

## Оптические свойства суспензий наноалмазов

К. В. Рейх<sup>1)</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 28 апреля 2011 г.

В работе рассчитаны оптические свойства суспензии наноалмазов. Основное предположение состоит в том, что на поверхности наноалмазов из-за реконструкции поверхности образуются углеродные димеры, во многом аналогичные цепочкам Панди ( $2 \times 1$ ) на поверхности объемного алмаза. На основе этих представлений удалось объяснить все экспериментально наблюдаемые особенности в поглощении суспензий наноалмазов. В то время как алмазное ядро не поглощает свет в видимой области спектра, димеры на поверхности алмазного ядра поглощают свет во всем диапазоне оптических длин волн. К тому же в спектре их поглощения имеются две особенности при энергиях, близких к 1.5 и 5 эВ.

Детонационный наноалмаз (ДНА) является одной из немногих углеродных наноструктур, которые производятся в настоящее время в промышленных масштабах [1]. Характерной особенностью ДНА является узкий диапазон размеров кристаллических зерен, 3–5 нм [2]. Этот размер был многократно подтвержден различными методами исследований, в том числе высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией (см., например, [3, 4]), рентгеновской дифракцией и комбинационным рассеянием света (см. [1, 2] и ссылки там). Однако в процессе синтеза частицы ДНА агломерируют из-за сильного взаимодействия между наночастицами [7, 6]. Поэтому коммерчески доступные порошки и суспензии ДНА до самого последнего времени представляли собой агломераты со средним размером частиц 100–200 нм [1, 2, 5]. Недавно в нескольких лабораториях мира удалось разработать методы разделения агломератов и получить суспензии ДНА со средним размером частиц около 4 нм [8–10].

Интерес именно к суспензиям такого рода определяется возможностью их широкого применения в системах доставки лекарственных препаратов [11, 12], в качестве носителей катализаторов [13], полевых эмиттеров электронов [14] и т.д. (см. обзор [8]).

Во всех таких применениях существенную роль играет поверхность наноалмаза, т.к. при уменьшении размеров наночастиц возрастает соотношение атомов, находящихся на поверхности, и атомов, находящихся в объеме. Так, недавно [15, 16] было обнаружено, что свойства поверхности наноалмазов существенно влияют на оптические свойства  $NV^-$ -дефектов, хотя сами дефекты находятся в ядре наноалмазной частицы.

Поэтому неудивительно, что исследованию природы поверхности наноалмазных частиц посвящено много работ. Было выдвинуто несколько гипотез о строении поверхности наноалмаза [17, 6]. Однако, как было отмечено выше, только недавно стали появляться экспериментальные работы с наночастицами до 4 нм. Так, модель [18], в которой считается, что поверхность алмаза полностью покрыта водородом, по-видимому, не подтверждается, т.к. поглощение в такой системе должно полностью отсутствовать в диапазоне энергий до 5 эВ. В то же время суспензия наноалмазов имеет четко выраженный черный цвет [19], что входит в противоречие с данной моделью. Также широко используется идея о наличии  $sp^2$ -слоя [20, 8] на поверхности алмазного ядра. Однако такое объяснение не только не дает детальной картины поверхности, но и не объясняет особенностей поглощения суспензий ДНА.

На сегодняшний день нет ясного понимания того, как устроена поверхность наноалмазов. Оптическое поглощение наноалмазных частиц может пролить свет на этот вопрос. В данной работе представлена модель поверхности наноалмазов, рассчитано оптическое поглощение в рамках этой модели, а также произведено сравнение имеющихся экспериментальных данных и теоретических расчетов.

Недавно полученные ТЕМ-изображения [4] отдельных наноалмазных частиц свидетельствуют о том, что наноалмазы имеют практически идеальную форму с ограниченными гранями (111). Фактически нашим главным предположением является то, что поверхность наноалмазов должна быть близкой к поверхности объемного алмаза. В то же время беспорядок, вносимый различными химическими группами на поверхности наноалмаза, конечностью и кривизной поверхности, будет вносить существенный вклад, который в дальнейшем будет учиты-

<sup>1)</sup> e-mail: Reich@mail.ioffe.ru

ваться через характерное время рассеяния электрона  $\tau$ .

Существует много работ, в которых экспериментально [21, 22] и теоретически [23, 24] исследуется поверхность чистого алмаза. Считается, что такая поверхность состоит из димеризованных цепочек Панди [25], как это схематически представлено на рис. 1.

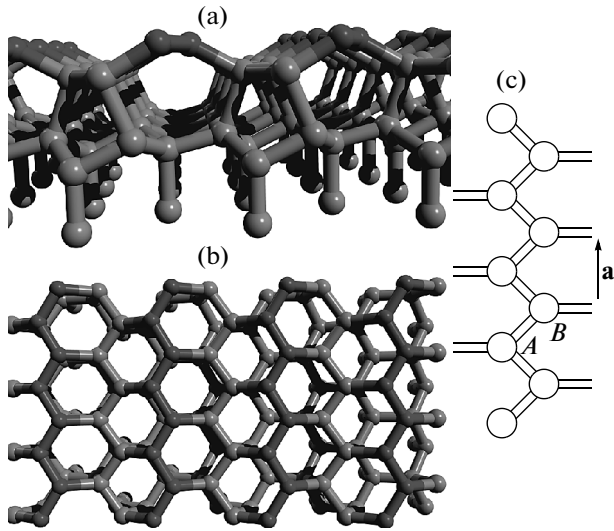


Рис. 1. Схематическое представление поверхности наноалмаза (111) в основном состоянии. (а) – Вид сбоку. (б) – Вид сверху. Выделены атомы, образующие  $\pi$ -связанные цепочки. (с) – Схематическое представление отдельной цепочки Панди, периодической одномерной структуры с элементарной ячейкой  $A$ - $B$  и базисным вектором  $\mathbf{a}$ . Каждый атом углерода в такой цепочке связан с атомами из объема

Разумно предположить, что поверхность наноалмаза также содержит подобные димеризованные цепочки. Такую цепочку можно рассматривать как периодическую структуру с базисным вектором  $\mathbf{a}$  и элементарной ячейкой, состоящей из двух атомов:  $A$ ,  $B$  (рис. 1с). При этом каждый атом в такой цепочке связан не только с другими атомами из цепочки, но и с атомами углерода из ядра наноалмаза.

Для расчета электронного спектра цепочек Панди будем действовать стандартным методом сильной связи, придерживаясь обозначений из работы [26]. Прежде всего, т.к. цепочки Панди на поверхности алмаза находятся на достаточно большом расстоянии, можно считать, что они практически не взаимодействуют. Иными словами, в дальнейшем будем рассматривать одномерный случай. Каждый атом в такой цепочке связан с другими посредством одной  $\pi$ -связи и трех  $\sigma$ -связей. Волновую функцию для электрона

на поверхности можно представить, воспользовавшись теоремой Блоха, как:

$$\Psi(\mathbf{k}, r) = c_A(\mathbf{k})p_A(\mathbf{k}, r) + c_B(\mathbf{k})p_B(\mathbf{k}, r) + c_C(\mathbf{k})\Psi_C(\mathbf{k}, r).$$

При этом

$$p_B^A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \exp(ikl)p_z(r - r_B^A - l).$$

Здесь  $k$  – электронный импульс,  $N$  – количество элементарных ячеек,  $l$  – позиция элементарной ячейки,  $p_z$  –  $\pi$ -орбиталь атома углерода. Хотя вероятность перехода из поверхностного состояния в объемное мала, как будет видно ниже, необходимо учесть такой процесс. Формально это можно сделать введением  $\Psi_C(\mathbf{k}, r)$  – волновой функции для электрона, находящегося в объеме. Тогда гамильтониан можно представить в виде матрицы  $3 \times 3$ .

Далее будем считать, что интеграл перехода между атомами  $A$ ,  $B$  соседних димеров равен  $t$ :  $\langle p_z(r - r_A) | H | p_z(r - r_B - a) \rangle = t$ , а переходы между атомами  $A$ ,  $B$  в одном димере на величину  $\delta t$  больше:  $\langle p_z(r - r_A) | H | p_z(r - r_B) \rangle = \delta \cdot t + t$ . Кроме того, интеграл перехода между атомами в цепочке  $A$  (или  $B$ ) и атомами в объеме запишем в виде  $\delta' t$ . Выберем систему отсчета энергии так, чтобы  $H_{AA} = H_{BB} = 0$ . Тогда матричный элемент  $H_{CC}$  должен быть равен энергии электрона в объемном алмазе:  $H_{CC} = \varepsilon_3(\mathbf{k})$ :

$$\varepsilon_3(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - E_0.$$

Тогда гамильтониан системы можно записать в виде

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & t_k & \delta' t \\ t_k^* & 0 & \delta' t_k \\ \delta' t_k^* & \delta' t_k^* & \varepsilon_3(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (1)$$

где введено обозначение  $t_k = t[1 + \delta + \exp(ika)]$ .

При волновых векторах  $\mathbf{k}$  вблизи границы зоны Бриллюэна  $k = \pi/a$ , при которых объемные состояния не подмешиваются к поверхностным, можно аналитически решить уравнение Шредингера и получить зависимость энергии от волнового вектора для электрона на поверхности алмаза:  $\varepsilon_1(k) = -\varepsilon_2(k) = t\sqrt{\delta^2 + (k - K)^2 a^2}$ . Отсюда видно, что поверхность алмаза обладает полупроводниковыми свойствами с запрещенной зоной  $E_g = 2\delta t$ . Численное решение уравнения Шредингера во всей области волновых векторов  $\mathbf{k}$  приведено на рис. 2а. Как видно из рис. 2б, существуют поверхностные состояния, близкие по энергии и волновым векторам к объемным

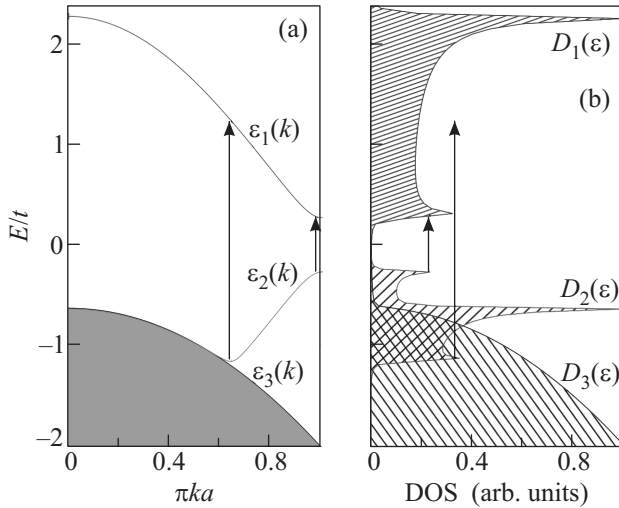


Рис. 2. (а) – Энергетическая диаграмма для поверхности алмаза. Кроме объемной зоны  $\varepsilon_3(k)$ , цепочки Панди дают дополнительные состояния в запрещенной зоне алмаза  $\varepsilon_1(k)$ ,  $\varepsilon_2(k)$ . (б) – Плотность объемных ( $D_3$ ) и поверхностных ( $D_1, D_2$ ) состояний для электронов в алмазе

состояниям электрона. Существование таких резонансных состояний подтверждается в работе [21].

Наиболее точного совпадения с *ab initio* расчетами, приведенными в работе [24], удастся добиться при выборе параметров  $\delta = 0.37$ ,  $\delta' = 0.1$ ,  $t = 2.2$  эВ.

Из зависимости энергии электрона от волнового вектора, изображенной на рис. 2а, можно сделать качественный вывод о поглощении, присущем поверхности нанодiamondа. При любых энергиях падающего света  $\Omega$  больше  $E_g$  будет наблюдаться поглощение света, т.к. существует соответствующий электронный переход. Кроме того, на спектре поглощения должны быть видны два пика, которым соответствует большая плотность состояний, схематически изображенных стрелками на рис. 2.

При вычислении оптической проводимости будем действовать аналогично [28, 27]. В первом приближении общая формула для зависимости оптической проводимости  $\sigma_{xx}$  от энергии падающего света  $\Omega$  определяется формулой Кубо:

$$\sigma_{xx}(\Omega) = \frac{e^2}{2\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} [f(\omega - \mu) - f(\omega + \Omega - \mu)] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2 k_{\perp}}{(2\pi)^2} \frac{dk}{2\pi} \text{Tr}(\hat{v}_x A(\omega + \Omega, \mathbf{k}) \hat{v}_x A(\omega, \mathbf{k})). \quad (2)$$

Здесь введены обозначения:  $f$  – функция распределения Ферми–Дирака для электронов,  $v_x$  – оператор

скорости по направлению вдоль цепочки,  $A$  – спектральная функция. Эти величины можно получить из гамильтониана (1). Так, оператор скорости связан с производной гамильтониана  $H$  по векторному потенциалу  $A$ :

$$\hat{v} = \frac{1}{e} \frac{\partial \hat{H}(k - eA)}{\partial A}.$$

Спектральная функция связана с гриновской функцией  $G$  для электрона в цепочке Панди следующим соотношением:

$$G(z) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{A(\omega)}{z - \omega}. \quad (3)$$

При этом гриновская функция связана с гамильтонианом:  $\hat{G}^{-1} = z\hat{I} - \hat{H}$ , где  $z = i\omega_n$ ,  $\omega_n = \pi T(2n + 1)$  – мацубаровские частоты,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $T$  – температура.

Подставляя выражение для  $A$  и оператора скорости в выражение (2), в предположении малых температур ( $T \rightarrow 0$ ) после несложных преобразований получим, что переходу между двумя поверхностными состояниями соответствует оптическая проводимость

$$\sigma_{s-s}(\Omega) = \frac{e^2}{2\Omega} \int_{-\Omega}^0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{dk}{2\pi} \frac{\pi^2}{[\varepsilon_1(k) - \varepsilon_2(k)]^2} \{ (t_k v_k^* - t_k^* v_k)^2 + v_F^2 (\omega(\omega + \Omega) + |t_k|^2) \} \delta[\omega - \varepsilon_2(k)] \delta[\omega + \Omega - \varepsilon_3(k)]. \quad (4)$$

Как видно из рис. 2, при энергиях падающего света  $\Omega$ , близких к  $E_g$ , основные электронные переходы происходят вблизи границы зоны Бриллюэна. В этой области легко получить аналитическую формулу для поглощения света с энергиями  $\Omega$  вблизи  $E_g$ :

$$\frac{\sigma_{s-s}(\Omega)}{\sigma_0} = \frac{t}{\sqrt{\Omega^2 - E_g^2}} \frac{E_g^2}{\Omega^2} \Theta(\Omega - E_g). \quad (5)$$

При численных вычислениях (4) дельта-функция была заменена на  $\delta(x) = \eta/\pi/(x^2 + \eta^2)$ . Параметр неопределенности по энергии связан с временем рассеяния электрона:  $\eta = \hbar/\tau$ . Это, как было отмечено выше, указывает на влияние различных неоднородностей в цепочке Панди на поглощение. Оптическая проводимость для таких цепочек представлена на рис. 3.

Видно, что существуют два пика поглощения, отвечающие оптическим переходам, схематически отраженным на рис. 2. При этом стоит отметить, что оптическая проводимость, отвечающая переходам при больших энергиях, должна быть существенно больше, т.к. в наших вычислениях не учитывался

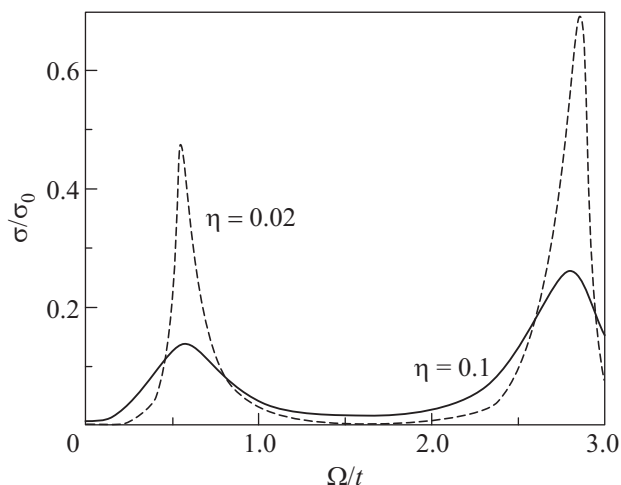


Рис. 3. Зависимость оптического поглощения  $\sigma$  от энергии падающего света  $\Omega$  при разных параметрах  $\eta$

тот факт, что состояния, с которых происходит переход при поглощении света, являются резонансными. Фактически это приведет к увеличению плотности состояний, а значит, и оптической проводимости во столько раз, во сколько объемных состояний больше, чем поверхностных. Для частиц с характерным размером 4 нм это может привести к увеличению поглощения на порядок.

Вклад в общее поглощение дают переходы на границе зоны Бриллюэна. С физической точки зрения это означает, что существенную роль играют не столько целые цепочки, сколько отдельные димеры на поверхности алмаза (ближний порядок). Неизбежное появление беспорядка в системе цепочек Панди, например конечность цепочек, дополнительные химические группы на поверхности, не повлияет на ближний порядок. Оно должно повлиять только на уменьшение времени рассеяния  $\tau$ , что приведет лишь к уширению пиков на спектре поглощения. Поэтому излагаемая модель должна быть применима к поглощению наноалмазов, в которых хотя и маловероятно существование цепочек Панди, тем не менее должны существовать отдельные димеры углерода.

Поскольку ядро наноалмазной частицы в видимой области света не поглощает, основное поглощение должно происходить на поверхности наноалмазов, т.е. преимущественно на рассматриваемых димерах. Как правило, наноалмазы получают в суспензии, где, кроме поглощения, существенную роль в коэффициенте экстинкции должно играть упругое рэлеевское рассеяние, интенсивность которого пропорциональна  $V^2\Omega^4$ . Поэтому при уменьшении размеров частиц доля рассеяния должна уменьшаться, в

то время как доля поглощенного света будет увеличиваться с увеличением доли поверхности.

В рамках этих соображений можно объяснить изменение цвета суспензии [19] при изменении  $pH$ . От  $pH$  существенно зависит стабильность суспензии. Даже при малом изменении  $pH$  наночастицы агрегируют, что приводит к резкому увеличению доли рассеянного света.

Экспериментальные данные по поглощению суспензии наноалмазов [29], а также расчетные данные по формуле (4) с учетом вклада рассеяния, приведены на рис. 4. Как видно, теоретические и эксперимен-

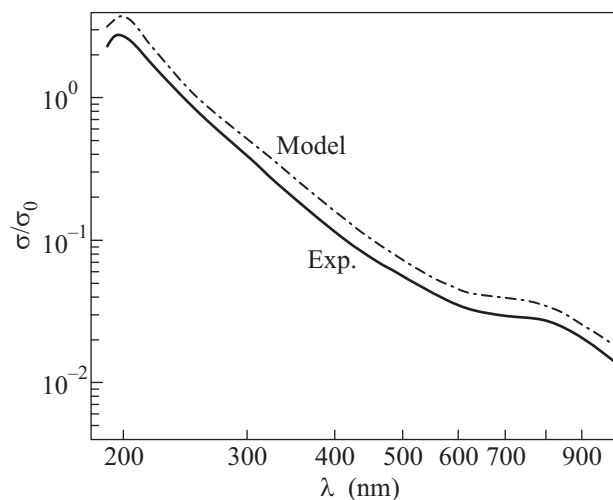


Рис. 4. Теоретическая и экспериментальная зависимости коэффициента экстинкции от длины волны падающего света  $\lambda$

тальные данные хорошо согласуются при отношении амплитуд двух пиков  $\approx 20$  и при параметре  $\eta$ , равном 0.07 и 0.04 для низкоэнергетического и высокоэнергетического пиков поглощения соответственно.

Кроме того, данная модель находится в согласии с экспериментами по обработке поверхности наноалмазов. При окислении поверхности димеры разрушаются. Это приведет не только к исчезновению на рамановском спектре вклада от  $sp^2$ -фракции, но и к изменению цвета суспензии, что полностью согласуется с экспериментальными данными [15].

Мы показали, что все особенности в оптических свойствах наноалмазных суспензий хорошо объясняются с единой позиции, в рамках представлений о наличии на поверхности наноалмазов углеродных димеров и их цепочек. Можно сделать вывод о том, что т.к.  $\pi$ -связи между атомами углерода в димере достаточно слабые, наличие таких димеров, а значит, и пиков поглощения, будет сильно зависеть от окружающей наноалмаз среды. При повышении или пони-

жении  $pH$  раствора такие пики должны смещаться. При обработке поверхности различными окислителями такие структуры должны исчезать с поверхности наноалмазов.

Автор искренне признателен А.Я. Вулю за постоянное внимание к работе, а также Л.В. Шароновой за любезно предоставленные экспериментальные данные. Работа выполнена при поддержке фонда “Династия” и ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы (ГК # П182).

1. Nanoscience and nanotechnologies: Encyclopedia of life support systems (Ed. V.N. Kharkin, C. Bai, and S. C. Kim) EOLSS Publishers, Oxford, UK, 2009.
2. M. Baidakova and A. Vul', Journal of Physics D: Applied Physics **40**, 6300 (2007).
3. V. L. Kuznetsov, M. N. Aleksandrov, I. V. Zagoruiko et al., Carbon **29**, 665 (1991).
4. L.-Y. Chang, E. Osawa, and A. S. Barnard, Nanoscale **3**, 958 (2011).
5. A. Kruger, F. Kataoka, M. Ozawa et al., Carbon **43**, 1722 (2005).
6. A. S. Barnard, J. Mater. Chem **18**, 4038 (2008).
7. A. S. Barnard and M. Sternberg, J. Mater. Chem **17**, 4811 (2007).
8. E. Osawa, Pure Appl. Chem **80**, 1365 (2008).
9. A. E. Aleksenskiy, E. D. Eydelman, and A. Ya. Vul', Nanoscience and Nanotechnology Lett. **3**, 68 (2011).
10. O. A. Williams, J. Hees, C. Dieker et al., ACS Nano **4**, 4824 (2010).
11. R. Martin, M. Alvaro, J. Herance et al., ACS Nano **4**, 65 (2010); PMID: 20047335.
12. *Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine* (Ed. Dean Ho) Springer, MA, USA, 2010.
13. O. V. Turova, E. V. Starodubtseva, M. G. Vinogradov et al., Catalysis Communications **12**, 577 (2011).
14. K. V. Reich and E. D. Eidelman, EPL (Europhysics Letters) **85**, 47007 (2009).
15. L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab et al., Phys. Rev. B **82**, 115449 (2010).
16. M. V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov et al., Phys. Rev. B **83**, 081304 (2011).
17. J.-Y. Raty, G. Galli, C. Bostedt et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 037401 (2003).
18. J. Y. Raty and G. Galli, Journal of Electroanalytical Chemistry **584**, 9 (2005).
19. A. Pentecost, S. Gour, V. Mochalin et al., ACS Applied Materials and Interfaces **2**, 3289 (2010).
20. A. Ya. Vul', E. D. Eydelman, E. Osawa et al., Diamond and Related Materials **16**, 2023 (2007).
21. R. Graupner, M. Hollering, A. Ziegler et al., Phys. Rev. B **55**, 10841 (1997).
22. G. Bussetti, C. Goletti, P. Chiaradia et al., EPL (Europhysics Letters) **79**, 57002 (2007).
23. A. Scholze, W. G. Schmidt, P. Käckell et al., Materials Science and Engineering B **37**, 158 (1996).
24. M. Marsili, O. Pulci, F. Bechstedt et al., Phys. Rev. B **78**, 205414 (2008).
25. K. C. Pandey, Phys. Rev. B **25**, 4338 (1982).
26. S. M.-M. Dubois, Z. Zanolli, X. Declerck et al., Eur. Phys. J. B **72**, 1 (2009).
27. G. D. Mahan, *Many-particle physics*, Plenum Press, New York, 1993.
28. E. J. Nicol and J. P. Carbotte, Phys. Rev. B **77**, 155409 (2008).
29. A. Ya. Vul', E. D. Eydelman, L. V. Sharonova et al., Diamond and Related Materials **20**, 279 (2011).