а для рассеяния производится сопоставление данных, полученных в дипольном приближении (Рэлеевское рассеяния) и в рамках теории Ми. Делается предположение о наличии в составе алмазных кристаллитов графитоподобной фазы, позволяющее объяснить спектр оптической плотности в гидрозоле в диапазоне длин волн от 600 до 800 нм, где основным вклад вносит поглощение. Спектры оптической плотности строятся на основе полученных методом динамического светового рассеяния распределения частиц в гидрозолях по размерам. Показывается, что имеющиеся согласно данным динамического светового рассеяния крупные (более 100 нм) агрегаты в теории рассеяния Ми давали бы отклонения интенсивности рассеяния (плавный переход к сечению, соответствующему геометрической площади тени) от пропорциональности длине волны рассеиваемого света в четвертой степени. На практике такого отклонения не наблюдается, откуда делается вывод о том, что метод динамического светового рассеяния завышает долю крупных частиц. Предлагается простой, наглядный и рациональный способ маркировки гидрозолей детонационных наноалмазов на основе бимодальной модели распределения частиц по размерам в суспензии, предполагающей наличие в ней фракции дезагрегированных 4 нм кристаллитов и их агрегатов с характерным размером 100 нм. Доля агрегатов, получаемая при согласовании расчетного и экспериментального спектров оптической плотности гидрозолей позволяет судить о качестве дезагрегации и применимости гидрозоля для различных технологических применений.

Во **второй главе** диссертации производится теоретическое исследование спектров комбинационного рассеяния света в порошках детонационных наноалмазов и родственных им наноалмазов лазерного

синтеза. Производится расчет спектров Комбинационного рассеяния света порошков детонационных наноалмазов в модели фононного конфайнмента, заключающейся в учете релаксации закона сохранения импульса при локальном взаимодействии света и фононной системы ограниченного в пространстве кристаллита. Данная модель позволяет качественно объяснить смещение и асимметричное уширение пика монокристаллического алмаза на  $1332.5 \text{ см}^{-1}$  в спектре. Делается анализ и попытка устранения неопределенности в модели конфайнмента фононов, не позволяющей использовать данный метод для точного определения размера кристаллитов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Показывается к каким изменениям в спектре приводят такие эффекты, как нагрев кристаллитов в исследуемом порошке возбуждающим излучением, наличие в кристаллитах механических напряжения. Для сравнения с расчетами в модели фононного конфайнмента производится обработка полученных экспериментально спектров комбинационного рассеяния для выделения пика вблизи  $1332.5 \text{ см}^{-1}$ . Делается вывод о том, что модель фононного конфайнмента описывает полученные спектры лишь качественно и спектроскопия комбинационного рассеяния не может служить точным независимым методом определения размеров кристаллитов. Эффекты же от нагрева образцов и наличия в них механических напряжения оказывают на спектр совместное влияние, и выделить их вклады по отдельности не представляется возможным. Предлагается усовершенствование модели фононного конфайнмента, заключающееся в учете конечного времени пробега по нанокристаллиту, позволяющее улучшить качество воспроизведения экспериментальных спектров при расчетах.

**В третьей главе** диссертации производится исследование особенностей диффузии углеродных частиц размером от 1 до 5 нм в воде. Устанавливается, приводят ли нарушение броуновского предела (диффундирующая частица значительно тяжелее и больше по размерам, чем молекула растворителя) и

проявляющаяся на таком масштабе атомарная структура вещества к нарушению соотношения Стокса-Эйнштейна, связывающего размер и коэффициент диффузии частицы. Производится симуляция методом полноатомной молекулярной динамики броуновского движения углеродных наночастиц в боксе, заполненном водой. Применяются методы вычисления коэффициента диффузии частицы по рассчитанной траектории движения частицы, основанные на анализе среднего квадрата смещения и анализе автокорреляционной функции скорости с помощью соотношений Кубо. Показано, что расчетный коэффициент диффузии имеет зависимость от размера бокса, и данный размерный эффект хорошо совпадает с выдвинутыми ранее теоретическими предсказаниями. Полученные данные позволили также сделать выводы о переходе от гидродинамических граничных условий прилипания для крупных частиц (более 3 нм) к граничным условиям скольжения, а также о важности учёта размера молекул воды, дающего вклад в гидродинамический радиус частицы для меньших частиц. Главным выводом главы, является то, что для частиц размером более 3 нм, в том числе для ультрадисперсных алмазов, соотношение Стокса-Эйнштейна выполняется с высокой точностью. В частности его точность оказывается достаточной для корректного определения размеров наночастиц методом динамического светового рассеяния. Возможные ошибки сопутствующие этому методу будут проистекать из других факторов, таких как отклонение формы частиц от сферической, неунимодальность их распределения по размерам, взаимодействие между частицами, ошибки при математической обработке.

**В четвертой главе** изучаются оптические и колебательные свойства графена. В рамках стандартного для физической кинетики подхода для описания фононной и электронной подсистем графена вычисляется вклад в термоэлектродвижущую силу в графене от увлечения электронов фононами и производится его сравнение с диффузионным вкладом. Показывается, что в интервале температур от температуры жидкого азота до комнатной в графене

с высокой концентрацией носителей и высокой теплопроводностью вклад в термоэлектродвижущую силу от увлечения электронов фононами сравним с диффузионным вкладом. Производится уточнение межатомных силовых констант в графене на основе анализа спектров комбинационного рассеяния. На основе уточненных констант вычисляется в приближении потенциала деформации матричный элемент рассеяния электронов на фононах. Наконец, производится расчет эффекта выпрямления тока и фотогальванического эффекта в графене при рассеянии носителей на дефектах, обладающих симметрией равностороннего треугольника. В рамках квантовой механики рассматривается асимметричное рассеяние на микроскопическом тримере, состоящем из точечных дефектах, расположенных в вершинах треугольника и в классическом приближении рассматривается рассеяние на макроскопическом отверстии. Полученные величины темпа переходов при рассеянии используются в столкновительном интеграле для итерационного решения кинетического уравнения Больцмана. Показывается что эффект выпрямления тока может быть детектирован в актуальных образцах графена.

# **Глава 1. Статическое рассеяние и поглощение света в гидрозолях детонационных наноалмазов**

## **1.1 Введение**

Детонационные наноалмазы (DND) интересны целым рядом возможных практических приложений. Детонационные наноалмазы наследуют такие характерные параметры природных алмазов как механическая твердость, низкое трение, химическая инертность.

Важным направлением использования наноалмазов является создание шлифовальных мазей для особо тонких технологических процессов. Перспективно их применение для модификации и упрочнения поверхности режущих инструментов. Очевидно, что для лучшей шлифовки необходимо иметь как можно более мелкие частицы. Поэтому стоит задача получения наноалмазов как можно меньших размеров.

Возможно введение наноалмазов в резину, а также их применение в других композитах. Ввиду большой теплопроводности наноалмазов, может оказаться интересным создание их композитов с металлами для получения материалов с уникальным сочетанием механических и тепловых характеристик.

Привлекательной особенностью DND является сравнительно узкое распределение по размерам их кристаллических алмазных ядер, что проверялось неоднократно [41]. Причиной этого является то, что при таких размерах алмаз, а не графит оказывается термодинамически стабильной формой наноуглерода. Эта гипотеза, высказанная в [42] подтверждена

недавно опубликованными результатами компьютерного моделирования стабильной формы углеродного кластера [43].

Однако порошок DND и его гидрозоль состоит из частиц существенно большего размера, как правило, 20-200 нм. По существу, исследователи имеют дело не с наноразмерными, а с субмикронными частицами алмаза. Сама агрегация наноразмерных частиц в агрегаты субмикронных и микронных размеров, вследствие высокой поверхностной энергии, не является чем-то удивительным, удивительным является прочность агрегатов названных в [44] «агрегатами ядер (core aggregates)». Эти агрегаты оказалось невозможным разбить на первичные размером 4 нм частицы алмаза традиционной ультразвуковой обработкой суспензии. Частичного успеха и размельчения агрегатов до размеров 40-60 нм удалось добиться только при воздействии на суспензию ударными волнами на установке Railgun [45]. Добиться полного разрушения агрегатов ядер и получения суспензии, состоящей из отдельных 4 нм алмазных частиц, удалось совсем недавно, применив, так называемый stirred media milling [46], в котором порошок наноалмазов в водной среде интенсивно перемешивался вместе с шариками двуокиси циркония микронных размеров. Эта суспензия оказалась необычной, по крайней мере, в двух отношениях – она имела черный цвет и необычно высокую вязкость, что удалось объяснить образованием на каждом наноалмазном ядре DND  $sp^2$  оболочки, вследствие фазового перехода алмаз-графит на поверхности частицы из-за локального разогрева при размельчении агрегата [47,48].

Несмотря на указанный прогресс в дезагрегации DND, задача получения стабильных гидрозолей 4 нм частиц еще далека от своего решения.

Главную причину мы видим в отсутствии ясной модели, объясняющей прочность DND агрегатов. В [5] была разработана модель, рассматривающая агрегат, как поликристалл, состоящий из 4 нм алмазных кристаллитов, разориентированных друг относительно друга. Разориентация приводит к тому, что и в рентгеновской дифракции и в рамановском рассеянии

проявляется размер 4 нм, как размер совершенной кристаллической решетки алмаза. В то же время прочность агрегатов определяется тем же фактором, что и в обычных поликристаллах – химическими связями между составляющими его зернами, в данном случае, по-видимому, ковалентными.

Естественно предположить, что границы раздела между кристаллитами по 4 нм, представляющие собой разупорядоченные области - смесь  $sp^2/sp^3$  фаз, или, как иногда пишут, с гибридизацией связей типа  $sp^{2+x}$  [49,50], графитизируется и затем окисляется легче, чем чистая  $sp^3$  фаза. Это и объясняет дезагрегацию при процессе «графитизация-окисление».

Существует предположение о том, что механизм агрегации связан с участием ионов металлов. Более того, ранее описанные случаи получения суспензий наноалмазов с размерами меньшими 100 нм [51] вполне могут быть объяснены простым эффектом очистки DND от примесей металлов, тем более что в большинстве работ DND никак не характеризуется с точки зрения степени его очистки от металлических примесей.

Изучение детонационных наноалмазов имеет и общезначимое значение. Хорошо известно, что побудительным мотивом, приведшим, в конечном счете, к открытию фуллеренов [52] и дугового метода их получения [53], являлась попытка объяснить природу оптического поглощения в межзвездной среде с максимумом вблизи длины волны  $\lambda_{id} = 217.5$  нм ( $4.6 \mu\text{m}^{-1}$ ). Как было недавно показано [54,55], основная особенность оптического поглощения в углеродных наноструктурах луковичной формы с размером 5-10 нм является наблюдение плазмонного максимума при  $4.6 \mu\text{m}^{-1}$ . Этот максимум совпадает с тем, который наблюдается в спектре поглощения межзвездной среды.

Наноалмазы, получаемые методом детонационного синтеза, являются удобным объектом для моделирования оптического поглощения частиц межзвездной среды [56]. Действительно, наноалмазная частица состоит из 4 нм ядра, имеющего кристаллическую решетку алмаза ( $sp^3$  гибридные

атомы углерода), покрытого оболочкой, в которой атомы углерода имеют  $sp^2$  гибридизацию [57]. Преимуществом наноалмаза, как модельного объекта, являлась возможность трансформации алмазного ядра в луковичную форму углерода при термообработке [58].

Естественно теперь вернуться к характеристике DND на основе простых первоначальных идей, использованных для описания оптических свойств межзвездной среды [54]. Мы ожидаем, что оптические спектры гидрозолей DND позволят характеризовать степень агрегации и структуру частиц DND. Решение этой задачи излагается в данной главе.

## **1.2 Получение алмазных наночастиц и экспериментальные исследования**

### **1.2.1 Приготовление гидрозолей алмазных наночастиц**

Исходным материалом служили промышленные детонационные наноалмазы, так называемого водного (wet) синтеза, изготавливаемые СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург). Они были получены стандартным методом детонации смеси тринитротолуола и гексогена (соотношения 60/40) аналогично [57].

Наноалмазы были подвергнуты очистке от металлических примесей по методу, описанному в патенте [59]. После этого из части очищенных наноалмазов были приготовлены гидрозоли с массовыми долями порошка 0.005%, 0.05% и 0.5%. Этим образцам присвоены рабочие индексы «ini». Другая же часть наноалмазов была подвергнута дополнительной обработке в центрифуге. В результате обработки был получен устойчивый гидрозоль, в дальнейшем уже не оседающий. Этот гидрозоль состоял из верхней части и загущенного осадка. Образцы, полученные из верхней части имеют концентрации 0.22%, 0.05% и 0.005% и обозначаются далее как «top».

Загущенный осадок, образовавшийся после слива устойчивой верхней части, заливался бидистиллированной водой и перемешивался магнитной мешалкой. Полученный гидрозоль разбавлялся до концентраций 0.5%, 0.05%

и 0.005%. Эти образцы обозначены как «bot». В таблице 1.1 собраны для удобства сведения обо всех исследуемых образцах.

Таблица 1.1. Информация о способах приготовления и концентрациях исследовавшихся образцов.

Тип приготовления	Номер образца	Рабочий индекс	Массовая доля
Только химическая очистка	1	ini0005	0.005%
	2	ini005	0.05%
	3	ini05	0.5%
Химическая очистка + верх после центрифугирования	4	top0005	0.005%
	5	top005	0.05%
	6	top022	0.22%
Химическая очистка + низ после центрифугирования	7	bot0005	0.005%
	8	bot005	0.05%
	9	bot05	0.5%

### 1.2.2 Получение распределений частиц в гидрозоле по размерам с помощью метода динамического светового рассеяния

Распределение частиц по размерам для гидрозолей всех концентраций определялось методом динамического светового рассеяния (DLS) на анализаторе наночастиц Zetasizer Nano ZS Zen 3600 производства Malvern Instruments (Великобритания). Данные на выходе представлялись в виде гистограммы объемных долей для частиц различных размеров.

Полученную гистограмму не следует отождествлять с аппроксимацией функции распределения частиц по размерам с помощью кусочно заданной постоянной величины. Трактовка гистограммы следующая – высота столбика пропорциональна суммарному объему частиц с размером близким к середине столбика, т.е. сумма высот всех столбиков равняется 100%. При нахождении

суммарного объема (или же числа) частиц с определенным размером не следует домножать высоту столбика на его ширину. Информацию несут только высота столбика и его положение. В этом отношении гистограмма имеет скорее аналогию с представлением функции распределения частиц с помощью суммы домноженных на соответствующие коэффициенты дельта-функций. То есть все частицы в определенном интервале размеров считаются имеющими одинаковый диаметр и при этом известен их суммарный объем.

Пример гистограммы распределения частиц по размерам для образца #5 (top005) приведен на Рис. 1.1.

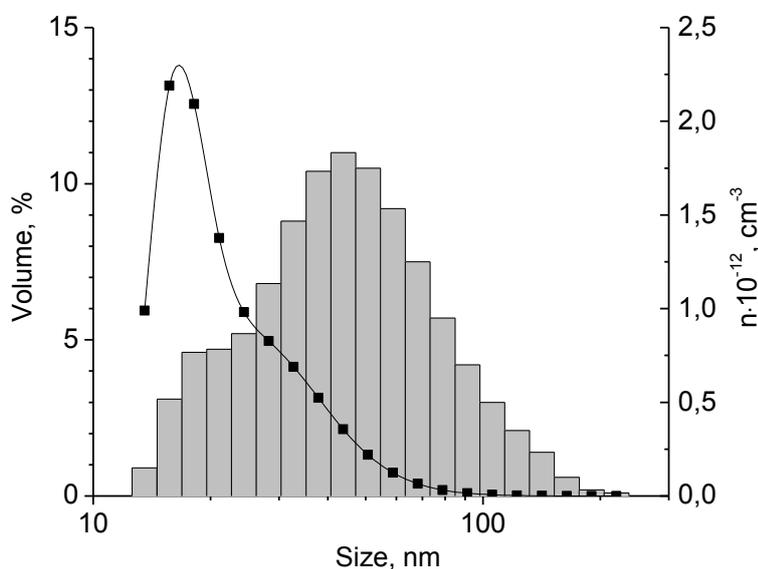


Рис. 1.1. Гистограмма показывает объемную долю частиц различных размеров (левая ось). Кривая – пересчет гистограммы в концентрации частиц различных размеров (правая ось).

Исходные образцы могут быть сгруппированы несколькими способами. Один из них – это концентрация частиц. Т.е. на рисунке изображаются распределения частиц для гидрозолей, имеющих одинаковую концентрацию, но различные способы приготовления. Впрочем, степень разбавления теоретически не должна влиять на объемные и количественные доли в распределениях частиц по размеру и предложенный способ группировки, в некоторой степени, искусственный.

Имеется возможность использовать для объединения концентрации 0.05% и 0.005%. Таким образом, на рисунке для концентрации 0.05% должны присутствовать исходный образец (ini005), образец после центрифугирования, верх (top005) и образец после центрифугирования, низ (bot005). Становится виден эффект от центрифугирования. Пик концентрации для образца bot005 несколько смещен в сторону больших частиц по отношению к ini005, что объясняется седиментацией тяжелых частиц. Пик же концентрации для образца top005 смещен в сторону мелких частиц по отношению к ini005 весьма существенно.

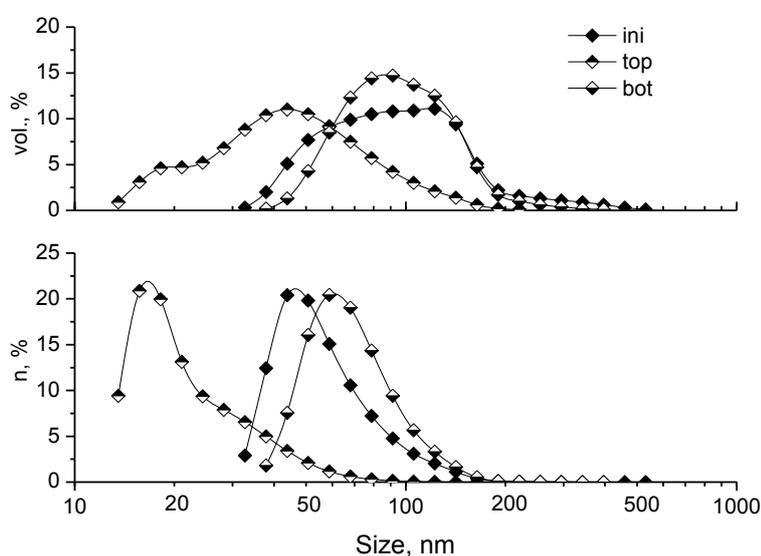


Рис. 1.2. Распределения частиц в гидрозольях различного типа приготовления (образцы #2,5,8) по размерам. Верхний график – объемные доли. Нижний – количественные доли. Концентрация 0.05%.

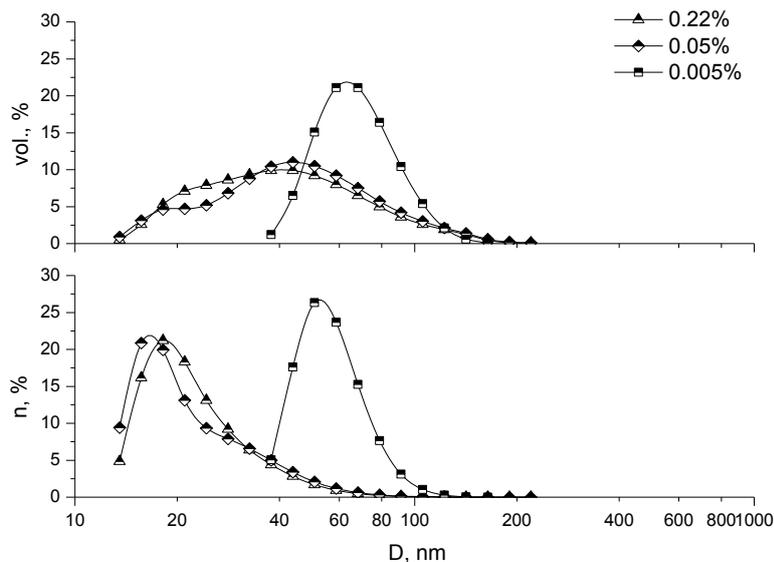


Рис. 1.3. Распределения частиц в гидрозолях типа «top» (образцы #4,5,6) по размерам. Верхний график – объемные доли. Нижний – количественные доли.

Другой способ группировки – тип приготовления. Конечно же, следовало ожидать, что распределения частиц в гидрозолях одного типа приготовления хорошо повторяют друг друга. Однако это не так. Особо значительное отклонение имеет место для образца #4 (top0005). На Рис. 1.3 изображены распределения для частиц «top».

Имеется возможность привести полученные распределения для всех имеющихся образцов на Рис. 1.4 и Рис. 1.5. В распределениях, приведенных на рисунках хорошо видны максимумы, однако доли наиболее крупных частиц не различимы. Для устранения этого недостатка следует перестроить гистограммы, используя логарифмический масштаб и по оси ординат. Также представляет интерес и концентрация частиц различных размеров, выраженная в единицах в кубическом сантиметре (см. Рис. 1.5). Учитывая упомянутые замечания, была построена следующая серия распределений.

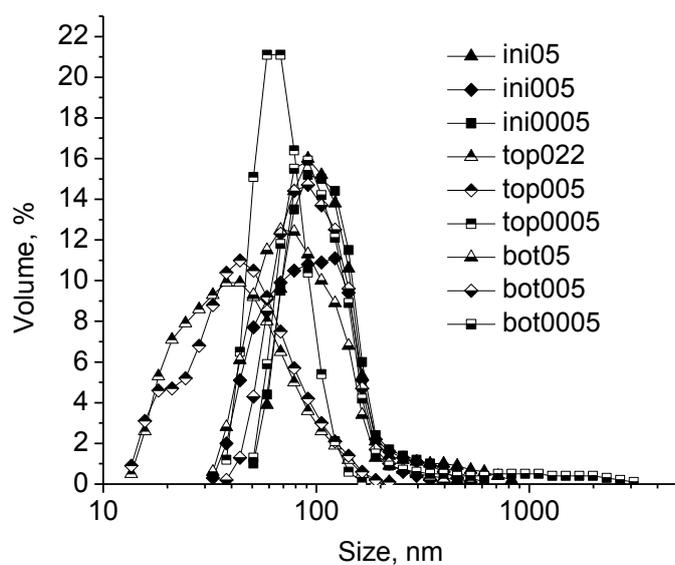


Рис. 1.4. Распределения объемной доли частиц по размерам для всех девяти образцов.

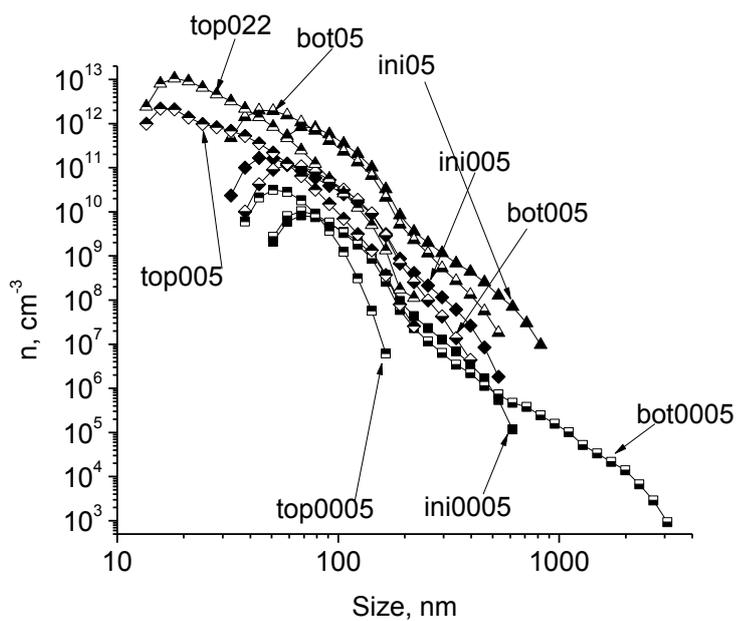


Рис. 1.5. Распределения концентрации частиц по размерам для всех девяти образцов.

### 1.2.3 Получение спектров оптической плотности гидрозолей

Под оптической плотностью гидрозолей понимается величина

$$y = \ln \frac{I_{In}}{I_{Out}}, \quad (1.1)$$

где  $I_{In}$  - интенсивность падающего излучения, а  $I_{Out}$  - интенсивность прямо прошедшего излучения.

Для измерений использовался однолучевой спектрофотометр UNICO, модель UV-2800. Гидрозоли помещались в кварцевые кюветы разного размера, толщина слоя гидрозоля составляла 1-10 мм. Роль референтного образца при каждом снятии спектра исполняла идентичная кювета, заполненная дистиллированной водой. Снятие спектров проводилось в диапазоне длин волн 200 – 1100 нм, что соответствует энергии фотонов 6.20-1.15 эВ. Оптическая плотность всюду нормировалась на толщину кюветы, равную 10мм.

На Рис. 1.6 приведен спектр оптической плотности, полученный для образца #5 (top005).

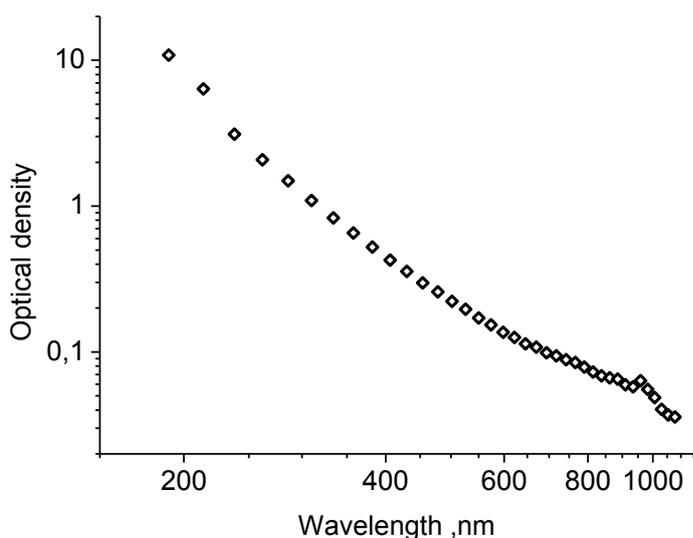


Рис. 1.6. Спектр оптической плотности для образца #5 (top005).

Подобный вид характерен для всех исследовавшихся образцов, что видно на Рис. 1.7, где изображены спектры оптической плотности для восьми образцов. Отсутствует спектр для нецентрифугированного образца с концентрацией 0.5% (ini05).

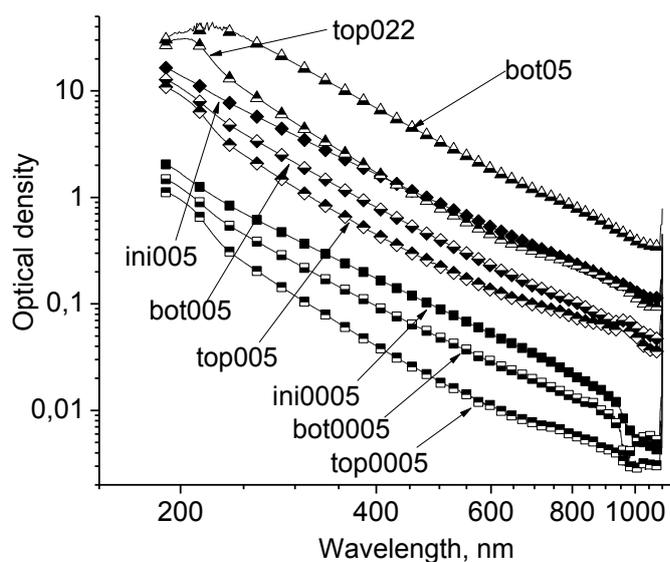


Рис. 1.7. Спектры оптической плотности для восьми образцов.

Известно, что эффективность рассеяния света на частицах в гидрозоле при определенных условиях зависит от длины волны падающего света как  $\lambda^{-4}$ , что в билогарифмических координатах имело бы вид прямой. Однако при больших длинах волн заметно отклонение от этого закона и происходит уменьшение крутизны зависимости.

Также известно [46], что гидрозоли, приготовленные из определенных типов нанодiamondов могут иметь густой черный цвет, тогда как алмаз и вода в видимой области прозрачны и следовало бы ожидать лишь помутнения.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что в гидрозоле кроме рассеяния может также происходить и поглощение света. А для того чтобы в гидрозоле нанодiamondов действительно имело место поглощение, необходимо появление в составе частиц новой фазы, отличной от чистого алмаза в которой и будут происходить диссипативные процессы.

Предположение о наличии в составе алмазных наночастиц графитоподобной фазы для объяснения их свойств фигурирует во многих [46,47,48] работах. Известно, что в нормальных условиях алмазная фаза не устойчива. Поэтому при образовании алмазных частиц, когда они

подвергаются существенным механическим воздействиям, может произойти графитизация, т.е. переход части  $sp^3$  атомов частицы в  $sp^2$  гибридизованное состояние.

Ввиду механической прочности алмаза сердцевина частиц не должна подвергаться разрушению, а все значительные нарушения структуры могут происходить только на поверхности алмазных наночастиц. Таким образом, представляется, что наночастицы имеют алмазное ядро, покрытое графитоподобным поверхностным слоем.

### 1.3 Теория затухания света в гидрозольях алмазных наночастиц

#### 1.3.1 Затухание света в гидрозольях

Падение интенсивности излучения, проходящего сквозь среду с присутствующими в ней частицами, обладающими отличными от среды оптическими характеристиками происходит по экспоненциальному закону

$$I_{Out} = I_{In} \cdot \exp(-\alpha_{ext} \cdot l), \quad (1.2)$$

где  $l$  – длина пройденного светом пути в среде.

Среда при этом характеризуется оптической плотностью

$$y = \ln \frac{I_{In}}{I_{Out}} = \alpha_{ext} \cdot l. \quad (1.3)$$

Именно эта величина и фигурирует на всех графиках, посвященных сравнению расчетных и экспериментальных спектров.

Оптическая плотность пропорциональна толщине среды, а коэффициентом пропорциональности является коэффициент затухания  $\alpha_{ext}$  (другое возможное его название – экстинкция). Он определяется сечениями экстинкции и концентрациями частиц, различающихся совокупностью параметров  $\lambda$ , в роли которых могут выступать размер частицы, величины, определяющие внутреннее строение частиц и пр.

$$\alpha_{ext} = \int \sigma_{ext}(\lambda) n(\lambda) d\lambda, \quad (1.4)$$

где  $n(\lambda)$  нормирована на общую концентрацию частиц.

Для расчета оптической плотности по имеющимся распределениям частиц по размерам удобно пользоваться приближением в котором считается, что в гидрозоле имеются частицы размеров, соответствующих положениям столбиков гистограммы. В формуле (1.4) интеграл переходит при этом в сумму

$$\alpha_{ext} = \sum \sigma_{ext}^{(i)} \cdot n^{(i)}, \quad (1.5)$$

где суммирование ведется по сортам частиц в гидрозол, определяемым размерами частиц.

При этом считается, что все частицы одного размера имеют одинаковое внутреннее строение, о котором будет сказано подробнее в п. 1.3.2.

Сечение же экстинкции частицы является суммой сечений поглощения и рассеяния:

$$\sigma_{ext}^{(i)} = \sigma_{sca}^{(i)} + \sigma_{abs}^{(i)}. \quad (1.6)$$

### 1.3.2 Модель частиц, используемая при расчетах

В соответствии с выдвинутым предположением о переходе поверхности алмазных частиц в графитоподобную фазу была принята к рассмотрению следующая модель частиц в гидрозол – сферическая двухслойная частица диаметром  $D$ , что отражено на Рис. 1.8.

Размер алмазного ядра составляет долю  $q$  от размера всей частицы и выражается через толщину графитоподобного слоя  $h_{gr}$  на поверхности частицы следующим образом:

$$q = 1 - \frac{2h_{gr}}{D}. \quad (1.7a)$$

По причине того, что рассматриваются рассеяния и поглощение на частицах различных размеров, то естественно, что этот параметр должен быть задан для частиц всех диаметров.

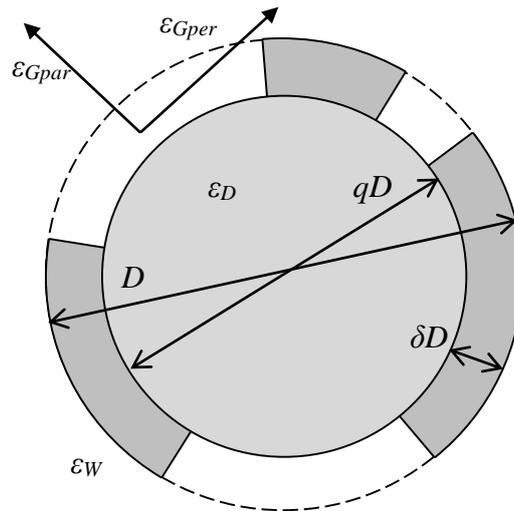


Рис. 1.8. Предполагаемая структура частиц в гидрозоле. Для расчетов применяется двухслойная модель частиц со сплошным графитоподобным слоем. На рисунке отображена возможная ситуация, когда графитоподобный слой покрывает алмазное ядро не полностью.

Было проведено численное моделирование графитизации поверхности алмазной наночастицы [60]. Вне зависимости от природы графитизации (при детонационном синтезе, при размалывании в шаровой мельнице), процесс графитизации поверхности частицы представляется как появление на ней множества дефектов, образующих в совокупности графитоподобную фазу. В реализуемой модели дефект представляется областью (в форме круга) с определенным отношением ее размера к размеру частицы, которая считается шарообразной. Расположение графитоподобных областей происходит случайным образом. При увеличении числа дефектов происходит их слияние в сложные иррегулярные структуры. Результаты моделирования приведены на Рис. 1.9.

Главным результатом проведенного моделирования является нахождение величины, по смыслу схожей с порогом протекания [61,62]. Для того чтобы частица была полностью охвачена единой связной сетью графитоподобных областей (наступление протекания), необходимо чтобы доля графитизированной поверхности составляла не менее 70%. Это число не

зависит отношения размеров графитоподобных дефектов на поверхности частицы к ее диаметру. Следует отметить, что число 0.7 близко к значению величины порога протекания гексагональной решетки: 0.65 для задачи о протекании по ребрам и 0.7 для протекания по узлам.

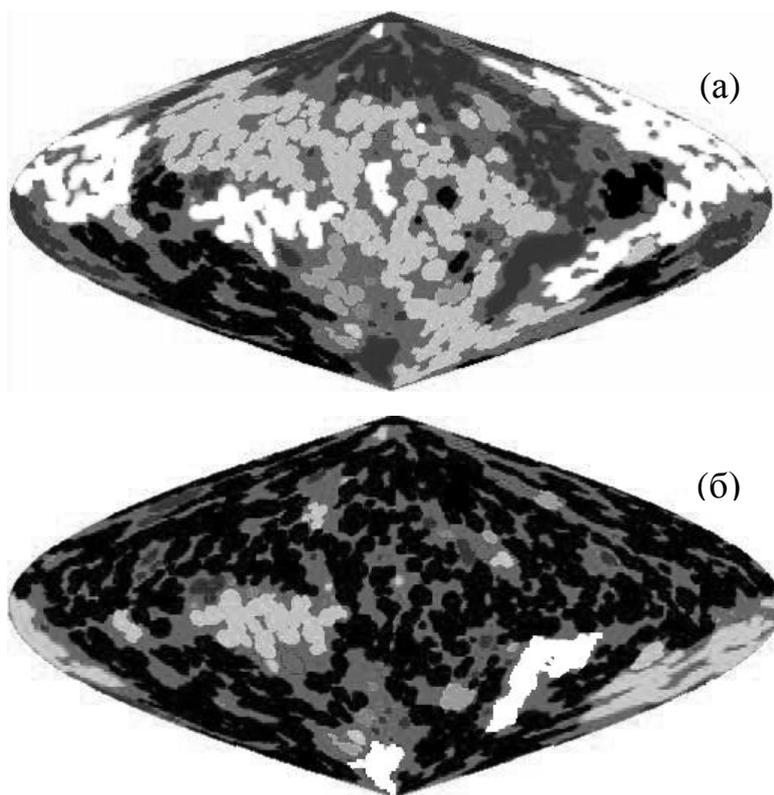


Рис. 1.9 Результаты моделирования. На Рис. 1.9, (а) размещено 1520 дефектов. Насчитывается четыре крупных связных области и еще несколько более мелких. Протекания нет. На Рис. 1.9, (б) 1600 дефектов. Компоненты связности соединились. Протекание наступило.

В расчетах сечений рассеяния и поглощения, используются диэлектрические проницаемости окружающей среды (воды), алмазного ядра и графитоподобного слоя. Принималось, что диэлектрическая проницаемость воды  $\varepsilon_w = 1.7$ , а алмазного ядра  $\varepsilon_D = 5.7$  [63, 64], причем эти величины не зависят от длины волны падающего света.

Диэлектрическая проницаемость поверхностной области из графитоподобного материала  $\varepsilon_G$  считалась анизотропной. В каждой точке этой

области тензор диэлектрической проницаемости имел в диагональной форме две одинаковых угловых компоненты  $\varepsilon_{G\perp}$  и отличную от них радиальную  $\varepsilon_{G\parallel}$ . Каждая из этих компонент имеет соответственно действительную и мнимую части. Частотные зависимости получившихся четырех величин взяты из работы [65].

В указанной работе авторы конструировали диэлектрические функции графита в диапазоне 0.1-1000 мкм (15 - 0.001 эВ) путем сшивки данных для различных частотных диапазонов, взятых из нескольких источников.

Для получаемой комплекснозначной функции они требовали выполнения соотношения Крамерса - Кронига [66], а также согласия с экспериментальными данными, в том числе и астрономическими, касающимися поглощения в межзвездной среде. (Необходимо напомнить, что для данной работы представляет интерес только диапазон энергий 1-7 эВ).

$\text{Im}(\varepsilon_{G\perp})$  в диапазоне 1-2 эВ получалась согласованием данных из работ [67] и [68]. В диапазоне 2-33 эВ авторы полагались на результаты [67].  $\text{Re}(\varepsilon_{G\parallel})$  была получена при использовании соотношения Крамерса - Кронига.

$\text{Im}(\varepsilon_{G\parallel})$  конструировалась на основе данных из работ [67] для диапазона 1-3эВ, [70] для диапазона 3-6 эВ и для диапазона 6-6.5 эВ согласовывались данные из работ [70] и [67].  $\text{Re}(\varepsilon_{G\parallel})$  также вычислялась на основе соотношения Крамерса - Кронига.

### 1.3.3 Рассеяние в приближениях Рэля и Ми

Процесс рассеяния представляет собой излучение за счет колебаний дипольного момента и моментов высших порядков, наведенных падающей электромагнитной волной. Переизлучение в общем случае идет в произвольных угловых направлениях, поэтому происходит отбор части мощности из потока падающего излучения. Этот процесс количественно описывается сечением рассеяния.

В Рэлеевском приближении рассматривается излучение только дипольным моментом частицы [71]. Для корректности такого похода необходимо, чтобы частица была помещена в однородное поле. Это можно выразить соотношением  $D \ll \lambda$ . Устойчивость дипольного приближения в отношении данного условия была проверена отдельно.

Сечение рассеяния в дипольном приближении выражается через поляризуемость частицы  $\alpha$  как

$$\sigma_{sca}^{(i)} = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{\omega^4 \cdot V_i^2}{c^4} (\text{Re}(\alpha_i)^2 + \text{Im}(\alpha_i)^2), \quad (1.8)$$

где под поляризуемостью частицы понимается отношение дипольного момента единицы объема частицы, наведенного внешним однородным полем, к величине этого поля [66]. Использование индекса  $i$  подчеркивает тот факт, что расчеты должны производиться для частиц всех размеров.

Для вычисления поляризуемости частицы должна решаться электростатическая задача о том, как деформирует однородное электрическое поле помещенная в него частица. Удобнее всего описывать поле с помощью потенциала, подчиняющегося уравнению Лапласа  $\Delta\varphi = 0$ .

При этом считается, что на бесконечности поле однородное. А на границах областей с различными диэлектрическими проницаемостями должны сшиваться потенциалы и электрические индукции.

Решение [72,73] этой задачи во внешней области представляет собой суперпозицию потенциала однородного поля и потенциала поля диполя. Из второго слагаемого извлекается поляризуемость частицы. В случае двухслойной частицы с анизотропным внешним слоем поляризуемость имеет вид:

$$\alpha_i = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon_W \cdot ((\varepsilon_{Gpar} \cdot u_- - \varepsilon_D) \cdot (\varepsilon_{Gpar} \cdot u_+ - \varepsilon_W) - \rho_i \cdot (\varepsilon_{Gpar} \cdot u_+ - \varepsilon_D) \cdot (\varepsilon_{Gpar} \cdot u_- - \varepsilon_W))}{(\varepsilon_D - \varepsilon_{Gpar} \cdot u_+) \cdot (\varepsilon_{Gpar} \cdot u_- + 2\varepsilon_W) \cdot \rho_i - (\varepsilon_D - \varepsilon_{Gpar} \cdot u_-) \cdot (\varepsilon_{Gpar} \cdot u_+ + 2\varepsilon_W)}, \quad (1.9)$$

где

$$\rho_i = q_i \sqrt{1 + \frac{8\varepsilon_{Gper}}{\varepsilon_{Gpar}}}, \quad (1.10)$$

$$u_{\pm} = -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{8\varepsilon_{Gper}}{\varepsilon_{Gpar}}}. \quad (1.11)$$

Теория рассеяния Ми [74,75] представляет собой точное решение уравнений электродинамики, описывающих частицу, помещенную в электромагнитную волну. При этом учитываются все слагаемые в ряде разложения плоской волны по сферическим гармоникам. Для однородной сферической частицы диаметром  $D_i$  с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_D$ , помещенной в среду, имеющую диэлектрическую проницаемость равную  $\varepsilon_W$ , сечение рассеяния также выражается в виде ряда:

$$\sigma_{sca}^{(i)} = \frac{2\pi}{k^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left( |a_n^{(i)}|^2 + |b_n^{(i)}|^2 \right), \quad (1.12)$$

где

$$a_n^{(i)} = \frac{m\psi_n(mz) \frac{\partial}{\partial z} \psi_n(z) - \psi_n(z) \frac{\partial}{\partial z} \psi_n(mz)}{m\psi_n(mz) \frac{\partial}{\partial z} \xi_n(z) - \xi_n(z) \frac{\partial}{\partial z} \psi_n(mz)} \Bigg|_{z=x_i}, \quad (1.13a)$$

$$b_n^{(i)} = \frac{\psi_n(mz) \frac{\partial}{\partial z} \psi_n(z) - m\psi_n(z) \frac{\partial}{\partial z} \psi_n(mz)}{\psi_n(mz) \frac{\partial}{\partial z} \xi_n(z) - m\xi_n(z) \frac{\partial}{\partial z} \psi_n(mz)} \Bigg|_{z=x_i}. \quad (1.13b)$$

В приведенных выражениях фигурируют функции Риккати-Бесселя

$$\psi_n(z) = z \cdot j_n(z), \quad (1.14a)$$

$$\xi_n(z) = z \cdot h_n^{(1)}(z), \quad (1.14b)$$

взятые от безразмерных комбинаций параметров

$$x_i = x_i(\lambda) = \frac{\pi \varepsilon_W^2 D_i}{\lambda}, \quad (1.15)$$

$$m = \sqrt{\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_W}}. \quad (1.16)$$

Теория рассеяния Ми в пределе больших длин волн дает те же результаты, что и гораздо менее громоздкая теория Рэля. Для дальнейшей работы представляется важным установить точный предел применимости дипольного приближения. Для этого может быть построена зависимость от длины волны отношения сечения рассеяния, вычисленного в дипольном приближении к сечению рассеяния вычисленного по теории Ми, для частиц различного размера. Подобный график приведен на Рис. 1.10.

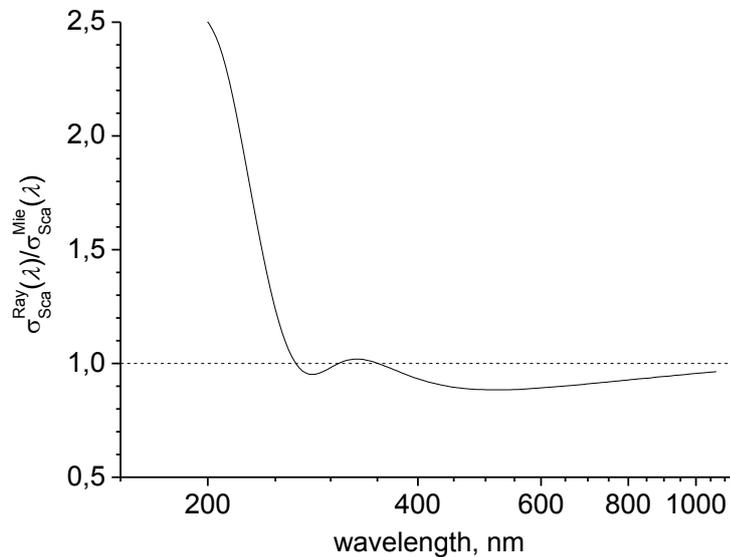


Рис. 1.10. Отношение сечения рассеяния, вычисленного в дипольном приближении к сечению рассеяния вычисленного по теории Ми, для однородной частицы размером 100 нм.

Видно, что для частицы диаметром 100 нм различие в сечениях рассеяния для длин волн более 700 нм составляет около десяти процентов, что меньше погрешностей экспериментальных данных (особенно это касается результатов DLS). Это значит, что для таких длин волн дипольное приближение может быть применимо без потери точности.

При малых длинах волн сечение рассеяния по теории Ми стремится к своему геометрическому пределу  $2\pi r^2$ , а сечение рассеяния в дипольном

приближении имеет зависимость  $\lambda^4$ . Этим объясняется поведение кривой на малых длинах волн.

Было показано, что наличие даже достаточно толстых графитоподобных слоев на поверхности частицы не влияет на ее сечение рассеяния. На Рис. 1.11 приведен график отношения сечения рассеяния для однородной алмазной частицы к сечению рассеяния частицы с долей алмазного ядра  $q$ , меняющейся в пределах от 0.8 до 1, что соответствует толщине графитоподобного слоя от 5 нм до нуля соответственно. Диаметр частицы – 50 нм, длина волны, на которой проводится расчет – 370 нм. Для расчета используется дипольное приближение.

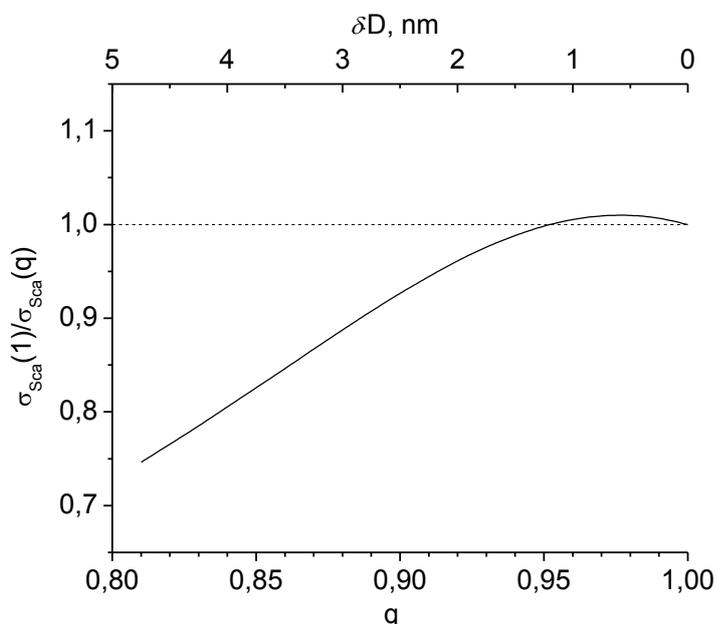


Рис. 1.11. Отношение сечения рассеяния для однородной алмажной частицы к сечению рассеяния частицы с долей алмазного ядра  $q$  в зависимости от  $q$ .

Из Рис. 1.11 следует, что при значениях параметра  $q$  более 0.9, сечение рассеяния может вычисляться в приближении однородных алмазных частиц.

Для оценки влияния рассеяния при интерпретации измерений оптической плотности гидрозоля был проведен расчет индикатрисы рассеяния. Теория рассеяния Ми позволяет выполнить такой расчет [76].

На Рис. 1.12 приведена зависимость интенсивности излучения одной частицы размером 100 нм, рассеивающей вперед в конус с углом  $\theta$  в зависимости от этого угла при длине волны излучения 200 нм. Выбранный для расчета размер частицы наноалмаза является наибольшим из возможных размеров агрегатов ДНА и соответствует наихудшему из возможных вариантов рассеяния.

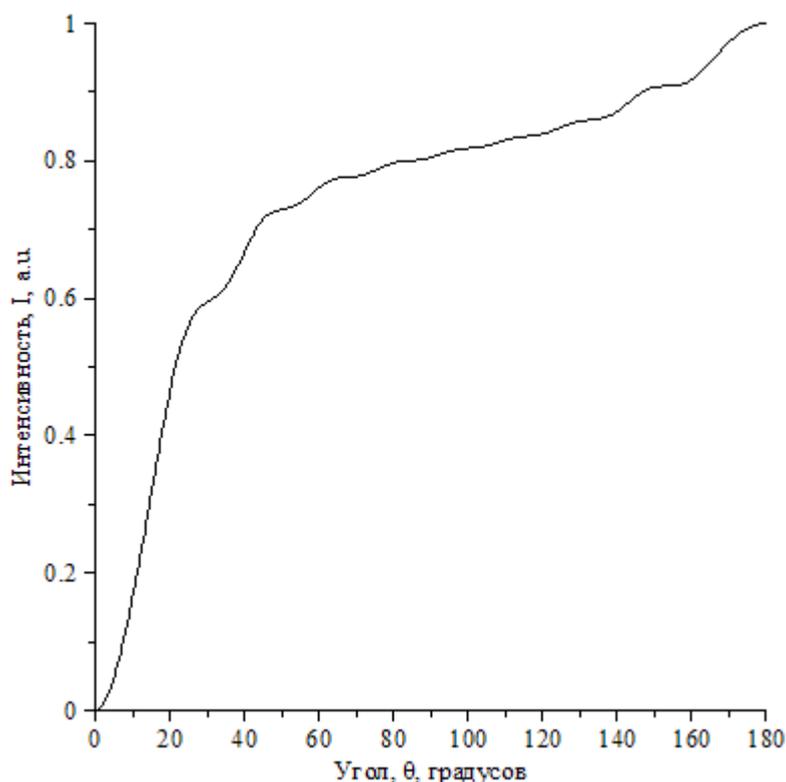


Рис. 1.12. Доля рассеянного света вперед в конус с раствором  $\theta$ . 180 градусов соответствуют полному телесному углу.

Расчеты показывают, что в конус с раствором, равным реальной апертуре использованного прибора (около 2 градусов), попадает не более двух процентов рассеянного излучения. Это позволяет не учитывать индикатрису рассеяния при интерпретации экспериментальных спектральных зависимостей оптической плотности гидрозоля.

### 1.3.4 Поглощение света частицами

Известно, что с увеличением длины волны поглощение падает медленнее, чем рассеяние (в случае достаточно плавных диэлектрических проницаемостей). Т.е. существует определенный диапазон длин волн, где вклад рассеяния и поглощения равноправен. Для меньших длин волн основную роль будет играть рассеяние, а для больших – поглощение.

По графикам оптической плотности видно, что работа идет с диапазоном, в котором как раз и происходит подобный переход. На длинах волн порядка 300 нм главный вклад дает рассеяние (более крутой наклон прямой), а ближе к микрометру все определяется в основном поглощением. Но для длин волн более 700 нм, как показано выше, дипольное приближение обладает достаточной точностью. Поэтому поглощение может рассчитываться в дипольном приближении.

В таком случае, сечение поглощения частицы с поляризуемостью  $\alpha$  имеет [66] следующий вид:

$$\sigma_{abs}^{(i)} = \frac{4\pi}{c} \cdot \text{Im}(\alpha_i) \cdot \omega \cdot V_i . \quad (1.17)$$

Поляризуемость же в дипольном приближении описывается формулой (1.9).

### 1.3.5 Общая схема расчета

Расчет спектров оптической плотности производится следующим образом. Для частиц всех размеров производится вычисление сечений поглощения и рассеяния.

Сечение поглощения рассчитывается в дипольном приближении. При этом вклад поглощения определяется толщиной графитоподобной фазы на поверхности частиц различных размеров. Независимое задание толщины графитоподобного слоя для частиц всех, присутствующих в распределении размеров, очевидно, неудобно, затрудняет работу по согласованию экспериментальных и расчетных спектров оптической плотности и

последующий анализ. Исходя из этого, было решено считать толщину графитоподобного слоя на частицах различных размеров одинаковой.

Отсюда следует, что частицы различных размеров имеют различный параметр  $q$ , соответствующей доле алмазного ядра, вычисляемый по формуле (1.7), примененной для частиц всех размеров  $q_i = 1 - 2h_{gr}/D_i$ .

Для вычислений сечений рассеяния, естественно, необходимо применять теорию Ми. Может оказаться, что графитоподобная фаза на поверхности частиц присутствует в небольшом количестве ( $q > 0.9$ ) и не вносит существенного вклада в рассеяние, что позволит пользоваться более простой теорией рассеяния на однородной сферической частице.

То, что реализуется именно этот случай, было подтверждено при согласовании расчетных и экспериментальных спектров на длинах волн, близких к микрометру. В этом диапазоне длин волн оптическая плотность определяется в первую очередь поглощением, которое обусловлено в используемых моделях исключительно графитоподобной фазой. В результате согласования выясняется, что графитоподобной фазы на поверхности частиц действительно очень мало.

Из всего вышесказанного следует, что рассеяние света в гидрозоле может рассчитываться как суммарное рассеяние на однородных сферических алмазных частицах различного диаметра. Т.к. концентрации частиц различных размеров могут быть рассчитаны на основании данных, полученных в эксперименте по DLS, рассеяние может быть вычислено однозначно.

## 1.4 Сравнение расчетов с экспериментом

### 1.4.1 Расчеты оптической плотности луковичных углеродных наночастиц

В работе [56] С. Томиты исследуются углеродные луковичные структуры, получаемые при отжиге алмазных наночастиц размером 4 нм [77]. При этом значительная доля объема частицы переходит в графитоподобную фазу и образуется двухслойная частица с алмазным ядром и графитоподобным внешним слоем. Толщина графитоподобного слоя зависит от условий приготовления и сравнима с размером всей частицы. А при особых условиях возможно также полное превращение алмаза в графитоподобную фазу. Название же «луковичная структура» используется потому, что структура поверхностного графитоподобного слоя отожжённых алмазных наночастиц напоминает множество концентрических графеновых сфер.

У Томиты приведены как экспериментальные спектры оптической плотности гидрозолей, так и расчетные кривые. При этом предполагается подавляющее преобладание поглощения над рассеянием и последним при расчетах пренебрегается. Ввиду малых размеров частиц и значительных толщин графитоподобного слоя это совершенно обоснованное приближение и мы подтвердили его собственными расчетами. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости графита берутся из упомянутой ранее работы [65].

Для представления экспериментальных и расчетных спектров оптической плотности, к сожалению, применяется нормировка, которая не дает возможности извлечь абсолютные значения оптической плотности. Эта нормировка выглядит следующим образом:

$$NE_{(\lambda)} = \frac{E_{(\lambda)} - E_{(\lambda=0.55)}}{E_{(\lambda=0.44)} - E_{(\lambda=0.55)}}. \quad (1.18)$$

Очевидно, что оптические плотности  $E_{(\lambda)}$  и  $E'_{(\lambda)} = a \cdot E_{(\lambda)} + b$  дадут одинаковую нормированную оптическую плотность  $NE_{(\lambda)}$ . Отсюда следует, что абсолютное значение  $NE_{(\lambda)}$  не дает непосредственно информацию об

оптических свойствах гидрозоля. Поэтому оптическую плотность следует продифференцировать по длине волны.

На приведенных Томитой кривых  $NE_{(\lambda)}$  присутствуют максимумы, что дает возможность, по крайней мере, сравнить их положения для расчетов Томиты и для наших собственных расчетов. После дифференцирования следует взять логарифм, который превратит максимум гладкой функции в особую точку. При этом наличие в нормировке коэффициента

$$\frac{1}{E_{(\lambda=0.44)} - E_{(\lambda=0.55)}} \quad (1.19)$$

после логарифмирования приведет только к сдвигу вдоль оси ординат.

Из всего вышесказанного следует, что строится следующая величина:

$$E_{Tr}(\lambda) = -\ln\left(\frac{d}{d\lambda} NE_{(\lambda)}\right). \quad (1.20)$$

На Рис. 1.13 приведены зависимости прологарифмированной производной от оптических плотностей гидрозоля  $E_{Tr}(\lambda)$ , приведенной Томитой и рассчитанной нами. Доля алмазного ядра равна 0.9. Незначительное отличие обусловлено введением Томитой в диэлектрическую проницаемость графитоподобного слоя поправки, призванной учесть наличие аморфного углерода с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_a(\omega)$ :

$$\varepsilon_{\perp}(\omega) = c_g \varepsilon_{g\perp}(\omega) + (1 - c_g) \varepsilon_a(\omega), \quad (1.21a)$$

$$\varepsilon_{\parallel}(\omega) = c_g \varepsilon_{g\parallel}(\omega) + (1 - c_g) \varepsilon_a(\omega). \quad (1.21б)$$

Значение параметра  $c_g$  в расчетах Томиты принято равным 0.8.

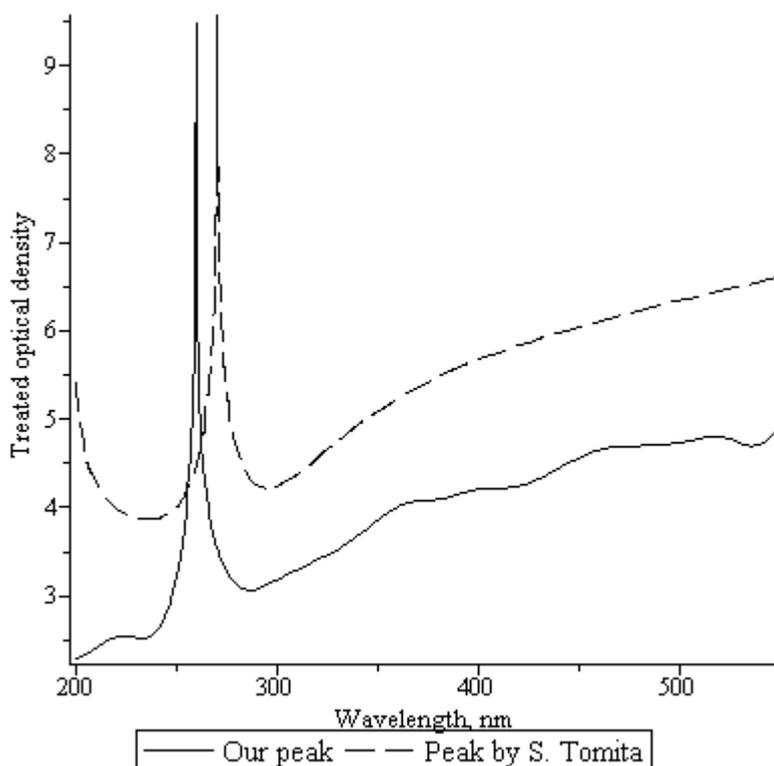


Рис. 1.13. Зависимости от длины волны прологарифмированных производных оптических плотностей, рассчитанных нами (сплошная кривая) и Томитой (пунктирная кривая).

#### 1.4.2 Результаты прямого сопоставления

Как было сказано выше, единственным свободным параметром при расчете остается толщина графитоподобного слоя, принятая для удобства и простоты анализа общей для частиц всех размеров [78]. На Рис. 1.14 приведены экспериментальный спектр оптической плотности гидрозоль и результат расчетов для образца #5 (top005).

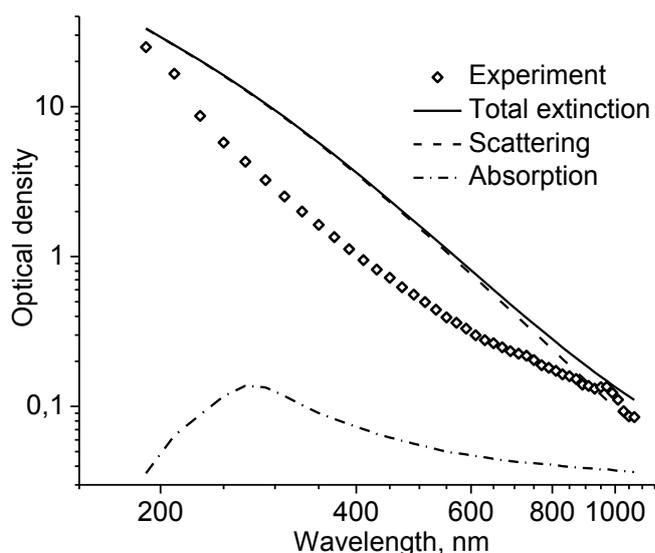


Рис. 1.14. Экспериментальный (ромбы) и расчетный построенный с использованием распределения частиц по размерам (сплошная линия) спектры оптической плотности гидрозоля. Также представлены расчетные общее рассеяние в гидрозоле (пунктир) и общее поглощение (штрихпунктир).

Благодаря наличию свободного параметра расчетный и экспериментальный спектры оптической плотности могут быть согласованы в длинноволновой области. В диапазоне же 200-700 нм видно их принципиальное несовпадение. Расчетные значения могут превосходить полученные экспериментально в несколько раз. Кроме того очень важно, что различается даже общее поведение расчетных и экспериментальных спектров, т.е. было бы невозможно их совместить при соответствующем домножении на коэффициент.

Вклад рассеяния в оптическую плотность для случая однородных шаров в дипольном приближении при бездисперсионной диэлектрической проницаемости при выбранных осях должен иметь вид прямой. Для экспериментальной зависимости имеется достаточно хорошее соответствие. Расчетная же явно выпукла вверх. Такое ее поведение можно объяснить следующим образом.

В случае, когда размер частицы много меньше длины волны, то частица, во-первых поляризована однородно, а во-вторых рассеивает свет когерентно всем своим объемом. При помещении же частицы в поле, заметно меняющееся на масштабе ее размера, области частицы поляризованы неоднородно и, кроме того, свет, переизлучаемый различными элементами объема частицы имеет фазовые сдвиги. При уменьшении длины волны, это, очевидно, должно приводить к отклонению от пропорциональности  $\lambda^{-4}$  в сечении рассеяния начиная с определенного соотношении длины волны рассеиваемого света и размера частицы. При длинах волн, много меньших размеров всех частиц в гидрозоле сечение экстинкции частиц будет приближаться к значению  $2\pi r^2$ , объясняемому [75] пределом геометрической оптики и дифракционными эффектами вблизи поверхности частицы. Т.е. при малых длинах волн оптическая плотность становится постоянной. Начальную стадию перехода к этому случаю мы и наблюдаем.

Видно, что наличие значительного количества крупных частиц должно приводить к «завалу» спектра оптической плотности на малых длинах волн, что отчетливо проявляется на расчетном графике. Однако, в действительности этого не происходит.

#### **1.4.4 Сопоставление расчетов и эксперимента после отбрасывания крупных частиц**

Сечение рассеяния при рассмотрении в дипольном приближении пропорционально квадрату объема частицы. Концентрация же (при фиксированном суммарном количестве вещества) обратно пропорциональна объему. Отсюда следует, что чем более крупные частицы находятся в гидрозоле, тем большее следует ожидать рассеяние. Например,  $10^6$  малых частиц дадут вклад в рассеяние такой же, как единственная частица в десять раз большего размера, притом, что их суммарный объем будет в 1000 раз больше объема одной крупной частицы.

Таким образом, при выводе из рассмотрения части гистограммы, соответствующей крупным частицам будет происходить существенное уменьшение оптической плотности и ее достижение значений, полученных в эксперименте. Можно также ожидать, что объемная доля выводимых из рассмотрения частиц будет небольшой. Тем более это будет верно для количественной доли. При этом может оказаться, что форма расчетного спектра изменится, и он будет иметь вид прямой, как это имеет место для экспериментального спектра.

Подобным образом в задаче возникает еще один свободный параметр – число отброшенных столбцов в гистограмме распределения частиц по размерам. При этом имеется возможность посчитать количество отбрасываемых частиц, а также их объемную долю.

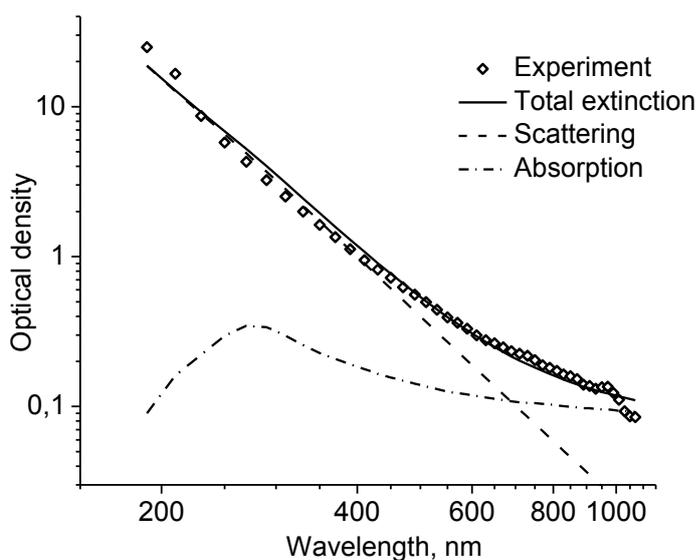


Рис. 1.15. Экспериментальный (ромбы) и расчетный, построенный с использованием распределения частиц по размерам, с выведением из рассмотрения крупных частиц (сплошная линия) спектры оптической плотности гидрозоля. Также представлены общее рассеяние в гидрозоле (пунктир) и общее поглощение (штрихпунктир).

На Рис. 1.15 изображен результат согласования расчетного и экспериментального спектров, соответствующих образцу #5 (top005),

полученный при отбрасывании 7 столбцов гистограммы и толщине графитоподобного слоя, равной 0.035 нм. Отброшенные восемь столбцов соответствуют 17% по объему, но число частиц составляет лишь 1% всех частиц в гидрозоле.

Чтобы нагляднее проиллюстрировать полученные результаты, приведены Рис. 1.16 и Рис. 1.17. На первом из них изображены распределения частиц в гидрозоле по объему (гистограмма) и концентрации (кривая). На втором использован логарифмический масштаб по оси ординат, что позволяет различить данные по концентрациям для отбрасываемых столбцов. Видно, что число частиц наиболее вероятного размера превосходит число выводимых из рассмотрения крупных частиц на два порядка, что согласуется с приведенным числом 1%.

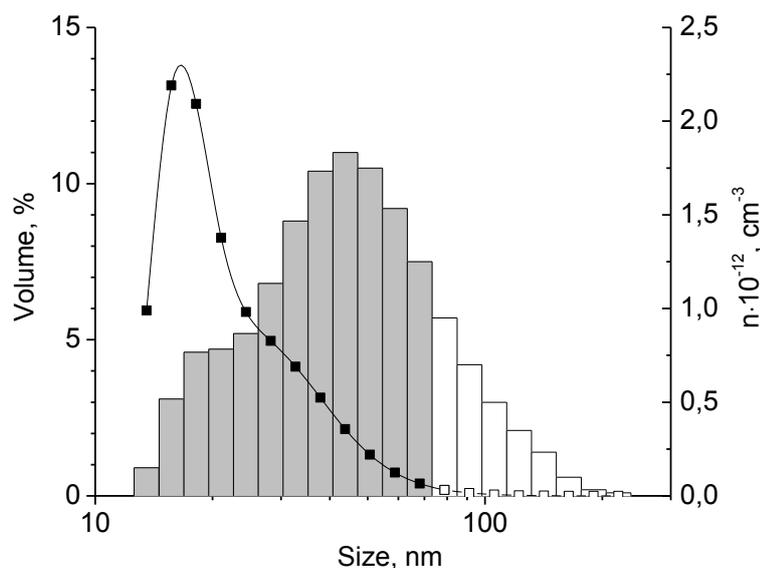


Рис. 1.16. Распределение частиц в гидрозоле (образец #5 top005) по размерам. Гистограмма – объемные доли, соответствует левой оси. Белый цвет имеют выводимые из рассмотрения столбцы. Кривая – пересчет гистограммы в концентрацию, соответствует правой оси.

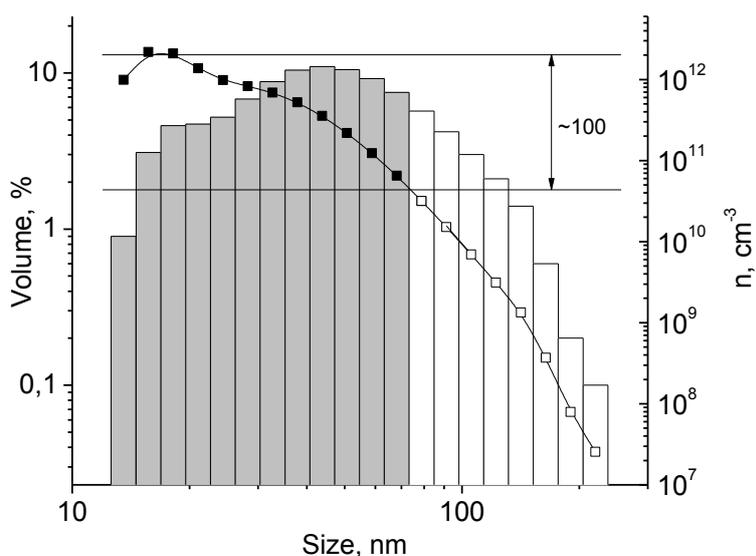


Рис. 1.17. То же, но в билогарифмическом масштабе. Хорошо видно, что концентрация выводимых из рассмотрения частиц на два порядка меньше, чем концентрация в максимуме распределения.

Кроме прямого выведения из рассмотрения части гистограммы, соответствующей наиболее крупным частицам, возможно равномерно распределить объем, приходящийся на не учитываемые столбцы, среди оставшейся части гистограммы. Согласие экспериментального и расчетного спектров достигается и в случае указанной перенормировки. Вид расчетного спектра такой же, как на Рис. 1.15, где производилось непосредственное выведение из рассмотрения части гистограммы без последующей перенормировки.

Подобная процедура, конечно же, несколько уменьшит минимальный размер частиц, выводимых из рассмотрения, но она, несомненно, является более корректной. При этом несколько меняется вид гистограммы, что отражено на Рис. 1.18.

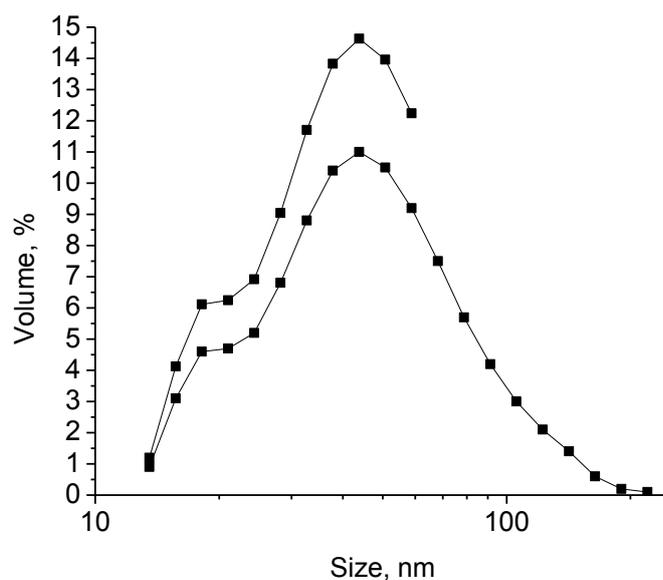


Рис. 1.18. Распределение частиц в гидрозоле по размерам. Объемные доли. Нижняя кривая соответствует начальному распределению частиц по размерам. Верхняя соответствует перераспределению объема выводимых из рассмотрения по оставшейся части распределения.

Необходимо заострить внимание на том, что для всех образцов толщина графитоподобного слоя в используемой модели оказывается меньше расстояния между графеновыми плоскостями в графите. Это означает, что поверхность алмазных частиц в гидрозолях покрыта графитоподобной фазой не полностью. Степень же графитизации будет корректно характеризовать эффективной толщиной графитоподобного слоя, помня, что в реальности он представляет собой отдельные области. Если оценить толщину графитизированного слоя в один слой  $sp^2$  гибризованных атомов, то графитоподобной фазой будет покрыто, в зависимости от образца, лишь несколько десятков процентов площади поверхности частиц. Такое количество графитоподобной фазы на частице размером 25 нм будет соответствовать наличию 1000 бензольных колец.

Полученные результаты индуцировали начало работ по подтверждению корректности работы установок по динамическому световому рассеянию

света [79]. Особенно это касается точности определения концентраций частиц с малой относительной концентрацией.

Установки для измерений распределений частиц по размерам методом динамического светового рассеяния требуют калибровки по порошкам со стандартным размером частиц. Калибровочные порошки поступают от производителя установок *as is*. При этом частицы в порошке имеют очень узкое распределение по размерам.

Представляется разумным дополнить калибровку установок DLS спектрометрическими измерениями калибровочных порошков.

Кроме измерений оптической плотности гидрозолей алмазных наночастиц, были проведены аналогичные измерения для частиц, высаженных методом электрофореза на подложку. На Рис. 1.19, (а) представлены спектральные зависимости оптической плотности для суспензии, а на Рис. 1.19, (б) — аналогичные зависимости для слоя наночастиц ДНА, полученного при осаждении этой суспензии на кварцевую подложку.

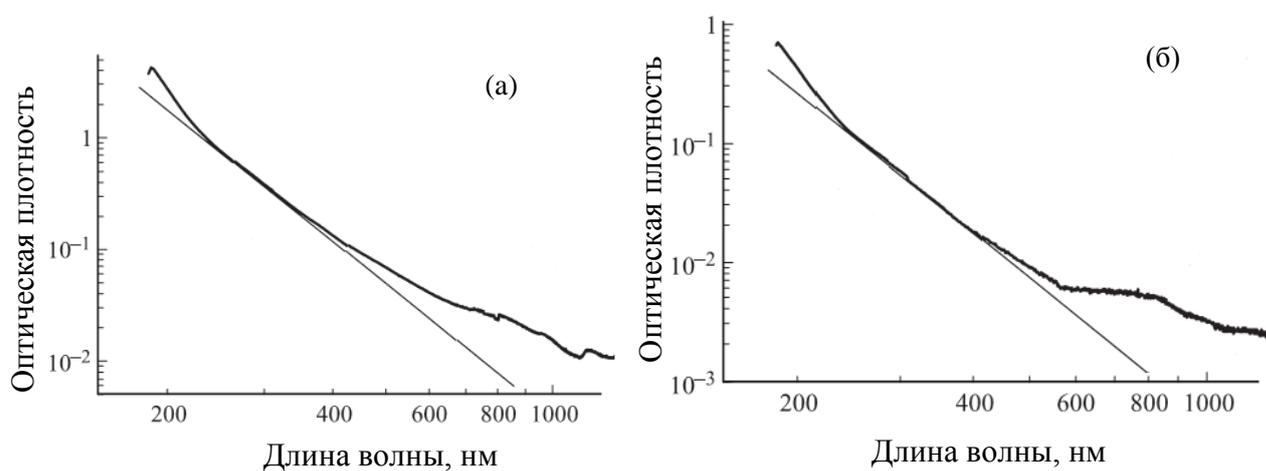


Рис. 1.19 Спектральные зависимости оптической плотности для суспензии с массовой концентрацией 0.02% (а), и для слоя, полученного осаждением частиц ДНА из этого гидрозоля на подложку из кварца (б). Для сравнения на график нанесена базовая прямая, соответствующая зависимости  $\lambda^{-4}$ .

Из рисунка видно принципиальное совпадение результатов, что нуждается в объяснении. В условиях эксперимента расстояние между осажденными алмазными частицами и размер частиц много меньше длины волны падающего излучения, поэтому рассматриваемая задача в общем случае аналогична задаче о дифракции Фраунгофера, которая отличается от рассеяния Рэлея наличием интерференционных слагаемых в оптической плотности. Электрическое поле, создаваемое системой рассеивателей (осажденными алмазными частицами), имеет вид

$$E = \sum_i E_i \cdot \exp(i\varphi_i - i\omega t), \quad (1.22)$$

где каждый из рассеивателей характеризуется своими амплитудой  $E_i$  и фазой  $\varphi_i$ . Тогда оптическая плотность этого поля запишется как

$$I \sim \frac{1}{2} \sum_i |E_i|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} E_i E_j^* \cdot \exp(i\varphi_i - i\varphi_j). \quad (1.23)$$

Так как распределение алмазных наночастиц на подложке имеет случайный характер, второе слагаемое в спектре оптической плотности обращается в нуль, а первое дает сумму интенсивностей (без учета интерференции) от системы алмазных наночастиц, осажденных на подложку. Этим и можно объяснить совпадение спектров оптической плотности для частиц на подложке и в гидрозоль. Таким образом, для качественного совпадения спектров оптической плотности гидрозоля ДНА и слоя частиц ДНА на подложке необходимо, чтобы и размер самих частиц и расстояние между ними были существенно меньше длины волны света. Это условие и соблюдается в нашем случае при осаждении частиц из гидрозоля методом электрофореза.

## 1.5 Маркировка промышленных образцов гидрозолей

Из сказанного в разделе 1.4 следует, что DLS-измерения, являясь необходимым инструментом при работе с гидрозолями DND, вместе с тем не могут обеспечить определенную маркировку с точки зрения размеров частиц.

Вид распределений, приведенных на Рис. 1.1-1.4 дает основание для использования формальной упрощенной бимодальной модели распределения частиц в гидрозоле при описании оптических спектров.

На Рис. 1.6 был показан характерный спектр оптической плотности гидрозоля с распределением по размерам, приведенным на Рис. 1.1. Хотя, как отмечалось, подавляющее число частиц в гидрозоле - мелкие частицы (максимум распределения численной концентрации соответствует 15 нм), для объяснения рассеяния света наличия частиц только одного основного вида с размером  $D_1 \approx 15$  нм недостаточно: в коротковолновой области, где главную роль играет рассеяние, экспериментальные значения оптической плотности выше расчетных на 1-2 порядка. Следовательно, одномодальная модель неприменима. Возникает необходимость обязательного учета крупных частиц. Предлагается это сделать введением в расчет второй группы частиц с эффективным размером  $D_2$ , много большим, чем размер основных частиц  $D_1$ . Алмазные наночастицы с эффективным размером  $D_2$  заменяют в выбранной модели как имеющиеся в суспензии сильно рассеивающие крупные частицы, так и агрегаты мелких частиц [80]. Концентрация  $n_1$  малых частиц значительно превосходит концентрацию  $n_2$  больших частиц.

Адаптация выражения (1.5) для оптической плотности  $y = \ln(I_0/I)$  при различных длинах волн  $\lambda$  могут с учётом присутствия в гидрозоле частиц двух видов следующим образом:

$$\alpha = n_1\sigma_{ext1}(\lambda) + n_2\sigma_{ext2}(\lambda). \quad (1.24)$$

Сечения экстинкции малых и больших частиц,  $\sigma_{ext1}$  и  $\sigma_{ext2}$  соответственно, являются в свою очередь суммой сечений поглощения и рассеяния, точные формулы для их вычисления приведены в разделе 3.

На Рис. 1.20 показаны результаты сопоставления экспериментального и расчетных спектров оптической плотности в бимодальной модели для образца, которому соответствуют распределения по размерам, приведенные на Рис. 1.1. На Рис. 1.20 приведены: экспериментальный спектр, отдельно расчетные спектры рассеяния на мелких и крупных частицах, отдельно расчетные спектры поглощения на мелких и крупных частицах, суммарный расчетный спектр оптической плотности.

Параметры расчета таковы: диаметр мелких частиц 10-15 нм (соответствует максимуму распределения численной плотности на Рис.1.1, их концентрация близка к 100 %. Диаметр крупных частиц и их концентрация являются подгоночными параметрами при расчете коротковолновой части спектра, где экстинкция определяется рассеянием; при этом в качестве стартового можно выбрать размер частиц, соответствующий максимуму распределения интенсивности.

Следует заметить, что если не принимать во внимание поглощение, то расчет удастся согласовать с экспериментом только в коротковолновой части, где спектр определяется рассеянием, при этом имеется существенное расхождение на длинноволновом крае. Считая, что отклонение от спектра рассеяния на длинноволновом крае определяется поглощением в графитоподобной оболочке, можно оценить эффективную толщину этой оболочки, т.е. степень покрытия алмазного ядра  $sp^2$  фазой.

Таким образом, в бимодальной модели мы получили расчетный спектр, описывающий экспериментальный результат (см. Рис. 1.6). Согласие достигнуто при концентрации крупных частиц 0.5%, их диаметре 100 нм, эффективной толщине графитоподобной оболочки 0.07 нм.

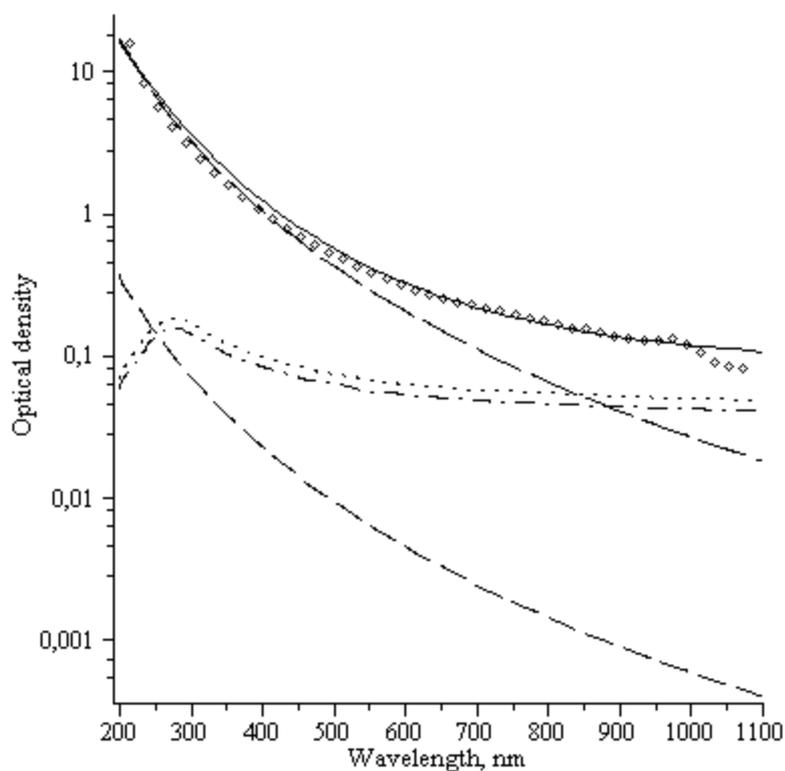


Рис. 1.20. Характерная зависимость оптической плотности суспензии от длины волны  $\lambda$ . Расчёты: рассеяние больших частиц – пунктир, рассеяние малых – малый пунктир, поглощение больших частиц – точки, поглощение малых - штрихпунктир. Сплошной линией представлена результирующая экстинкция. Расчёт проведен в рамках бимодальной модели. «Ромбики» результаты эксперимента.

Можно предложить следующий рецепт маркировки суспензий. Методом DLS находятся распределения частиц по размерам в гидрозоле, и измеряется спектр оптической плотности гидрозоля. Характерный размер малых частиц определяется по максимуму распределения численной концентрации из DLS измерений. Обычно, можно принимать, что он составляет около 10 – 15 нм. Эффективный размер крупных частиц может быть оценен как соответствующий максимуму в распределении интенсивности рассеяния. Обычно исходно можно принять, что размер больших частиц составляет около 100 – 150 нм [1]. По согласованию расчета с измеренным спектром в синей части спектра подбирается доля крупных частиц. Далее из согласования

спектров в красной области спектра, при  $\lambda \approx 800$  нм, находим долю графитизации поверхности, считая, что эффективная толщина графитоподобного слоя у частиц обоих видов совпадает. Обыкновенно эта величина составляет доли ангстрема, что соответствует графитизации лишь малой части поверхности частицы. Этот факт сам по себе представляет несомненный интерес, но для маркировки основным результатом является именно доля крупных частиц в гидрозоле. Отметим, что обычно для согласования спектров указанной выше процедуры достаточно. Подгонка размера больших частиц позволяет уточнить результаты.

## 1.6 Выводы

В данной части работы была рассмотрена задача, как по имеющимся распределениям частиц в гидрозолях по размерам, полученным методом динамического светового рассеяния, рассчитать спектры оптической плотности этих гидрозолей и сравнить их с измеренными экспериментально. Вид экспериментальных спектров свидетельствует о том, что затухание света в гидрозолях определяется совместно процессами рассеяния и поглощения света на алмазных наночастицах.

Однако однородные алмазные частицы не могут поглощать свет в видимом диапазоне в заметных количествах. Это говорит о наличии в составе частиц графитоподобной фазы, в которой должна происходить диссипация энергии, что соответствует процессу поглощения. Ввиду механической прочности алмаза разумным выглядит предположение о том, что графитизации подвергается только поверхность алмазных наночастиц. Это приводит к двухслойной модели частицы с алмазным ядром и графитоподобным внешним слоем, используемой в расчетах спектров оптической плотности гидрозолей. Важно, что без графитизации поверхности (наличия поглощающих областей из  $sp^2$  гибридизованных атомов углерода) согласовать расчет и эксперимент невозможно.

Точных экспериментальных данных о степени графитизации алмазных наночастиц нет. Степень графитизации всех частиц в гидрозоле в целом характеризуется толщиной графитоподобного слоя, которая считается одинаковой у частиц всех размеров, что облегчает анализ результатов расчетов и последующего согласования.

Имеющиеся в распоряжении экспериментальные данные о распределении алмазных наночастиц в гидрозолях по размерам позволяют однозначно построить спектр оптической плотности гидрозолей на длинах волн менее 500 нм. На этих длинах волн затухание света определяется исключительно рассеянием и степень графитизации на оптическую плотность не оказывает никакого влияния.

Оказывается, что расчетные спектры оптической плотности в этом диапазоне превосходят экспериментальные в среднем в несколько раз и при этом имеют несколько иную форму. Это отличие хорошо видно в билогарифмических координатах и представляет из себя завал оптической плотности, его отклонение вниз от прямой. Такое поведение объясняется приближением длины волны к размеру самых крупных частиц в гидрозол. При этом у полученных экспериментально спектров подобного завала не наблюдается.

Вышесказанное дает основания выдвинуть предположение о неточном определении количества крупных частиц в гидрозолях. Эта неточность может быть вызвана их малыми относительно частиц в максимуме распределения концентрациями. При выведении из рассмотрения части гистограммы, соответствующей крупным частицам удастся добиться совпадения расчетных и экспериментальных спектров оптической плотности гидрозолей. Согласие достигается и при простом пренебрежении крупными частицами и при равномерном перераспределении их объема среди оставшейся части распределения.

Совпадение спектров на длинах волн более 700 нм, где затухание определяется поглощением, достигается соответствующим подбором свободного параметра – толщины графитоподобного слоя. Таким образом, при помощи оптических измерений может быть измерена степень графитизации алмазных наночастиц.

По результатам согласования установлено, что для всех исследованных образцов толщина графитизированного слоя, необходимая для согласования расчетов и измерений невелика. Величина  $h_{gr}$  во всех случаях оказалась меньше толщины одноатомного слоя. Если же представить себе, что графитизированный слой имеет толщину в один слой атомов, то он займет лишь часть поверхности частицы. Так, у образца #5 (top005), для которого распределение частиц по размерам приведено на Рис. 1.1, эта часть составляет около 10%. Такая величина типична. Расчеты с несимметрично графитизированными частицами не проводились, так как не ясно каким образом будут располагаться соответствующие области. Моделирование процесса графитизации методом, соответствующим случайному появлению на поверхности алмазной частицы  $sp^2$  гибридных областей [76], показывает, что такой части графитизированной поверхности не достаточно для появления на поверхности частицы единой связной графитоподобной электропроводящей структуры, охватывающей всю частицу. В случае наличия подобной структуры могут иметь место синхронные колебания электронов графитоподобной фазы вдоль поверхности частицы (плазмон), что в конечном итоге приведет к увеличению поглощения на определенных длинах волн (ИК).

Несовпадение результатов расчетов сделанных в [46] и наших расчетов свидетельствует о наличии небольшого переходного слоя аморфного графита между поглощающим слоем из  $sp^2$  гибридных атомов углерода на поверхности и основной алмазоподобной частью состоящей  $sp^3$  гибридных атомов.

Таким образом, в работе показана возможность непротиворечиво объяснить наблюдаемые спектры оптического поглощения и рассеяния в гидрозольях детонационных наноалмазов. Более того, показана возможность объяснить некоторые явления, которые наблюдались в образцах алмазных наночастиц промышленного синтеза после их тщательной очистки. Например, интерпретация появления радужной расцветки в гидрозолье алмазных наночастиц как фотонного кристалла [51], как теперь становится понятным, не является правильной. На самом деле цвет гидрозоля алмазных наночастиц определяется рассеянием света на алмазных наночастицах, разделенных по размерам на различные фракции.

Представляется, что анализ спектров позволяет выявить истинную природу агрегации частиц в гидрозолье, которая, несомненно, имеет место и во многом определяет его свойства. Если природа агрегации химическая, то по мере очистки и, соответственно, распада агрегатов, число больших частиц уменьшается. Необходимость перенормировки, несомненно, подтверждает это предсказание. Если же природа агрегации электростатическая, то очистка не должна приводить к такому эффекту. Скорее при этом должны проявляться эффекты поляризованности растворителя. В связи с этим представляли бы интерес исследования экстинкции наноалмазов в бензоле, толуоле, ксилоле, дихлорбензоле и т.п. неполярных растворителях.

Результаты расчетов имеют практическое применение. Во-первых, калибровка установок для измерения распределений частиц по размерам методом динамического светового рассеяния по стандартным образцам порошков с определенным размером частиц должна быть дополнена спектрометрическими измерениями калибровочных порошков.

Во вторых, оптические измерения гидрозольей наноалмазов – это простой способ контроля качества получаемых промышленно порошков наноалмазов. Это касается как нежелательного наличия на поверхности частиц значительного количества графитоподобной фазы, приводящего к

возрастанию поглощения, так и присутствия в порошке крупных частиц, которые вызывают увеличение рассеяния. Другие способы определения графитизации частиц и их размеров существенно более сложные и дорогие.

В качестве итога, предлагается метод маркировки гидрозолей DND, основанный на DLS-измерениях, измерениях спектров оптической плотности и расчете спектров рассеяния и поглощения в бимодальной модели, в которой роль первой моды отводится основным малым частицам, а вторая мода включает все крупные сильно рассеивающие частицы.

Такая маркировка позволяет стандартизировать суспензии алмазных наночастиц, что может открыть возможности их применения в биологии, медицине и фармации.

## **Глава 2. Анализ спектров комбинационного рассеяния порошков детонационных наноалмазов**

### **2.1 Введение**

Вне зависимости от метода получения необходимым этапом технологии является определение размеров нанокристаллов, что не является тривиальной задачей. Наиболее точный метод, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), является весьма трудоемким и дорогостоящим, в частности в подготовке образца для исследования. Не менее существенно и то, что этот метод является локальным, и для достоверности полученных результатов, даже для небольшого количества вещества, представляющего собой, как правило, порошок, необходимо провести целую серию исследований.

Три интегральных метода определения размеров – рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) и динамическое рассеяние света (DLS), различные аспекты и недостатки которого рассматриваются в главах 1 и 2, также имеют существенные ограничения.

Так, традиционный метод определения размера кристаллита по ширине дифракционного рентгеновского максимума основан на вычислении размера кристаллита по эмпирической формуле Селякова-Шерера [81], и, хотя в ряде случаев, дает хорошее совпадение с размером кристаллита, определенным другими методами [41], не может считаться эталонным. Метод динамического светового рассеяния (DLS) применим для определения размеров наночастиц только в суспензиях и, кроме того, может приводить к существенным ошибкам

в том случае, если в суспензии присутствует частицы двух разных размеров, даже сильно отличающихся по концентрации [78, 80].

В последние годы метод комбинационного рассеяния света (КРС) стал одним из самых распространенных для оценки размера кристаллитов в алмазных, алмазоподобных пленках и алмазных нанопорошках. Во-первых, спектр КРС позволяет идентифицировать тип гибридизации углеродных атомов в кристаллической решетке:  $sp^2$  – графитоподобную или  $sp^3$  – алмазную фазу, оценить соотношение этих фаз [82,83,84] и, наконец, воспользовавшись моделью фононного конфинмента (phonon confinement model, РСМ) [85,86], определить размер алмазного кристаллита [87].

Относительная простота и эффективность метода КРС привела к тому, что именно этот метод используется как один из основных при определении размеров и соотношения  $sp^3/sp^2$  фаз в порошках алмазов нанометрового размера, получаемых указанными выше методами [88-91].

Однако применение метода КРС в случае алмазных нанопорошков требует учета ряда специфических особенностей. Из-за изменения, как и в любом наноразмерном объекте, параметров структурного фазового перехода, температура фазового перехода алмаз-графит в нанокристалле существенно снижается по сравнению с массивным материалом. Под действием возбуждающего лазерного излучения при снятии спектра КРС может происходить трансформация типа гибридизации поверхностных атомов кристаллита из  $sp^3$  в  $sp^2$  состояние. Поскольку энергия фотона в обычно применяемом в спектроскопии КРС лазере ( $\lambda = 0.488$  нм) близка к энергии  $\pi - \pi^*$  резонанса  $sp^2$  гибридизованных электронов, интенсивность сигнала, обусловленного  $sp^2$  фазой, оказывается существенно выше, чем  $sp^3$ , при равном количестве фаз [92]. Поэтому возбуждение в ультрафиолетовом диапазоне при снятии спектров КРС углеродных структур позволяет уменьшить сигнал от люминесценции, а также регулировать соотношение сигналов от  $sp^2$  и  $sp^3$  благодаря наличию  $\pi - \pi^*$  резонанса [92].

Существенным может оказаться и то, что даже при минимальной мощности возбуждающего излучения локальный разогрев может привести как к смещению «алмазной» рамановской моды, соответствующей вырожденному триплетному состоянию  $F_{2g}$  оптического фонона в центре зоны Бриллюэна  $\omega_0 = 1332.5 \text{ см}^{-1}$  в область более низких частот, так и к уширению спектра КРС, маскирующему эффект фононного конфайнмента [93].

В данной главе будут представлены результаты исследования КРС порошков наноалмазов детонационного и лазерного синтеза, разработана методика первичной обработки и анализа спектра и оценена применимость модели фононного конфайнмента к определению размера кристаллита и роль различных методических факторов и внешних условий на точность такого определения.

## **2.2 Модель фононного конфайнмента и факторы влияющие на форму спектра КРС**

### **2.2.1 Описание модели фононного конфайнмента**

Экспериментальная методика комбинационного рассеяния света заключается в детектировании возбуждающего излучения, рассеянного на колебаниях кристаллической решетки и сдвинутого по частоте на частоту колебательной моды, на которой произошло рассеяние [94] (см. Рис. 2.1). Таким образом, детектируемое излучение имеет частоту, являющуюся комбинацией частот возбуждающего излучения и колебаний решетки, что и обуславливает название методики в русскоязычной литературе [95]. В иностранной же литературе используется термин рамановская спектроскопия (Raman spectroscopy).

Как известно [85,86,96], модель фононного конфайнмента позволяет качественно объяснить уширение и сдвиг пиков спектров комбинационного рассеяния, соответствующих оптическим фононам. В ее основе лежит идея о нарушении согласно принципу неопределенности Гейзенберга закона

сохранения импульса при рассеянии фотонов на фононах в локальной области, соответствующей размеру кристаллита. При этом в спектре проявляются фононы из окрестности центра зоны Бриллюэна размером порядка  $1/L$ , где  $L$  – диаметр кристаллита.

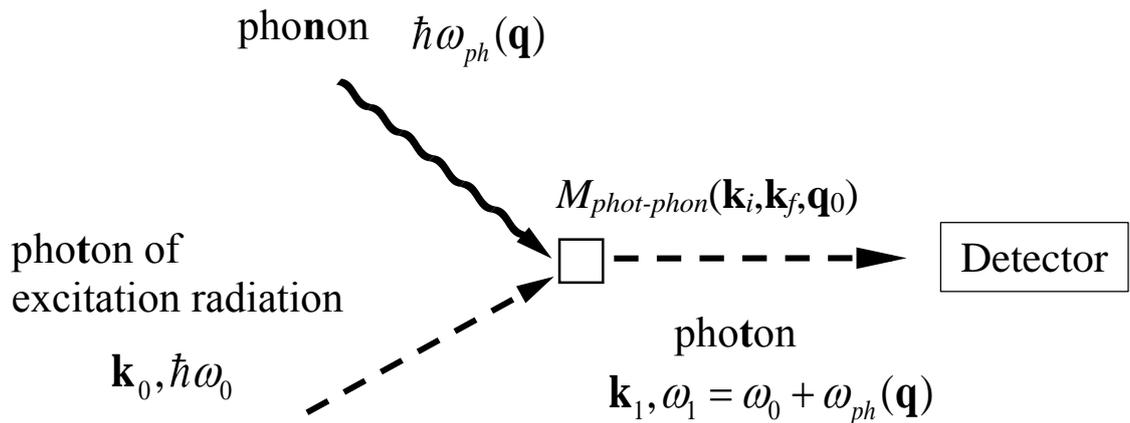


Рис. 2.1. Диаграмма процесса рассеяния фотонов на фононах, соответствующая спектру комбинационного рассеяния света первого порядка [94].

Модель фононного конфинмента возможно интерпретировать и другим образом, а именно, рассматривая нанокристаллит в качестве крупной молекулы, в спектре комбинационного рассеяния которой проявляются собственные моды, соответствующие фононам из центра зоны бриллюэна и её окрестности размера  $1/L$  в макроскопическом кристалле.

Формальное математическое построение модели фононного конфинмента идет следующим образом. Вначале рассмотрим в формализме квантовой механики процесс рассеяния фотонов на фононах бесконечного кристалла. Волновая функция фонона с волновым вектором  $\mathbf{q}_0$  в бесконечном кристалле записывается как  $\phi(\mathbf{r}, t) = D(\mathbf{q}_0) \cdot \exp(-\mathbf{q}_0 \mathbf{r})$ , где  $D(\mathbf{q}_0)$  – в общем случае сложный вектор, задающий поляризацию фонона. Волновая функция фонона,

рассеяние которого происходит на фононной системе кристалла (то есть фотона возбуждающего излучения), может быть записана как  $E(\mathbf{k}_i) \cdot \exp(-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})$ . Матричный элемент  $M_{phot-phon}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, \mathbf{q}_0)$  рассеяния фотонов на фононах при этом приобретает вид следующего интеграла

$$M_{phot-phon}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, \mathbf{q}_0) \sim C \int d\mathbf{r} \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

равного, очевидно, дельта функции от волновых векторов фотонов и фононов:  $M_{phot-phon}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, \mathbf{q}_0) = \delta(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}_0 - \mathbf{k}_f)$ , но, поскольку волновые вектора фотонов используемого в спектроскопии комбинационного рассеяния видимого света имеют крайне малые величины, то становится возможно еще более упростить вид матричного элемента рассеяния фотонов на фононах:  $M_{phot-phon}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, \mathbf{q}_0) = \delta(\mathbf{q}_0)$ . Корректность пренебрежения волновыми векторами и влияние такого пренебрежения на анализ спектров КРС наноалмазов будет рассмотрена ниже в данной главе.

Интенсивность рассеиваемого света, смещенного на частоту  $\omega$  имеет при этом вид дельта функции:

$$I(\omega) \sim \int d^3q_0 |M_{phot-phon}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, \mathbf{q}_0)|^2 \cdot \delta(\hbar \cdot (\omega - \omega_{ph}(\mathbf{q}))), \quad (2.2)$$

где дельта функция дает интегрирование по всем фононам, имеющим частоту, равную  $\omega$ .

Однако реальный прибор, очевидно, выдает функцию, определяемую его собственным аппаратным уширением  $\Gamma$ :

$$I(\omega) \sim \int d^3q_0 |M_{phot-phon}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, \mathbf{q}_0)|^2 \frac{1}{(\omega - \omega_{ph}(\mathbf{q}))^2 + \Gamma^2 / 4}. \quad (2.3)$$

При подстановке в данное выражение выражения матричного элемента как дельта-функции от волнового вектора фонона  $\mathbf{q}_0$  получается линия на частоте фонона из центра зоны бриллюэна, уширенная в соответствии с параметрами прибора.

В модели фононного конфайнмента рассматриваются фононы в нанокристаллитах, и делается предположение о том, что амплитуда колебаний атомов на поверхности нанокристаллита меньше, чем в центре (см. Рис. 2.2). Для этого вводится огибающая для амплитуды колебаний атомов, имеющая вид гауссиана  $W(\mathbf{r}) = \exp(-\alpha \mathbf{r}^2/L^2)$  и таким образом волновая функция фононов приобретает вид

$$\psi(\mathbf{r}, \omega) = A_{\mathbf{q}} \cdot W(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}). \quad (2.4)$$

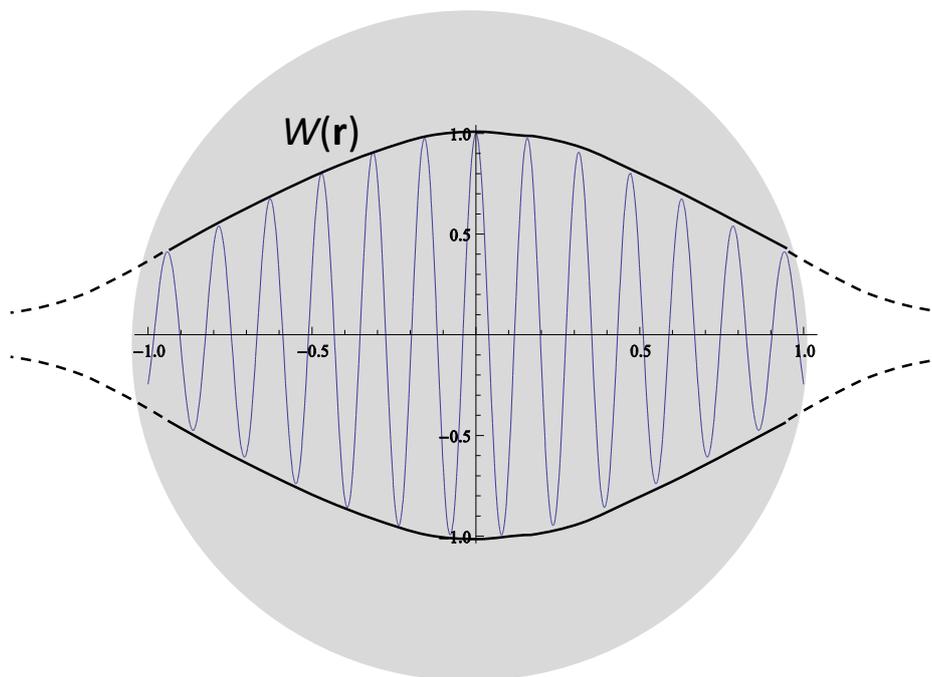


Рис. 2.2. Главным предположением, на котором базируется модель фононного конфайнмента, является введение огибающей  $W(\mathbf{r})$  для амплитуды атомных колебаний в нанокристаллите.

Теперь эта функция не имеет периодичности в пространстве, описываемой экспоненциальной зависимостью. Однако её возможно переписать в виде интеграла Фурье:

$$\psi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{q}_0) \cdot \exp(-i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}) \cdot \int d^3q C(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \mathbf{r}), \quad (2.5)$$

где

$$C(\mathbf{q}) \sim \exp\left(-\frac{(qL)^2}{4\alpha}\right). \quad (2.6)$$

Матричный элемент записывается аналогично выражению (2.1):

$$M_{\text{phot-phon}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, \mathbf{q}_0) \sim \int d\mathbf{r} d\mathbf{q} \exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{q}_0 + \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1)\mathbf{r}) \cdot C(\mathbf{q}). \quad (2.7)$$

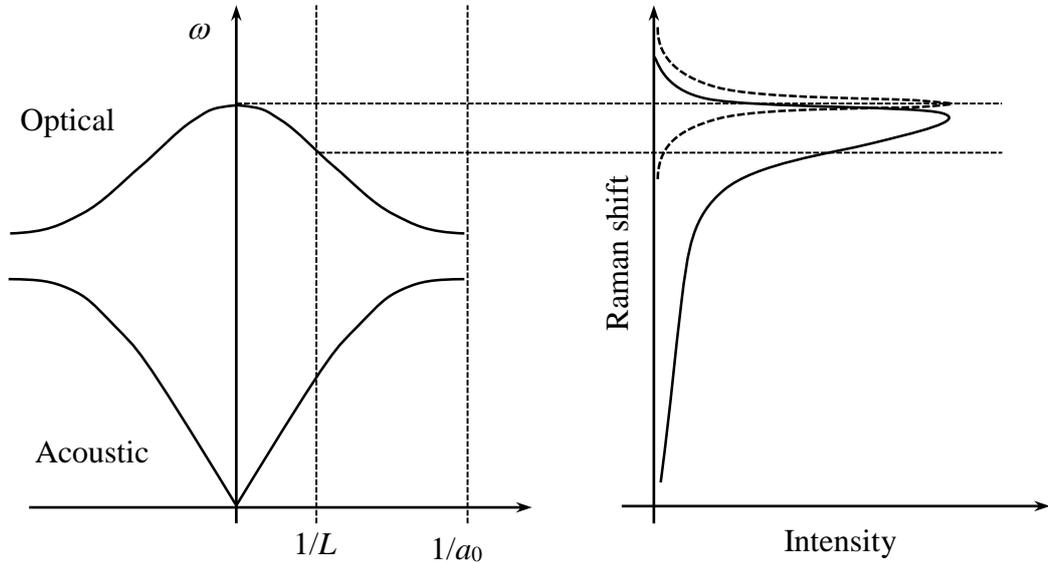


Рис. 2.3. Физический принцип модели фононного конфайнмента. Слева изображен вид дисперсии фононов, характерный для большинства кристаллов, в том числе для алмаза. Справа штриховой линией показан вид спектра комбинационного рассеяния света от макроскопического (bulk) образца алмаза, представляющий из себя узкую линию, уширенную согласно параметрам прибора. Сплошной линией показан спектр комбинационного рассеяния в нанокристаллитах. Он сдвинут в область меньших частот и асимметрично уширен с более пологим плечом в области меньших частот.

Интегрирование по пространственным координатам дает при этом  $\delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}_0 + \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)$ , что при пренебрежении волновыми векторами фотонов даст  $\delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}_0)$ . Последующее интегрирование по  $\mathbf{q}$  и подстановка  $C(\mathbf{q})$  из выражения (6) приводит к итоговой форме матричного элемента

$$M_{\text{phot-phon}}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f, \mathbf{q}_0) \sim \exp\left(-\frac{(q_0L)^2}{4\alpha}\right). \quad (2.8)$$

Интенсивность комбинационного рассеяния получается аналогично выражению (2.3), и в итоге форма линии КРС в модели фононного конфайнмента дается следующим выражением:

$$I(L, \omega) \sim \int_0^1 \exp\left(-\frac{(qL)^2}{2\alpha}\right) \frac{q^2 dq}{(\omega - \omega_{ph}(q))^2 + \Gamma^2 / 4} \quad (2.9)$$

где  $\alpha$  – введенный выше эмпирический параметр модели фононного конфайнмента, определяющийся предположением об амплитуде фононов на границе кристаллита, а  $\Gamma$  – параметр уширения, являющийся комбинацией собственного уширения рамановской линии в алмазе  $\Gamma_0$ , которая для нулевой температуры имеет величину  $1.1 \text{ см}^{-1}$  и аппаратного уширения, даваемого непосредственно прибором. В выражении (2.9) и далее (а именно, в выражении для дисперсии фононов) волновой вектор фононов нормируется на постоянную решетки алмаза  $a_0 \approx 3.56 \text{ \AA}$ .

Существующие приборы дают уширение порядка  $3 \text{ см}^{-1}$ , и в выражение должно подставляться уже это значение. Собственное уширение линии в объемном алмазе также имеет температурную зависимость, приведенную в работе [97].

В случае наличия кристаллитов различных размеров с распределением по объемным долям фракций  $N(L)$  вид спектра будет даваться формулой

$$I(\omega) \sim \int_0^1 I(\omega, L) N(L) dL \quad (2.10)$$

Для пика смещенного в область меньших частот и асимметрично уширенного, получившегося вследствие размерного эффекта в нанокристаллитах из пика, расположенного в объемном кристалле алмаза на  $1332.5 \text{ см}^{-1}$  и объясняемого в рамках модели фононного конфайнмента, применяется термин пик нанокристаллического алмаза.

## 2.2.2 Недостатки модели конфайнмента

Существует множество факторов, которые с точки зрения теории, влияют на вид спектров КРС, рассчитанных в рамках «чистой» модели фононного конфайнмента, то есть по формуле (2.9). Таким образом, при анализе экспериментальных данных отклонения экспериментальных и расчетных данных могут быть объяснены с помощью нескольких факторов, при этом некоторые из них оказывают одинаковый эффект на вид спектров, что крайне осложняет анализ.

Первой неопределенностью, связанной с сопоставлением рассчитанных в модели фононного конфайнмента и экспериментальных спектров, является то, что в действительности не существует строго унимодальных распределений кристаллитов по размерам [78, 80]. При этом введение даже бимодального распределения кристаллитов, с размерами отличающимися менее чем в два раза, как это было сделано в [91], принципиально меняет форму пика, рассчитанного в модели фононного конфайнмента (см. Рис. 4 в работе [91]). Также необходимо напомнить про сложность определения размеров кристаллитов, описанную выше во введении.

Следующая неопределенность заключается в математической формулировке модели фононного конфайнмента. Так, из выражения (2.9) видно, что размер кристаллита  $L$  и параметр модели конфайнмента  $\alpha$  присутствуют только в виде комбинации  $L^2/\alpha$ . В литературе, начиная с первой работы [85], чаще всего используется  $\alpha = 8\pi^2$ , хотя практически сразу [86] было отмечено, что в действительности это значение ничем не мотивировано. В работе [96] на основе анализа собственных колебаний сферы предлагается значение  $\alpha = 9.67$ . Неопределенность параметра  $\alpha$  сильно затрудняет определение размеров кристаллитов по спектрам КРС. Значение параметра  $\alpha$  принципиально влияет на вид спектров, рассчитанных в модели фононного конфайнмента. Это хорошо видно из Рис. 2.4: слабо отличающиеся спектры при разных параметрах  $\alpha$  соответствуют разным размерам кристаллитов.

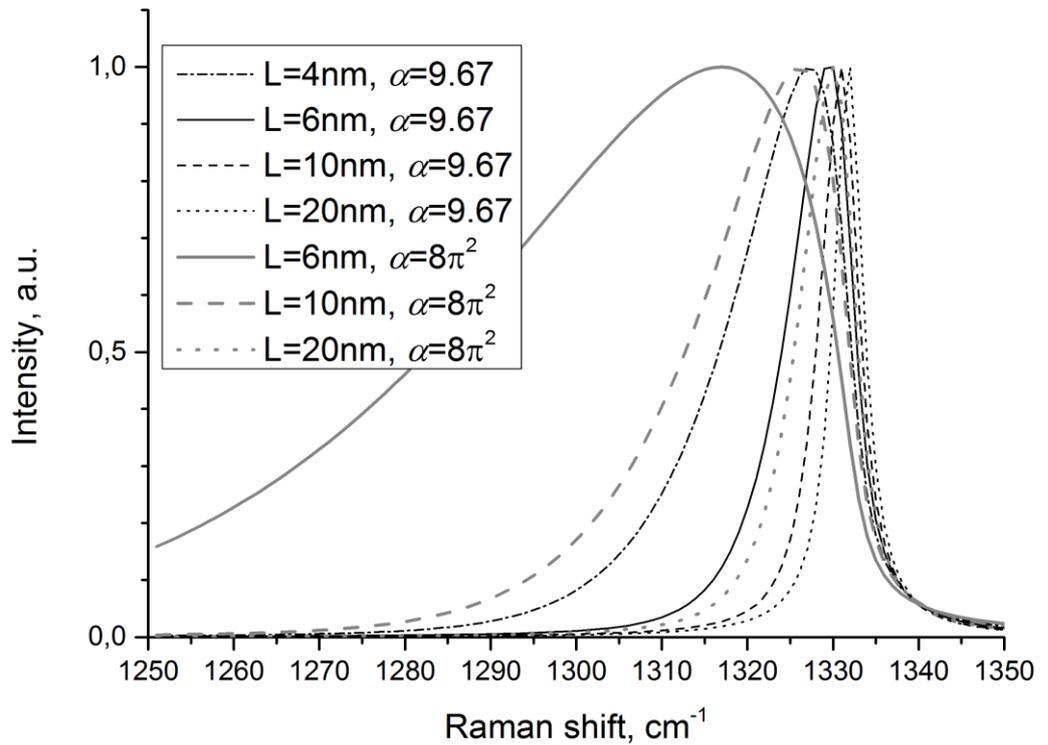


Рис. 2.4. Влияние размера кристаллитов и значения параметра модели конфайнмента  $\alpha$  на форму и положение пика спектра КРС нанокристаллического алмаза. Уширение  $\Gamma = 4 \text{ cm}^{-1}$ . Черный цвет имеют кривые для параметра  $\alpha = 9.67$ , а серый для  $\alpha = 8\pi^2$ . Сплошными линиями изображены спектры КРС для размера кристаллитов 6 нм, штриховыми – 10 нм, точечными – 20 нм. Штрихпунктирной черной линией изображен спектр КРС 4 нм кристаллитов при параметре модели конфайнмента  $\alpha = 9.67$ . Дисперсия фононов задается  $A = 1193 \text{ cm}^{-1}$

Другой сложностью при применении модели фононного конфайнмента является то, что до сих пор не установлено, насколько размерные эффекты влияют на дисперсию фононов в алмазе. Как правило, дисперсия описывается следующим выражением:

$$\omega(q) = A + B \cos(\pi q), \quad (2.11)$$

где волновой вектор нормируется на постоянную решетки  $a_0$  как  $q = q' \cdot a_0$ .  $q'$  – это размерный волновой вектор фонона.

В литературе используются следующие параметры дисперсии фононов в наноалмазах:  $A = 1241.25 \text{ см}^{-1}$  и  $B=91.25 \text{ см}^{-1}$  используются в работе [98] и  $A=1193.75 \text{ см}^{-1}$  и  $B=139.25 \text{ см}^{-1}$  используются в работах [87,99]. В работе [93] используются для расчетов  $A=1300 \text{ см}^{-1}$  и  $B=32.5 \text{ см}^{-1}$ . Сумма  $A$  и  $B$  должна составлять  $1332.75 \pm 0.25 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует положению пика в объемном алмазе. Из Рис. 2.5 видно, что неопределенность в определении дисперсии фононов существенно влияет на оценку размеров кристаллитов в модели фононного конфейнмента.

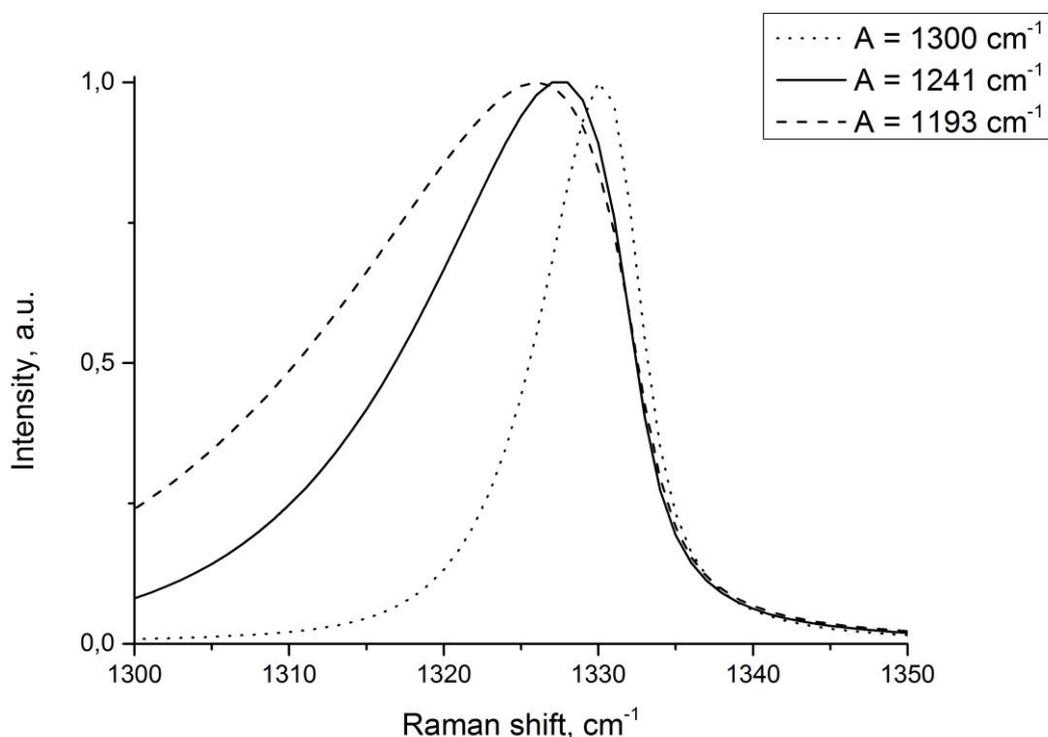


Рис. 2.5. Влияние различных вариантов фононной дисперсии на форму и положение пика спектра КРС. Взяты следующие значения:  $A = 1193 \text{ см}^{-1}$ ,  $A = 1241 \text{ см}^{-1}$ ,  $A = 1300 \text{ см}^{-1}$ . Уширение  $\Gamma = 4 \text{ см}^{-1}$ . При расчетах используется параметр модели конфейнмента  $\alpha = 9.67$ . Размер кристаллитов 4 нм.

Кроме того, на положение и, несколько слабее, на уширение пика с максимумом при  $1332.5 \text{ см}^{-1}$  влияет температура кристалла. Детально эти эффекты обсуждаются в недавно опубликованной работе [97]. На Рис. 2.6

показываются пики, рассчитанные в модели фононного конфинмента, при различных температурах алмазных нанокристаллитов.

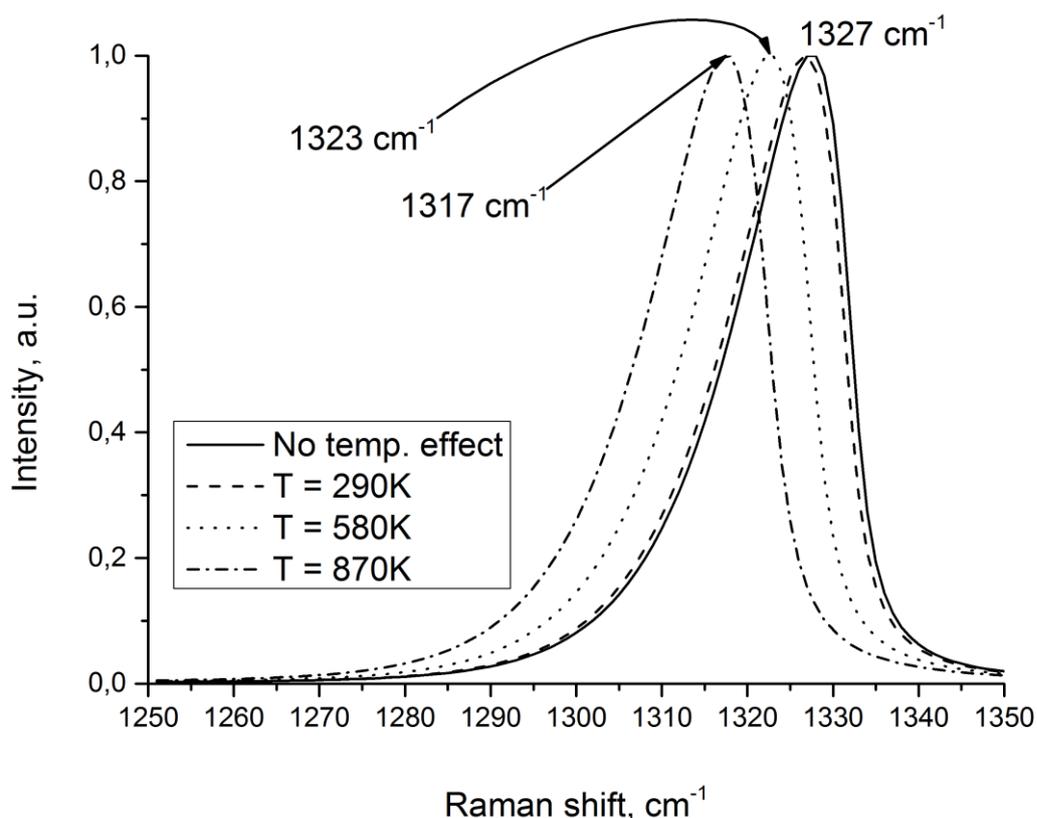


Рис. 2.6. Влияние температуры на форму и положение пика спектра КРС. Температура дана в Кельвинах. Расчеты в модели фононного конфинмента для кристаллитов размером  $L = 4$  нм. Уширение  $\Gamma = 4$   $\text{cm}^{-1}$ . Параметр модели конфинмента  $\alpha = 9.67$ . Дисперсия фононов задается  $A = 1193$   $\text{cm}^{-1}$ . Сплошная линия показывает спектр рассчитанный без учета температурных сдвига и уширения. Штриховой линией изображен спектр при температуре 290 К, точечной – 580 К, штрихпунктирной – для 870 К.

Наконец, на дисперсию фононов, а, как следствие, и на положение пиков на спектрах КРС будут влиять напряжения решетки кристаллитов, если такие имеются. Аналогичный эффект был обнаружен в 1989 году для эпитаксиальных пленок [100]. Изменение частоты оптических фононов связано с изменением параметра решетки следующим образом:

$$\frac{\omega(V)}{\omega_0} = \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\gamma}, \quad (2.12)$$

где  $\gamma$  – это так называемый параметр Грюнайзена, количественно характеризующий ангармонизм межатомных взаимодействий [101]. С помощью этого параметра также выражается коэффициент объемного расширения материалов.

Сдвиг частоты оптических фононов, проявляющийся в спектре КРС возможно связать с напряжением в алмазных кристаллитах следующим образом [101]:

$$\frac{\partial\omega}{\partial P} = 2,9 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{GPa}}, \quad (2.13)$$

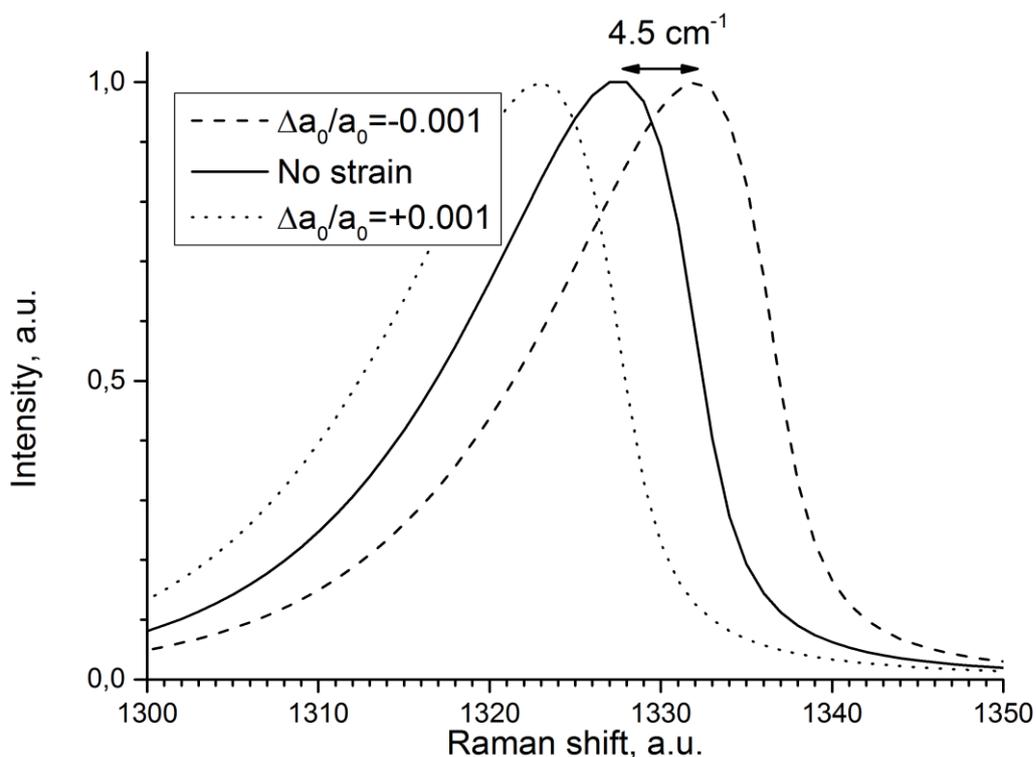


Рис. 2.7. Влияние деформации решетки на положение пика спектра КРС, см. выражение (2.12). Расчеты проведены для кристаллитов размером  $L = 4$  нм. Уширение  $\Gamma = 4 \text{ cm}^{-1}$ . Параметр модели конфайнмента  $\alpha = 9.67$ . Дисперсия фононов задается  $A = 1193 \text{ cm}^{-1}$ .

Еще одним фактором, который ранее не обсуждался в контексте рамановского рассеяния в нанокристаллитах, является учет закона сохранения

импульса  $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'$  при взаимодействии света (волновые вектора начального и конечного фотонов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  соответственно) с фононами кристалла (волновой вектор фонона  $\mathbf{q}$ ). Обычно данный закон сохранения импульса редуцируется до  $\mathbf{q} = 0$ , то есть до утверждения, что свет взаимодействует только с фононом строго из центра зоны бриллюэна.

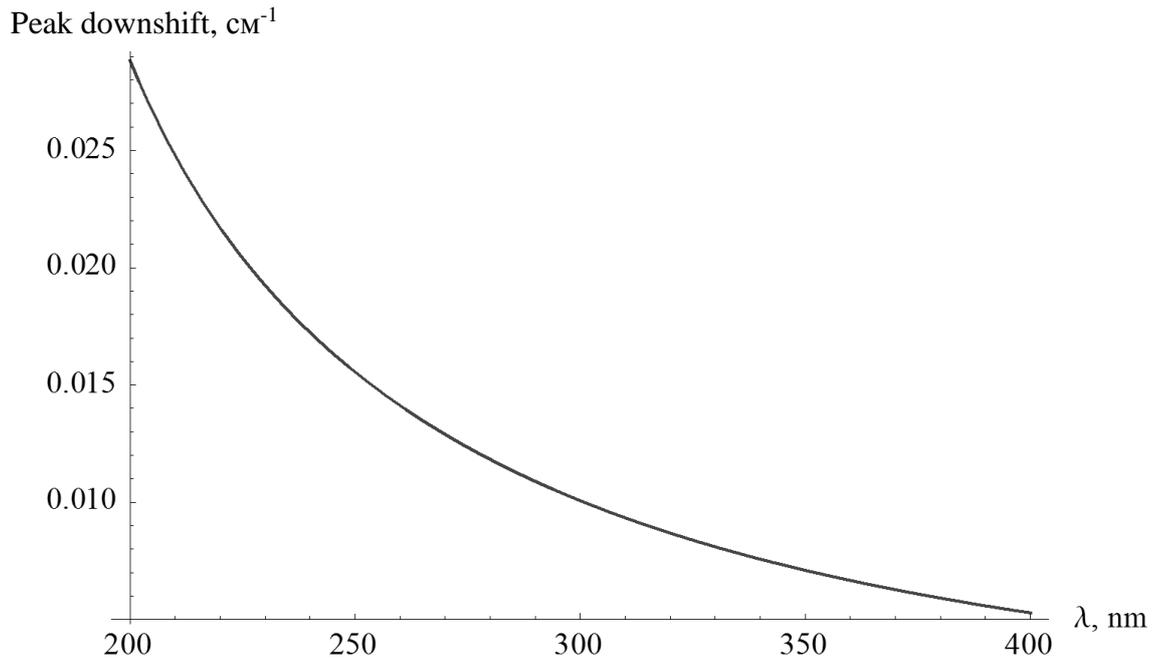


Рис. 2.8. Зависимость смещения положения пика от длины волны возбуждающего излучения при получении спектра комбинационного рассеяния света в геометрии обратного рассеяния.

Волновой вектор фотона рассчитывается по формуле  $k(\omega) = n(\omega)\omega/c$ , где  $n(\omega)$  – коэффициент преломления среды [63,64], меняющий длину волны излучения в веществе, а  $c$  – скорость света в вакууме. В геометрии обратного рассеяния изменение волнового вектора фотона составляет  $k_i + k_f$ , или приблизительно  $2k_i$ . Таким образом, в рассеянии участвует фонон не из самого центра зоны бриллюэна, а фонон, имеющий волновой вектор  $2k_i$ , и, согласно принятому закону дисперсии для фононов  $\omega_{ph}(q) = A + B \cos(q)$ , имеющий несколько меньшую частоту. Использование выражения  $\omega_{ph}(2k_i)$  позволяет

построить график зависимости смещения пика от длины волны возбуждающего излучения. Данный график изображен на рисунке 2.8.

Из рисунка видно, что получаются следующие смещения положения пика для различных используемых длин волн возбуждающего лазера: для 244 нм на 0.1 (0.017)  $\text{см}^{-1}$ , для 325 нм на 0.05 (0.0083)  $\text{см}^{-1}$ . Данные величины имеют гораздо меньший порядок, чем эффекты, собственно, фононного конфайнмента, нагрева нанокристаллитов и возможных напряжений в них.

### 2.2.3 Учет времени жизни фононов в рамках модели фононного конфайнмента

Собственное уширение пика в спектре КРС соответствует времени жизни фонона, взаимодействующего со светом. В нанокристаллитах, согласно модели конфайнмента, проявляются фононы не только из центра зоны бриллюэна, но из некоторой ее окрестности, оцениваемой как  $1/L$ . Такие фононы обладают отличной от нуля групповой скоростью  $V(q)=\partial\omega(q)/\partial q$  и отличным от нуля временем свободного пробега по нанокристаллиту:

$$\tau(q) = \frac{L}{V(q)}. \quad (2.14)$$

Тогда уширение от размерного эффекта  $\Gamma_L$  можно оценить как

$$\Gamma_L(q) = \frac{C}{\tau(q)}, \quad (2.15)$$

где  $C$  – константа порядка 1. Видно, что уширение начинает зависеть от волнового вектора фонона как

$$\Gamma_{total}(q) = \Gamma_L(q) + \Gamma_D, \quad (2.16)$$

и должно быть подставлено в выражение (2.9) под интеграл по  $q$ . Таким образом, в приведенном рассмотрении общая зависимость для уширения от среднего размера нанокристаллита должна иметь вид  $\Gamma_{total}(q) = A + B/qL^2$ .

Однако в большинстве известных работ [87,93,102] связь уширения и размера кристаллита безосновательно записывается в виде  $\Gamma(L) = A + B/L$ . В

работе [91] используется также выражение  $\Gamma(L) = A + B/L^2$ , однако зависимость от волнового вектора в ней также не фигурирует.

Приведен расчет спектра КРС при различных значениях параметра  $C$ , отвечающего за размерное уширение.

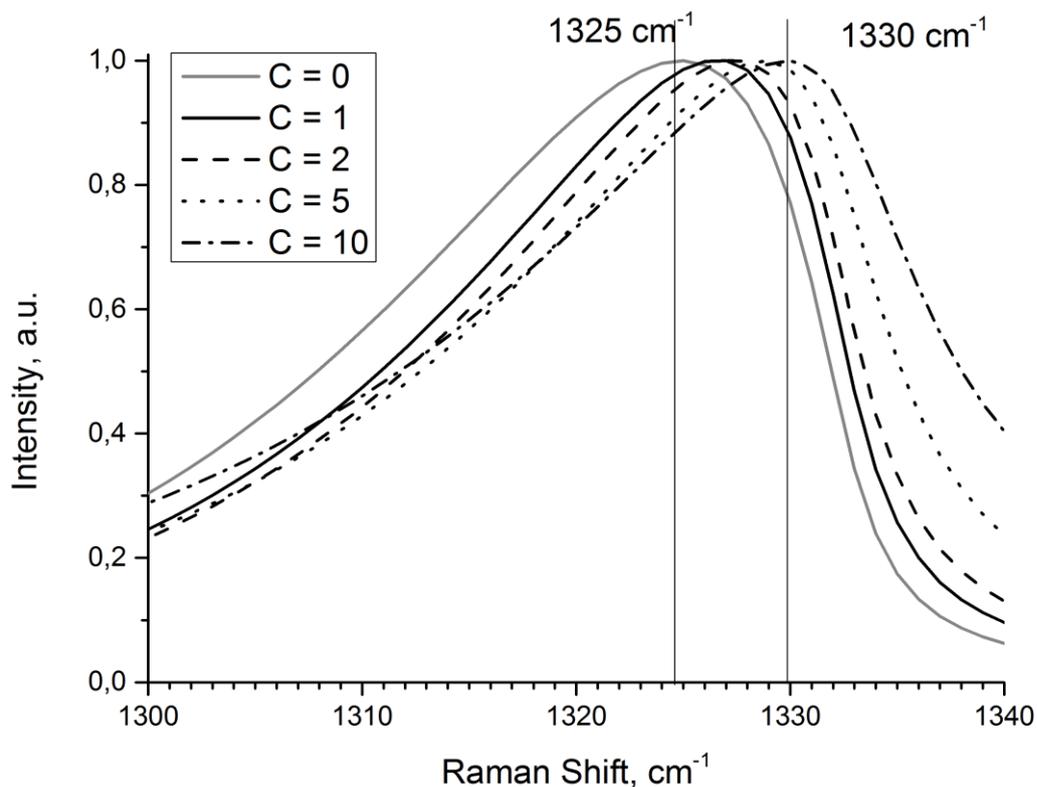


Рис. 2.9. Влияние различных значений параметра  $C$  в оценке времени жизни фонона на форму линии. Расчеты для кристаллитов размером  $L = 4$  нм. Аппаратное уширение  $\Gamma_D = 4$  см<sup>-1</sup>. Параметр модели конфайнмента  $\alpha = 9.67$ . Дисперсия фононов задается параметрами  $A = 1193.25$  см<sup>-1</sup>,  $B = 139.25$  см<sup>-1</sup>.

### 2.3 Анализ экспериментальных спектров

Исследовались образцы наноалмазов динамического синтеза, а именно порошков детонационных наноалмазов (ДНА) и наноалмазов лазерного синтеза (ЛНА). Порошки ДНА представляли собой частицы со средним размером агрегатов около 100 нм и дезагрегированные порошки, в обоих случаях средний размер кристаллического зерна составлял около 4 нм, как и в порошках ЛНА. Методики химической дезагрегации и определение размеров

частиц ДНА детально описаны в работе [103]. В результате дезагрегации получались гидрозолы детонационных наноалмазов с различными, как положительными ( $Z^+$ ) так и отрицательными ( $Z^-$ ), значениями электрокинетического потенциала. Для проведения экспериментов по снятию спектров КРС гидрозолы высушивались. Параметры образцов ЛНА и методика определения их размеров при помощи HRTEM, DLS и XRD приведены в работе [13]. В качестве референтного образца использовался объемный алмаз, чей спектр ожидаемо представлял из себя узкий ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ) пик на  $1332.5 \text{ cm}^{-1}$ .

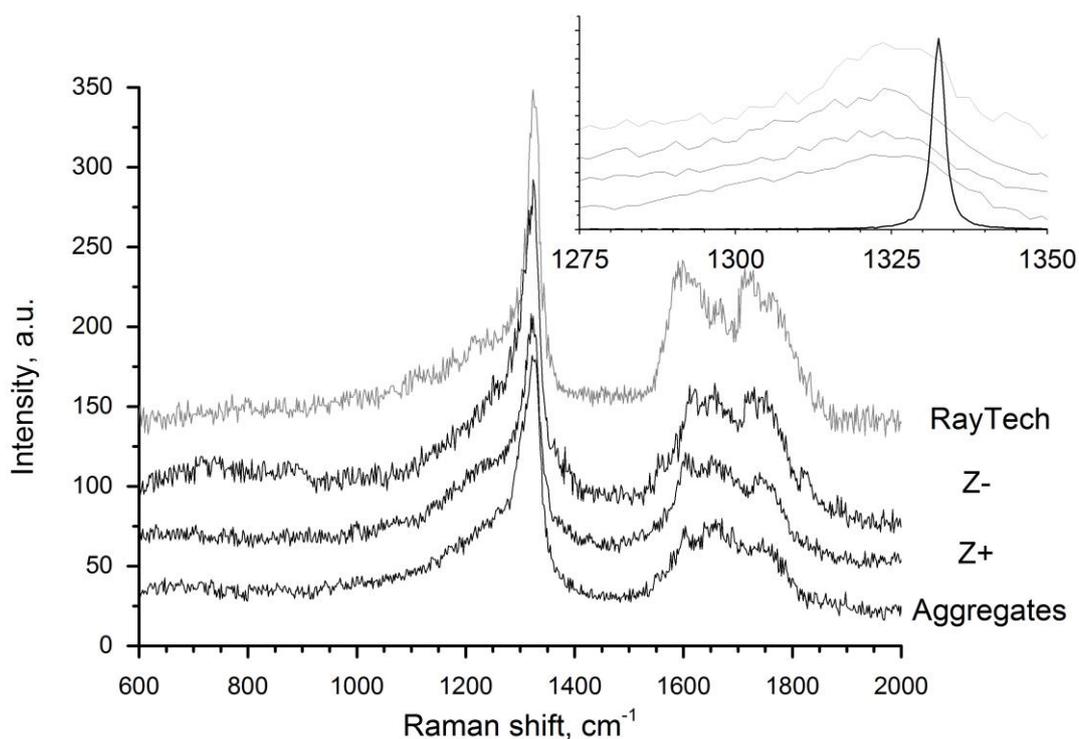


Рис. 2.10. Спектры КРС четырех исследовавшихся образцов: наноалмазов лазерного синтеза (верхняя серая линия, RayTech), порошка дезагрегированных детонационных наноалмазов с отрицательным электрокинетическим потенциалом (верхняя черная линия,  $Z^-$ ), порошка дезагрегированных детонационных наноалмазов с положительным электрокинетическим потенциалом (средняя черная линия,  $Z^+$ ) и порошка агрегатов детонационных наноалмазов (нижняя черная линия, Aggregates). На вставке изображена в более крупном масштабе область  $1275\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ , а также спектр КРС от референтного образца объемного алмаза. Длина волны возбуждения  $244 \text{ nm}$ .

Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре. Использовались длины волн возбуждающего лазера 244 нм и 325 нм.

На рисунке 2.10 приведены спектры всех четырех исследованных образцов. Видно, что их спектры имеют очень похожую форму, это касается как пика нанокристаллического алмаза при  $1325\text{ см}^{-1}$ , так и полосы  $1600\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ .

Из рисунка 2.11 видно, что форма полосы на  $1325\text{ см}^{-1}$ , соответствующей нанокристаллическому алмазу не меняется для различных (244 нм и 325 нм) длин волн возбуждающего лазера у образца дезагрегированного наноалмаза с положительным электрокинетическим потенциалом. Аналогичная ситуация имеет место и для других образцов.

Широкая же полоса в диапазоне от  $1500\text{ см}^{-1}$  до  $1800\text{ см}^{-1}$  является сигналом от формы углерода, отличной от алмазной, т.к. для идеального алмаза наибольшая частота сигнала в спектре КРС первого порядка соответствует пику при  $1332.5\text{ см}^{-1}$  [104,105,106]. Для идеального графита наибольшая частота сигнала в спектре КРС первого порядка соответствует G пику при  $1580\text{ см}^{-1}$  [104,107,108].

Поэтому идентификация типа аллотропной формы углерода по анализу области спектра КРС в промежутке от  $1500\text{ см}^{-1}$  до  $1800\text{ см}^{-1}$  представляет из себя нетривиальную задачу, так как множество форм углерода дают сигнал в этой области. Характерными особенностями имеющихся спектров является то, что для эта полоса проявляется на частотах вплоть до  $1800\text{ см}^{-1}$ , что нетипично для углеродных материалов, где в большинстве форм нет сигнала на частотах превышающих  $1700\text{ см}^{-1}$ . По данным литературы [82, 92, 109] подобная форма спектра может быть характерна для  $sp^3$  гибризованного аморфного углерода, так называемого тетраэдрического углерода или ta-C.

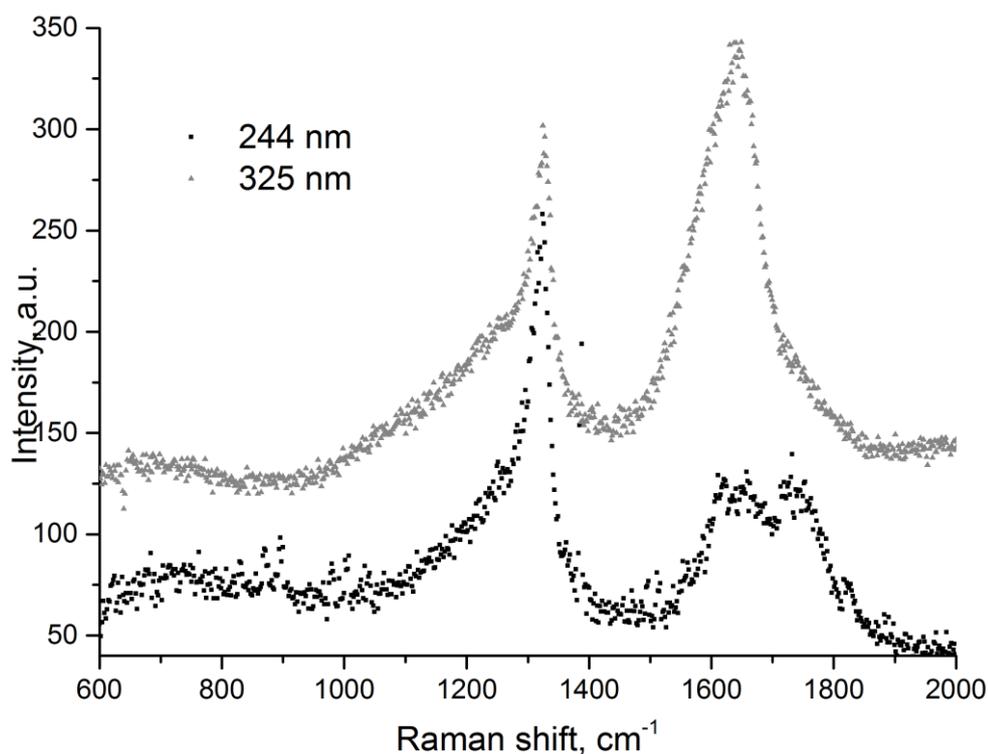


Рис. 2.11. Спектры КРС порошка дезагрегированного наноалмаза с положительным электрокинетическим потенциалом при разных длинах волн возбуждения: 244 нм и 325 нм.

Для обработки максимума в спектрах КРС нанокристаллических алмазов, соответствующего пику, расположенному на  $1332.5 \text{ cm}^{-1}$  в объемном алмазе в модели фононного конфинмента необходимо провести выделение данного максимума на фоне других вкладов.

Самым простым и очевидным способом выделение нужного пика возможно произвести при помощи линейной аппроксимации фона по минимумам слева и справа от обрабатываемого пика. Однако, ввиду сложного вида спектра КРС подобная процедура оказывается неоднозначной.

Оказывается полезно провести сравнение полученных спектров КРС наноалмазов и фононной плотности состояний (Phonon Density of States) объемного алмаза. В случае, если бы все колебания нанокристалла были аналогичны колебаниям объемного кристалла и взаимодействовали со светом одинаково, то фононная плотность состояний как раз давала бы вид спектра

КРС кристалла. Однако, различные фононы взаимодействуют со светом по-разному, и поэтому фононная плотность состояний дает лишь очень приблизительную картину спектра КРС.

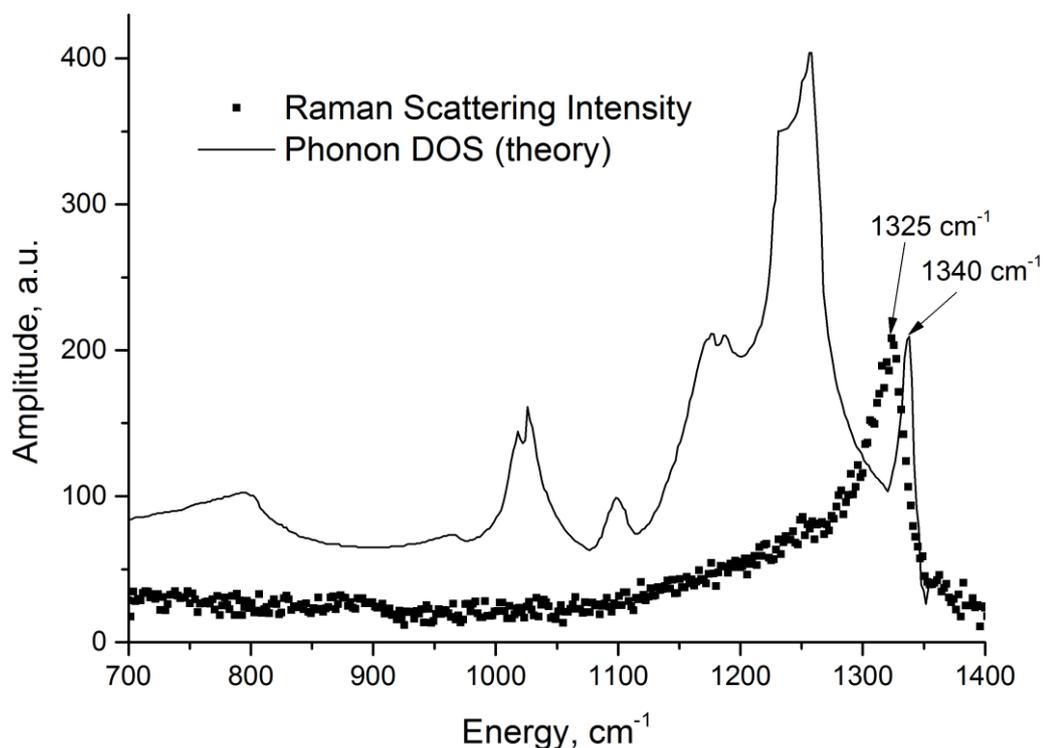


Рис. 2.12. Сопоставление спектра КРС порошка дезагрегированных детонационных наноалмазов с положительным электрокинетическим потенциалом, снятого при 244 нм и расчетной фононной плотности состояний, полученной в работе [106]. Подобный вид спектра КРС характерен для всех исследовавшихся образцов.

Из рисунка 2.12 видно, что пологое плечо в спектре КРС нанокристаллических алмазов диапазоне от 1100 см<sup>-1</sup> до 1275 см<sup>-1</sup> соответствует фононам отличным от тех, которые проявляются в виде представляющего основной интерес для данной работы пика объемного алмаза на 1332.5 см<sup>-1</sup>. Поэтому пик, который будет обрабатываться в модели фононного конфейнмента имеет приблизительные границы от 1275 см<sup>-1</sup> до 1350 см<sup>-1</sup>. На рисунке 2.13 показан фон, вычисленный как линейная функция,

проходящая через точки экспериментального графика с координатами по оси абсцисс приблизительно  $1275\text{ см}^{-1}$  и  $1350\text{ см}^{-1}$ .

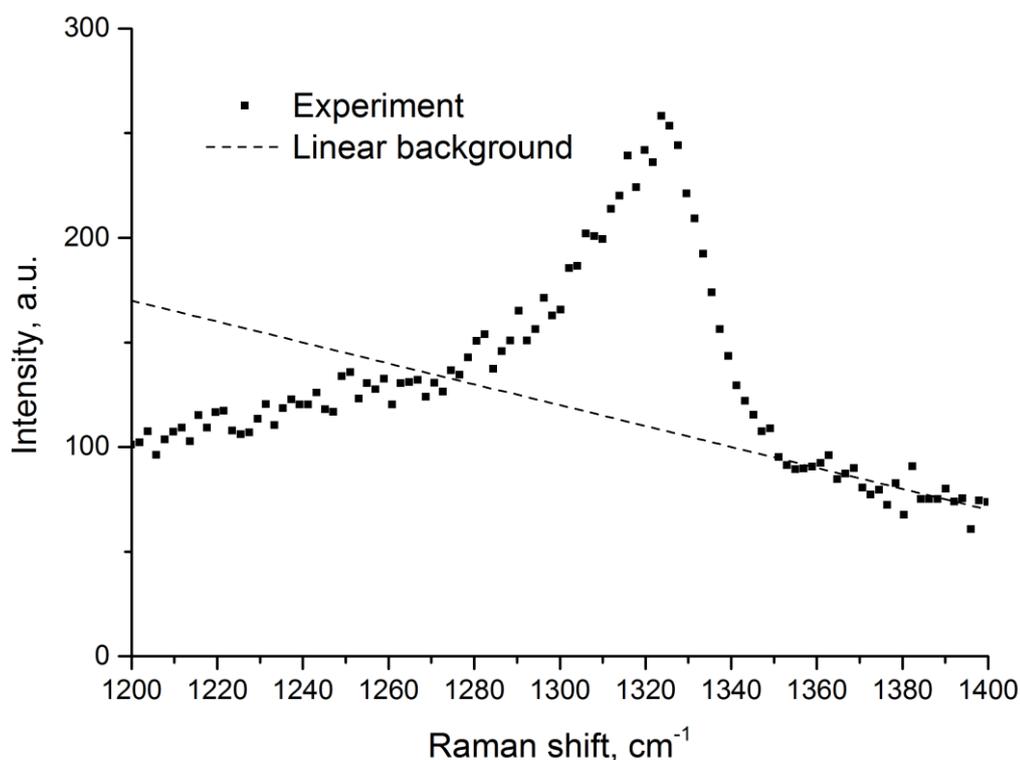


Рис. 2.13. Фон как линейная функция, проходящая через точки экспериментального графика с координатами по оси абсцисс  $1275\text{ см}^{-1}$  и  $1350\text{ см}^{-1}$ . Порошок дезагрегированных детонационных наноалмазов с положительным электрокинетическим потенциалом.

Однако, несмотря на аргумент основывающийся на анализе фонной плотности состояний, обрабатываемый пик может рассматриваться как существенно более широкий – приблизительно от  $1000$  до  $1500\text{ см}^{-1}$ , то есть к нему может быть отнесено и плечо в спектре КРС нанокристаллических алмазов диапазоне от  $1125\text{ см}^{-1}$  до  $1275\text{ см}^{-1}$ . В таком случае фон должен быть рассчитан, как линейная функция, проходящая через точки графика, соответствующие минимальной интенсивности рассеяния и имеющие координаты приблизительно  $1100\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{ см}^{-1}$ , см. штриховую линию на рисунке 2.14.

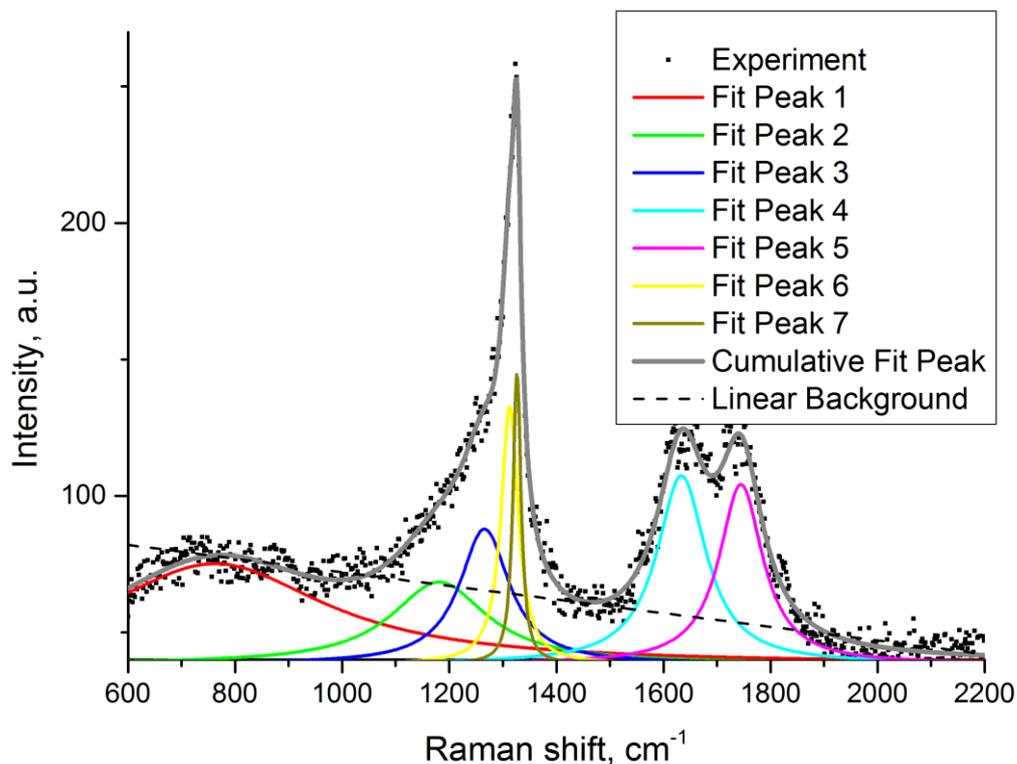


Рис. 2.14. Разложение спектра порошка дезагрегированных детонационных наноалмазов с отрицательным электрокинетическим потенциалом, снятого при 244 нм на Лоренцевы пики. Тонкими (цветными) линиями обозначены пики, на которые раскладывался спектр. Толстой линией – их сумма. Штриховой линией показан фон, взятый как линейная функция, проходящая через точки экспериментального графика с координатами по оси абсцисс 1000 см<sup>-1</sup> и 1500 см<sup>-1</sup>. Параметры пиков приведены в Таблице 2.1.

Наиболее последовательная процедура анализа спектра КРС состояла в разложении экспериментального спектра на составляющие пики и выделении полосы, соответствующей основному пику от нанокристаллического алмаза, который анализировался в рамках модели фононного конфинемента. На Рис. 2.14, 2.16, 2.17 и 2.18 приведены примеры такого разложения для спектра КРС порошка дезагрегированных детонационных наноалмазов с положительным электрокинетическим потенциалом и для наноалмазов лазерного синтеза

соответственно. Длина волны возбуждения 244 нм. Экспериментально полученные спектры были разложены на лоренцианы, заданные формулой

$$P(x) = \frac{2A}{\pi} \left( \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \right). \quad (2.17)$$

с параметрами, приведенными в таблице 2.1.

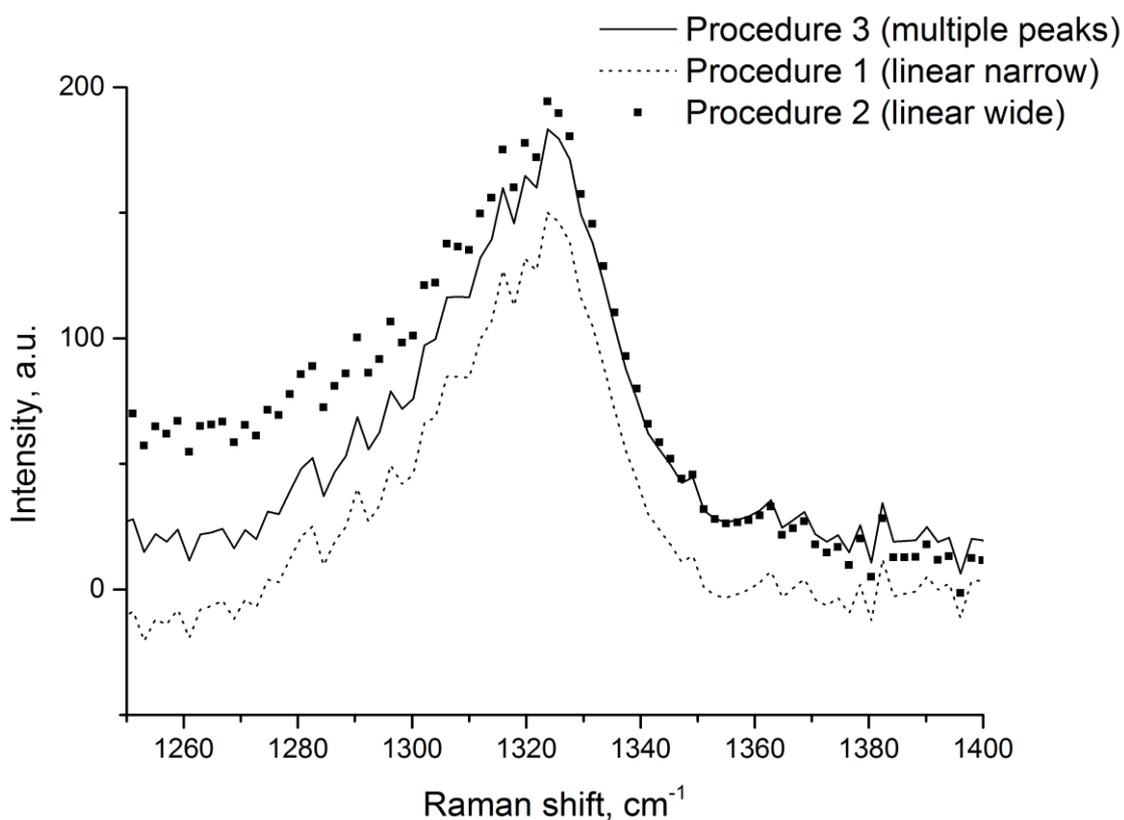


Рис. 2.15. Спектры КРС порошка дезагрегированных детонационных наноалмазатов с отрицательным электрокинетическим потенциалом, снятого при 244 нм в окрестности 1330 см<sup>-1</sup> при различных способах вычета фона. Сплошной линией (multiple peaks) показан результат вычета фона как суперпозиции пяти из семи лоренцевых пиков, на которые раскладывается весь спектр. Штриховая линия (linear narrow) показывает результат вычета фона как линейной функции, проходящей через точки экспериментального графика с координатами по оси абсцисс 1275 см<sup>-1</sup> и 1350 см<sup>-1</sup>. Квадратными маркерами (linear wide) дан результат после вычета фона как линейной функции проходящей через точки на 1000 см<sup>-1</sup> и 1550 см<sup>-1</sup>.

Кривые для анализа в рамках модели конфайнмента получены вычитанием из экспериментальной кривой лоренцевых пиков с первого по

пятый. Максимум, анализируемый в рамках модели фононного конфеймента, описывается суперпозицией последних двух пиков.

На Рис. 2.15 показан результат вычета фона, найденного тремя описанными выше способами. Из рисунка видно, что разложение на лоренцианы и фон, взятый по точкам  $1275\text{ см}^{-1}$  и  $1350\text{ см}^{-1}$ , дают близкие результаты. Фон же, соответствующий предположению о широком пике и взятый по точкам  $1000\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{ см}^{-1}$  показывает существенно отличающийся результат. В итоговой обработке спектров используется разложение спектров на лоренцианы, как наиболее непротиворечивый способ, который, кроме того, дает близкие результаты к предсказаниями другого способа.

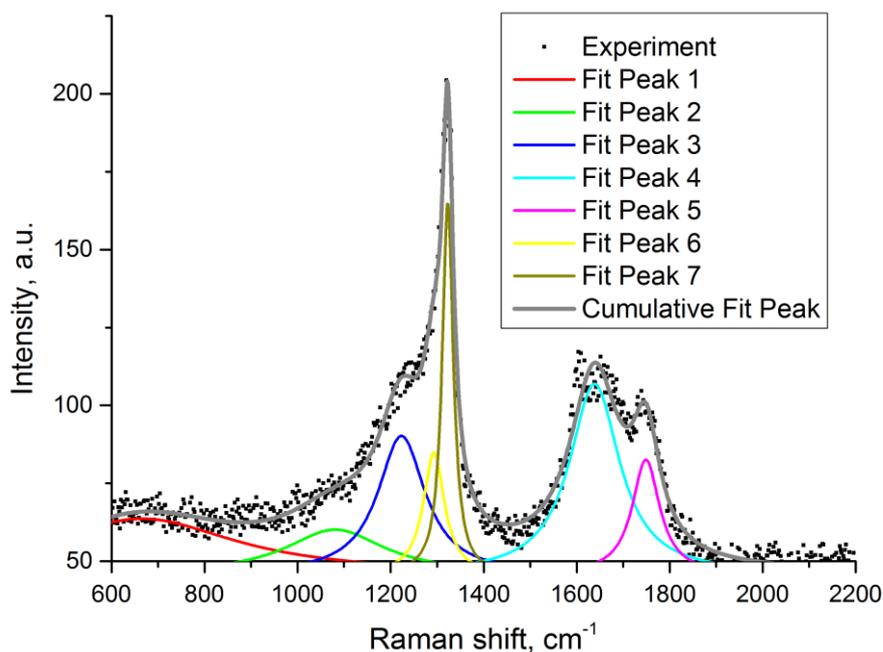


Рис. 2.16. Разложение спектра порошка дезагрегированных детонационных наноалмазазов с положительным электрокинетическим потенциалом, снятого при 244 нм на Лоренцевы пики. Тонкими (цветными) линиями обозначены пики, на которые раскладывался спектр. Толстой линией – их сумма. Параметры пиков приведены в Таблице 2.1.

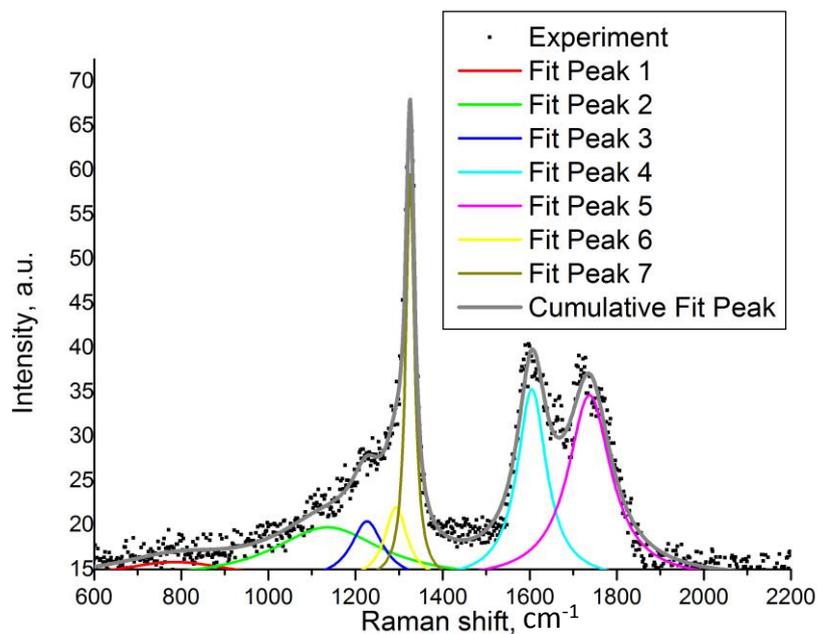


Рис. 2.17. Разложение спектра порошка наноалмазатов лазерного синтеза, снятого при 244 нм на Лоренцевы пики. Тонкими (цветными) линиями обозначены пики, на которые раскладывался спектр. Толстой линией – их сумма. Параметры пиков приведены в Таблице 2.1.

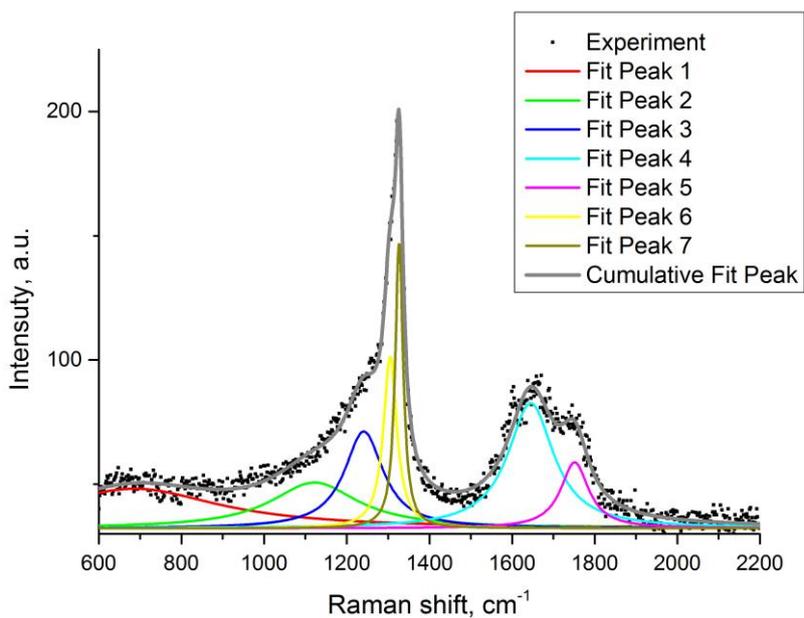


Рис. 2.18. Разложение спектра порошка агрегатов детонационных наноалмазатов, снятого при 244 нм на Лоренцевы пики. Тонкими (цветными) линиями обозначены пики, на которые раскладывался спектр. Толстой линией – их сумма. Параметры пиков приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Разложение спектров порошков дезагрегированных детонационных наноалмазов с положительным и отрицательным электрокинетическим потенциалом, порошка агрегированных детонационных наноалмазов и порошка наноалмазов лазерного синтеза, измеренного при возбуждении с длиной волны 244 нм. Выделены 6-ой и 7-ой лоренцевы пики, на которые разлагался пик нанокристаллического алмаза (1320-1330  $\text{см}^{-1}$ ). Амплитуда дана в относительных единицах для каждого из образцов.

	<i>Z+</i>			<i>RayTech</i>		
№ пика	$x_c, \text{см}^{-1}$	$w, \text{см}^{-1}$	<i>A</i>	$x_c, \text{см}^{-1}$	$w, \text{см}^{-1}$	<i>A</i>
1	666	499	13970	786	335	1078
2	1081	260	5861	1136	307	2877
3	1224	124	8619	1226	89	932
4	1638	130	12563	1605	81	2736
5	1749	72	4160	1737	120	3936
<b>6</b>	<b>1293</b>	<b>55</b>	<b>3347</b>	<b>1292</b>	<b>62</b>	<b>810</b>
<b>7</b>	<b>1323</b>	<b>28</b>	<b>5360</b>	<b>1325</b>	<b>24</b>	<b>1733</b>
	<i>Z-</i>			<i>Aggregates</i>		
№ пика	$x_c, \text{см}^{-1}$	$w, \text{см}^{-1}$	<i>A</i>	$x_c, \text{см}^{-1}$	$w, \text{см}^{-1}$	<i>A</i>
1	762	506	29132	686	504	12595
2	1181	217	10221	1122	257	7433
3	1266	113	8764	1241	114	6975
4	1634	112	12093	1645	135	10697
5	1745	99	11259	1751	82	3428
<b>6</b>	<b>1313</b>	<b>39</b>	<b>5734</b>	<b>1305</b>	<b>39</b>	<b>4242</b>
<b>7</b>	<b>1326</b>	<b>18</b>	<b>3025</b>	<b>1327</b>	<b>23</b>	<b>4183</b>

Прежде всего, на основе анализа пика нанокристаллического алмаза ( $1320\text{-}1330\text{ см}^{-1}$ ) таблица 2.1 позволяет сделать вывод о близости размеров алмазных нанокристаллитов, присутствующих во всех исследованных образцах. Положения этих пиков нанокристаллического алмаза близки к соответствующим положениям пиков, приведенных в работе [110] (см. рисунки 6 и 7). Далее, видно, что в диапазоне  $1600\text{-}1800\text{ см}^{-1}$  спектр детонационных наноалмазов (например с положительным электрокинетическим потенциалом) описывается двумя пиками с максимумами при  $1640\text{ см}^{-1}$  и  $1745\text{ см}^{-1}$  и уширениями около  $130\text{ см}^{-1}$  и  $80\text{ см}^{-1}$ , соответственно, а спектр наноалмазов лазерного синтеза - пиками с максимумами при  $1605\text{ см}^{-1}$  и  $1737\text{ см}^{-1}$  и уширениями  $81\text{ см}^{-1}$  и  $120\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Эти данные существенно расходятся с данными из работы [110], в которой авторы демонстрируют пик на  $1580\text{ см}^{-1}$ , соответствующий графитовой фазе. Наконец, сравнивая между собой рисунки 2.14, 2.16, и 2.18, а также данные из таблицы 2.1 можно сделать вывод о том, что химическая дезагрегация, а также состояние поверхности детонационных наноалмазов не оказывает влияние на форму спектров КРС.

#### **2.4 Сопоставление данных эксперимента и расчетов в модели фононного конфайнмента**

Для проведения сопоставления экспериментальных и результатов расчетов в модели фононного конфайнмента было проведено выделение данного максимума на фоне других вкладов с использованием разложения исходного спектра на лоренцевы пики в соответствии с процедурой, описанной в третьей части данной главы.

Прежде всего было показано (см. Рис. 2.19), что учет времени жизни фононов в нанокристаллитах может улучшить совпадение расчетных и экспериментальных спектров КРС. Это касается не только смещения пика, но в еще большей степени формы кривой.

Важно отметить, что варьирование только параметра модели конфайнмента  $\alpha$  и размера нанокристаллитов не может дать настолько же хорошего совпадения, особенно это касается правого плеча пика, на форму которого и оказывает основное влияние учет конечного времени пробега фононов. Кроме того, может потребоваться изменение параметра  $A$  дисперсии фононов, что будет соответствовать наличию существенных напряжений в образце [110], которые не были обнаружены в экспериментах по рентгеновской дифракции. Сдвиг положения пика также может быть следствием нагрева образца [93], однако имеющееся уширение нагревом образца объяснить невозможно.

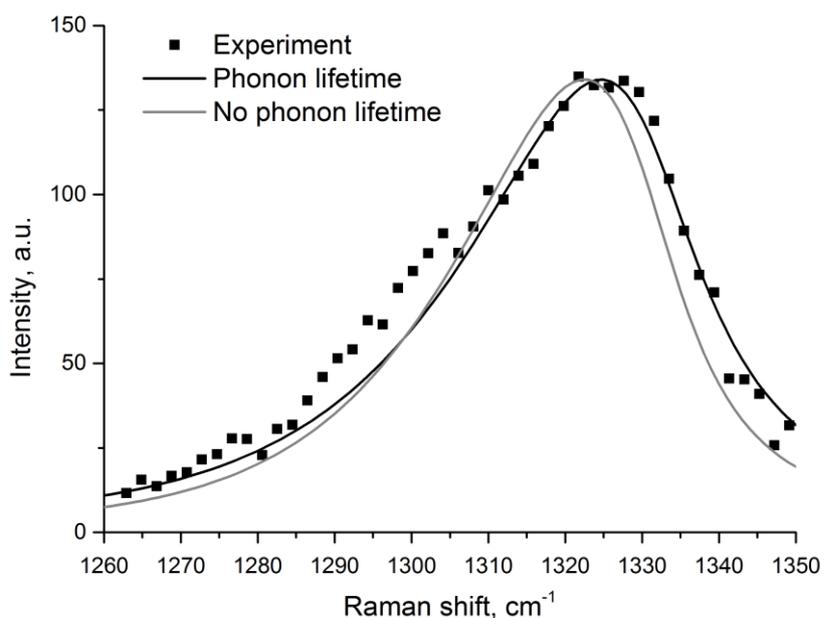


Рис. 2.19. Сопоставление модели фононного конфайнмента с учетом времени жизни фононов и эксперимента, образец агрегатов детонационных наноалмазов. Параметры размерного уширения:  $C = 4$ . Расчеты для кристаллитов размером  $L = 4$  нм. Аппаратное уширение  $\Gamma_D = 16 \text{ cm}^{-1}$ . Параметр модели конфайнмента  $\alpha = 9.67$ . Дисперсия фононов задается  $A = 1193.25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 139.25 \text{ cm}^{-1}$ .

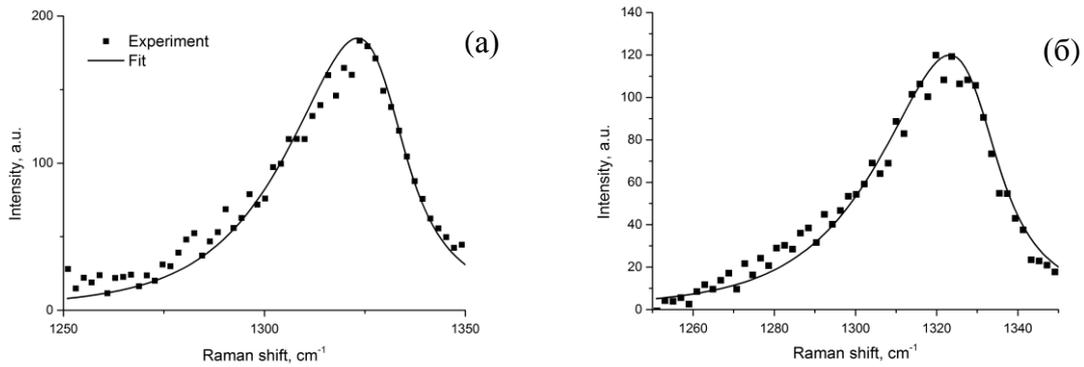


Рис. 2.20. Сопоставление модели фононного конфайнмента с учетом времени жизни фононов и эксперимента, образец дезагрегированных детонационных наноалмазов с отрицательным (а) и положительным (б) электрокинетическим потенциалом. Параметры размерного уширения:  $C = 1$ . Расчеты для кристаллитов размером  $L = 4$  нм. Аппаратное уширение  $\Gamma_D = 18 \text{ см}^{-1}$ . Параметр модели конфайнмента  $\alpha = 9.67$ . Дисперсия фононов задается  $A = 1193.25 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 139.25 \text{ см}^{-1}$ .

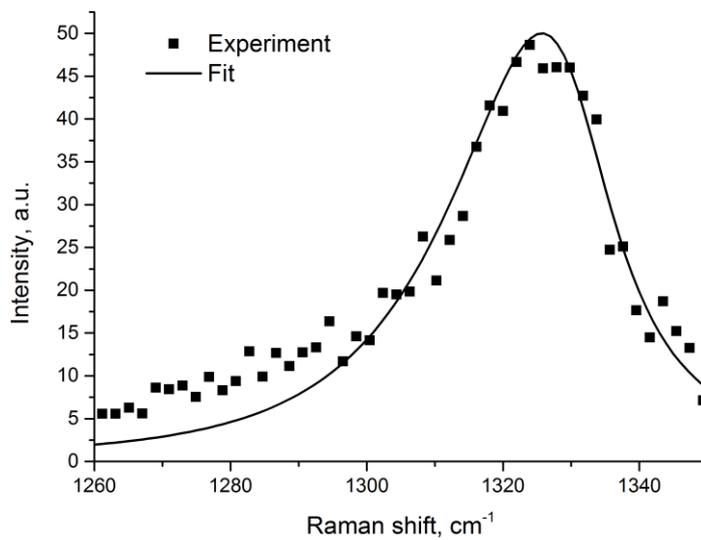


Рис. 2.21. Сопоставление модели фононного конфайнмента с учетом времени жизни фононов и эксперимента, образец лазерных наноалмазов. Параметры размерного уширения:  $C = 4$ . Расчет представлен для кристаллитов размером  $L = 5$  нм. Аппаратное уширение  $\Gamma_D = 16 \text{ см}^{-1}$ . Параметр модели конфайнмента  $\alpha = 9.67$ . Дисперсия фононов задается  $A = 1193.25 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 139.25 \text{ см}^{-1}$ .

Также в рамках модели фононного конфайнмента был проанализирован спектр порошка наноалмазов лазерного синтеза, см. Рис. 2.22. Для достижения наилучшего соответствия экспериментального и расчетного спектров потребовалось задать размер кристаллитов, равный 5 нм. Это согласуется со сделанным ранее выводом о том, что характерный размер наноалмазов лазерного синтеза оказывается больше размера детонационных наноалмазов.

## 2.5 Выводы

В главе проведено систематическое исследование комбинационного рассеяния света (КРС) в порошках агрегированных и дезагрегированных детонационных наноалмазов (ДНА) и алмазах лазерного синтеза.

В спектрах КРС на всех образцах проявилась широкая полоса в диапазоне  $1550\text{ см}^{-1}$  -  $1750\text{ см}^{-1}$ , которую можно связать с наличием тетраэдрического углерода, а также характерный для наноалмазов уширенный максимум в диапазоне  $1320$  -  $1330\text{ см}^{-1}$ , форма которого проанализирована в рамках модели фононного конфайнмента. При анализе впервые учтены эффекты конечного времени жизни фонона в нанокристаллите, а также малые эффекты, связанные с законом сохранения импульса при рассеянии фотонов на колебаниях решетки.

При помощи разложения спектров КРС на составляющие, что делает анализ более объективным, установлено, что вид спектров КРС ДНА не изменяется при дезагрегации и одинаковый для частиц с отрицательным и положительным электрокинетическим потенциалом. Это значит, что состояние поверхности детонационных наноалмазов не влияет на спектры КРС их порошков. Также спектры КРС не выявили заметного различия в образцах наноалмазов детонационного и лазерного синтеза.

## **Глава 3. Использование молекулярной динамики для уточнения данных о размере детонационных наноалмазов, полученных методом динамического светового рассеяния**

### **3.1 Введение**

Корректная обработка данных, полученных в экспериментах по динамическому световому рассеянию требует точного выполнения соотношения Стокса-Эйнштейна, связывающего размер частицы и ее коэффициент диффузии. Однако для частиц, имеющих размеры порядка единиц нанометров, какими и являются рассматриваемые в работе детонационные наноалмазы, возникает вопрос о корректности использования макроскопической гидродинамической вязкости среды и формул классической гидродинамики. Необходимо установить точную нижнюю границу по размеру частиц для их применимости [111-114].

### **3.2 Динамическое световое рассеяния и соотношение Стокса-Эйнштейна**

#### **3.2.1 Принципы динамического светового рассеяния**

Динамическое рассеяние света (Dynamic Light Scattering, DLS) - мощный неразрушающий метод в физике, биологии и нанотехнологии для характеристики размеров взвешенных в растворителе объектов. Хотя динамическое рассеяние света считается методикой измерения размеров частиц, непосредственным результатом измерений DLS является автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света. При наличии

в суспензии частиц различных размеров автокорреляционная функция имеет вид [115,116]:

$$G(\tau) = 1 + \left( \sum C_i \exp(-\Gamma_i \tau) \right)^2, \quad (3.1)$$

где обратное время затухания корреляции интенсивности  $\Gamma_i$ , соответствующее  $i$  типу частиц, выражается через коэффициент диффузии  $D_i$ , длину волны рассеиваемого света  $\lambda$ , коэффициент преломления растворителя  $n$  и угол рассеяния  $\theta$  как

$$\Gamma_i = \left( \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \right)^2. \quad (3.2)$$

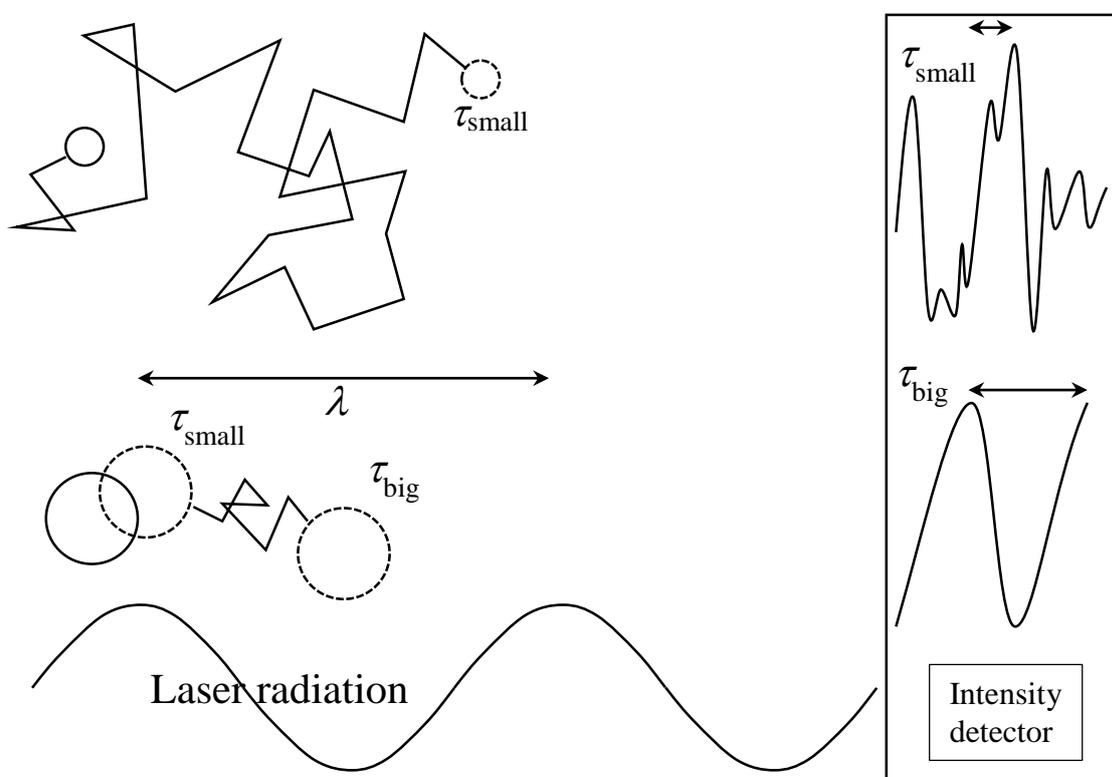


Рис. 3.1. Принцип работы динамического светового рассеяния. Малые частицы успевают продиффундировать на расстояние порядка длины волны падающего излучения  $\lambda$  за время  $\tau_{\text{small}}$ . При этом дифракционная картина на детекторе меняется, интенсивность рассеянного света претерпевает флуктуацию, и характерное время корреляции интенсивности оказывается порядка  $\tau_{\text{small}}$ . У более крупных частиц коэффициент диффузии согласно соотношению Стокса-Эйнштейна меньше и, таким образом, время корреляции интенсивности  $\tau_{\text{big}}$  оказывается больше.

Параметры  $C_i$  в выражении (3.1) определяются соотношением количества частиц всех размеров и интенсивностями рассеяния ими света.

Коэффициент диффузии  $D$  и размер связываются на основе соотношения Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{T}{6\pi\eta R}, \quad (3.3)$$

где  $T$  - температура в системе,  $\eta$  - вязкость жидкости и  $R$  - радиус частицы. Вязкость воды при комнатной температуре составляет  $8.9 \cdot 10^{-4}$  Па · с.

Можно привести простую трактовку физического принципа DLS. Флуктуация интенсивности рассеянного света происходит при смещении частиц в пятне засветки лазера на расстояние порядка длины волны, то есть для характерного времени корреляции  $\Gamma^{-1}$  можно сделать оценку  $\lambda \sim (D/\Gamma)^{1/2}$ , что согласуется с точными формулами (3.1) и (3.2). При этом, чем крупнее частица, тем меньше ее коэффициент диффузии и тем больше оказывается время затухания корреляции интенсивности. Рисунок 3.1 служит пояснением к физическому принципу динамического светового рассеяния.

На форму соотношения Стокса-Эйнштейна влияет тип гидродинамических граничных условий, реализующийся на границе сольвент/наночастица. Соотношение (3.3), считающееся верным для крупных частиц, получено при предположении о граничных условиях прилипания при вычислении силы сопротивления и, соответственно, подвижности частицы. При применении граничных условий скольжения соотношение Стокса-Эйнштейна принимает вид

$$D = \frac{T}{4\pi\eta R}, \quad (3.4)$$

В работе [117] показано, что расстояние скольжения (дословный перевод уникального термина *slippage length*), которое определяется как расстояние отсчитываемое вглубь твердой поверхности, на котором при линейной экстраполяции обнулилась бы скорость потока, для соприкосновения воды с различными поверхностями (включая поверхность

алмаза) составляет от нескольких единиц до двух десятков нанометров. Эти величины сравнимы или превосходят характерные размер детонационных наноалмазов, что ставит вопрос о типе актуальных для них гидродинамических граничных условий.

Ранее уже была показана эффективность применения молекулярной динамики для получения диффузионных характеристик частиц в модели твердых шаров [113, 118]. Интересными могут оказаться появление сольватной шубы на поверхности наночастицы. Применение симуляции методом полноатомной молекулярной динамики позволит учесть микроскопические особенности взаимодействия среды и частиц. Ранее было показано [119], что появление сольватной оболочки на поверхности наночастиц может приводить к интересным эффектам.

В данной работе учтена атомарная структура частиц и дисперсной среды, которая должна сказываться для характерных размеров частиц порядка нанометров. Также, в свете известных трудностей при получении методом молекулярной динамики различных термодинамических характеристик систем [120], данная работа позволит проверить применимость молекулярной динамики для изучения диффузионных свойств наноразмерных частиц. В частности будут определены тип граничных условий (условия скольжения или условия прилипания) на поверхности соприкосновения частицы и сольвента (воды).

### **3.3 Экспериментальное определение коэффициента диффузии наноалмазов методом динамического светового рассеяния**

Как было сказано выше, особенностью строения наноалмазов детонационного синтеза является наличие характерного размера кристаллитов 3-5 нм, обусловленного энергетическим преимуществом такого размера при условиях получения [41]. Данная величина подтверждается данными по рентгеновскому рассеянию и ТЕМ [121], обработкой спектров

комбинационного рассеяния в модели фононного конфинмента [84], компьютерным моделированием [43].

Перспективным считается получение т.н. оптически чистой суспензии, рассеяние в которой будет определяться лишь малыми частицами. Дезагрегированные детонационные наноалмазы могут служить стандартом нанометрового масштаба для динамического рассеяния света.

Методика химической обработки, использовавшейся для приготовления исследуемой суспензии, описана в работе [79]. Как было показано в предыдущей главе, все суспензии детонационных наноалмазов состоят из отдельных 4 нм кристаллитов и их агрегатов размером вплоть до ста нанометров. И, поскольку интенсивность рассеиваемого света пропорциональна квадрату объема частиц, то естественно, что в эксперименте по динамическому рассеянию света сигнал от фракции дезагрегированных 4 нм кристаллитов оказывается гораздо слабее сигнала от агрегатов.

В предложенной ранее [80] бимодальной модели распределения по размерам частиц в суспензии, делается предположение о том что в суспензии имеются частицы только двух размеров ( $i = 1,2$ ). Первый тип частиц имеет размер 4 нм и соответствует отдельным кристаллитам, а больший размер соотносится с размером агрегатов, оставшихся в суспензии. Было продемонстрировано, позволяет описать оптические свойства суспензий детонационных наноалмазов, а также выделить слабый оптический сигнал от фракции дезагрегированных частиц.

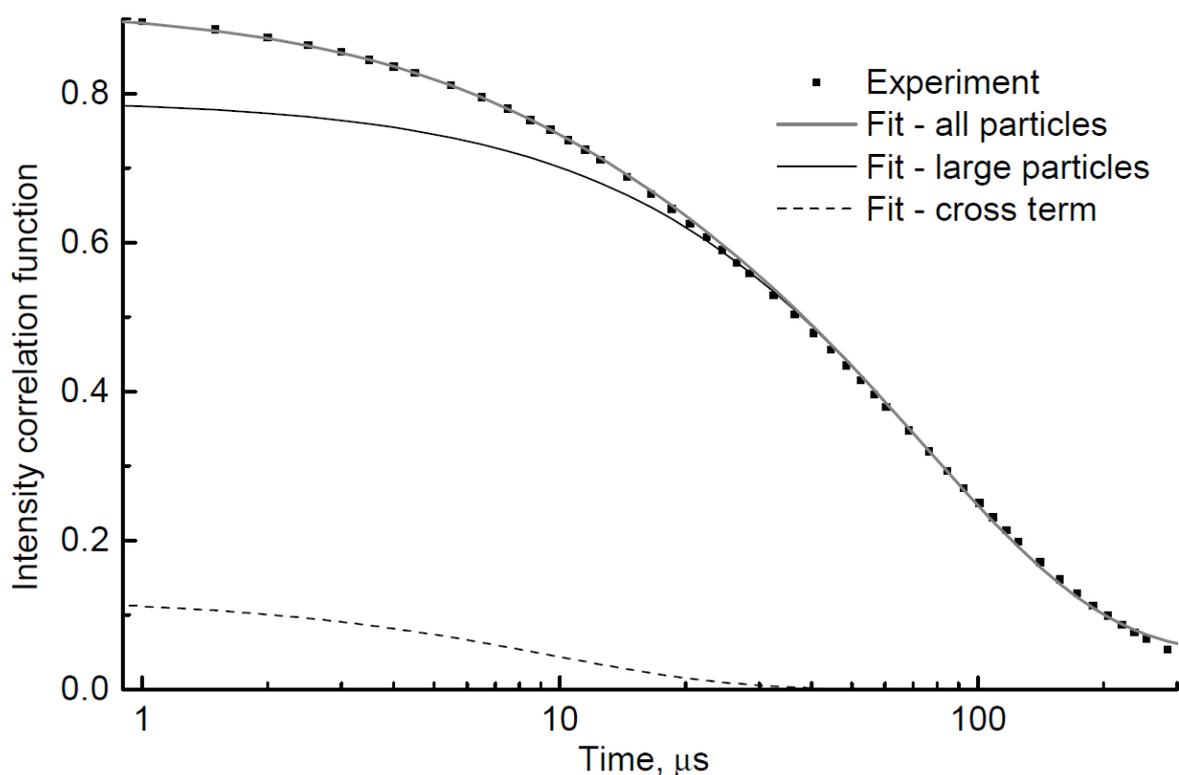


Рис. 3.2. Автокорреляционная функция интенсивности рассеяния света для суспензии дезагрегированных наноалмазов (квадраты) измеренная методом динамического лазерного рассеяния и результат ее аппроксимации (серая линия). Черной сплошной линией обозначен вклад только от крупных частиц, а черной пунктирной – перекрестный член.

На Рис. 3.2 изображена корреляционная функция для суспензии дезагрегированных наноалмазов, полученная на приборе Malvern Zetasizer ( $\theta = 173^\circ$ ,  $\lambda = 532$  нм). Аппроксимация корреляционной функции проводилась по формуле (3.1), где  $i = 1, 2$ . Как и в случае других образцов суспензий наноалмазов, несмотря на малое количество крупных частиц, интенсивность рассеяния от них превалирует, над интенсивностью рассеяния от малых частиц. Этим условием определялась процедура подбора параметров. Вначале по большим временам (порядка 100  $\mu\text{s}$ ) определялись параметр  $C_0 = 0.047$  и параметры  $C_2 \approx 0.72$  и  $\Gamma_2 \approx (72 \mu\text{s})^{-1}$  для крупных частиц. Далее на малых временах проводилась аппроксимация разницы между экспериментальными точками и вкладом от крупных частиц проводилась аппроксимация участка с

малыми временами, соответствующего малым частицам:  $C_1 \approx 0.08$  и  $\Gamma_1 \approx (5.7 \text{ мс})^{-1}$ . При этом перекрестный член  $2C_1C_2\exp(-(\Gamma_1+\Gamma_2)\tau)$  превалирует над членом, квадратичным по  $C_1$ , в силу того, что  $C_1 \ll C_2$ .

Коэффициент диффузии малых частиц, вычисленный по формуле (2) оказывается равным  $D_1 = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ . Таким образом, в силу того, что размер кристаллитов наноалмазов оценивается другими способами в 4 нм, динамическое лазерное рассеяние служит экспериментальным методом проверки соотношения Стокса-Эйнштейна.

### 3.4 Расчет коэффициента диффузии наночастиц при помощи симуляции методом молекулярной динамики

Для сопоставления с предсказаниями соотношения Стокса-Эйнштейна (3.3) и данными динамического светового рассеяния с помощью метода молекулярной динамики была проведена серия симуляций броуновского движения алмазных наночастиц в воде, и на основе полученных траекторий движения частиц были рассчитаны коэффициенты диффузии наночастиц [122]. Для расчетов был использован пакет Gromacs 4.5.4 [123]. Наночастицы представляли из себя углеродные нанокристаллы с решеткой типа алмаза приближенно сферической формы с диаметрами равными 1 нм, 1.5 нм, 2 нм, 3 нм, 4 нм и 5 нм, см. Рис. 3.3. Поверхность частиц считалась не заряженной и не несущей функциональных групп, а атомы не имеющие всех четырех соседей считались несущими соответствующее число атомов водорода. Эта модель соответствует идеализированному гидрофобному объекту, наделенному, однако, атомной структурой.

Ван дер Ваальсовское взаимодействие между атомами углерода, описывалось стандартным выражением для потенциала Леннарда-Джонса

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.5)$$

Параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$  были взяты из силового поля DREIDING [124]. В частности,

это силовое поле содержит параметры для углеродных атомов, связанных с одним или несколькими атомами водорода.

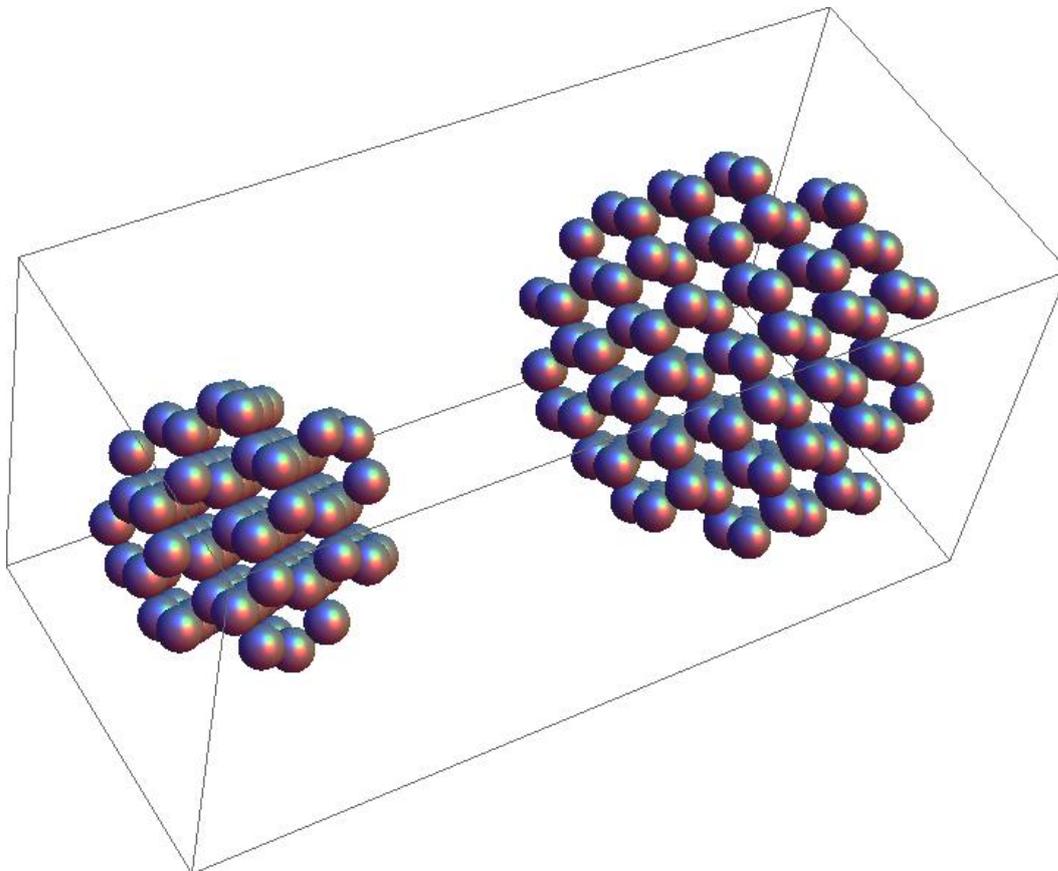


Рис. 3.3. Пространственная геометрия двух наименьших моделируемых алмазных наночастиц (диаметры 1 нм и 1.5 нм).

Вода моделировалась с использованием модели TIP4P/2005, созданной для наилучшего описания ее фазовой диаграммы [125]. Также данная модель воспроизводит экспериментальные данные по вязкости воды лучше чем другие модели (SPC/E, TIP4P и TIP4P/Ew), что было показано с помощью симуляции методом молекулярной динамики коэффициента самодиффузии молекул воды и сдвигового тензора напряжений [126], а также, течения воды между двух плоскостей [127], что соответствует классическому макроскопическому определению вязкости в гидродинамике. Наилучшим воспроизведением экспериментальных данных по вязкости и обусловлено применение модели TIP4P/2005 в данной работе.

Параметры для взаимодействия между молекулами воды ( $i$ ) и атомами углерода ( $j$ ) вычислялись методом комбинации  $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$ ,  $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ .

Для каждого из выбранных размеров наночастиц были проведены расчеты в пяти различных по своим размерам боксов. Эти размеры лежали в пределах от 3 нм до 16 нм. Временной шаг при решении уравнений движения составлял 2 фс. Для расчетов были использованы периодические граничные условия. Термостатирование молекул воды осуществлялось по методу Берендсена.

Определение же коэффициента диффузии объекта на основе анализа траектории его броуновского движения возможно двумя способами.

Для определения коэффициента диффузии наночастиц при помощи соотношения Кубо для каждого размера частицы и каждого размера бокса была рассчитана траектория длиной 10 нс, записываемая каждые 50 фс.

Соотношение Кубо связывает коэффициент диффузии частицы  $D$  и ее автокорреляционную функцию скорости (Velocity Autocorrelation Function, VACF) как

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(t) \mathbf{v}(t + \tau) \rangle_t d\tau, \quad (3.6)$$

Видно, что эта формула соответствует интуитивной оценке  $D = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v} \rangle^2 \langle \tau_{free} \rangle$  коэффициента диффузии через среднюю скорость движения частицы и время свободного пробега (более корректно говорить о характерном времени на котором скорость частицы меняет направление).

Для определения коэффициента диффузии на основе анализа автокорреляционной функции скорости интеграл (3.6) брался численно в промежутке от 0 до 25 пс. При этом траектория длиной 10 нс была разбита на 100 независимых траекторий по 100 пс каждая, что позволило как получить сам коэффициент диффузии, так и вычислить среднеквадратичное отклонение, что дает оценку для погрешности проведенных расчетов (см. «усы» на рисунке 3.7).

На Рис. 3.4 представлены зависимости нормированных на единицу автокорреляционных функций скорости от времени для частиц различных размеров при симуляции в боксах наибольших размеров.

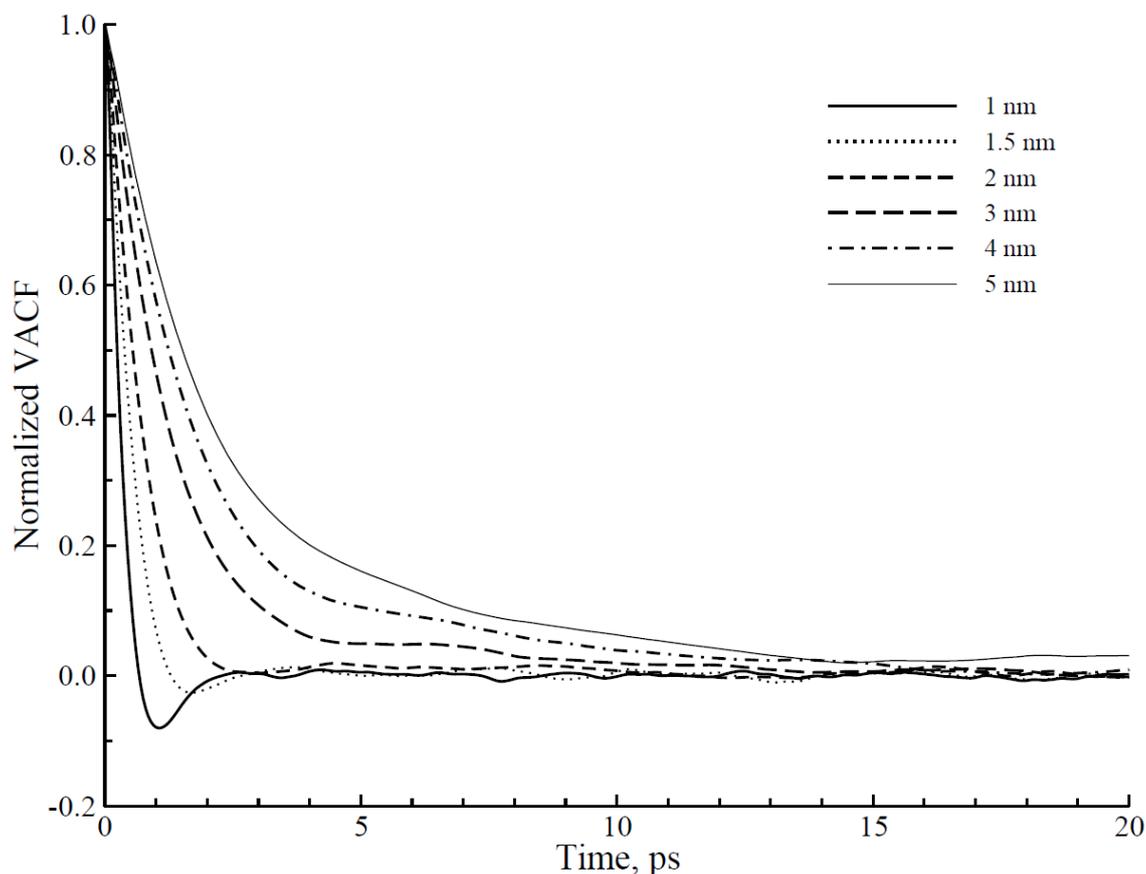


Рис. 3.4. Автокорреляционная функция скорости для частиц различных размеров. Нормирована на 1. Симуляция проведена в боксах с наибольшими для каждой частицы размерами. Проведено усреднение по 100 траекториям.

Из анализа рисунка 3.4 становится видно, что проведенные расчеты затронули очень интересный и важный переход в типе движения наночастиц. Так для частиц размером менее 3 нм характерен перехлест автокорреляционной скорости в область отрицательных значений, что соответствует колебательному движению с затуханием. Для крупных же частиц этот эффект пропадает в силу их большой массы по сравнению с массой молекул воды.

Второй способ определения коэффициента диффузии наночастиц основывается на анализе среднего квадрата смещения от начального положения объекта (Mean Square Displacement, MSD), совершающего случайные блуждания [128]:

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6Dt, \quad (3.7)$$

Здесь угловые скобки подразумевают усреднение по многим траекториям, которые в данной работе рассчитываются методом молекулярной динамики.

Для каждого размера частицы и размера бокса рассчитывалась траектория длиной 50 нс, запоминаемая через пикосекунду. Полная траектория может быть рассмотрена как  $t/t_R$  траекторий начинающихся через интервал  $t_R$  с последовательно уменьшающейся длиной:  $t$ ,  $t - t_R$  и т.д. Усреднение среднего квадрата смещения было проведено по 100 траекториям, что соответствует  $t_R = 500$  пс. Однако, полученные результаты показали слабую зависимость от величины  $t_R$  и длины того промежутка, в котором ведется аппроксимация по формуле (3.7) среднего квадрата смещения. На рисунке 3 изображена зависимость среднего квадрата смещения для частиц различных размеров в боксах наибольших размеров. Погрешность расчетов была оценена как среднеквадратичное отклонение средних значений в 10 группах по 10 траекторий каждая.

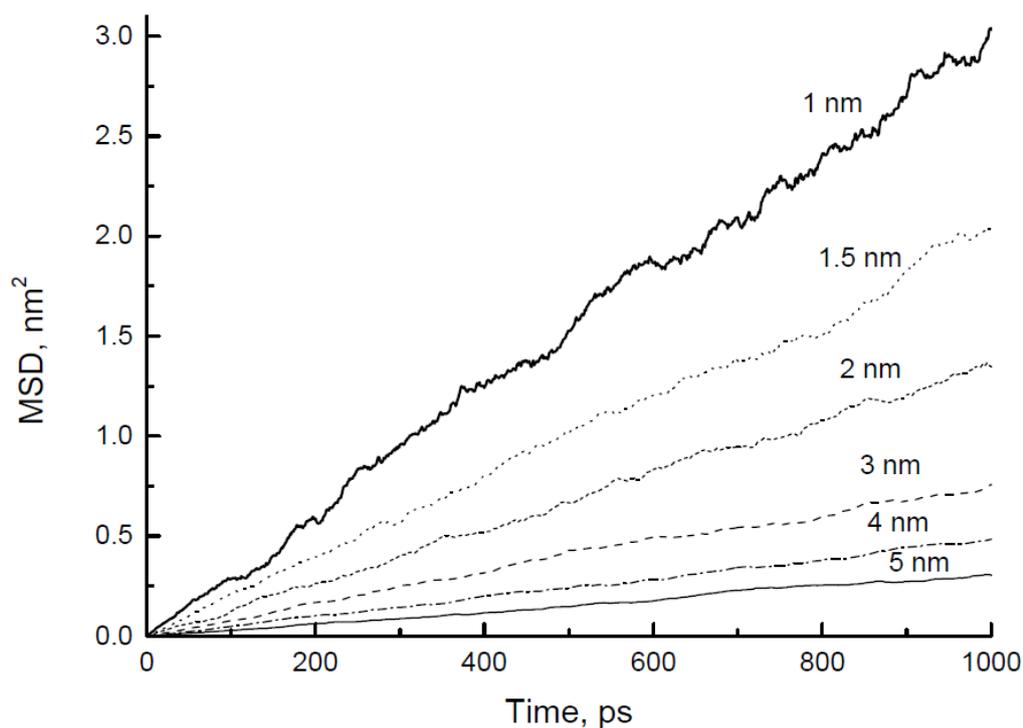


Рис. 3.5. Зависимости среднеквадратичного смещения от времени для частиц различных размеров. Каждая кривая усреднена по ста траекториям.

Возможно сделать простую оценку для числа траекторий, достаточного для получения коэффициента диффузии с заданной точностью. Для частицы находящейся в начальный момент времени в нулевой точке вероятность нахождения в объеме  $d\mathbf{r}$  вблизи точки пространства  $\mathbf{r}$  дается известным [128] соотношением

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) d\mathbf{r}, \quad (3.8)$$

Такое распределение дает математическое ожидание величины квадрата смещения, данное в формуле (3.7) и дисперсию  $2/3 \langle \mathbf{r}^2 \rangle^2$ .

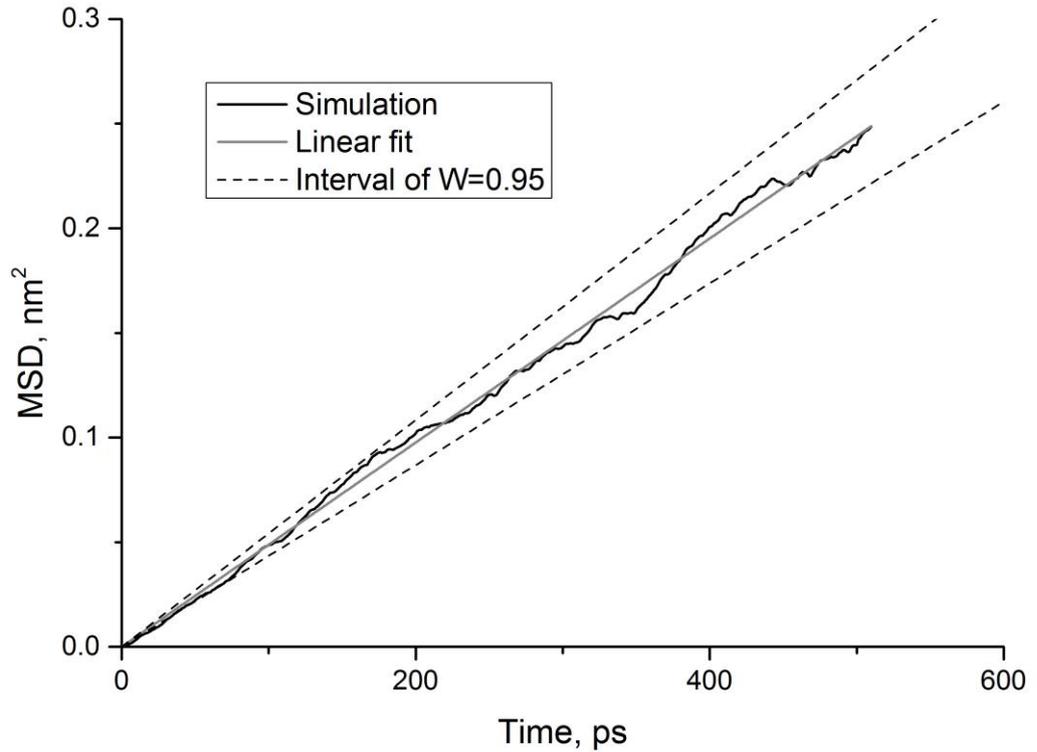


Рис. 3.6. Зависимость от времени среднего квадрата смещения для 4 нм частицы. Черная линия - результат симуляции. Серая прямая - аппроксимация линейной функцией. Штриховые линии - границы, соответствующие интервалу  $\alpha = 0.11$ , в который данные, усредненные по 100 траекториям, будут попадать с вероятностью  $W = 95\%$ .

Теперь рассмотрим  $M$  траекторий, и соответствующие им квадраты смещений  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$  как  $M$  случайных величин с математическим ожиданием и дисперсией, данными в выражениях (3.7) и (3.8). Применяя центральную предельную теорему, можно оценить вероятность  $W$  того, что усредненный по  $M$  траекториям квадрат смещения будет лежать в пределах от  $6Dt(1 - \alpha)$  до  $6Dt(1 + \alpha)$ :

$$W = \text{Erf} \left( \alpha \sqrt{\frac{3M}{2}} \right), \quad (3.9)$$

Эта величина не зависит от длительности траектории. Для вероятности  $W = 95\%$  и числе траекторий равном 100 допустимый разброс  $\alpha$  становится равным

0.11. Из рисунка 3.6 видно, что параметры рассчитанных траекторий согласуются с приведенной выше оценкой.

### 3.5 Результаты симуляции

Ранее было показано [129,130], что коэффициент диффузии частицы  $D_{PBC}(L)$ , полученный методом молекулярной динамики с использованием периодических граничных условий, которые являются стандартными для большинства расчетов, зависит от размера бокса  $L$ , в котором проводится симуляция. Данный эффект связан с взаимодействием частицы со своими периодическими образами, что и приводит к перенормировке коэффициента диффузии. При увеличении размера бокса коэффициент диффузии стремится к своему значению в бесконечном боксе по гиперболическому закону:

$$D_{PBC}(L) = D_0 \left( 1 - A \frac{\xi R}{L} \right), \quad (3.10)$$

где  $\xi = 2.837$ . Коэффициент пропорциональности  $A$  зависит от граничных условий на поверхности частицы. Для граничных условий прилипания  $A = 1$ , а для граничных условий скольжения  $A = 2/3$ .

Таким образом, для определения коэффициента диффузии методом молекулярной динамики оказывается недостаточно одной симуляции в боксе определенного размера. Необходимо проводить серию расчетов и вычислять предельное значение коэффициента диффузии, которое и будет считаться результатом расчетов. В данной работе для каждого размера частицы (всего 5 различных размеров) были проведены симуляции в 5 различных по своему размеру боксах. Длина их сторон лежала в промежутке от 3 до 16 нм. Размеры боксов для каждой из частиц, естественно, определялись ее собственным размером. Так, например, для 1 нм частицы расчеты велись в боксах с размерами 3, 5, 7, 9 и 11 нм, а для 5 нм – в боксах с размерами 8, 10, 12, 14 и 16 нм. Итого для каждой из пяти частиц были проведены расчеты в пяти боксах и был проведен анализ двумя способами: с помощью соотношения

Кубо и с помощью анализа среднего квадрата смещения, что в сумме дает 50 рассчитанных траекторий.

На рисунке 3.7 показана зависимость от размера бокса коэффициента диффузии 4 нм частицы, полученного с помощью симуляции. Чтобы получить предельную величину коэффициента диффузии  $D_0$  была проведена аппроксимация зависимости коэффициента от размера бокса по формуле (3.10),  $D_0$  и  $A$  считались при этом свободными параметрами. Анализ данных для среднего квадрата смещения дает предельную величину коэффициента диффузии  $D_0 = 1.30 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ , а анализ автокорреляционной функции скорости по формуле Кубо, соответственно  $D_0 = 1.12 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ . Подобный представленному на рисунке 3.7 вид зависимости рассчитанного коэффициента диффузии характерен для частиц всех размеров, и для них была проведена аналогичная процедура аппроксимации.

Необходимо отметить, что значения параметра  $A$ , полученные в ходе аппроксимации для обоих способов вычисления коэффициента диффузии по данным симуляции и для частиц всех размеров лежат в промежутке от 0.9 до 1.1, что, как было сказано выше, соответствует граничным условиям прилипания.

Видно, что полученные данные находятся в очень хорошем согласии с предсказаниями формулы (3.10). Это касается как 4 нм частицы, что видно по рисунку 3.7, так и частиц всех других размеров.

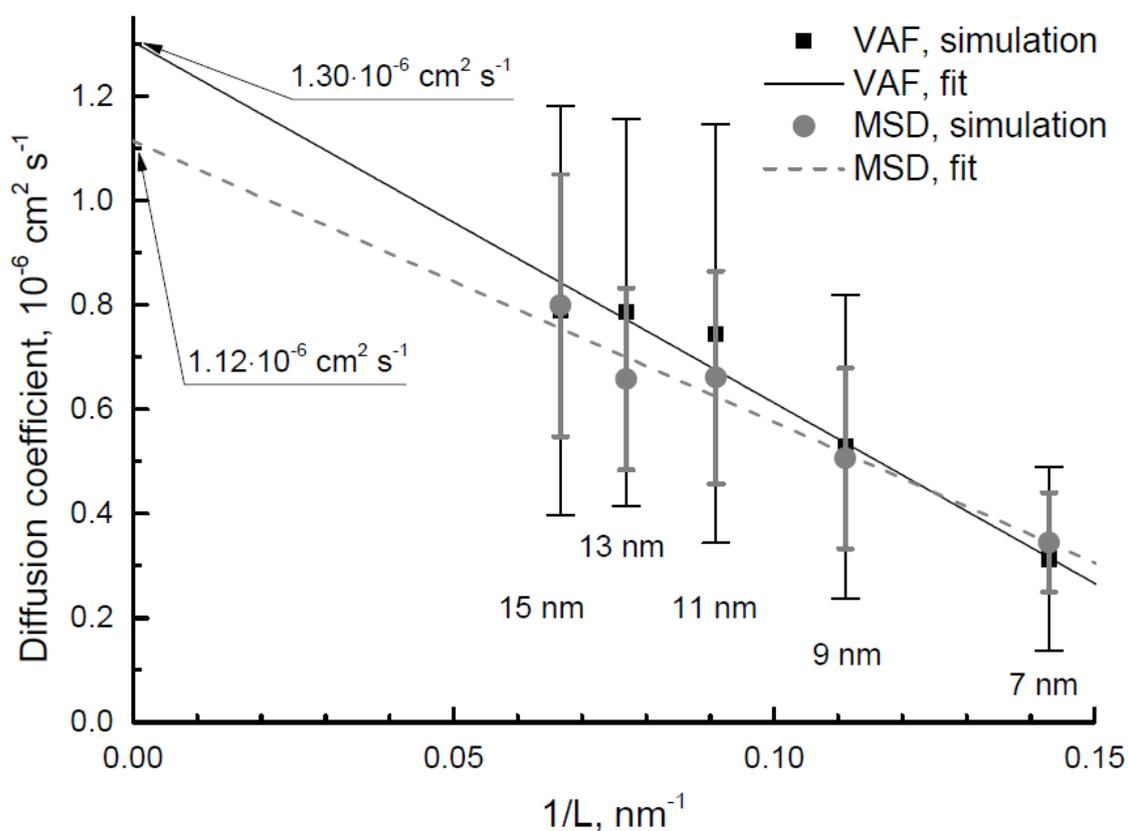


Рис. 3.7. Зависимость коэффициента диффузии 4 нм частицы от размера бокса. Черные квадраты показывают результаты симуляции, полученные с помощью анализа по формуле Кубо автокорреляционной функции скорости. Черная прямая показывает аппроксимацию этих данных по формуле (3.10), дающую  $D_0 = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ . Серые круги показывают результаты симуляции, полученные с помощью анализа среднего квадрата смещения. Серая штриховая прямая показывает аппроксимацию этих данных, дающую  $D_0 = 1.12 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

С уменьшением размера частицы теряет четкий смысл понятие ее радиуса [114], фигурирующего в соотношении Стокса-Эйнштейна (3.3). Эта величина может быть трактована как собственный радиус  $R_B$ , определяемый непосредственно как половина собственного размера нанокристаллита, который представляет из себя частица. Другая трактовка подразумевает использование в соотношении Стокса-Эйнштейна гидродинамического радиуса  $R_H = R_B + r_w$ , где  $r_w = 0.145 \text{ нм}$  дает оценку для Ван дер Ваальсовского

радиуса молекулы воды. При увеличении размера частицы разница между собственным и гидродинамическим радиусами, очевидно, пропадает.

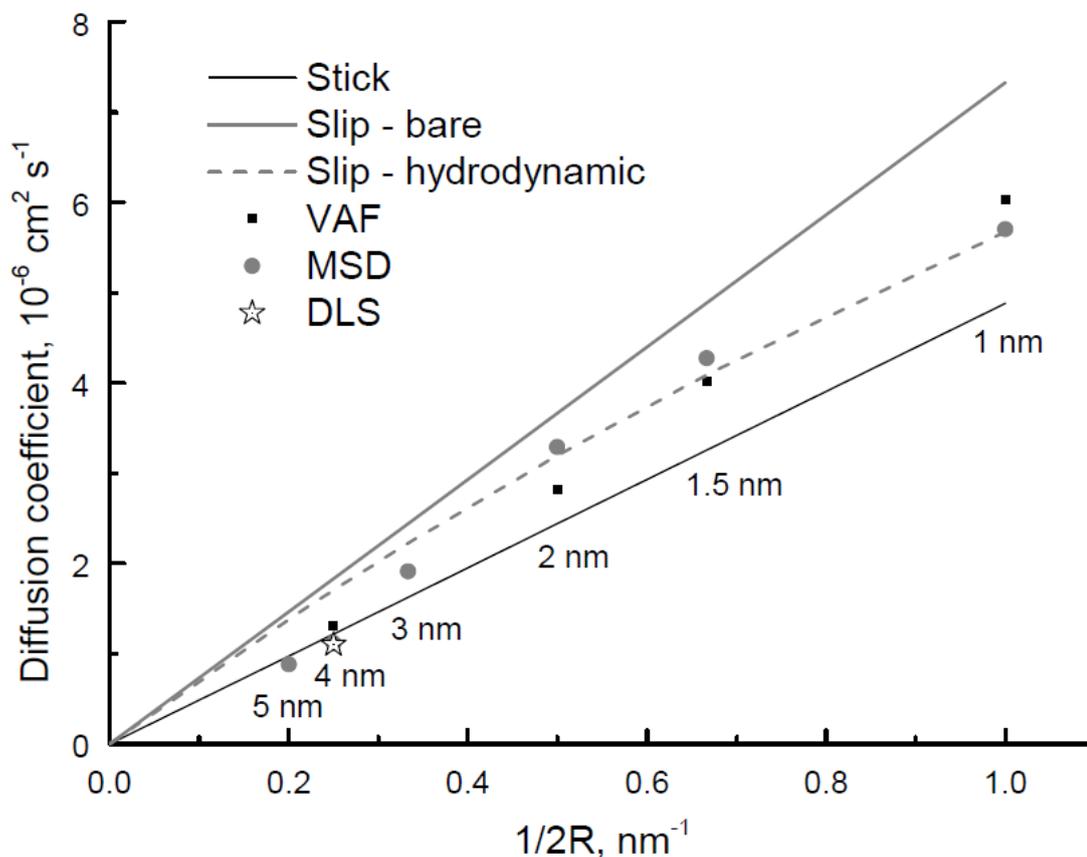


Рис. 3.8. Зависимость коэффициента диффузии наночастиц от их размера  $2R$ . Черной и серой прямыми обозначены предсказания соотношения Стокса-Эйнштейна с граничными условиями прилипания и скольжения, соответственно, и использованием собственного размера частицы. Серая штриховая линия соответствует соотношению Стокса-Эйнштейна с граничными условиями скольжения и использованию гидродинамического радиуса частицы. Черными квадратами показаны результаты расчетов, соответствующих анализу среднего квадрата смещения, а серыми кругами – результаты расчетов, полученные по автокорреляционной функции скорости. Звездочкой показаны данные обработки эксперимента по динамическому световому рассеянию для суспензии 4 нм детонационных наноалмазов.

На рисунке 3.8 приводятся зависимости коэффициента диффузии наночастиц от их собственного размера. Приведены предсказания соотношения Стокса-Эйнштейна с различными граничными условиями и

интерпретациями радиуса как собственного и как гидродинамического. Данные симуляции представлены для способа оценки коэффициента диффузии с помощью анализа среднего квадрата смещения и для способа, базирующегося на автокорреляционной функции скорости и формуле Кубо.

В таблице 3.1 сведены точные значения численных данных, на основе которых построен рисунок 3.8.

### **3.6 Выводы**

Было рассмотрено несколько теоретических способов получения коэффициента диффузии наночастиц. Во первых, было рассмотрено соотношение Стокса-Эйнштейна, соответствующее различным типам граничных условий на поверхности: граничных условий прилипания и граничных условий скольжения, а также различным интерпретациям радиуса наноразмерных частиц: собственного и гидродинамического. Также была проведена компьютерная симуляция методом молекулярной динамики, рассчитанные траектории позволили получить значения коэффициента диффузии частиц различных размеров на основе анализа автокорреляционной функции скорости по формуле Кубо и анализа среднего квадрата смещения.

Экспериментально коэффициент диффузии был измерен методом динамического лазерного рассеяния для суспензии глубоко дезагрегированных 4 нм детонационных наноалмазов. Вклад от фракции 4 нм частиц был получен с помощью бимодальной модели распределения частиц по размерам.

Было подтверждено, что для расчета коэффициента диффузии наночастиц методом молекулярной динамики необходимо учитывать размерный эффект для бокса в котором проводится симуляция, описываемый формулой (3.10). Полученные данные о размерном эффекте очень хорошо согласуются с предсказаниями работ [129,130].

Таблица 3.1. Коэффициенты диффузии для алмазных наночастиц различных размеров. Приведены данные для коэффициента диффузии полученные с помощью соотношения Стокса-Эйнштейна с граничными условиями прилипания (3.2) (S-E, Stick) и скольжения (3.4) (S-E, Slip), а также данные, полученные на основе симуляции методом молекулярной динамики при анализа среднего квадрата смещения (MSD) и автокорреляционной функции скорости (VAF). Коэффициент диффузии 4 нм детонационных наноалмазов, полученный методом динамического светового рассеяния, имеет значение  $1.1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Размер, нм	Число атомов	Молекулярный вес, кДа	Коэффициент диффузии, $10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$			
			VAF	MSD	S-E, Stick	S-E, Slip
1.0	87	1.05	6.03	5.70	4.88	7.33
1.5	293	3.52	4.02	4.26	3.25	4.88
2	729	8.76	2.82	3.29	2.44	3.66
3	2473	29.7	1.92	1.91	1.62	2.44
4	5851	70.3	1.30	1.12	1.22	1.83
5	11543	138	0.91	0.88	0.98	1.47

Различие в конечных величинах коэффициента диффузии, полученных на основе анализа автокорреляционной функции скорости по формуле Кубо и анализа среднего квадрата смещения, оказывается малым (около 10%) для всех рассмотренных размеров частиц и размеров боксов. Поэтому невозможно отдать предпочтение одному из этих двух подходов при расчете коэффициента диффузии наночастиц. С прикладной точки зрения подход, основывающийся на анализе среднего квадрата смещения частицы требует больше вычислительного времени, а подход, основывающийся на анализе автокорреляционной функции скорости, требует больше свободного пространства на носителе для хранения рассчитанной траектории.

Для всех рассмотренных способов коэффициент диффузии частиц монотонно убывает с увеличением радиуса  $R$  частицы, и эти зависимости близки к гиперболической  $1/R$ .

Более детальный анализ поведения полученной с помощью симуляции зависимости коэффициента диффузии от размера частицы позволяет заключить, что для частиц размером более 3 нм выполняется соотношение Стокса-Эйнштейна в общепринятом виде, то есть с граничными условиями прилипания. Для 2 нм и меньших частиц соотношение Стокса-Эйнштейна с граничными условиями прилипания имеет тенденцию занижать значение коэффициента диффузии по сравнению с результатами симуляции. Это может быть интерпретировано как переход граничных условий прилипания к граничным условиям скольжения, а также показывает необходимость использования в соотношении Стокса-Эйнштейна гидродинамического радиуса наночастицы. Данные выводы согласуются с результатами симуляции, выпаленной в работе [114]. Однако, анализ параметра  $A$  из выражения (3.10) говорит о том, что граничные условия прилипания актуальны для частиц всех рассмотренных размеров.

Данные результаты вступают в противоречие с результатами работы [117], в которой при помощи симуляции методом молекулярной динамики показывается, что длина скольжения для алмазоподобной поверхности может достигать десяти нанометров, что превышает размеры рассматриваемых в данной работе частиц.

Разброс значений величины коэффициента диффузии для частиц размером более 3 нм, полученных с помощью различных способов оказывается порядка 15% от своего усредненного по этим методам значения. Поэтому можно сделать вывод, что точность соотношения Стокса-Эйнштейна в наиболее распространенной форме (соответствующей граничным условиям прилипания) для таких частиц оказывается не хуже, чем 15%. Если такой уровень точности достаточен для какой-либо задачи, то у молекулярной динамики нет преимуществ перед простой оценкой коэффициента диффузии с помощью соотношения Стокса-Эйнштейна. Однако, симуляция методом

молекулярной динамики оказывается необходима для получения значения коэффициента диффузии частиц, имеющих размеры менее 3 нм.

Главный вывод данной главы заключается в том, что точность соотношения Стокса-Эйнштейна достаточна для определения размера наночастиц методом динамического рассеяния света. Более существенные ошибки будут вызываться отклонением формы частиц, измеряемых с помощью динамического светового рассеяния, от сферической, а также обычно имеющимся разбросом наночастиц по размерам.

## Глава 4. Изучение колебательных и оптических свойств графена

### 4.1 Введение

Данная глава посвящена исследованию колебательных и оптических свойств графена, определяющих различные транспортные эффекты в этом перспективном материале. В первой части главы вычисляется вклад электрон-фононного взаимодействия в термоэлектрические эффекты в графене. Рассматривается случай свободного графена и учитывается взаимодействие с собственными акустическими фононами. Рассматриваются температуры от температуры жидкого азота до комнатной.

Во второй части главы будет произведен расчет матричного элемента рассеяния электронов на фононах из К точки графена. Вычисление матричного элемента рассеяния электронов на фононах важно для описания транспортных эффектов в графене, связанных с электрон-фононным взаимодействием. Вычисление матричного элемента электрон-фононного взаимодействия возможно при известных колебательных свойствах кристалла, его электронной структуры, и того, как деформация решетки в ходе колебаний влияет на электронную структуру. Данный расчет важен прежде всего для анализа спектров комбинационного рассеяния графена и рассматриваемого эффекта увлечения электронов фононами.

Наконец, в третьей части главы будет теоретически изучен эффект хруповика в графене, вызванный асимметричным рассеянием носителей на дефектах, обладающих симметрией равностороннего треугольника  $C_{3v}$ .

## 4.2 Расчет вклада в термоэдс от увлечения электронов фононами в графене

В последние годы транспортные свойства графена привлекают много внимания. Изучались явления электропроводности и теплопроводности [131-136], термомагнитные эффекты [137] и электрические явления при облучении [138,139].

В частности, перспективными представляются экспериментальные [140-144] и теоретические [145,146] исследования термоэлектрических свойств графена. Малая теплоемкость, наряду с существенной теплопроводностью [132,133], дает возможность ожидать хорошую термоэлектрическую эффективность графена. Изучение рассеяния на фононах важно для электронного транспорта в графене [147-150]. В графене, наряду с другими  $sp^2$  углеродными материалами [151-155], можно ожидать усиления термоэлектрических эффектов, благодаря эффекту фононного увлечения, открытому в 1946 году Л.Э. Гуревичем [156].

Вычисляется величина электрического тока вызванного увлечением фононами при наличии градиента температуры в образце графена, получаем соответствующий вклад в коэффициент Зеебека (термоэлектродвижущую силу или термоэдс) и сравниваем его с вкладом в термоэдс диффузии.

При расчётах выбраны условия наиболее благоприятные для экспериментального наблюдения эффекта увлечения электронов фононами. Делаются следующие предположения об образце и внешних условиях в системе. Мы рассматриваем электроны вблизи точки Дирака с линейным законом дисперсии  $\varepsilon_k = \hbar v_F k$  (скорость Ферми  $v_F \sim 10^8$  см  $s^{-1}$ ). Уровень Ферми  $\varepsilon_F$  в системе считается много больше температуры, что позволяет применять приближение вырожденного электронного газа и, следовательно, имеет место монополярный тип проводимости. В двухслойном графене может иметь место параболическая дисперсия, что скажется на поведении термоэдс, включая вклад от увлечения электронов фононами [157]. Температура выражается в

энергетических единицах. Условие вырождения определяет верхний предел температуры, когда данная теория применима. Абсолютное значение волнового вектора электронов  $k$  вблизи уровня Ферми далее обозначается  $k_F$ . Мы рассматриваем свободный монослой графена и учитываем вклад только от собственных акустических in-plane фононов, что согласуется с предыдущими исследованиями механизмов [158] релаксации электронов в графене. Закон дисперсии таких колебаний решетки выглядит как  $\omega_{ph}(\mathbf{q}) = qv_s$ , где скорость звука  $v_s \sim 2 \cdot 10^6$  см  $s^{-1}$ .

С другой стороны, предполагается, что температура достаточна, чтобы обеспечить т.н. equipartition режим электрон-фононного взаимодействия, при котором числа заполнения фононных мод вносящих вклад в эффект увлечения больше чем 1. Взаимодействующие с электронами фононы имеют волновой вектор порядка  $k_F$  и энергию  $\hbar v_s k_F$ .

#### 4.2.1 Фононная система графена при наличии градиента температуры

Равновесная функция распределения для чисел заполнения фононных мод в случае высоких температур превращается в  $N_{ph}^{(0)}(q) = T/\hbar v_s q$  для процессов, как испускания, так и поглощения. Это определяет нижний температурный предел применимости развитой теории. Рассматривается вклад только от акустических фононов, и, следовательно, числа заполнения оптических фононов должны быть малы. Это условие даёт второй верхний предел по температуре для построенной теории. На Рис. 4.1 показаны все характерные энергии, волновые вектора и скорости, относящиеся к данной задаче. Видно, что в действительности очень широкий диапазон температур, включая комнатную температуру, удовлетворяет указанным условиям. Наконец, мы пренебрегаем обратным влиянием электронной подсистемы кристалла на его фононную подсистему.

Как известно, энергия Ферми графена  $E_F$  связана [159] с концентрацией носителей  $n_c$  как  $E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi n_c}$ . В случае транзисторных электронных приборов

концентрация регулируется с помощью напряжения на затворе и определяется емкостью структуры. Эти параметры измеряются в эксперименте. Через них могут быть выражены все полученные результаты. Также уровень Ферми в графене управляется легированием [160].

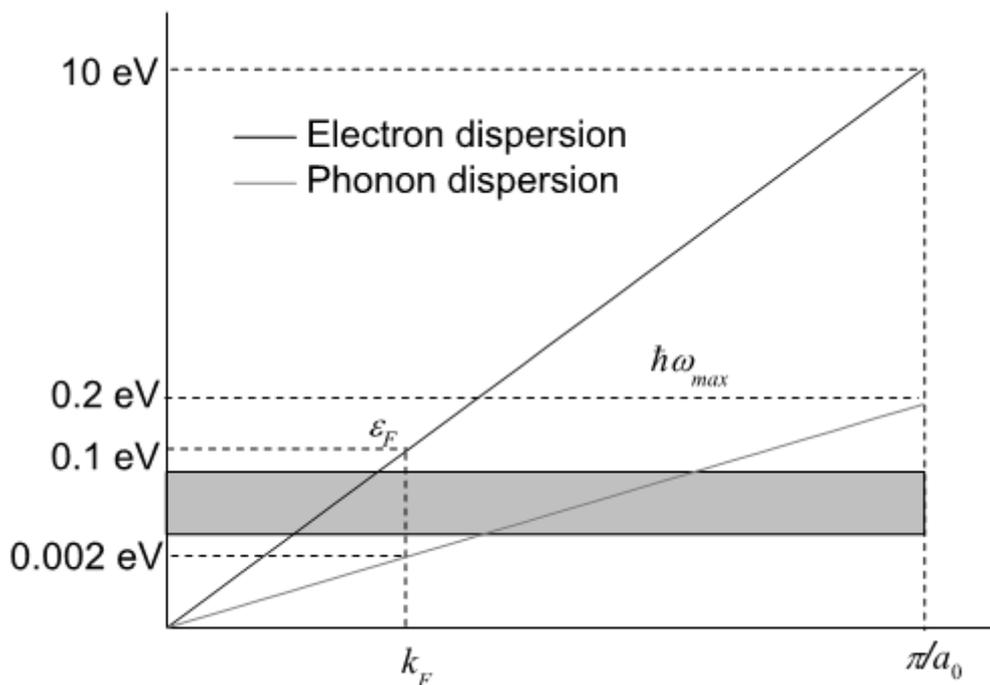


Рис. 4.1: Схематическое изображение энергетических масштабов, важных для данной задачи. Показаны, без соблюдения масштаба, дисперсия электронов (черная линия) и дисперсия акустических фононов (серая линия). Г точка для фононов и К точка для электронов совмещены в точке отсчета. Приведены характерные энергии, такие как ширина зоны  $\sim 10$  эВ, максимальная энергия фононов  $\sim 0.2$  эВ, энергия Ферми  $\varepsilon_F$  и энергия акустических фононов с волновым вектором  $k_F$ . Приведены численные оценки этих величин. Серая полоса показывает температурный диапазон применимости развитой теории. Значение  $0.1$  эВ для энергии Ферми выбрано потому, что оно обеспечивает вырождение электронного газа для комнатной температуры ( $0.026$  эВ). Энергия акустических фононов, с сопоставимыми волновым вектором, примерно равна  $0.002$  эВ ( $23\text{K}$ ).

При наличии градиента температуры в образце появляется направленный поток фононов (так называемый «фононный ветер», см. рис 4.2). Используется кинетическое уравнение Больцмана в приближении времени релаксации для

описания фононной системы при наличии градиента температуры. Кинетическое уравнение, описывающее поправку  $N_{ph}^{(1)}(\mathbf{q})$  к равновесной функции распределения для чисел заполнения фононных мод при наличии градиента температуры выглядит как

$$\frac{v_s}{q} \frac{\partial N_{ph}^{(0)}(\mathbf{q})}{\partial T} (\mathbf{q} \nabla T) = - \frac{N_{ph}^{(1)}(\mathbf{q})}{\tau_{ph}(\mathbf{q})}, \quad (4.1)$$

и следовательно сама добавка имеет вид

$$N_{ph}^{(1)}(\mathbf{q}) = - \frac{\tau_{ph}(\mathbf{q})}{\hbar q^2} (\mathbf{q} \nabla T), \quad (4.2)$$

где  $\tau_{ph}(\mathbf{q})$  – время релаксации фононной системы.

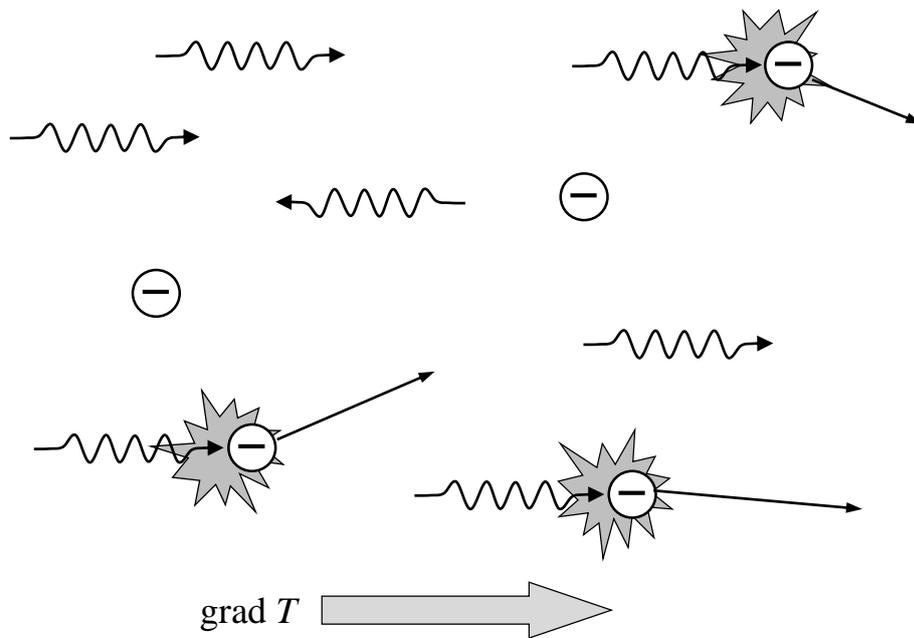


Рис. 4.2. Увлечение электронов фононами. Градиент температуры создает ситуацию, при которой количество фононов с противоположными волновыми векторами не одинаково. При передаче фононами импульса электронам оказывается выделенным одного из направлений – вдоль градиента температуры.

Время релаксации здесь должно описывать фононы с волновым вектором близким к  $k_F$ , и в общем случае оно не обязательно соответствует фононам, определяющим теплопроводность образца. В пределе высоких

температур релаксация фононов обусловлена трехфононными процессами рассеяния, являющихся следствием ангармонизма межатомного потенциала. В случае температур, рассматриваемых в данной статье, доминирующими являются механизмы рассеяния фононов на точечных дефектах и на краях образца [132, 157]. Для образца размером 2 мкм с концентрацией точечных дефектов, аналогичной работе [132], рассеяние на краях преобладает над рассеянием на точечных дефектах. Время релаксации для рассеяния на краях можно оценить как отношение минимального линейного размера образца и скорости звука. Соответствующее время для 2 мкм образца получается порядка 100 пс, и оно не зависит от величины волнового вектора  $q$  фононов, и далее поэтому будем писать просто  $\tau_{ph}$ .

#### 4.2.2 Вычисление столкновительного интеграла для электронов

Темп переходов электронов из состояния с волновым вектором  $k$  в состояние с волновым вектором  $k' = k + q$  за счет рассеяния на фононе с волновым вектором  $q$  (с поглощением или испусканием одного звукового кванта) дается «Золотым правилом Ферми»:

$$W_{k \rightarrow k+q}^{em.abs} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N_{ph}(\mathbf{q})}{v_F \omega_{ph}(\mathbf{q})} |M_{e-ph}(\mathbf{q})|^2 \frac{S}{N_u M} \delta\left(k' - k \pm \frac{\omega_{ph}(\mathbf{q})}{v_F}\right), \quad (4.3)$$

где  $M_{e-ph}(\mathbf{q})$  – матричный элемент рассеяния электрона на фононе, показывающий величину электрон-фононного взаимодействия,  $M$  – масса атома углерода,  $S$  – площадь образца и  $N_u$  – число элементарных ячеек в образце. Комбинация последних трех величин может быть выражена через поверхностную плотность графена  $\rho = 6.05 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$  и постоянную решетки  $a_0 = 2.46 \text{ \AA}$ .

Для LA коротковолновых акустических фононов модуль матричного элемента зависит от волнового вектора фонона и угла рассеяния  $\phi_{k,k+q}$  как  $M_{e-ph}(\mathbf{q}) = 0.5 \cdot Dq(1 + \cos(\phi_{k+q,k}))$  [148,158,161]. Слагаемое в скобках подавляет обратное рассеяние электронов. При рассмотрении полностью изотропного

рассеяния электронов,  $M_{e-ph}(\mathbf{q}) = Dq$  ответ возрастет в четыре раза. Согласно работам [148,153] величина  $D$  может быть оценена в 16 эВ. Следует отметить, что это значение очень близко к комбинации  $\hbar v_F \pi / a_0$ , которой можно оценить ширину электронных зон графена.

Если требуется более точное выражение матричного элемента  $M_{e-ph}(\mathbf{q})$  как функции волновых векторов электронов и фононов, то оно может быть получено при помощи потенциала деформации вычисленного в [149].

В первом порядке теории возмущений вклад в увлечение дают 4 типа электронных переходов, соответствующих приходу и уходу электронов в состояние с волновым вектором  $\mathbf{k}$  после поглощения и испускания фонона с волновым вектором  $\mathbf{q}$ , соответственно. Полностью скорость изменения функции распределения электронов за счет взаимодействия с фононами можно записать стандартным способом, используя фононный столкновительный интеграл [162]

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{k}) \right)_{ph} = - \int \frac{d\mathbf{q}}{4\pi^2} \left[ W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{abs} f^{(0)}(\mathbf{k}) (1 - f^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) + W_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}-\mathbf{q}}^{em} f^{(0)}(\mathbf{k}) (1 - f^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q})) - \right. \\ \left. - W_{\mathbf{k}-\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k}}^{abs} f^{(0)}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) (1 - f^{(0)}(\mathbf{k})) - W_{\mathbf{k}+\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k}}^{em} f^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) (1 - f^{(0)}(\mathbf{k})) \right]. \quad (4.4)$$

В уравнении (4)  $f^{(0)}(k)$  - это равновесная функция распределения электронов с химическим потенциалом, зависящим от  $\varepsilon_F$  и температуры. Для низких температур химический потенциал может быть взят равным  $\varepsilon_F$ , и поправкой из-за изменения температуры можно пренебречь. Интегрирование ведется по волновому вектору фонона  $\mathbf{q}$  по всей зоне Бриллюэна. Рассеяние на акустических фононах не приводит к межзонным и междолинным переходам и к изменению спина электрона.

Очевидно, что равновесная функция распределения описывает хаотизированные фононы, и увлечение определяется только неравновесной добавкой  $N_{ph}^{(1)}(\mathbf{q})$ , которая должна быть подставлена из (4.2) в (4.3), и далее в (4.4). В связи с тем, что  $v_F$  примерно в 50 раз больше, чем  $v_s$ , рассеяние электронов на фононах почти упругое. Закон сохранения энергии

принципиально важен при подстановке в (4.4) функции распределения электронов до и после их рассеяния на фононе [162]. Можно положить:

$$f^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = f^{(0)}(\mathbf{k}) \pm \frac{\partial f^{(0)}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \hbar \omega_{ph}(\mathbf{q}), \quad (4.5)$$

Знак "+" здесь соответствует поглощению кванта звука, а знак "-" испусканию. Напротив, при взятии интеграла по углам, можно положить

$$\delta\left(k' - k \pm \frac{\omega_{ph}(\mathbf{q})}{v_F}\right) \approx \frac{1}{q} \delta\left(\cos \phi_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} + \frac{q}{2k}\right), \quad (4.6)$$

что соответствует пренебрежению энергией фононов при рассмотрении рассеяния. В итоге интеграл столкновений, от взаимодействия с потоком фононов, приобретает вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{k})\right)_{ph} = \frac{v_F}{k} G_{ph}(k) \frac{\partial f^{(0)}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} (\mathbf{k} \cdot \nabla T), \quad (4.7)$$

где введен следующий безразмерный параметр:

$$G_{ph}(k) = \frac{S}{2MN_u} \frac{D^2}{\hbar v_F^2} \tau_{ph} k^2. \quad (4.8)$$

Видно, что в фононный столкновительный интеграл входит величина  $\partial f^{(0)}/\partial \varepsilon$  и скалярное произведение волнового вектора электрона  $\mathbf{k}$  и вектора, описывающего внешнее воздействие  $\text{grad}T$ . Следовательно, фононный столкновительный интеграл может быть интерпретирован как полевой член кинетического уравнения Больцмана. Это позволяет рассчитать неравновесную добавку  $f^{(1)}(\mathbf{k})$  для функции распределения электронов  $f^{(0)}(\mathbf{k})$  в приближении времени релаксации путем простого умножения правой части уравнения (4.7), на транспортное время релаксации электронов.

### 4.2.3 Сравнение термоэдс от увлечения фононами и диффузионного термоэдс

Далее можно посчитать электрический ток так же, как ток  $\mathbf{j}$ , вызванный внешним электрическим полем. Первого приближения в (4.5) для  $\partial f^{(0)}/\partial \varepsilon$  при

выводе тока  $\mathbf{j} = e/\pi^2 \cdot \int d\mathbf{k} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{k})$  достаточно. Окончательное выражение для вклада увлечения фононами в термоэдс выглядит следующим образом:

$$S_{ph} = \frac{\pi^4 k_B \hbar \tau_{ph}}{2e M a_0^2} \left( \frac{D}{\hbar v_F \pi / a_0} \right)^2 \left( \frac{\varepsilon_F}{\hbar v_F \pi / a_0} \right)^2 \quad (4.9)$$

Транспортное время релаксации электронов сокращается при делении тока на электропроводность образца.

Наиболее примечательной особенностью полученного выражения является отсутствие явной зависимости термоэдс от температуры. Этот результат согласуется с тем фактом, что только направленный поток фононов (фононный ветер) дает вклад в термоэдс, и в соответствии с формулой (4.2) такой поток пропорционален градиенту температуры и не зависит непосредственно от самой температуры.

Безразмерное число  $\hbar \tau_{ph} / M a_0^2$  в выражении (4.9) имеет величину около 8, а отношение  $D / (\hbar v_F \pi / a_0)$  близко к 2. Чтобы выразить термоэдс в общепринятых единицах, надо умножить данное выражение на постоянную Больцмана.

Диффузионный термоэлектрический ток в случае вырожденного электронного газа оказывается равным нулю в первом приближении для  $\partial f^{(0)} / \partial \varepsilon$ . При вычислении второго члена в разложении Зоммерфельда, получается известное выражение

$$S_{ph} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e \varepsilon_F} \quad (4.10)$$

Это выражение для диффузионного слагаемого в термоэдс в графене соответствует закону Мотта и совпадает с таковым для металлов [163] и графита [153]. Конечно, чтобы привести результат в соответствие с механизмом рассеяния носителей в конкретном образце должен быть введен множитель порядка единицы.

На Рис. 4.3 показаны зависимости вклада в термоэдс от увлечения электронов фононами и вклада от диффузии в термоэдс как функций уровня Ферми, рассчитанные по формулам (4.9) и (4.10) соответственно.

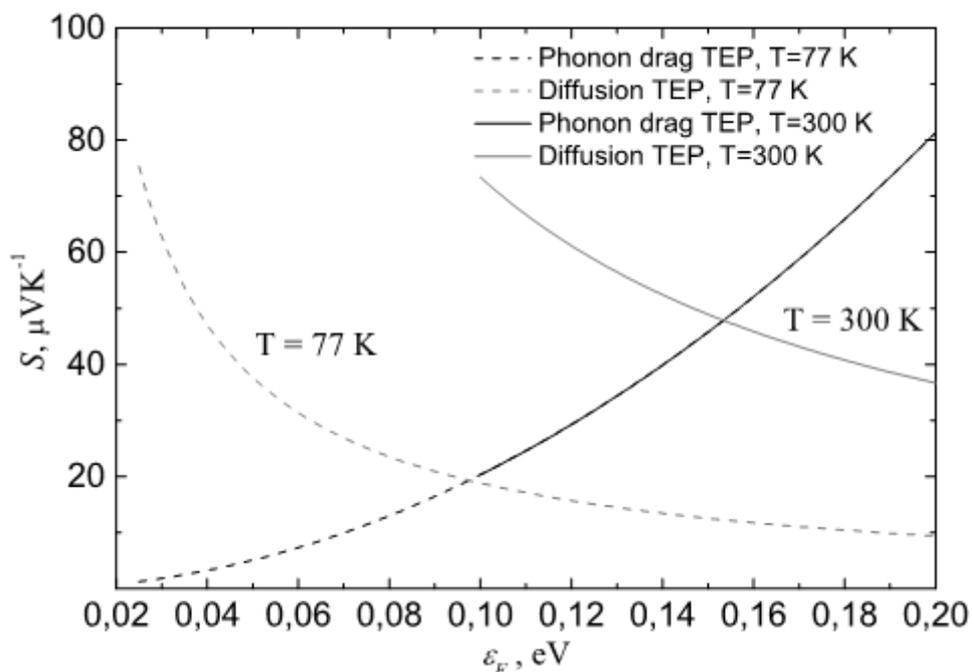


Рис. 4.3: Зависимости от энергии Ферми двух вкладов в коэффициент Зеебека для образца размером в 2 мкм и режима рассеяния фононов на границе. Сплошные кривые соответствуют комнатной температуре, а именно, сплошная черная линия - вклад фононного увлечения  $S_{ph}$  и сплошная серая – вклад от диффузии  $S_d$ . Эти зависимости начинаются от 0.1 эВ, тогда приближение вырожденного электронного газа корректно. Пунктирная черная линия - вклад фононного увлечения, пунктирная серая линия – вклад от диффузии при  $T = 77$  К.

В большей части известных работ [136,140,153] термоэлектрические свойства графена хорошо объясняются формулой Мотта. Вклад от фононного увлечения в этих работах не обнаружен. Однако, небольшие различия с формулой Мотта имеются при низких температурах. Эти расхождения скорее всего следует интерпретировать только как снижение точности измерений. Лишь данные из [136], могут быть интерпретированы как насыщение термоэдс при понижении температуры. Наконец, в работе [142] приведено несколько

зависимостей, где величина термоэдс возрастает с увеличением уровня Ферми.

Первой причиной, почему в действительности подавляется эффект фононного увлечения, может быть обратное влияние электронов на фононную систему с соответствующим уменьшением времени релаксации фононов [162]. Второй возможной причиной может являться влияние подложки, которое также может значительно уменьшить длины свободного пробега фононов. Можно ожидать, что собственные фононы графена будут рассеиваться на фононах из подложки или на неоднородностях подложки [164].

Моделирование методом молекулярной динамики [165] дает величину около 5 пс для времени релаксации длинноволновых акустических фононов в  $4 \times 4 \text{ нм}^2$  листках графена на подложке  $\text{SiO}_2$ . Для свободного (free standing) образца время релаксации таких фононов оказалось примерно в 10 раз больше и близко по величине к значению 100 пс использованному в этой работе. Тем не менее, следует заметить, что взаимодействие механически расщепленного (mechanically exfoliated) графена и подложкой относят к слабым [166, 167] вандер-Ваальсовым силам. В частности, подложка не влияет на вид рамановских спектров [168], которые являются чрезвычайно чувствительными к колебательным свойствам кристалла.

В работах [157,158] был рассчитан вклад фононного увлечения в термоэдс в графене в Bloch-Gruneisen (BG) температурном режиме. BG режим соответствует случаю, когда температура не достаточна для возбуждения фононов с волновым вектором порядка характерного волнового вектора электронов. Коэффициент Зеебека в этом случае пропорционален  $T^3$ , что совпадает со случаем графита [153,154]. Однако, реализуемость BG режима в графене требует предельно низких температур. Как уже отмечалось выше, для случая вырожденного электронного газа, фононы, взаимодействующие с электронами с энергией порядка  $\varepsilon_F \sim 0.1 \text{ эВ}$ , имеют температуру около 20 К.

Качество получаемых образцов графена постоянно растет [159,169] и в качественном образце с большой длиной свободного пробега фононов, что, скорее всего, коррелирует с высокой теплопроводностью, при температурах окружающей среды от температуры жидкого азота до комнатной и при высоком уровне Ферми можно ожидать преобладания вклада в термоэдс от увлечения фононами над диффузионным вкладом и резкое увеличение коэффициента Зеебека [170].

### 4.3 Расчет матричного элемента рассеяния электронов на фононах в графене

#### 4.3.1 Фононный спектр графена

С точки зрения кристаллографии графен – это двухмерный кристалл с гексагональной решеткой, в узлах которой расположены атомы углерода. Один из возможных вариантов выбора примитивной ячейки – это ячейка в виде ромба. Ячейка содержит в базисе два атома, различающихся направлением связей. Поэтому они не эквивалентны и относятся к разным подрешеткам: А и В. Вектора трансляций гексагональной решетки не ортогональны. Их длина отличается от межатомного расстояния  $a_0=1.42\text{Å}$  в  $\sqrt{3}$  раз. Радиус векторы атомов относительно центра ячейки обозначаются  $\mathbf{r}_s$ , где  $s = \{A, B\}$ . Радиус вектор самой ячейки - это  $\mathbf{R}_u$ . Для двухмерного кристалла  $u$  – это пара целых чисел. Поэтому положение произвольного атома может быть записано как  $\mathbf{R}(s,u)=\mathbf{R}_u+\mathbf{r}_s$ . Решетка обратная к гексагональной также гексагональная, повернутая на 60 градусов.

Чтобы получить фононный спектр графена в работе использовалось так называемое приближение гармонического кристалла [171,172]. В данном методе атомы в кристалле рассматриваются как классические объекты и, соответственно, для каждого атома записывается второй закон Ньютона:

$$m\ddot{x}_\alpha(u,s) = - \sum_{u's'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(u-u',s,s')x_\beta(u',s'), \quad (4.11)$$

где  $x_\alpha(u,s)$  это  $\alpha$  компонента смещения атома типа  $s$  в ячейке  $u$ , а  $\Phi$  это межатомные силовые константы. Они определяются как силы, действующие вдоль направления  $\alpha$  на атом  $s$  в ячейке  $u$  когда атом  $s'$  в ячейке  $u'$  смещен на единичную длину в направлении  $\beta$ . Или, другими словами, межатомные силовые константы – это вторые производные потенциальной энергии кристалла по смещениям атомов:

$$\Phi_{\alpha\beta}(u-u',s,s') = -\frac{\partial^2 U}{\partial x_\alpha(u,s)\partial x_\beta(u',s')}. \quad (4.12)$$

Очевидно, что межатомные силовые константы зависят только от относительного положения  $u-u'$  атомов в кристалле. Поэтому решения уравнения (4.11) могут быть представлены в виде плоских волн:

$$x_\alpha(u,s) = \frac{1}{\sqrt{m}} w_\alpha(s) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}(u,s) - i\omega(\mathbf{q})t). \quad (4.13)$$

Такая подстановка превращает бесконечную систему уравнений движения (4.11) в задачу на собственные значения динамической матрицы:

$$\omega^2(\mathbf{q})w_\alpha(s) = \sum_{s'\beta} C_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ s s' \end{pmatrix} w_\beta(s'), \quad (4.14)$$

где сама динамическая матрица определяется как

$$C_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ s s' \end{pmatrix} = \frac{1}{m} \sum_{u'} \Phi_{\alpha\beta}(u-u',s,s') \cdot \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}(u,s) - \mathbf{R}(u',s'))). \quad (4.15)$$

Фактически эта подстановка означает взятие Фурье образа от системы уравнений (4.11). Собственные значения динамической матрицы пропорциональны квадратам частот фононов для различных колебательных мод, а собственные вектора содержат информацию о геометрии колебаний, а именно направлениях и фазах атомных смещений.

Динамическая матрица в целом имеет структуру, схожую со структурой гамильтониана для электронов в методе сильной связи. Для кристалла с двумя атомами в базисе размерность динамической матрицы должна быть 6 на 6. Но моды, где колебания выводят атомы из плоскости графенового листа (out-of-plane modes) отделяются и задача может быть приведена к плоской с

размерностью динамической матрицы 4 на 4. Поэтому для графена комплексный вектор амплитуд атомных смещений выглядит как:

$$\mathbf{W}^T = (\mathbf{W}_A, \mathbf{W}_B)^T = (w_x(A), w_y(A), w_x(B), w_y(B))^T. \quad (4.16)$$

В такой записи  $\mathbf{W}_A$  и  $\mathbf{W}_B$  – это двухмерные комплексные вектора, имеющие смысл смещений для атомов из подрешеток A и B. И в сокращенной форме задача на собственные значения для динамической матрицы, записанная в выражении (4.14) приобретает вид:

$$C(\mathbf{q})\mathbf{W} = \omega^2(\mathbf{q})\mathbf{W}. \quad (4.17)$$

Межатомные силовые константы, на базе которых строится динамическая матрица для графена и графита, доступны в литературе. В данной работе рассмотрены два набора таких констант.

Таблица 4.1. Межатомные силовые константы для взаимодействия с первыми четырьмя соседями. Данные из [173] – Al-Jishi и [174] – Dubai. Дифференцирование (см. формулу 2) ведется по радиальному ( $r$ ) и тангенциальному ( $\theta$ ) смещениям центрального атома (первый индекс) и его соседа (второй индекс). Ось  $r$  соединяет центральный атом с его соседом, образуя с осью  $\theta$  правую систему координат.

N	$U_{rr}, \text{eV}/\text{\AA}^2$		$U_{r\theta}, \text{eV}/\text{\AA}^2$		$U_{\theta r}, \text{eV}/\text{\AA}^2$		$U_{\theta\theta}, \text{eV}/\text{\AA}^2$	
	Dubay	Al-Jishi	Dubay	Al-Jishi	Dubay	Al-Jishi	Dubay	Al-Jishi
1	27.3244	19.5325	0	0	0	0	10.2054	16.7175
2	4.6859	7.5575	-0.2811	0	0.2794	0	-2.6147	-3.9832
3	-0.8281	1.7486	0	0	0	0	2.0002	1.1875
4	-0.4057	-1.5946	-0.6482	0	-	0	0.2337	0.593
					0.6483			

Первый набор приведен в работе [173]. В этой работе авторы получают межатомные силовые константы из упругих постоянных объемного материала (графита). При таком подходе можно получить значения межатомных силовых констант для взаимодействия с соседними атомами вплоть до четвертого

соседа в пределах графенового листа. В более современной работе [174] применяется *ab initio* подход, и рассчитываются константы для взаимодействия со всеми атомами до двадцатого соседа. В таблице 4.1 приведены значения силовых констант из работ [173] и [174] для первых четырех соседей. Результаты расчетов дисперсии фононов на базе различных межатомных силовых констант показаны на Рис. 4.4.

#### 4.3.2 Уточнение межатомных силовых констант

Посчитанная описанным выше методом дисперсия фононов должна согласовываться с данными комбинационного рассеяния света в графене [14]. Из Рис. 4.4 видно, что вычисление дисперсии фононов как, основываясь на наборе констант из [173], так и из [174] дает  $1580 \text{ см}^{-1}$  для двукратно вырожденных фононных мод в  $\Gamma$  точке, что хорошо согласуется с наблюдаемым положением [175-178] рамановского  $G$  пика. Для дисперсии фононов, вычисленной на основе констант из работы [174] (авторы Dubay и Kresse) частота  $\text{TO}$  моды вблизи  $K$  точки составляет около  $1390 \text{ см}^{-1}$ .

Из рис 4.4 (б) видно, что это значение имеет серьезное расхождение с экспериментальными данными. Кроме того, такое значение принципиально не может дать значения  $1350 \text{ см}^{-1}$  и  $2700 \text{ см}^{-1}$  для, соответственно,  $D$  и  $2D$  рамановских пиков. Поэтому непосредственное использование для дальнейших целей констант из [174] не желательно, а сами константы должны быть изменены для лучшего воспроизведения фононной дисперсии.

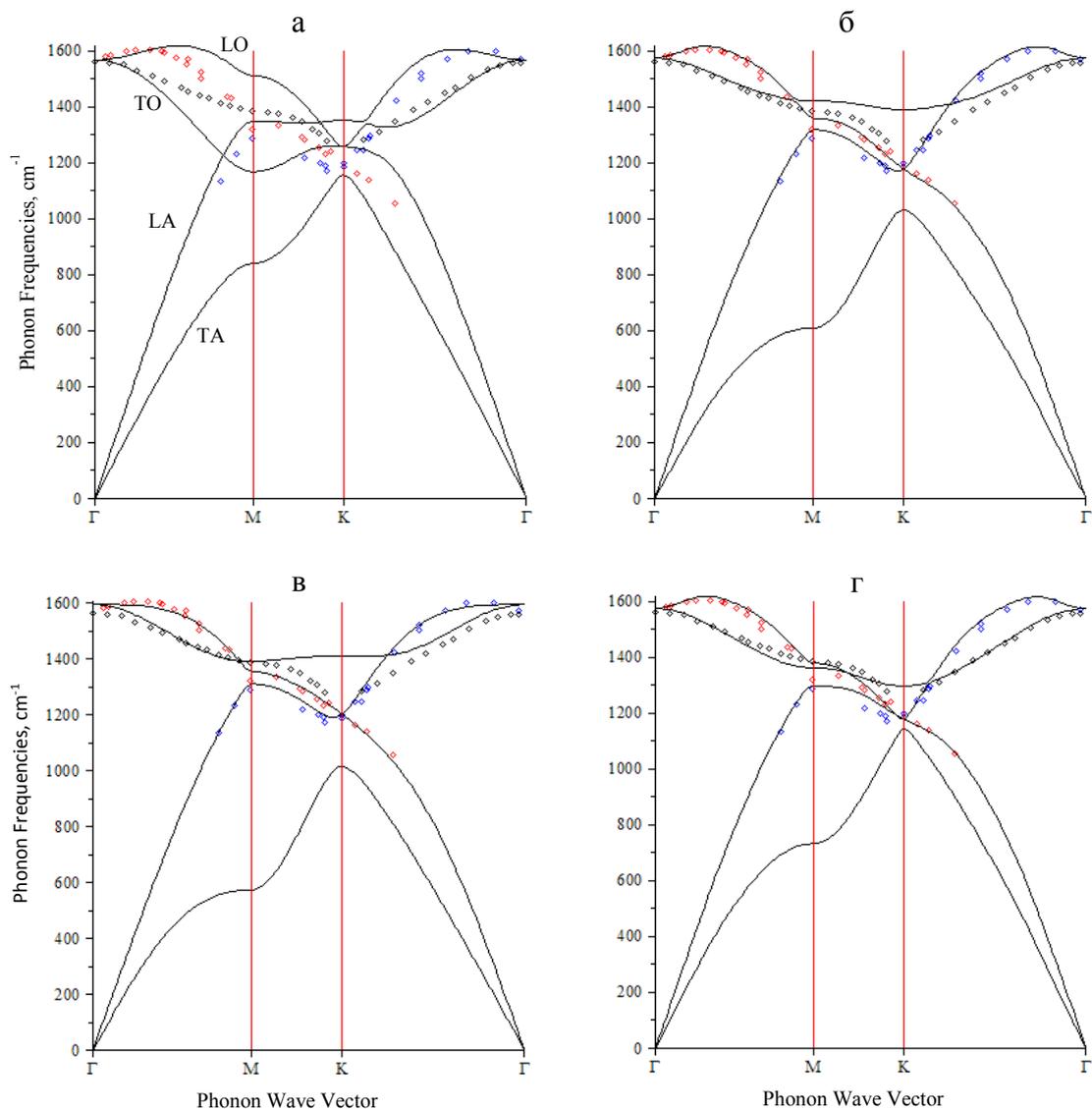


Рис. 4.4. Дисперсия фононов в графене для высоко симметричных направлений, вычисленная на основе различных наборов межатомных силовых констант. (а) Межатомные силовые константы взяты из работы Al-Jishi и Dresselhaus [173] (б) Константы взяты из работы Dubay и Kresse [174]. (в) Константы взяты из [174], но взаимодействие учитывается только между первыми четырьмя соседями. (г) Пересмотренные константы из [174]. Ромбики соответствуют экспериментальным данным из [175].

Al-Jishi и Dresselhaus приводят в [173] межатомные силовые константы для соседей до 4, а Dubay и Kresse в [174] берут в рассмотрение взаимодействие с 20 ближайшими атомами. Поэтому важно понять, какое влияние на точность воспроизведения дисперсии фононов в [174] оказывает

взаимодействие с самыми дальними соседями. На Рис. 4.4 (в) изображена дисперсия фононов в графене, рассчитанная при учете взаимодействия только с 4 ближайшими соседями (как в работе [173]), но сами константы брались из [174], т.е. взаимодействием с атомами с 5 по 20 пренебрегалось. После такой процедуры частота оптических фононов в точке  $\Gamma$  ( $G$  пик) сместилась практически до  $1600\text{см}^{-1}$ . Также существенно увеличились частоты ТО ветви вблизи  $K$  точки. Общий вывод таков, что после пренебрежения взаимодействием с дальними соседями, набор межатомных силовых констант из работы [174] начинает описывать дисперсию фононов значительно хуже, что согласуется с заявлениями авторов о важности дальнего действия.

Таблица 4.1 демонстрирует существенные отличия в наборах межатомных силовых констант из [173] и [174]. Это справедливо даже для первых ближайших соседей. И так как именно их взаимодействие сильнее всего влияет на колебательные свойства графена, то наиболее естественно подвергнуть пересмотру межатомные силовые константы для первого соседа. В то же время частоты в центре зоны Бриллюэна и в ее  $K$  точке можно считать важнейшими особенностями дисперсии фононов в графене. Так что на основе этих двух соображений для уточнения межатомных констант может быть предложен следующий простой алгоритм. Так вводится два подгоночных параметра, имеющих смысл добавок к  $U_{rr}$  и  $U_{\theta\theta}$ . Затем параметры перебираются в интервале  $[-5\text{eV}/\text{\AA}^2..+5\text{eV}/\text{\AA}^2]$  с точностью  $0.25\text{eV}/\text{\AA}^2$ . Далее выбирается тот набор подгоночных параметров, который дает частоты  $1575\pm 5\text{см}^{-1}$  в  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна и  $1300\pm 5\text{см}^{-1}$  в  $K$  точке с наименьшим среднеквадратичным отклонением. Такая процедура дает следующие значения для межатомных силовых констант:  $U_{rr} = 23.57 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ ,  $U_{\theta\theta} = 13.96 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ . По таблице 4.1 видно, что эти значения констант ближе к таковым из [173], чем исходные. По Рис. 4.4 (г) видно, что после такого пересмотра межатомные силовые константы в графене дают лучшее совпадение по частотам для всех мод, чем до него.

Как было показано выше, двухмерная задача о колебательных свойствах графена дает четыре in-plane моды, соответствующие четырем собственным значениям и векторам динамической матрицы. Решения, полученные просто как элементы набора собственных значений и собственных векторов, должны быть разделены на оптические и акустические, продольные и поперечные фононные моды.

Различение поперечной и продольной акустических мод очевидно – это, соответственно, первая и вторая нижние по энергии ветви фононной дисперсии. Они отделены большим энергетическим зазором, что хорошо видно по Рис. 4.4.

Оптические моды соответствуют такому типу колебаний, когда у элементарной ячейки появляется дипольный момент [171]. Для линейной цепочки из разноименно заряженных ионов вполне очевидно, какая фононная ветвь оптическая. Но для графена, конечно же эта задача значительно более сложная и продольное и поперечное оптические колебания нельзя различить так просто. Тем не менее, вполне логично ввести параметр со значением, аналогичным дипольному моменту. Этот параметр соответствовал бы дипольному моменту элементарной ячейки, если бы атомы из подрешеток были заряжены противоположно. Очевидно, этот параметр должен нести все симметричные свойства кристалла и поэтому необходимо выбрать шестиугольную элементарную ячейку, в углах которой находится по «одной трети» атома. Тогда «дипольный момент», показывающий разницу в смещениях атомов из подрешеток A и B запишется как:

$$\mathbf{w} = \frac{1}{3} \left( \mathbf{W}(A) \cdot \left( \sum_{i=1,2,3} \exp(i\mathbf{q}(r_A + R_i)) \right) - \mathbf{W}(B) \cdot \left( \sum_{j=1,2,3} \exp(i\mathbf{q}(r_B + R_j)) \right) \right). \quad (4.18)$$

Здесь  $i$  и  $j$  обозначают атомы в углах шестиугольной ячейки. Для ТО проекция вектора  $\mathbf{w}$  на направление, перпендикулярное волновому вектору  $\mathbf{q}$ , должно быть максимально среди оставшихся двух верхних ветвей. Это может быть выражено так, что параметр

$$\alpha_{TO}(\mathbf{q}) = |\mathbf{w} \times \mathbf{q}|, \quad (4.19)$$

должен быть максимальным для ТО моды. Так что  $\alpha_{TO}$  это и есть требуемый численный критерий для выделения фоновной ТО моды.

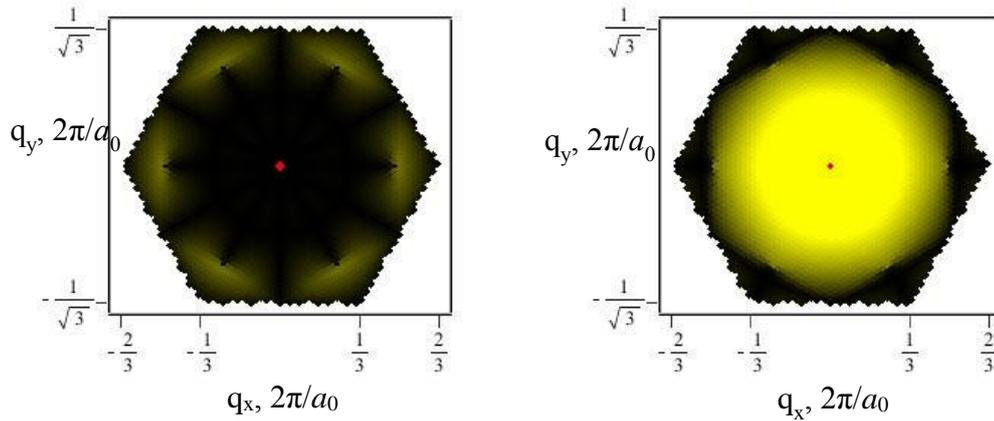


Рис. 4.5 Значения параметра  $\alpha_{TO}$  для верхней по энергии (слева) и второй сверху (справа) фоновных ветвей. Более яркие области соответствуют большему значению  $\alpha_{TO}$ .

В центральной области зоны Бриллюэна ТО и LO моды различаются очень четко. Это хорошо демонстрирует Рис. 4.5. Но вблизи направления К-М классификация фоновных мод затруднена. Верхние ветви имеют очень близкое значение параметра  $\alpha_{TO}$ . Это, несомненно, связано с вырождением по энергии в этом регионе. Пересечение ветвей происходит вблизи границ вписанного в зону Бриллюэна шестиугольника, имеющего свои вершины в К точках. Эти выводы согласуются с общепринятой классификацией фоновных мод в графене, где ТО мода – вторая верхняя в центре зоны Бриллюэна и верхняя вблизи границ.

### 4.3.3. Теория электрон-фононного взаимодействия

Основные электронные и оптические свойства определяются электронами из  $\pi$  оболочек  $sp^2$  гибридизованных атомов углерода. Волновые

функции для электрона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в методе сильной связи пишутся как:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{u,s} C_s(\mathbf{k}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_u - \mathbf{r}_s) \cdot \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_u + \mathbf{r}_s)), \quad (4.20)$$

где  $C_s(\mathbf{k})$  это оператор уничтожения электрона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  на подрешетке типа  $s$  и, наконец,  $\varphi(\mathbf{r})$  – это атомная волновая функция, близкая по форме к  $p$  орбитали

Электрон-фононный матричный элемент определяет процесс рассеяния электрона из состояния с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в состояние с волновым вектором  $\mathbf{k}'$  в пределах одной зоны (проводимости или валентной) на возмущении потенциала  $\Delta V_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ , вызванном смещениями атомов, соответствующими колебанию с волновым вектором  $\mathbf{q}$  [179]:

$$M_{e-ph}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}) \stackrel{def}{=} M_{e-ph}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}'}^{\dagger}(\mathbf{r}) \Delta V_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.21)$$

Основные формулы для нахождения возмущенного потенциала  $\Delta V_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$  представлены в [149]. Однако, авторы не приводят двумерных зависимостей матричного элемента от волнового вектора фонона. Данная же работа как раз и посвящена такому расчету.

Фонон – это волна смещений атомов из положений их равновесия, которая вызывает отклонение потенциала от потенциала невозмущенного кристалла. Следовательно, электрон получает возможность рассеяться на подобном возмущении. В случае достаточно малых температур амплитуда смещений атомов мала, и верно, что возмущение потенциала прямо пропорционально смещениям атомов. Поэтому в следующем выражении потенциал представлен как скалярное произведение амплитуды смещения атома  $\mathbf{W}$  (естественно, пишется и фаза в виде экспоненты) и градиента некоторого потенциала  $U$ :

$$\delta V_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \sum_{u',s'} (\mathbf{W}_{s'}(\mathbf{q}) \cdot \nabla U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u'} - \mathbf{r}_{s'})) \cdot \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{u'} + \mathbf{r}_{s'})), \quad (4.22)$$

где производится суммирование по индексу  $s''$ , обозначающему тип подрешетки к которой принадлежит атом и индексу ячейки  $u''$ .  $\mathbf{W}_{s''}(\mathbf{q})$  – комплексная амплитуда смещения атома  $s''$  для колебания с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . Как уже упоминалось выше,  $\mathbf{W}_{s''}(\mathbf{q})$  – это компонента собственного вектора, соответствующего требуемой фононной моде, динамической матрицы, построенной для волнового вектора  $\mathbf{q}$ . Амплитуда нормирована на единицу, и для перехода к количественным оценкам, она должна быть домножена на соответствующий множитель.

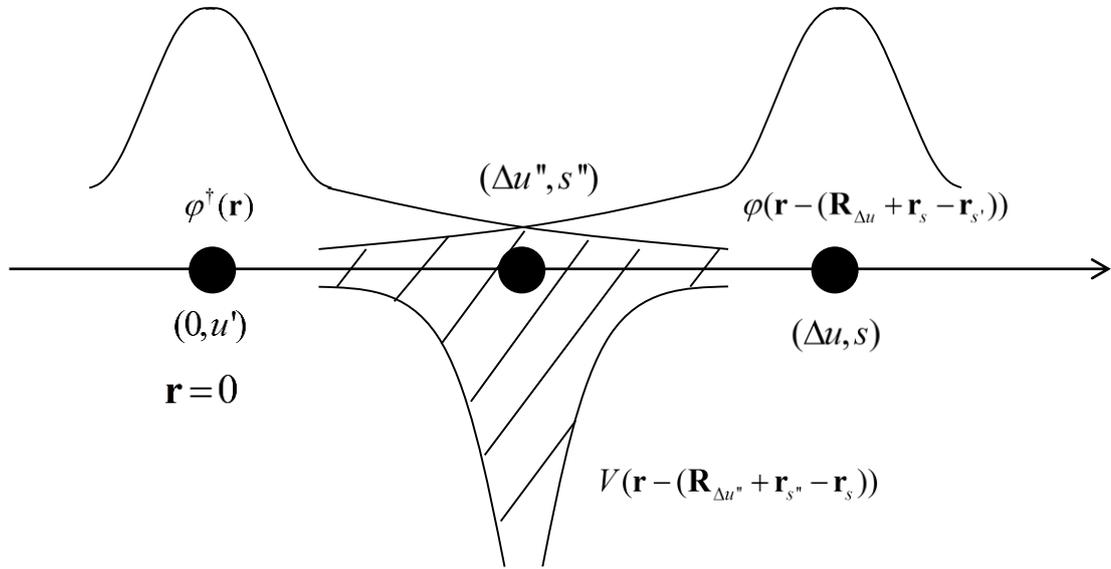


Рис. 4.6. Схема, иллюстрирующая структуру слагаемых в выражении (4.23).

После подстановки волновой функции и потенциала в выражение для матричного элемента получается следующее выражение:

$$\Delta \hat{V}_{\mathbf{q}}(r) = \sum_{u,s} \sum_{u'',s''} C_{s',\dagger}(\mathbf{k}') C_s(\mathbf{k}) \cdot \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\Delta u} + r_s) - i(\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{R}_{u'} + i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\Delta u''} + r_{s''})) \times (4.23)$$

$$\times (W_{s''}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{g}(s'; \Delta u, s; \Delta u'', s'')),$$

где

$$\mathbf{g}(u'; \Delta u, s; \Delta u'', s'') = \int d\mathbf{r} \left[ \varphi^\dagger(\mathbf{r}) \nabla V(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_{\Delta u''} + r_{s''} - r_{s'})) \varphi(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_{\Delta u} + r_s - r_{s'})) \right] (4.24)$$

Конечное состояние электрона обозначается индексом подрешетки  $s'$ . Начальное – относительным индексом ячейки  $\Delta u$  и индексом подрешетки  $s$ . Для атома, создающего потенциал, эти индексы отмечены двумя штрихами ( $\Delta u'', s''$ ). Главный вклад дается теми слагаемыми, у которых два из трех атомов в сумме (4.23) совпадают [149]. Конкретная форма этих слагаемых показана ниже.

$$\mathbf{g}(s'; 0, s'; \Delta u'', s'') = \frac{\mathbf{R}_{\Delta u''} + \mathbf{r}_{s''} - \mathbf{r}_{s'}}{|\mathbf{R}_{\Delta u''} + \mathbf{r}_{s''} - \mathbf{r}_{s'}|} \cdot \lambda(|\mathbf{R}_{\Delta u''} + \mathbf{r}_{s''} - \mathbf{r}_{s'}|), \quad (4.25)$$

- это так называемые off-site слагаемые, следуя работе [149]. Начальное и конечное состояния в теории возмущений соответствуют одной и той же подрешетке и задаются индексом  $s'$ , а потенциал наводится соседом ( $\Delta u'', s''$ ). Эти слагаемые соответствуют возмущению диагональных членов в гамильтониане. Далее

$$\mathbf{g}(s'; \Delta u, s; 0, s') = \frac{\mathbf{R}_{\Delta u} + \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}}{|\mathbf{R}_{\Delta u} + \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}|} \cdot \alpha(|\mathbf{R}_{\Delta u} + \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}|), \quad (4.26)$$

$$\mathbf{g}(s'; \Delta u, s; \Delta u, s) = -\frac{\mathbf{R}_{\Delta u} + \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}}{|\mathbf{R}_{\Delta u} + \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}|} \cdot \alpha(|\mathbf{R}_{\Delta u} + \mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{s'}|). \quad (4.27)$$

соответствуют on-site слагаемым. Конечное состояние задаётся индексом подрешетки  $s'$ , а начальное - индексами  $(u, s)$ . Потенциал наводится или начальным или конечным атомом, что проявляется в знаке. Результаты расчетов для величин  $\alpha$  и  $\lambda$  даны в [149]. Их возможно аппроксимировать с помощью формулы:

$$\alpha(r), \lambda(r) = \frac{1}{50} (A - B \cdot \exp(r/R)) [eV/A], \quad (4.28)$$

где  $R_a = R_l = 0.514 \text{ \AA}$ ,  $A_a = -0.00295$ ,  $B_a = -2.5$ ,  $A_l = -0.00242$ ,  $B_l = 1.49$ . Эти зависимости важны для получения абсолютных цифр и для выхода за рамки приближения первых ближайших соседей при рассмотрении электрон-фононного взаимодействия.

#### 4.3.4 Результаты расчетов матричного элемента

Электроны вблизи уровня Ферми дают основной вклад в проводимость материала. Из-за дисперсии такие электроны лежат вблизи К точек. Также, видимый свет может возбуждать электроны тоже только вблизи К точек. Все это означает, что главный интерес представляют особенности рассеяния электронов из окрестностей К точек [180].

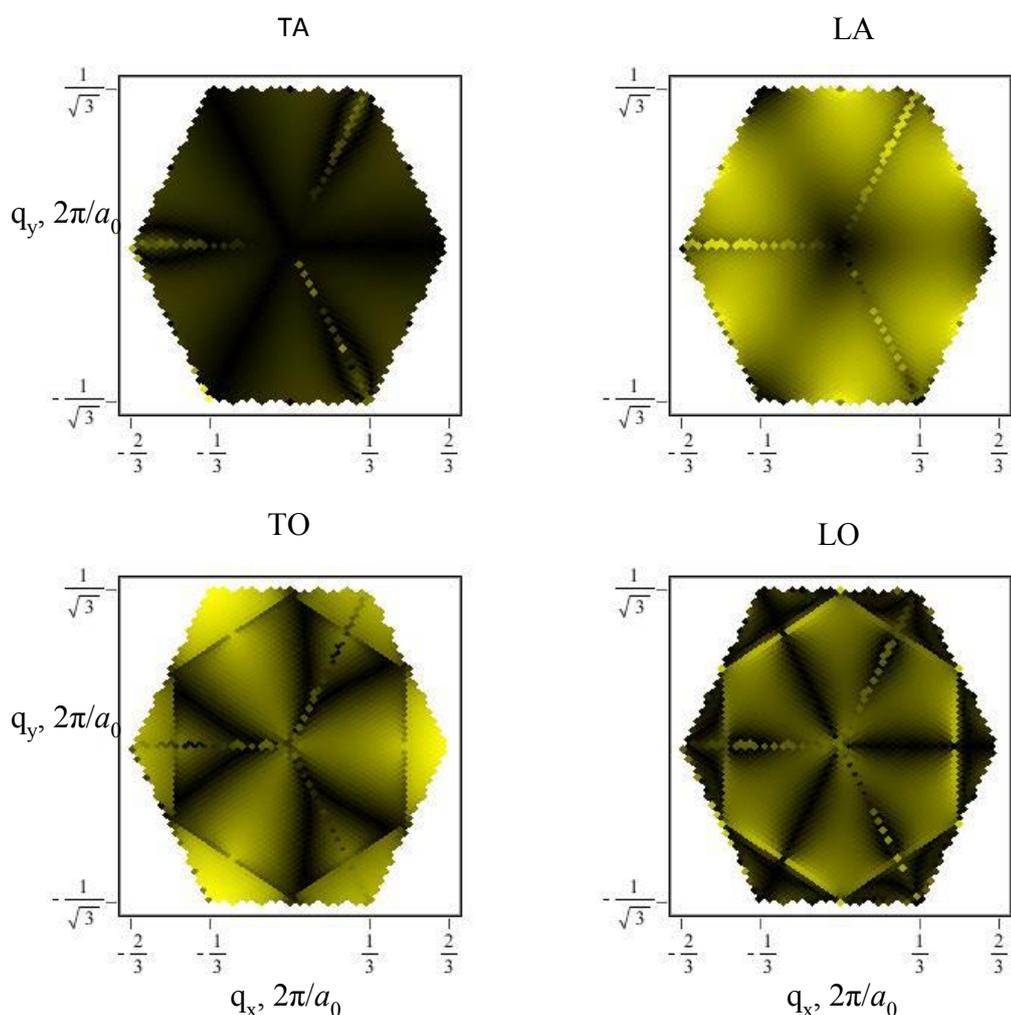


Рис. 4.7. Абсолютные значения электрон-фононного матричного элемента для in-plane мод. Более светлые области соответствуют большим значениям модуля матричного элемента. Рисунки даны в одинаковом энергетическом масштабе.

На Рис. 4.7 приведены абсолютные значения матричного элемента рассеяния электрона на фоне для TO, LO, TA и LA мод в зависимости волнового вектора фонона  $\mathbf{q}$ . При этом электрон из начального состояния  $\mathbf{k}$ ,

соответствующего К точке, переходит в конечное состояние с волновым вектором  $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ .

Высокая анизотропия матричного элемента хорошо видна по рисунку 4.7. Матричный элемент обладает  $D_{3h}$  симметрией, что определяется соответствующей симметрией графена в К точке. В общем, характерные точки, направления и сегменты зоны Бриллюэна с большими и малыми значениями модуля матричного элемента, полученные в данной работе, совпадают с таковыми из [161]. Так для ТО моды получены особенность около К точки и наоборот минимум вблизи К' точки (неэквивалентной дираковской точки). Это верно и для работы [147]. Из различий следует отметить, что в [147] предсказывается нулевое значение матричного элемента для ТО моды в центре зоны Бриллюэна, что расходится с полученными результатами.

И, наконец, существуют оценки [161] зависимости электрон-фононного матричного элемента, выполненные для электрона в К точке в приближении длинных волн. Они дают следующие аналитические зависимости для матричного элемента от модуля волнового вектора фонона  $q$  для акустических мод:

$$M_{e-ph}^{TA,LA} \sim q, \quad (4.29)$$

а для оптических:

$$M_{e-ph}^{TO,LO} \sim const. \quad (4.30)$$

Видно, что полученные результаты согласуются с оценками из [161] и, кроме того, показывают анизотропию матричного элемента.

#### **4.4 Эффект выпрямления тока и фотогальванический эффект в графене при асимметричном рассеянии на треугольных дефектах**

Значительное место в изучении графена отводится его электронным и транспортным свойствам, в частности, нелинейному транспорту [181]. К нелинейным транспортным эффектам относится так называемый эффект храповика, то есть появление постоянного потока носителей при воздействии

периодической или стохастической внешней силы, поток при этом нелинеен по отношению к ее амплитуде [138,182-184]. Разновидностью эффекта храповика можно считать фотогальванический эффект, в котором роль внешней силы играет электромагнитное излучение. Эффект храповика является физическим принципом, на котором могут быть реализованы детекторы терагерцового излучения. Подобные устройства уже были созданы на основе квантовых ям [185,186].

Данная часть работы посвящена теоретическому изучению эффекта храповика в графене, вызванному асимметричным рассеянием носителей на дефектах, обладающих нерассмотренной ранее для неоднородностей в графене симметрией равностороннего треугольника, а именно,  $C_{3v}$ , см. Рис. 4.8. Данная симметрия позволяет записать связь между внешним электрическим полем и величиной тока храповика следующим образом [185]:

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \chi \begin{pmatrix} E_x E_y^* + E_y E_x^* \\ |E_x|^2 - |E_y|^2 \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

Будет последовательно развита теория эффекта храповика в графене, начиная от вычисления темпа переходов при рассеянии на дефектах различной природы и использования данных величин при решении кинетического уравнения Больцмана и заканчивая получением численных оценок для тока храповика. Будет рассматриваться рассеяние и вычисляться соответствующий темп переходов с помощью квантовомеханической теории возмущений для тримера, состоящего из точечных дефектов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника и в классическом случае для рассеяния на сплошном равностороннем треугольнике. Итерационное решение уравнения Больцмана будет вестись аналогично другим задачам, посвященным нелинейным транспортным эффектам в двухмерных системах [138,182].

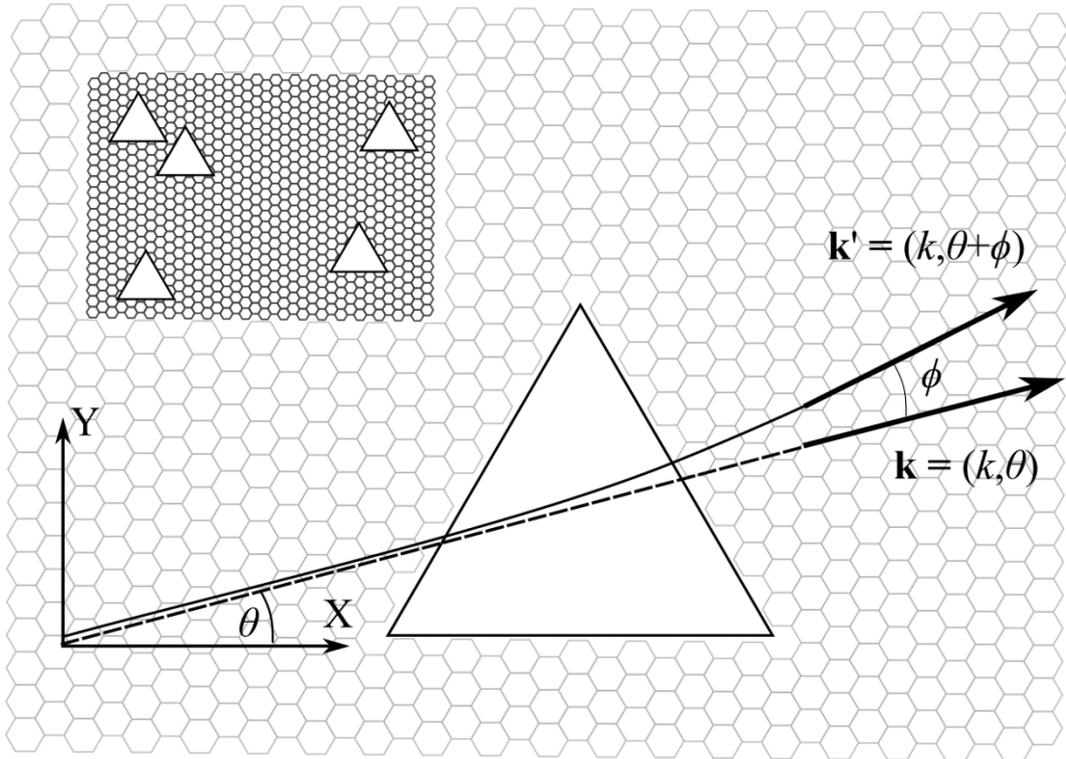


Рис. 4.8. Геометрия задачи. Одна из сторон треугольника параллельна оси X. Волновой вектор  $\mathbf{k}$  начального состояния электрона (до рассеяния) имеет полярный угол  $\theta$ . Волновой вектор  $\mathbf{k}'$  конечного состояния имеет полярный угол  $\theta + \phi$ . Для проявления эффекта храповика треугольные дефекты должны быть ориентированы одинаково во всем образце графена, как это изображено на вставке в левом верхнем углу.

### 4.3.1 Формализм физической кинетики для описания асимметричного рассеяния. Асимметричная часть столкновительного интеграла

Причиной проявления эффекта храповика является нарушение симметрии по отношению к инверсии пространства. В частности, эффект храповика может быть обусловлен т.н. асимметричным рассеянием, при котором  $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \neq W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ , где  $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  - темп переходов электронов из состояния с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в состояние с волновым вектором  $\mathbf{k}'$ , что соответствует нарушению принципа детального равновесия. При этом общее свойство упругого рассеяния  $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = W(-\mathbf{k}', -\mathbf{k})$  выполняется.

Для описания асимметричного рассеяния столкновительный интеграл, показывающий скорость релаксации функции распределения носителей за

счет перехода при рассеянии из состояния  $\mathbf{k}$  в состояние  $\mathbf{k}'$  и имеющий размерность обратных секунд, может быть разбит на симметричную и асимметричную части следующим образом:

$$St(f(\mathbf{k})) = \int d\mathbf{k}' W^{symm}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (f(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k}')) + \int d\mathbf{k}' W^{as}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (f(\mathbf{k}) + f(\mathbf{k}')), \quad (4.32)$$

где

$$\begin{aligned} W^{symm}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \frac{1}{2} (W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + W(\mathbf{k}', \mathbf{k})) \\ W^{as}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \frac{1}{2} (W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - W(\mathbf{k}', \mathbf{k})). \end{aligned} \quad (4.33)$$

При этом асимметричная часть темпа переходов  $W^{as}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  обычно много меньше симметричной части  $W^{symm}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ , которая близка к обыкновенному темпу переходов  $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ . Симметричная часть столкновительного интеграла имеет привычный для физической кинетики вид и включает, как рассеяние на асимметричных дефектах, так и рассеяние на собственных дефектах образца. Если рассеяние на собственных дефектах превалирует, то симметричная часть может быть корректно рассмотрена в рамках приближения времени релаксации. В данной работе далее будет считаться, что вклад от рассеяния на рассматриваемых треугольных дефектах мал по сравнению с вкладом от собственных дефектов.

Упругость рассеяния, которая проявляется в виде наличия дельта-функции от разности энергий начального и конечного состояний в выражении для асимметричной части темпа переходов  $W^{as}$ , позволяет перейти от задания начального  $\mathbf{k}$  и конечного  $\mathbf{k}'$  волновых векторов электрона к модулю этих волновых векторов  $k$ , полярному углу  $\theta$  волнового вектора  $\mathbf{k}$  начального состояния и углу рассеяния  $\phi$ . В дальнейшем величины  $\theta$  и  $\phi$  также будут применяться, и их смысл будет таким же. Асимметричная часть столкновительного интеграла может быть записана в качестве оператора, действующего на функцию распределения носителей, который при явном использовании упругости рассеяния будет выглядеть как

$$Af(k, \theta) = \frac{1}{4\pi^2} \int k dk \int d\phi W^{as}(k, \theta, \phi) (f(k, \theta) + f(k, \theta + \phi)) \quad (4.34)$$

#### 4.4.2 Асимметричное рассеяние на тримере из точечных дефектов

В данной части работы в квантовомеханическом приближении будет получена асимметричная часть темпа переходов при рассеянии на тримере, состоящем из точечных дефектов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника, имеющего длину стороны малую по сравнению с длиной волны рассеиваемого электрона.

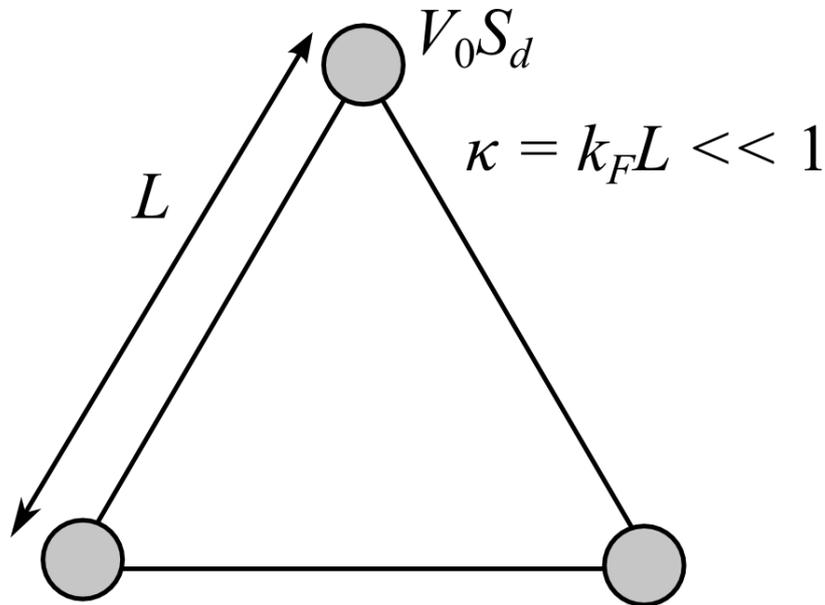


Рис. 4.9. Тример, состоящий из точечных дефектов, расположенных в углах равностороннего треугольника. Длина стороны треугольника предполагается много меньшей, чем характерная длина волны электронов в образце, что соответствует условию  $\kappa = k_F L \ll 1$ .

Золотое правило Ферми, дающее темп переходов из состояния  $\mathbf{k}$  в состояние  $\mathbf{k}'$  для двухмерных дираковских фермионов с дисперсией  $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar v_f k$ , выглядит следующим образом:

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}' = \frac{2\pi}{\hbar} |F|^2 \frac{S}{\hbar v_F} \delta(k - k') d\mathbf{k}' \quad (4.36)$$

Где  $F$  – амплитуда перехода, совпадающая в первом борновском приближении с матричным элементом  $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  потенциала, на котором происходит рассеяние.  $S$  в выражении выше – это площадь всего образца. Видно, что принцип детального равновесия в первом Борновском приближении выполняется автоматически, и эффект храповика не может быть получен. В высшем порядке теории возмущений имеется следующее выражение для асимметричной части темпа переходов [187]:

$$W^{as}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}' = d\mathbf{k}' \frac{S^2}{2\pi\hbar^3 v_F^2} \delta(k - k') \times \quad (4.37)$$

$$\times \Im \left[ V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \int d\mathbf{k}'' V(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') V(\mathbf{k}'', \mathbf{k}) \delta(k - k'') \right].$$

Рассеиватель, представляющий из себя тример из точечных дефектов, расположенных в вершинах равностороннего треугольника, рассматриваемый в данной работе (см. Рис. 4.9), описывается потенциалом

$$V(\mathbf{r}) = V_0 S_d \sum_{i=1,2,3} \delta(\mathbf{r}/L - \mathbf{p}_i), \quad (4.38)$$

где  $L$  – это длина стороны треугольника, в вершинах которого расположены точечные дефекты,  $V_0$  – глубина точечного дефекта, а  $S_d$  – его площадь,  $\mathbf{p}_1 = (0,1)$ ,  $\mathbf{p}_2 = (\sqrt{3}/2, -1/2)$ ,  $\mathbf{p}_3 = (-\sqrt{3}/2, -1/2)$ . Матричный элемент такого потенциала выглядит как

$$V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{V_0 S_d}{S} v(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \quad (4.39)$$

где введен безразмерный матричный элемент  $v$  зависящий от волновых векторов, нормированных на длину стороны треугольника как  $\mathbf{k} = \mathbf{k}L$ ,  $\mathbf{k}' = \mathbf{k}'L$ :

$$v(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{2} \left( 1 + e^{i(\theta_{\mathbf{k}} - \theta_{\mathbf{k}'})} \right) \sum_{i=1,2,3} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{p}_i} \quad (4.40)$$

Множитель в круглых скобках определяется спинорной природой волновой функции электрона в графене, содержащей зависимость от полярного угла волнового вектора электрона  $\theta_{\mathbf{k}}$ .

Асимметричная часть темпа переходов (4.37) при этом приобретает вид

$$W^{as}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}' = d\mathbf{k}' \frac{(V_0 S_d)^3}{2\pi\hbar^3 v_F^2 SL} \delta(k - k') w^{as}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'), \quad (4.41)$$

где введена следующая безразмерная величина

$$w^{as}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \Im \left[ v(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \int d\mathbf{k}'' v(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') v(\mathbf{k}'', \mathbf{k}) \delta(\kappa - \kappa'') \right]. \quad (4.42)$$

При подстановке в нее матричного элемента (4.40) эта величина может быть получена аналитически как функция от безразмерного модуля волновых векторов начального и конечного состояний  $\kappa$ , полярного угла  $\theta$  волнового вектора  $\mathbf{k}$ , и угла рассеяния  $\phi$  [188]. Для  $\kappa \ll 1$  она принимает вид

$$w^{as}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{3\pi\kappa^3}{2} \frac{(1 + \cos(\phi))}{4} \cos\left(\frac{3\phi}{2} + 3\theta\right) \times \left( 3\sin\left(\frac{\phi}{2}\right) + 2\sin\left(\frac{3\phi}{2}\right) \right) \quad (4.43)$$

На Рис. 4.10 изображены графики данного выражения как функции от  $\phi$

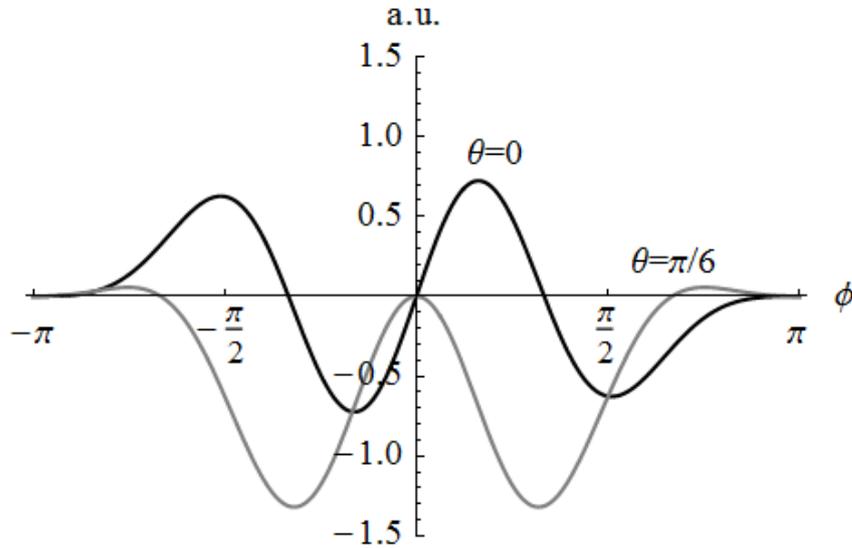


Рис. 4.10. Зависимость асимметричной части темпа переходов для тримера из точечных дефектов от угла рассеяния  $\phi$  для  $\theta = 0$  (черная линия) и  $\theta = \pi/6$  (серая линия). Угол  $\theta = 0$  соответствует начальному волновому вектору, параллельному одной из сторон треугольника, при этом наблюдается максимальная асимметрия. Угол  $\theta = \pi/6$  соответствует начальному волновому вектору параллельному одной из осей симметрии треугольника, при этом зависимость оказывается четной функцией от  $\phi$ .

для  $\theta = 0$ , когда начальное состояние имеет волновой вектор параллельный одной из сторон треугольника и для  $\theta = \pi/6$ , когда начальное состояние имеет волновой вектор параллельный одной из осей симметрии треугольника.

#### 4.4.3 Асимметричное рассеяние в классическом приближении

Рассеяние в классическом приближении соответствует правилам упругого отражения жесткого шара от непроницаемой стенки, когда угол падения электрона на стенку треугольника равен углу отражения, см. Рис. 4.11. Аналогичны правила отражения луча в классической оптике.

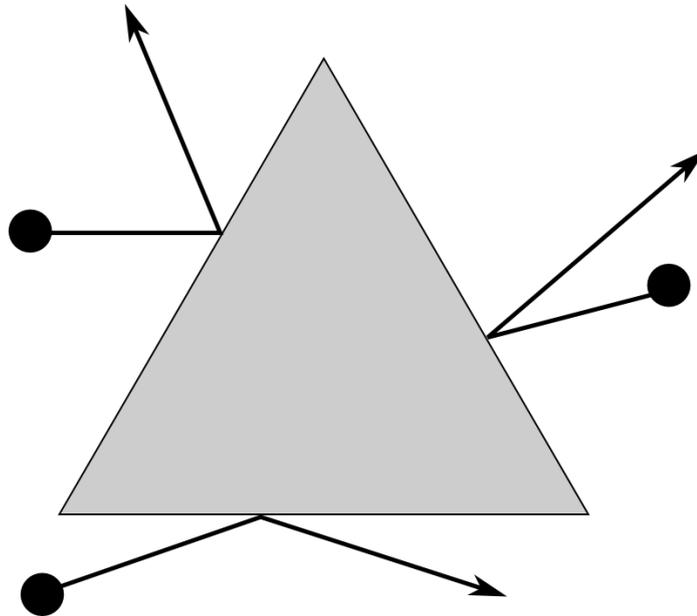


Рис. 4.11. При рассмотрении рассеяния носителей в классическом приближении считается, что угол падения на твердую стенку треугольного рассеивателя равен углу отражения.

Темп переходов при рассеянии на равностороннем треугольнике дается следующим выражением:

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') d\mathbf{k}' = d\mathbf{k} \frac{v_F L}{S} \frac{\delta(k - k')}{k} G(\theta, \phi), \quad (4.44)$$

где функция  $G(\theta, \phi)$  имеет период по углу  $\theta$  равный  $2\pi/3$ . На промежутке от 0 до  $2\pi/3$  она задается как

$$G(\theta, \phi) = \begin{cases} \delta(\phi - (\frac{2\pi}{3} - 2\theta)) \sin(\frac{\pi}{3} - \theta) + \\ + \delta(\phi + 2\theta) \sin(\theta), 0 < \theta < \frac{\pi}{3}; \\ \delta(\phi + 2\theta) \sin(\theta), \frac{\pi}{3} < \theta < \frac{\pi}{2}; \\ \delta(\phi - (2\pi - 2\theta)) \sin(\theta), \frac{\pi}{2} < \theta < \frac{2\pi}{3}. \end{cases} \quad (4.45)$$

Ребро треугольника имеет длину  $L$ , а  $S$  – площадь образца графена. Выражение для асимметричной части получается простым вычитанием темпа переходов (4.44) для соответствующих углов

$$W^{as}(k, \theta, \phi) = \frac{v_f L}{S} \frac{\delta(k - k')}{k} (G(\theta, \phi) - G(\theta + \phi, -\phi)), \quad (4.46)$$

#### 4.4.4 Итерационное решение кинетического уравнения Больцмана

В случае, когда вклад в рассеяние от асимметричной части темпа переходов мал по сравнению с вкладом от симметричной части, эффект храповика проявляется в квадратичной по внешнему электрическому полю и линейной по влиянию асимметрии поправке функции распределения электронов. Это видно из стандартного решения кинетического уравнения Больцмана, в котором необходимы три итерации. Электрическое поле записывается как  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{i\omega t} + C.C.$  Поправка к функции распределения, определяющая эффект храповика, является суммой двух слагаемых. Первое слагаемое может быть записано как

$$f^I = \tau \frac{e\mathbf{E}^*}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \hat{A} \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f^{(0)}(k, \theta), \quad (4.47)$$

а второе как

$$f^{II} = \tau \hat{A} \frac{e\mathbf{E}^*}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} \frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f^{(0)}(k, \theta). \quad (4.48)$$

$\tau$  в выражениях выше – это время релаксации для соответствующей угловой гармоники функции распределения, а  $f^{(0)}$  – равновесная функция распределения носителей. В характерном для графена случае сильно вырожденного электронного газа она может быть приближена ступенчатой функцией с заселенными состояниями, имеющими предельный волновой

вектор  $k_F$ . Ток храповика выражается через введенные выше слагаемые стандартным образом:

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \frac{ev_F}{\pi^2} \int k dk d\theta \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ \sin(\theta) \end{pmatrix} (f' + f''), \quad (4.49)$$

Как было сказано выше, предполагается, что электропроводность образца определяется собственными дефектами графена, и внесение дефектов треугольной формы не оказывает существенного влияния на времена релаксации носителей. Обыкновенно проводимость в графене связывают с двумя типами дефектов: короткодействующими и дальнедействующими кулоновскими примесями. Рассеяние на кулоновских дефектах дает следующие зависимости времен релаксации от модуля волнового вектора для первой (пропорциональной  $\sin \theta$  и  $\cos \theta$ ) и второй (пропорциональной  $\sin 2\theta$  и  $\cos 2\theta$ ) угловых гармоник поправки к функции распределения носителей:

$$\tau_1(k) = \tau_{tr} \frac{k}{k_F}, \quad \tau_2(k) = 3\tau_1(k), \quad (4.50)$$

При рассеянии на короткодействующих дефектах зависимости времен релаксации первой и второй гармоник от волнового вектора выглядят как

$$\tau_1(k) = \tau_{tr} \frac{k_F}{k}, \quad \tau_2(k) = \frac{1}{2} \tau_1(k), \quad (4.51)$$

$\tau_{tr}$  в приведенных выше выражениях - это транспортное время релаксации носителей, напрямую связанное с электропроводностью образца. Ввиду линейной дисперсии носителей в графене аналогичный вид имеют зависимости времен релаксации от энергии.

#### 4.4.5 Результаты и обсуждение

В таблице 4.2 приведены аналитические выражения для тока храповика, а именно, коэффициента  $\chi$  (см. выражение (4.31)), в графене с различными типами треугольных дефектов, рассмотренными выше. В ячейках таблицы, в которых представлены выражения, соответствующие произвольному типу

собственной электропроводности образца используется следующее обозначение

$$\tau_{n,\omega} = \frac{\tau_n(k)}{1 - i\omega\tau_n(k)}, \quad (4.52)$$

поэтому для получения физического ответа неявно предполагается взятие действительной части от коэффициента  $\chi$ . Обозначение  $\tau'$  подразумевает дифференцирование времен релаксации по волновому вектору. Подстановка явных зависимостей времен релаксации от модуля волнового вектора из (4.50) и (4.51) позволяет получить выражения для тока храповика в графене с собственным механизмом электропроводности, определяемым кулоновскими или короткодействующими дефектами.

Таблица 4.2. Аналитические выражения для тока храповика, для различных типов дефектов треугольной формы. Приведены выражения для произвольных зависимостей времен релаксации, а также для времен релаксации, определяемых конкретными типами собственной проводимости образца, а именно для кулоновских и короткодействующих дефектов.

Тип собственных дефектов		Выражение для тока храповика
Триммер из точечных дефектов	Произвольный	$\chi_{tr} = \tau_{1,\omega} \left( 6\tau_1(\tau_2 - \tau_{2,\omega}) + k_F((\tau_1\tau_2)'+6\tau_{2,\omega}\tau_1') \right) \frac{(V_0 S_d k_F L)^3 k_F^2}{64\pi^2 \hbar^5 v_f} e^3 n$
	Кулоновск.	$\chi_{tr,C} = \frac{21\tau_{tr}^3}{256(1 + \omega^2\tau_{tr}^2)} \frac{(V_0 S_d k_F L)^3 k_F^2}{\pi^2 \hbar^5 v_F} e^3 n$
	Короткодейств.	$\chi_{tr,s} = \frac{(-28 + 29\omega^2\tau_{tr}^2)\tau_{tr}^3}{512(1 + \omega^2\tau_{tr}^2)(1 + 4\omega^2\tau_{tr}^2)} \frac{(V_0 S_d k_F L)^3 k_F^2}{\pi^2 \hbar^5 v_F} e^3 n$
Рассеяние в классическом случае	Произвольный	$\chi_{cl} = \tau_{1,\omega} \left( \tau_1(\tau_{2,\omega} + 2\tau_2) + k_F((\tau_1\tau_2)' - \tau_{2,\omega}\tau_1') \right) \frac{3v_F^2 L}{32\pi^3 \hbar^2} e^3 n$
	Кулоновск.	$\chi_{cl} = \frac{9\tau_{tr}^3}{32(1 + \omega^2\tau_{tr}^2)} \frac{3v_F^2 L}{\pi^3 \hbar^2} e^3 n$
	Короткодейств.	$\chi_{cl} = \frac{3(4 - \omega^2\tau_{tr}^2)\tau_{tr}^3}{64(4 + \omega^2\tau_{tr}^2)(1 + \omega^2\tau_{tr}^2)} \frac{3v_F^2 L}{\pi^3 \hbar^2} e^3 n$

Зависимости тока храповика от частоты электрического поля приведены на Рис. 4.12 и Рис. 4.13 для рассеяния на тримере из точечных дефектов и рассеяния в классическом случае, соответственно. Рассмотрены механизмы собственной проводимости графена, определяемой рассеянием на кулоновских и короткодействующих примесях. И для рассеяния на тримерах и для рассеяния в классическом приближении при проводимости образца, определяемой рассеянием на собственных кулоновских дефектах, абсолютное значение тока храповика монотонно падает при увеличении частоты. При проводимости же, определяемой рассеянием на короткодействующих дефектах ток храповика меняет свой знак при частоте, сравнимой с обратным транспортным временем релаксации. При больших частотах ток храповика ведет себя в обоих случаях как  $1/(\omega\tau_{tr})^2$ .

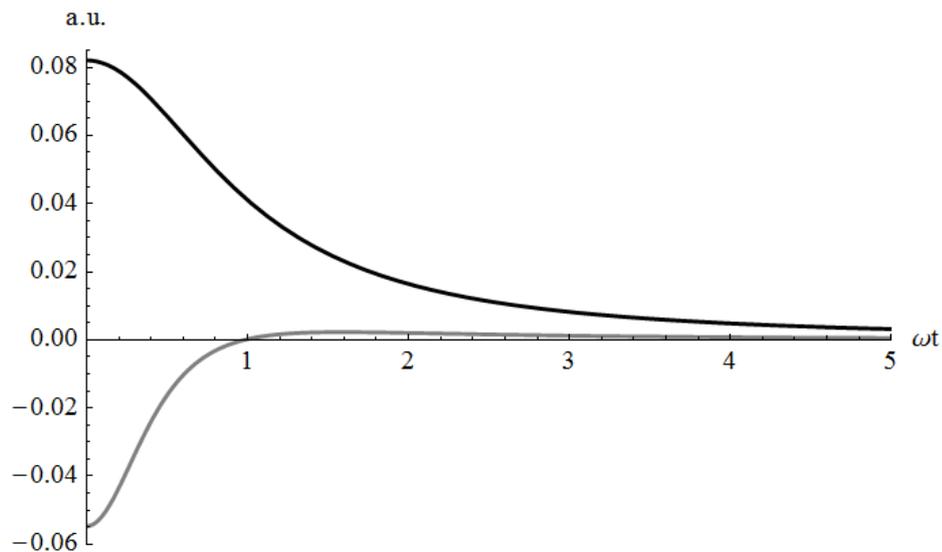


Рис. 4.12. Зависимости тока храповика от частоты электрического поля для рассеяния на тримере из точечных дефектов. Черная кривая соответствует образцу с кулоновскими дефектами, а серая – с короткодействующим. Амплитуда дана в относительных единицах.

Ответ для случая классического рассеяния содержит постоянную Планка, однако, она может быть исключена, если осуществить переход к классическим величинам, а именно, связать концентрацию носителей  $n_s$  и импульс Ферми  $p_F = \hbar k_F$  как  $n_s = (p_F/\hbar)^2/\pi$ . В квантовомеханическом

рассмотрении постоянная планка окажется при аналогичной постановке стоящей в третьей степени, что соответствует третьему порядку теории возмущений.

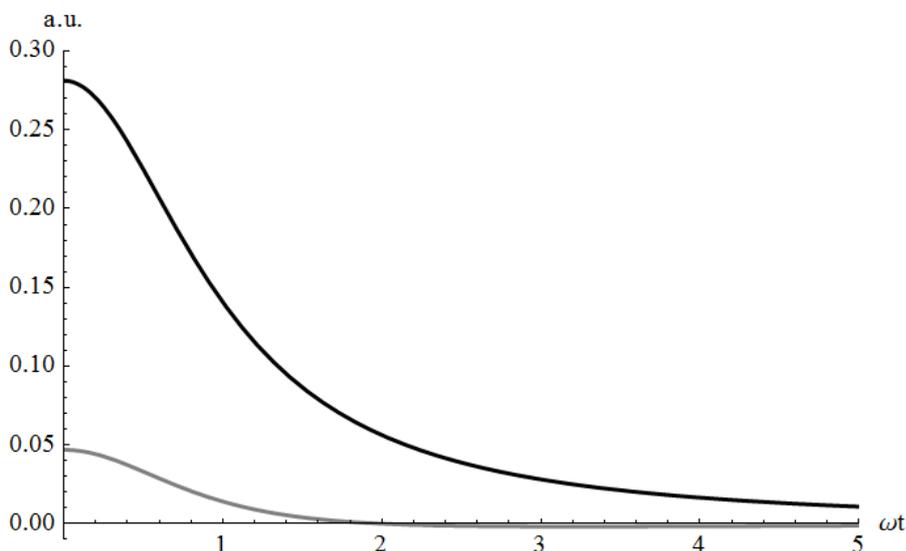


Рис. 4.13. Зависимость тока хrapовика от частоты электрического поля для рассеяния на макроскопическом треугольнике в классическом приближении. Черная кривая соответствует образцу с кулоновскими дефектам, а серая — с короткодействующим. Амплитуда дана в относительных единицах.

В таблице 4.3 приведены численные оценки для тока хrapовика (в пА на сантиметр), который возникнет в образце при приложении напряжения амплитудой 1 В/см. Концентрация треугольных рассеивателей  $n$  предполагается равной  $1 \text{ мкм}^{-2}$ . Параметры треугольных рассеивателей даны в самой таблице. Величины, задающие электропроводность образца, а именно  $\varepsilon_F = 0.24 \text{ эВ}$  и  $\tau_{tr} = 6.3 \cdot 10^{-14} \text{ с}$  взяты из работы [189], проводимость образца определяется кулоновскими дефектами.

Таблица 4.3. Численные оценки для тока храповика.

Тип рассеивателя	Параметры рассеивателя	Ток храповика, $\text{пА} \cdot \text{см} \cdot \text{В}^{-2}$
Тример из точечных дефектов	$V_0 S_d = 0.1 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^2, L = 1 \text{ нм}$	$3.4 \cdot 10^{-6}$
Рассеяние в классическом случае	$L = 100 \text{ нм}$	28

Как видно, рассеяние на макроскопическом треугольнике, когда действуют классические правила, может обеспечить гораздо большие значения тока храповика в расчете на единственный рассеиватель, чем рассеяние на тримере из точечных дефектов, когда актуальны правила квантовой механики. Физически такой тип рассеяния может быть реализован механической или ионной перфорацией графенового листа. Однако ввиду большого собственного размера концентрация таких рассеивателей не может быть большой. Концентрация тримеров из точечных дефектов может быть существенно выше.

#### 4.5 Выводы

В данной главе были рассмотрены различные транспортные эффекты в графене, в частности определяемые его колебательными свойствами. Было показано, что вклад в термоэлектродвижущую силу от увлечения электронов фононами определяется энергией Ферми в образце и временем релаксации фононов. Температурная зависимость вклада в термоэлектродвижущую силу от увлечения электронов фононами слабая в отличие от вклада диффузии, который прямо пропорционален температуре. Полученная зависимость позволяет ожидать, что при рассматриваемых температурах, при высокой концентрации носителей и для образцов с высокой теплопроводностью, вклад фононного увлечения может стать основным. Таким образом, оказывается найден теоретический предел возможного увеличения термоэлектродвижущей силы из-за увлечения электронов собственными

фононами графена. Во второй части главы был проведен расчет матричного элемента электрон-фоонного взаимодействия в графене. Было получена его высокая анизотропия. Наконец, был произведен расчет эффекта храповика в графене, вызванный асимметричным рассеянием на дефектах, обладающих симметрией равностороннего треугольника. Численные оценки показывают возможность детектирования тока храповика.

## Заключение

Ниже перечислены основные результаты диссертационной работы.

- При использовании распределений по размерам, полученных методом динамического светового рассеяния, рассчитаны спектры оптической плотности гидрозолей детонационных наноалмазов. На основе сопоставления расчетных и экспериментальных спектров делается вывод о том, что погрешность в определении распределения по размерам алмазных наночастиц в гидrozолях методом динамического светового рассеяния существенно возрастает при наличии крупных (50 нм и более) агрегатов.

- Предложен рецепт для маркировки суспензий детонационных наноалмазов на основе согласования спектров поглощения и рассеяния, рассчитанных в бимодальной модели распределения частиц по размерам, с экспериментальными данными.

- Проанализировано влияние на вид спектров комбинационного рассеяния порошков наноалмазов, рассчитанных в рамках модели фононного конфайнмента, различных факторов, таких как нагрев образцов, возможные механические напряжения, а также, неоднозначности в параметрах модели конфайнмента и в используемой для расчетов дисперсии фононов.

- Учтено влияние конечного времени пробега фононов по нанокристаллиту на уширение максимума в спектре комбинационного рассеяния порошков наноалмазов.

- С помощью симуляции методом молекулярной динамики броуновского движения алмазных наночастиц в воде установлено, что соотношение Стокса-Эйнштейна, связывающее размер частиц и их

коэффициент диффузии корректно для частиц размером более 3 нм. В частности точность соотношения Стокса-Эйнштейна оказывается достаточной для определения размеров наночастиц методом динамического светового рассеяния.

- Произведен расчет вклада в термоэлектродвижущую силу в графене от увлечения электронов фононами. Показано, что при высокой концентрации носителей в графене, обладающим достаточной теплопроводностью, при температурах от температуры жидкого азота до комнатной вклад от увлечения фононами становится сравним с диффузионным вкладом.

- Произведен расчет матричного элемента электрон-фононного взаимодействия в графене.

- Теоретически изучен эффект выпрямления тока и фотогальванический эффект в графене при асимметричном рассеянии носителей на когерентно ориентированных дефектах, обладающих симметрией равностороннего треугольника.

## Литература

- [1] Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds // *Nature Nanotechnology*. 2012. Vol. 7. P. 11–23.
- [2] *Detonation Nanodiamonds — Science and Applications* / Ed. by Alexander Vul' and Olga Shenderova. — PAN STANFORD PUBLISHING, 2013. 400 P. ISBN: 978-981-441-128-8.
- [3] *Carbon Nanomaterials, Second Edition* / Ed. by Yury Gogotsi, Volker Presser. — CRC PRESS, TAYLOR & FRANCIS GROUP, 2013. 529 P. ISBN: 978-1-43989-781-2.
- [4] *Ultra-Nanocrystalline Diamond: Syntheses, Properties and Applications* / Ed. by Olga Shenderova and Dieter Gruen. — William Andrew, Inc., 2006. 558 P. ISBN: 978-1-4377-3465-2.
- [5] *Nanodiamond* / Ed. by Oliver A. Williams. — RSC Nanoscience & Nanotechnology, 2014. 530 P. ISBN: 978-1-84973-639-8.
- [6] Man H.B., Ho D. Nanodiamonds as platforms for biology and medicine // *J. Lab. Autom.* 2013. Vol. 18. Iss. 1. P. 12-8.
- [7] Даниленко, В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов // *Физика Твердого Тела*, 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 581.
- [8] Boudou, J.-P., P. Curmi A., Jelezko F., Wrachtrup J., Aubert P., Sennour M., Balasubramanian G., Reuter R., Thorel A., Gaffet E. // High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds. *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20. P. 235602.
- [9] Khachatryan A.Kh., Aloyan S.G., May P.W., Sargsyan R., Khachatryan V.A., Baghdasaryan V.S. Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation // *Diamond and Related Materials*. 2008. Vol. 17. Iss. 6. P. 931–936.

[10] Singh S. and Catledge S.A. // Silicon vacancy color center photoluminescence enhancement in nanodiamond particles by isolated substitutional nitrogen on {100} surfaces. J. Appl. Phys. 2013, Vol. 113, P. 044701.

[11] Chernov V.V., Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V., Vul` A.Ya., Aleksenskii A.E. // The nucleation and growth of nanocrystalline diamond films in millimeter-wave CVD reactor Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 2012. V. 20. Iss. 4-7, P. 600-605.

[12] Grudinkin S.A., Feoktistov N.A., Medvedev A.V., Bogdanov K.V., Baranov A.V., Vul A.Ya., Golubev V.G. // Luminescent isolated diamond particles with controllably embedded silicon-vacancy colour centres. J. Phys. D-Appl. Phys. 2012. Vol. 45. Iss. 6. ArtNo. 062001.

[13] Байдакова М.В., Кукушкина Ю.А., Ситникова А.А., Яговкина М.А., Кириленко Д.А., Соколов В.В., Шестаков М.С., Вуль А.Я., Zousman B., Levinson O. // Структура наноалмазов, полученных методом лазерного синтеза. ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 8. С. 1633-1639.

[14] Amansa D., Chenusa A.-C., Ledouxa G., Dujardina C., Reynaud C., Sublemontier O., Masenelli-Varlot K., Guillois O. // Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids, Diamond and Related Materials. 2009. Vol. 18. Iss. 2-3, P. 177-180.

[15] Dolmatov V.Yu. Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications // 2007 Russ. Chem. Rev. Vol. 76. P. 339.

[16] Voznyakovskii A.P., Dolmatov V.Yu., Shumilov F.A. The influence of detonation synthesis conditions on surface properties of detonation nanodiamonds // Journal of Superhard Materials. 2014. Vol. 36, Iss. 3. P. 165-170.

[17] Danilenko V.V. Specific Features of Synthesis of Detonation Nanodiamonds // Combustion, Explosion and Shock Waves. 2005 Vol. 41, Iss. 5. P. 577-588.

- [18] Artemov A.S. Polishing nanodiamonds // *Physics of the Solid State*. 2004. Vol. 46. Iss. 4. P. 687-695.
- [19] Zhang J., Shen B., Sun F. Development of Nano-Diamond Coated Tools and Their Cutting Performance in Drilling CFRP // *Nano-Micro Letters*. Proceedings of Shanghai International Nanotechnology Cooperation Symposium. 2011. P. 33-37.
- [20] Qin F., Hu J., Chou Y.K., Thompson R.G. Delamination wear of nano-diamond coated cutting tools in composite machining // *Wear*. 2009. Vol. 267, Iss. 5–8. P. 991–995.
- [21] Behler K.D., Stravato A., Mochalin V., Korneva D., Yushin G. and Gogotsi Y. // *Nanodiamond-Polymer Composite Fibers and Coatings*. *ACS Nano*. 2009. Vol. 3 Iss. 2., P. 363–369.
- [22] Maitraa U., Prasad K.E., Ramamurty U. // Mechanical properties of nanodiamond-reinforced polymer-matrix composites. *Solid State Communications*. 2009. Vol. 149, Iss. 39–40. P. 1693–1697.
- [23] Rakha S.A., Raza R., Munir A. // Reinforcement effect of nanodiamond on properties of epoxy matrix. *Polymer Composites*. 2013. Vol. 34, Iss. 6. P. 811–818.
- [24] A. N. Ozerin, T. S. Kurkin, G. G. Alkhanishvili, A. S. Kechek'yan, O. T. Gritsenko, N. S. Perov, L. A. Ozerina, M. A. Beshenko, V. Yu. Dolmatov. The structure and properties of polymer-nanodiamond composites on the base of block-copolymer polystyrene-polybutedien-polystyrene // *Nanotechnologies in Russia*. 2009. Vol. 4. Iss. 7-8, P. 480-488.
- [25] Abyzov A.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M. // High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in a copper matrix for heat sink application. *Appl. Therm. Eng.* 2012. Vol. 48. P. 72-80.

- [26] Абызов А.М., Кидалов С.В., Шахов Ф.М. // Термическое сопротивление границы раздела фаз композита алмаз-медь с высокой теплопроводностью. ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 1. С. 196-201.
- [27] Michalet X. et al. // Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics. Science. 2005. Vol. 307. P. 538.
- [28] Yua W.W., Chang E., Drezek R., Colvina V.L. Water-soluble quantum dots for biomedical applications // Biochemical and Biophysical Research Communications. 2006. Vol. 348. P. 781–786.
- [29] Sun Y.-P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. A. S., Pathak P., Meziani M.J., Harruff B.A., Wang X., Wang H., Luo P.G, Yang H., Kose M.E., Chen B., L. Veca M, and Xie S.-Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. Iss. 24. P. 7756–7757.
- [30] Strauss V., Margraf J.T., Dolle C., Butz B., Nacken T.J., Walter J., Bauer W., Peukert W., Spiecker E., Clark T., and Guldi D.M. Carbon Nanodots: Toward a Comprehensive Understanding of Their Photoluminescence // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. Iss. 24. P. 7756–7757.
- [31] Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine. / Ed. by. Dean Ho. — Springer New York, Dordrecht, Heidelberg. London, 2009. 286 P.
- [32] Jelezko F. and Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: A review. // Phys. Stat. Sol. (a). 2006. Vol. 203, No. 13. P. 3207-3225.
- [33] Singh S. and Catledge S.A. Silicon vacancy color center photoluminescence enhancement in nanodiamond particles by isolated substitutional nitrogen on {100} surfaces. // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. P. 044701.

- [34] Kau R., Badea I. Nanodiamonds as novel nanomaterials for biomedical applications: drug delivery and imaging systems // *Int. J. Nanomedicine*. 2013. Vol. 8. P. 203-220.
- [35] Perevedentseva E., Lin Y.-C., Jani M., Cheng C.-L. Biomedical Applications of Nanodiamonds in Imaging and Therapy // *Disclosures Nanomedicine*. 2013. Vol. 8. Iss. 12. P. 2041-2060.
- [36] Xi G., Robinson E., Mania-Farnell B., Vanin E.F., Shim K.W., Takao T., Allender E.V., Mayanil C.S., Soares M.B., Ho D., Tomita T. Convection-enhanced delivery of nanodiamond drug delivery platforms for intracranial tumor treatment // *Nanomedicine*. 2014. Vol. 10 Iss. 2. P. 381-391.
- [37] Zhu Y., Li J., Li W., Zhang Y., Yang X., Chen N., Sun Y., Zhao Y., Fan C., Huang Q. The Biocompatibility of Nanodiamonds and Their Application in Drug Delivery Systems // *Theranostics*. 2012. Vol. 2. Iss. 3. P. 302-312.
- [38] Mochalin V.N., Pentecost A., Li X.-M., Neitzel I., Nelson M., Wei C., He T., Guo F., and Gogotsi Y. Adsorption of Drugs on Nanodiamond: Toward Development of a Drug Delivery Platform // *Mol. Pharmaceutics*. 2013. Vol. 10. Iss. 10. P. 3728–3735.
- [39] Взрывные технологии: учебник для вузов / В. В. Селиванов, И. Ф. Кобылкин, С. А. Новиков. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. – 519, [1] с. : ил.
- [40] De Carli P.J., Jamiesson A.C. Formation of Diamond by Explosive Shock // *Science*. 1961. Vol. 133 No. 3467. P. 1821-1822.
- [41] Baidakova M. and Vul' A. New prospects and frontiers of nanodiamond clusters // *Journal Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P. 6300-6311.

- [42] Gamarnik M.Y. Energetical preference of diamond nanoparticles // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 2150-2156.
- [43] Raty J.-Y., Galli G. Ultradispersity of diamond at the nanoscale // *Nature Mater.* 2003. Vol. 2. P. 792-795.
- [44] Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A.E., Vul' A.Ya., Osawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration // *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 1722-1730.
- [45] Вуль А.Я., Дидейкин А.Т., Царева З.Г., Корытов М.Н., Брунков П.Н., Жуков Б.Г., Розов С.И. Прямое наблюдение изолированных кластеров ультрадисперсного алмаза методом атомно-силовой микроскопии // *Письма в ЖТФ*. 2006. Т.32. Вып. 13. С. 12-18.
- [46] Osawa E. Monodisperse single nanodiamond particulates // *Pure. Appl. Chem.* 2008. Vol. 80. P. 1365-1379.
- [47] Eidelman E.D., Siklitsky V.I., Sharonova L.V., Yagovkina M.A., Vul' A. Ya., Takahashi M., Inakuma M., Ozawa M., Osawa E. A stable suspension of single ultrananocrystalline diamond particles // *Diam. Relat. Mater.* Vol. 14. Iss. 11-12. P. 1765-1769.
- [48] Vul' A.Ya., Eidelman E.D., Inakuma M., Osawa E. Correlation between viscosity and absorption of electromagnetic waves in an aqueous UNCD suspension // *Diam. Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. Iss. 12. P. 2023-2028.
- [49] Li L.-s., Zhao X. Dangling bond-induced graphitization process on the (111) surface of diamond nanoparticles // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 134. P. 044711.
- [50] Barnard A.S., Sternberg M. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17. P. 4811–4819.

- [51] Grichko V., Tyler T., Grishko V. I., Shenderova O. Nanodiamond particles forming photonic structures // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. P. 225201.
- [52] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C60: Buckminsterfullerene // *Nature*. 1985. Vol. 318. P. 162-163.
- [53] Kraetschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C60: a new form of carbon // *Nature* 1990. Vol. 347. P. 354.
- [54] Chhowalla M., Wang H., Sano N., Teo K. B. K., Lee S. B., Amaratunga G. A. Carbon Onions: Carriers of the 217.5 nm Interstellar Absorption Feature // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90. P. 155504.
- [55] Li. A., Chen J.H., Li M.P., Shi Q.J., Wang Y.J. On buckyonions as an interstellar grain component // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*. 2008. Vol. 390. Iss.1. P. L39–L42.
- [56] Tomita S, Fujii M, Hayashi. S. Optical extinction properties of carbon onions prepared from diamond nanoparticles // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66. P. 245424.
- [57] Aleksenski A.E., Baidakova M.V., Vul' A. Ya., Siklitskii V.I. The structure of diamond nanoclusters // *Phys. Solid State*. 1999. Vol. 41. P. 668-671.
- [58] Baidakova M.V., Siklitsky V.I., Vul' A.Ya. Ultradisperse-diamond nanoclusters. Fractal structure and diamond-graphite phase transition // *Chaos Solitons Fractals*. 1999. Vol. 10. P. 2153.
- [59] Aleksenski A.E., Yagovkina M. A., Vul' A. Ya. Method for nanodiamond purification / Patent of the Russian Federation N 2322389, Priority date October 13, 2006.
- [60] Коняхин С.В., Эйдельман Е.Д. Моделирование поверхности наноалмазных частиц, полученных размалыванием // *Вестн. Полоцк. гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки*. 2007. №9. С. 93-98.

- [61] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупрополупроводников. — М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. — 416 с. — (Физика полупроводников и полупроводниковых приборов).
- [62] Stauffer, D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory (2nd ed.) - CRC Press, 1994. – ISBN 978-0-7484-0253-3
- [63] Соболев В.В., Тимонов А.П., Соболев В.Вал. Тонкая структура диэлектрической проницаемости алмаза // ФТП. 200. Т. 34. Вып. 8. С. 940-946.
- [64] Philipp H.R., Taft E.A. Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Data for Diamond // Phys. Rev. 1964. Vol. P. 136. P. 1445-1448.
- [65] Drain B.T., Lee. H.M. Optical properties of interstellar graphite and silicate grains // Astrophys. J. 1984. Vol. 285. P. 89-108.
- [66] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VIII. Электродинамика сплошных сред. —4-е изд., стереот. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. —656 с.— ISBN 5-9221-0123-4 (Т. VIII).
- [67] Tosatti, E.; Bassani, F. Optical constants of graphite // Nuovo Cimento B. Series 10. Vol. 65. Iss. 2. P. 161-173.
- [68] Philipp H.R. Infrared optical properties of graphite // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16. P. 2896.
- [69] Venghaus H. Redetermination of the Dielectric Function of Graphite // Phys. Stat. Solidi (b). 1975. Vol. 71. Iss. 2. P. 609–614.
- [70] Venghaus H. Infrared Reflectance and Dielectric Properties of Pyrolytic Graphite for E || c Polarization // physica status solidi (b). 1977. Vol. 81. Iss. 1. P. 221–225.

- [71] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. II. Теория поля.— 8-е изд., стереот.-М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.-536 с.-ISBN 5-9221-0056-4 (Т. II).
- [72] Хюлст Г. ван де. Рассеяние света малыми частицами. — Москва: Издательство иностранной литературы, 1961, 537 С.
- [73] Lucas A. A., Henrard L., Lambin Ph. Computation of the ultraviolet absorption and electron inelastic scattering cross section of multishell fullerenes // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 2888.
- [74] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // Annalen der Physik. 1908. Vol. 330. Iss. 3. P. 377–445. (English translation: <http://diogenes.iwt.uni-bremen.de/vt/laser/papers/RAE-LT1873-1976-Mie-1908-translation.pdf> 17.12.2014)
- [75] Поглощение и рассеяние света малыми частицами: Пер. с англ. / К. Борен, Д. Хафмен. —М.: Мир, 1986. — 664 с.
- [76] Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Коняхин С.В., Рейх К.В., Шаронова Л.В., Эйдельман Е.Д. Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 3. С. 541-548.
- [77] Tomita S., Sakurai T., Ohta H., Fujii M., Hayashi S. Structure and electronic properties of carbon onions // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. Iss. 17. P. 7477-7482.
- [78] Vul' A.Ya., Eydelman E.D., Sharonova L.V., Aleksenskiy A.E. and Konyakhin S.V. Absorption and scattering of light in nanodiamond hydrosols // Diam. Relat. Mater. 2011. Vol. 20. Iss. 3. P. 279-284.

- [79] Алексенский А.Е., Швидченко А.В., Эйдельман Е.Д. Применимость метода динамического светового рассеяния для определения размеров наночастиц в золях // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 23. С. 1-10.
- [80] Коняхин С.В., Шаронова Л.В., Эйдельман Е.Д. Маркировка суспензий детонационных наноалмазов оптическими методами // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 5. С. 35-40.
- [81] Patterson L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. 1939. Vol. 56. P. 978
- [82] Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. // 2004. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol. 362. P. 2477-2512.
- [83] Mykhaylyk O.O., Solonin Y.M., Batchelder D.N. and 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. Vol. 97. P. 074302.
- [84] Вуль А.Я., Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах ультрадисперсного алмаза // ФТТ. 1997. Т. 39, Вып. 6. С. 1125-1134.
- [85] Richter A.H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // Sol. St. Comm., 39, 625-629 (1981).
- [86] Campbell I.H., Fauchet P.M. The effect of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // Sol. St. Comm. 1986. Vol. 58. Iss. 739-741.

- [87] Yoshikawa M., Mori Y., Maegawa M., Katagiri G., Ishida H., Ishitani A. Raman scattering from nanometer-sized diamond // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 62. No. 24. P. 3114-3116.
- [88] Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S.O., Gogotsi Y. Control of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 11635-11642.
- [89] Korepanov V.I., Witek H., Okajima H., Osawa E., Hamaguchi H-o. Communication: Three-dimensional model for phonon confinement in small particles: Quantitative bandshape analysis of size-dependent Raman spectra of nanodiamonds // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 140. P. 041107.
- [90] Cebik J., McDonough J.K., Peerally F., Medrano R., Neitzel I., Gogotsi Y. and Osswald S. Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion transformation // *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24. P. 205703.
- [91] Osswald S., Mochalin V.N., Havel M., Yushin G. and Gogotsi Y. Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80. P. 075419.
- [92] Ferrari A.C. and Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous and diamond-like carbon // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64. P. 075414.
- [93] Chaigneau M., Picardi G., Girard H.A., Arnault J.-C., Ossikovski R. Laser heating versus phonon confinement effect in the Raman spectra of diamond nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* 2012. Vol. 14. P. 955.
- [94] Кардона М. (ред.) Рассеяние света в твердых телах / М.: Мир, 1979. – 392 с.
- [95] Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов / М.: Наука, 1969. 576 с.

- [96] Zi J., Zhang K., Xie X. Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 55. P. 9263.
- [97] Liu M.S., Bursill L.A., Prawer S., Beserman R. Temperature dependence of the first-order Raman phonon line of diamond // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. P. 3391.
- [98] Ager J.W. III, Veirs D.K. and Rosenblatt G.M. Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. P. 6491.
- [99] Yoshikawa M., Mori Y., Obata H., Maegawa M., Katagiri G., Ishida H. and Ishitani A. Raman scattering from nanometer-sized diamond // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67. P. 694.
- [100] Humphreys T.P., Das K., Sukow C.A., Parikh N.R., Nemanich R.J., and Posthill J.B. Raman Characterization of Strain in GaAs Epitaxial Films Grown on Sapphire and Silicon-on-Sapphire Substrates // *Microbeam Analysis*. 1989. P. 171.
- [101] Kunc K., Loa I., and Syassen K. Equation of state and phonon frequency calculations of diamond at high pressures // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 68. P. 094107.
- [102] Sun Z., Shi J.R., Tay B.K., Lau S.P. UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size // *Diam. Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. P. 1979-1983.
- [103] Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Ya. Deagglomeration of detonation nanodiamonds // *Nanoscience Nanotechnology Lett.* 2011. Vol. 3. Iss. 1. P. 68-74.

- [104] Kresse G., Furthmüller J., Hafner J. Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite // *Europhysics Letters*. 1995. Vol. 32. Iss. 9. P. 729-734.
- [105] Schwoerer-Böhning M., Macrander A.T., Arms D.A. Phonon dispersion of diamond measured by inelastic x-ray scattering // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P. 5572.
- [106] Bosak A. and Kirsch M. Phonon density of states probed by inelastic x-ray scattering // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72. P. 224305.
- [107] Reich S. and Thomsen S. Raman spectroscopy of graphite // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. Vol. 362. P. 2271–2288.
- [108] Zabel J., Nair R.R., Ott A., Georgiou T., Geim A.K., Novoselov K.S., and Casiraghi C. Raman Spectroscopy of Graphene and Bilayer under Biaxial Strain: Bubbles and Balloons // *Nano Letters*. 2012. Vol. 12. P. 617-621.
- [109] Chu P.K., Li L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films // *Materials Chemistry and Physics*. 2006. Vol. 96. P. 253–277.
- [110] Yushin G.N., Osswald S., Padalko V.I., Bogatyreva G.P., Gogotsi Y. Effect of sintering on structure of nanodiamond // *Diam. Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 1721 – 1729.
- [111] Li Z. Critical particle size where the Stokes-Einstein relation breaks down // *Phys. Rev. E*. 2009. Dec. Vol. 80. — P. 061204.
- [112] Tuteja A., Mackay M.E., Narayanan S., Asokan S. Wong M.S. Breakdown of the continuum stokes-einstein relation for nanoscale inclusions in polymer melts // *Nano Letters*. 2007. Vol. 7, no. 5. P. 1276-1281.
- [113] Ould-Kaddour F., Levesque D. Diffusion of nanoparticles in dense fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 127. No. 15. P. 154514.

- [114] Schmidt J. R., Skinner J. L. Hydrodynamic boundary conditions, the stokes-einstein law, and long-time tails in the brownian limit // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 119, no. 15.
- [115] Johnson C., Gabriel D. *Lasers Light Scattering*. Dover Classics of Science and Mathematics Series. — Dover Publications, Incorporated, 1994. ISBN: 9780486683287.
- [116] Pecora R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids // *Journal of Nanoparticle Research*. 2000. Vol. 2, no. 2. — P. 123–131.
- [117] Huang D.M., Christian Sendner C., Horinek D. Netz R.R. Bocquet L. Water slippage versus contact angle: A quasiuniversal relationship // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 226101.
- [118] Rudyak V., Krasnolutski S., Ivanov D. Molecular dynamics simulation of nanoparticle diffusion in dense fluids // *Microfluidics and Nanofluidics*. 2011. Vol. 11, no. 4. P. 501–506.
- [119] Korobov M.V., Volkov D.S., Avramenko N.V., Belyaeva L.A., Semenyuk P.I., Proskurnin M.A. Improving the dispersity of detonation nanodiamond: differential scanning calorimetry as a new method of controlling the aggregation state of nanodiamond powders // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 1529–1536.
- [120] Frenkel D. Simulations: The dark side // *The European Physical Journal Plus*. 2013. Vol. 128, no. 1. P. 1–21.
- [121] Ozerin A.N., Kurkin T.S., Ozerina L.A., Dolmatov V.Yu. X-ray diffraction study of the structure of detonation nanodiamonds // *Crystallography Reports*. 2008. Vol. 53, no. 1. P. 60–67.

- [122] Koniakhin S.V., Eliseev I.E., Terterov I.N., Shvidchenko A.V., Eidelman E.D., Dubina M.V. Molecular dynamics-based refinement of nanodiamond size measurements obtained with dynamic light scattering // *Microfluidics and Nanofluidics*. 2015. Vol. 18. P. 1189.
- [123] Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation / // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008. Vol. 3. Iss. 3. P. 435-447.
- [124] Mayo S. L., Olafson B. D., Goddard W. A. Dreiding: a generic force field for molecular simulations // *The Journal of Physical Chemistry*. 1990. Vol. 94, no. 26. — P. 8897 – 8909.
- [125] Abascal J. L. F., Vega C. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005 // *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 123, no. 23. P. 234505.
- [126] Tazi S., Botan A., Salanne M., Marry V., Turq P and Benjamin Rotenberg B. Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Vol. 24. no. 28. P. 284117.
- [127] Markesteyn A. P., Hartkamp R., Luding S., Westerweel J. A comparison of the value of viscosity for several water models using poiseuille flow in a nano-channel // *The Journal of Chemical Physics*. 2012. Vol. 136. no. 13. P. 134101.
- [128] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VI. Гидродинамика. 5-е изд., стереот. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 736 с. ISBN 5-9221-0121-8 (Т. VI).
- [129] Dunweg B., Kremer K. Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. Vol. 99, no. 9.

- [130] Yeh I.-C., Hummer G. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. Vol. 108, no. 40. P. 15873–15879.
- [131] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., and Geim A.K. The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81. P.109.
- [132] Alofi A. and Srivastava G.P. Phonon conductivity in graphene // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112. P. 013517
- [133] Nika D.L., Pokatilov E.P., Askerov A.S., and Balandin A.A. // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79. P. 155413.
- [134] Seol J.H., Jo. I., Moore A.L., Lindsay L., Aitken Z.H., Pettes M.T., Li X., Yao Z., Huang R., Broido D., Mingo N., Ruoff R.S. and Shi L. Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene // *Science*. 2010. Vol 328. No. 5975. P. 213-216.
- [135] Mariani E. and von Oppen F. Temperature-dependent resistivity of suspended graphene // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. P. 195403.
- [136] Wang Z., Xie R., Bui C. T., Liu D., Ni X., Li B. and Thong J. T. L. Thermal Transport in Suspended and Supported Few-Layer Graphene // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. Iss. 1. P. 113–118.
- [137] Luk'yanchuk I.A., Varlamov A.A. and Kavokin A.V. Giant Nernst-Ettingshausen Oscillations in Semiclassically Strong Magnetic Fields // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107. P. 016601.
- [138] Nalitov A.V., Golub L.E. and Ivchenko E.L. Ratchet effects in two-dimensional systems with a lateral periodic potential // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 86. P. 115301.
- [139] Jiang C., Shalygin V.A., Panevin V.Y., Danilov S.N., Glazov M.M., Yakimova R., Lara-Avila S., Kubatkin S. and Ganichev S.D. Helicity-dependent photocurrents in graphene layers excited by midinfrared radiation of a CO<sub>2</sub> laser // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84. P. 125329.

- [140] Checkelsky J.G. and Ong N. P. Thermopower and Nernst effect in graphene in a magnetic field // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80 P. 081413(R).
- [141] Wei P., Bao W., Pu Y., Lau C.N. and Shi J. Anomalous Thermoelectric Transport of Dirac Particles in Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102. P.166808.
- [142] Zuev Y. M., Chang W. and Kim P. Thermoelectric and Magnetothermoelectric Transport Measurements of Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102. P. 096807.
- [143] Wang D. and Shi J. Effect of charged impurities on the thermoelectric power of graphene near the Dirac point // *Phys. Rev. B.* 2011. Col. 83. P. 113403.
- [144] Gabor N.M., Song J. C. W., Ma Q., Nair N. L., Taychatanapat T., Watanabe K., Taniguchi T., Levitov L. S. and Jarillo-Herrero P. Hot Carrier-Assisted Intrinsic Photoresponse in Graphene // *Science.* 2011. Vol. 334. No. 6056 P. 648-652.
- [145] Hwang E.H., Rossi E. and Das Sarma S. Theory of thermopower in two-dimensional graphene // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80. P. 235415.
- [146] Vaidya R.G., Sankeshwar N.S. and Mulimani B.G. Diffusion thermopower in suspended graphene: Effect of strain // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112. P. 093711.
- [147] Borysenko K.M., Mullen J.T., Barry E.A., Paul S., Semenov Y. G., Zavada J. M., Nardelli M.B. and Kim K.W. First-principles analysis of electron-phonon interactions in graphene // *Phys. Rev. B.* 2010. 81. P. 121412(R).
- [148] Suzuura H. and Ando T. Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 235412.
- [149] Jiang J., Saito R., Samsonidze G.G., Chou S.G., Jorio A., Dresselhaus G. and Dresselhaus M. S. Electron-phonon matrix elements in single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 235408.
- [150] Efetov D.K. and Kim P. Controlling Electron-Phonon Interactions in Graphene at Ultrahigh Carrier Densities // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 105. P. 256805.

- [151] Eidelman E.D. and Vul A. Ya. The strong thermoelectric effect in nanocarbon generated by the ballistic phonon drag of electrons // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. Vol. 19. P. 266210.
- [152] Ayache C., de Combarieu A. and Jay-Gerin J.P. Observation of a new anomaly in the low-temperature thermoelectric power of graphite: Interpretation by a phonon-drag effect acting on the H-point minority holes // *Phys. Rev. B.* 1980. Vol. 21. P. 2462.
- [153] Sugihara K. Thermoelectric power of graphite intercalation compounds // *Phys. Rev. B.* 1983. Vol. 28. P. 2157.
- [154] Sugihara K., Hishiyama Y. and Ono A. Low-temperature anomalies in the thermoelectric power of highly oriented graphite // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 34. P. 4298.
- [155] Scarola V.W. and Mahan G.D. Phonon drag effect in single-walled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66. P. 205405.
- [156] Гуревич Л.Э. Термoeлектрические свойства проводников // *ЖЭТФ.* 1946. Т.16. С.193-228.
- [157] Kubakaddi S.S. and Bhargavi K.S. Enhancement of phonon-drag thermopower in bilayer graphene // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82. P. 155410.
- [158] Tse W.-K. and Das Sarma S. Energy relaxation of hot Dirac fermions in graphene // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79. P. 235406.
- [159] Das Sarma S., Adam S., Hwang E.H. and Rossi E. Electronic transport in two-dimensional graphene // *Rev. Mod. Phys.* 2011. Vol. 83. P. 407.
- [160] Giovannetti G., Khomyakov P.A., Brocks G., Karpan V.M., van den Brink J. and Kelly P. J. Doping Graphene with Metal Contacts // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 026803.
- [161] Manes J.L. Symmetry-based approach to electron-phonon interactions in graphene // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76. P. 045430.

- [162] Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М., 1978 г., 616 стр. с илл.
- [163] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. X. / Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. — 2-е изд., испр. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 536 с.-ISBN 5-9221-0125-0 (Т. X).
- [164] Chen J.-H., Jang C., Xiao S., Ishigami M. and Fuhrer M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub> // Nat. Nano. 2008. Vol. 3. P. 206.
- [165] Qiu B. and Ruan X. Reduction of spectral phonon relaxation times from suspended to supported graphene // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 100. Iss. 10. P. 193101.
- [166] Fan X.F., Zheng W.T., Chihaiia V., Shen Z.X. and Kuo J.-L. Interaction between graphene and the surface of SiO<sub>2</sub> // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. Vol. 24. P. 305004.
- [167] Brako R., Sokcevic D., Lazic P. and Atodiresei N. Graphene on the Ir(111) surface: from van der Waals to strong bonding // New J. Phys. 2012. Vol. 12. P. 113016.
- [168] Wang Y. y., Ni Z. h., Yu T., Shen Z. X., Wang H. m., Wu Y. h., Chen W. and Shen Wee A.T. Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. Iss. 29. P. 10637–10640.
- [169] Dideykin A., Aleksenskiy A., Kirilenko D., Brunkov P., Goncharov V., Baidakova M., Sakseev D. and Vul' A. Monolayer graphene from graphite oxide // Diam. Relat. Mater. 2010. Vol. 20. Iss. 2. P. 105-108.
- [170] Koniakhin S.V. Eidelman E.D. Phonon drag thermopower in graphene in equipartition regime // Europhysics Letters. 2013. Vol. 103. No. 3. ArtNo. 37006.
- [171] Макс Борн и Хуан Кунь, Динамическая Теория Кристаллических Решеток / М. Издательство иностранной литературы. 1958.

- [172] Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решётки в гармоническом приближении / М. Мир. 1965.
- [173] Al-Jishi R. and Dresselhaus G. Lattice-dynamical model for graphite // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 26. P. 4514.
- [174] Dubay O. and Kresse G. Accurate density functional calculations for the phonon dispersion relations of graphite layer and carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 035401.
- [175] Narula R. and Reich S., Double resonant Raman spectra in graphene and graphite: A two-dimensional explanation of the Raman amplitude // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 165422.
- [176] Venezuela P., Lazzeri M., and Mauri F. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. P. 035433.
- [177] Maultzsch J., Reich S., Thomsen C., Requardt H., and Ordejon P. Phonon Dispersion in Graphite // Phys. Rev. Lett. 92, 075501 (2004).
- [178] Reich S., Thomsen C., and Maultzsch J., Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties, Wiley-VCH, 2004.
- [179] Ziman J.M., Electrons and Phonons: the theory of transport phenomena in solids, Oxford University Press, 2001.
- [180] Koniakhin S.V., Eidelman E.D. The electron-phonon matrix element in the Dirac point of graphene. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2014. Vol. 5. P. 142–147.
- [181] Glazov M.M. and Ganichev S.D. High frequency electric field induced nonlinear effects in graphene // Physics Reports. 2014. Vol. 535. Iss. 3. P. 101-138.

- [182] Chepelianskii A.D., Entin M.V., Magarill L.I. and Shepelyansky D.L. Photogalvanic current in artificial asymmetric nanostructures // The European Physical Journal B. 2007, Volume 56, Issue 4, pp 323-333
- [183] Ermann L., Shepelyansky D.L. Relativistic graphene ratchet on semidisk Galton board // The European Physical Journal B February 2011, Volume 79, Issue 3, pp 357-362
- [184] Ivchenko E.L., Ganichev S.D. Ratchet effects in quantum wells with a lateral superlattice // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93. В. 11. С. 752-761.
- [185] Weber W., Golub L.E., Danilov S.N., Karch J., Reitmaier C., Wittmann B., Bel'kov V.V., Ivchenko E.L., Kvon Z.D., Vinh N.Q., van der Meer A.F.G., Murdin B., and Ganichev S.D. Quantum ratchet effects induced by terahertz radiation in GaN-based two-dimensional structures // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 245304.
- [186] Olbrich P., Karch J., Ivchenko E.L., Kamann J., März B., Fehrenbacher M., Weiss D., and Ganichev S.D. Classical ratchet effects in heterostructures with a lateral periodic potential // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 165320.
- [187] Белиничер В. И., Стурман Б. И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии // УФН. 1980. Т. 130. С. 415–458.
- [188] Koniakhin S.V. Ratchet effect in graphene with trigonal clusters // The European Physical Journal B. 2014. Vol. 87. Iss. 9. P. 216.
- [189] Hwang E.H., Adam S., and Das Sarma S. Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. P. 186806.