

05

## Прямое наблюдение изолированных кластеров ультрадисперсного алмаза методом атомно-силовой микроскопии

© А.Я. Вуль, А.Т. Дидейкин, З.Г. Царева, М.Н. Корытов,  
П.Н. Брунков, Б.Г. Жуков, С.И. Розов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail:dideikin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 января 2006 г.

Методом атомно-силовой микроскопии (АС) исследовалась изолированная частица ультрадисперсного алмаза (УДА) детонационного синтеза. Частицы УДА наносились на поверхность высокоориентированного пиролиитического графита из суспензии, изготовленной на основе органических соединений. Для дезагрегации частиц УДА суспензия подвергалась двухэтапной последовательной обработке ультразвуком и импульсом высокого динамического давления. Для стабилизации изолированного состояния наноалмазных частиц в суспензии использовалась добавка бензола. Были получены изображения отдельных изолированных частиц УДА. Обнаружен эффект выстраивания наноалмазных частиц вдоль атомарных ступеней подложки.

PACS: 61.46.Vc

Наноглеродные материалы привлекают особый интерес благодаря своим уникальным физическим свойствам [1,2].

Одним из интересных наноглеродных материалов является ультрадисперсный алмаз (УДА). Частицы УДА имеют характерный размер 4.3 nm с предельно узким распределением [3–5]. Особый интерес представляет исследование структуры и свойств отдельных наноалмазных кластеров из-за возможности их использования в качестве элементов структуры новых электронных устройств, например автоэмиссионных катодов [6,7]. Известно, однако, что частицы УДА существуют только в виде агрегатов [8], разрушить которые традиционными методами, например ультразвуковой обработкой, ранее не представлялось возможным.

В данной работе предложена методика разделения агрегатов УДА и проведены исследования изолированных наноалмазных частиц де-

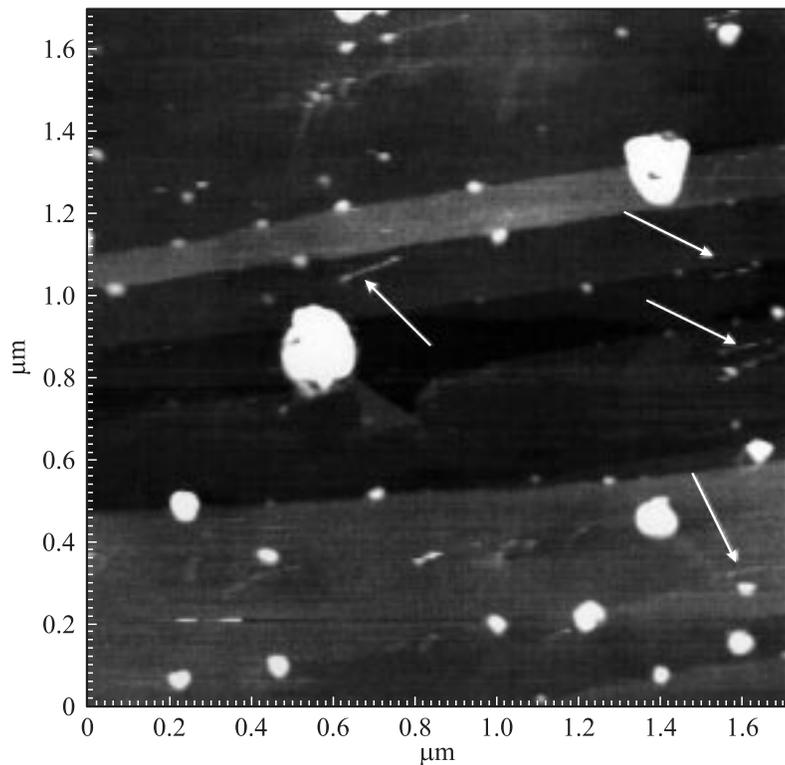
тонационного синтеза методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). В качестве подложек для электрофоретического осаждения был выбран высокоориентированный пиролитический графит (HOPG).

Исследовались образцы УДА, получаемые при детонации смеси взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом (тринитротолуола/гексогена с соотношением 60/40), аналогично [9]. Для охлаждения продуктов детонации использовался углекислый газ. Выделение алмазной фазы из детонационного углерода производилось травлением в концентрированной азотной кислоте [4].

Суспензия УДА готовилась в смеси изопропилового спирта ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$ ), ацетона ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), кристаллического йода (J) с добавлением бензола [10–12]. Добавка бензола в суспензии использовалась для стабилизации изолированного состояния наноалмазных частиц. Можно было ожидать абсорбции бензола на поверхности частиц УДА из-за близости формы и размеров его молекулы к ячейкам графенового кластера [4,13], покрывающего алмазное ядро каждой частицы УДА. Такой метод предотвращает их повторную агрегацию после обработки, направленной на разрушение агрегатов. Для этих же целей были также приняты меры для удаления из суспензии следов воды, поскольку было показано [14], что на поверхности наноалмазных частиц имеются карбоксильные и OH группы, участвующие в водородных связях и способствующие агрегации частиц наноалмаза.

Для дезагрегации суспензия подвергалась двухэтапной обработке. Вначале она обрабатывалась ультразвуком (мощность 18 W, частота 2.6 MHz). Второй этап включал в себя воздействие на суспензию импульса высокого динамического давления (ВДД), получаемого с помощью линейного электромагнитного ускорителя [15,16].

Образцы УДА для исследования методом АСМ изготавливались методом электрофоретического осаждения из суспензии на подложку из высокоориентированного пиролитического графита (HOPG), с атомарно-гладкой поверхностью. Использовался режим осаждения с поддержанием фиксированного напряжения. Это позволяло управлять средней плотностью распределения частиц на подложке, задавая напряжение и время осаждения. После осаждения образцы отжигались в атмосфере водорода при температуре 450°C для удаления адсорбированных органических примесей.



**Рис. 1.** АСМ-изображение наноалмазных кластеров на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (размер площади сканирования  $1.7 \times 1.7 \mu\text{m}^2$ ). Стрелками показаны траектории перемещения небольших кластеров, обусловленные механическим воздействием зонда на кластер во время сканирования.

Исследования АСМ проводились при атмосферных условиях на микроскопе Solver Pro (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме, с использованием зондов с радиусом кривизны острия около 10 nm.

На рис. 1 представлено АСМ-изображение частиц УДА на поверхности пиролитического графита. Шкала градации серого выбрана так, чтобы были хорошо различимы атомные ступени, характерные для HOPG.

Светлые пятна изображения соответствуют частицам УДА (рис. 1). Наряду с агрегатами с латеральным размером в сотни нанометров, на поверхности образца были обнаружены и небольшие частицы с полушириной 20–30 nm. Форма конгломератов не имеет признаков иной симметрии, кроме сферической, не наблюдается упорядоченной их укладки или выделенных направлений. Четко прослеживается тенденция к выстраиванию небольших частиц вдоль атомных ступеней, что свидетельствует о слабых силах взаимодействия между частицами и поверхностью (рис. 1). В нескольких местах изображения видны траектории перемещения небольших частиц (на рис. 1 отмечены стрелками). Мы предполагаем, что этот дрейф обусловлен механическим воздействием зонда на частицу во время сканирования.

На рис. 2, *a* приведено АСМ-изображение участка поверхности образца с тремя частицами УДА. Следует отметить, что после многократного сканирования одного и того же участка поверхности образца изображение оставалось стабильным во времени. При этом размер и форма изображения трех отдельно стоящих частиц сохранялись.

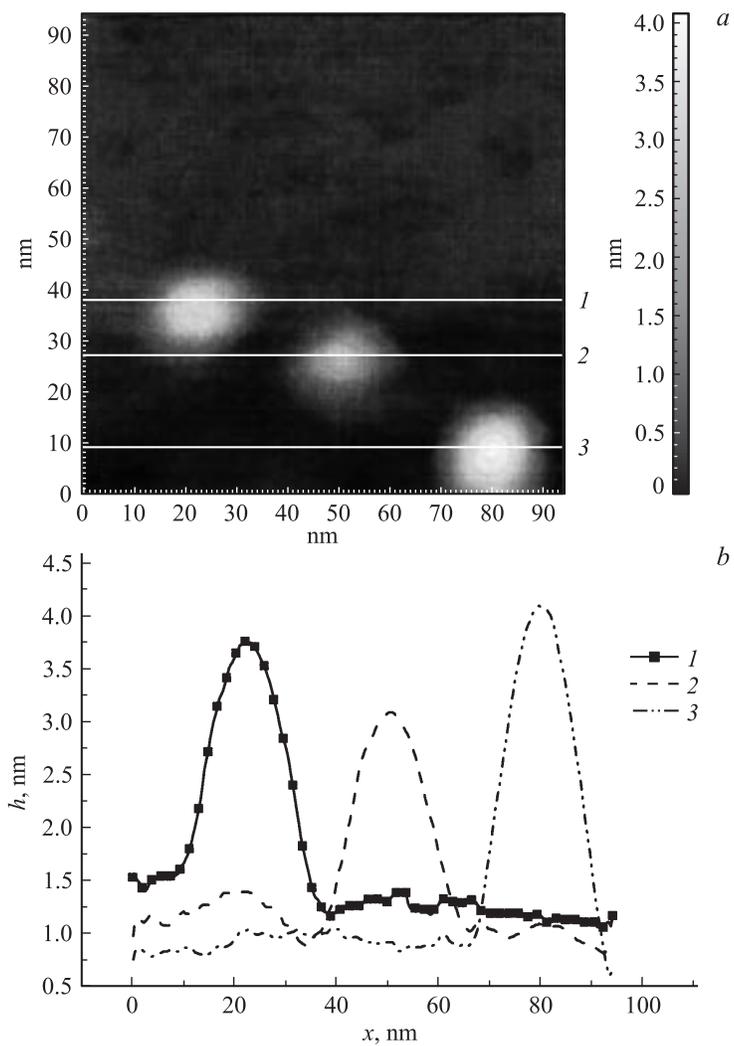
Размеры каждой из частиц были определены из профиля в направлении сканирования (рис. 2, *b*). Оказалось, что высота кластеров составляет 2.5, 2.3, 3.2 nm, а полуширина 14.9, 15.2, 15.5 nm соответственно.

Полученные данные не вполне согласуются с предположением о сферичности единичных изолированных частиц УДА. Уменьшение вертикальных размеров изображения УДА может быть объяснено вдавливанием наноалмазов в графит в процессе сканирования, что является причиной их фиксированного положения на поверхности.

Существенное увеличение наблюдаемых латеральных размеров частиц, очевидно, обусловлено конечным радиусом кривизны острия зонда [17]. Радиус кривизны используемых в данной работе АСМ-зондов заметно ограничивает точность измерения объектов, имеющих в латеральном направлении размеры менее 10 nm.

По-видимому, для исследования объектов рассматриваемой формы и размеров с более высоким разрешением следует использовать зонды с меньшим радиусом кривизны и меньшим отношением диаметра к высоте, например на основе углеродных нанотрубок [18].

Таким образом, показано, что последовательная обработка ультразвуком и импульсом высокого динамического давления органической суспензии с частицами УДА приводит к их дезагрегации. Это позволило методом АСМ наблюдать на атомарно-гладкой поверхности



**Рис. 2.** *a* — АСМ-изображение наноалмазных кластеров на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (размер площади сканирования  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ); *b* — высотные профили АСМ-изображения по координате вдоль линий 1, 2, 3 на рис. 2, *a*.

НОРГ изображения отдельных изолированных частиц УДА. Обнаружен эффект выстраивания частиц наименьшего размера вдоль атомарных ступеней подложки НОРГ. Измеренные вертикальные размеры наблюдаемых частиц согласуются, в пределах погрешности метода АСМ, с геометрическими размерами частиц УДА.

В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Работа поддержана программой президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ (проект 2.12) и Федеральным агентством по науке и инновациям (Госконтракт 02.434.11.7108).

## Список литературы

- [1] *Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W.* // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2002. V. 27 (3/4). P. 227.
- [2] *Долматов В.Ю.* // Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. СПб: Изд-во СПбГПУ, 2003.
- [3] *Affoune A.M., Prasad B.L.V., Hirohiko Sato, Toshiaki Enoki* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 547.
- [4] *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И.* // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 4. С. 740.
- [5] *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А.* // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 6. С. 1125.
- [6] *Krauss A.R., Auciello O., Ding M.O., Gruen D.M., Huang Y., Zhirnov V.V., E. I. Givargizov, Breskin A., Chechen R., Shefer E., Konov V., Pimenov S., A. Karabutov, Rakhimov A., Suetin N.* // Journal of Applied Physics. 2001. V. 89. Iss. 5. P. 2958–2967.
- [7] *Dideykin A.T., Eidelman E.D., Vul' A.Y.* // Solid State Communications. 2003. V. 126. N 9. P. 495–498.
- [8] *Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Дидейкин А.Т., Вуль А.Я., Adriaenssens G.J., Афанасьев В.В.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 18. С. 28–35.
- [9] *Лямкин А.И., Петров Е.А., Еришов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Тутов В.М.* // Докл. АН. 1988. Т. 302. С. 611.
- [10] *Pathro Sarkar, Patrick S., Nicholson.* // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79 (8). P. 1987.
- [11] *Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1990. 488 с.

- [12] *Алексенский А.Е., Яговкина М.А., Вуль А.Я.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 668.
- [13] *Kuznetsov V.L., Aleksandrov M.N., Zagoruiko I.V., Chuvilin A.L., Moroz E.M., Kolomiichuk V.N., Likhobolov V.A., Brylyakov P.M., Sakovitch G.V.* // Carbon. 1991. V. 29. P. 665.
- [14] *Affoune A.M., Prasad B.L.V., Hirohiko Sato, Toshiaki Enoki, Yutaka Kaburagi, Yoshihiro Hishiyama* // Chemical Physics Letter. 2001. V. 348. P. 17.
- [15] *Drobyshevski E.M., Kurakin R.O., Rozov S.I., Zhukov B.G.* // Progress in Plasma Processing of Materials. NY, Wallingford, 1999. P. 121.
- [16] *Drobyshevski E.M., Zhukov B.G., Sakharov V.A.* // IEEE Trans. Magn. 1995. V. 31 (1). P. 299.
- [17] *Villarrubia J.S.* // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1997. V. 102. P. 425.
- [18] *Klinov D., Magonov S.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84 (14). P. 2697–2699.