

ПРИРОДА НАНОАЛМАЗНОГО СОСТОЯНИЯ И НОВЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ АЛМАЗНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

П. И. Белобров

Институт биофизики СО РАН и кафедра ЮНЕСКО Красноярского государственного технического университета, Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, nano@torins.ru

В лекции рассмотрена природа наноалмазного состояния (NDS), основанная на существующих экспериментальных данных по наноалмазу. Предложена модель алмазной квантовой точки (DQD), в основе которой лежит представление о коллективных электронно-колебательных состояниях на уровнях Тамма в кластерах с самосогласованной границей. Показано, что характеристики NDS являются достаточно универсальными и проявляются в термодинамической стабильности, в рентгеновских, электронных, ЭПР, ЯМР, ИК, КР и Оже-спектрах, в магнитных свойствах и реконструкции поверхности DQD. Сделан краткий обзор новых применений алмазных нанотехнологий в физике, химии и биологии. Рассмотрены перспективы технологических разработок с использованием наноалмаза в твердотельной и вакуумной микроэлектронике и возможности создания новых приборов в наноэлектронике.

Nature of nanodiamond state and new applications of diamond nanotechnology, P.I. Belobrov. *Nature of nanodiamond state (NDS) based on existing experimental data on nanodiamond is surveyed in this lecture. The model of a diamond quantum dot (DQD) is proposed, in a basis by which one the representation about collective electronic-vibration states at Tamm levels in clusters with self-consistent boundary. The performances NDS are enough universal and are developed in thermodynamic stability, in X-ray, electronic, EPR, NMR, IR, Raman and Auger spectrums, in magnetic properties and reconstruction of DQD surface is shown. The brief review of new applications of diamond nanotechnology in physics, chemistry and biology is made. The outlooks of technological developments with use of nanodiamond in a solid-state electronics and vacuum microelectronics and opportunity of making of new devices in nanoelectronics are considered.*

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. ПРЕДЫСТОРИЯ ПРОБЛЕМЫ

Первые работы по теории полупроводников и поверхностных состояний [1-6] тесно связаны между собой и с конференцией по твердому телу в Ленинграде в сентябре 1932 года и опираются на статью Тамма [1]. Результаты классической работы [7], к сожалению, не учитывались при активном исследовании поверхностных состояний, т.к. УФН в 1955 году ещё не переводился.

1.2. НАНОАЛМАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

За многие годы исследования наноалмазного состояния (NDS) в природном алмазе, алмазных пленках и самих частицах наноалмаза (ND) накоплено огромное количество экспериментальных и теоретических результатов. Основную мысль, позволяющую конструктивно обобщить эксперимент, высказал Тамм при рассмотрении трехмерных структур на поверхности алмаза. Точно решив задачу о поверхностных электронных состояниях в одном измерении, перпендикулярном границе раздела между диэлектриком и вакуумом, Тамм предложил для двумерной границы раздела рассматривать электронные волны де Бройля с энергией порядка колебательной энергии углеродной связи, величина которой составляет 0.1 eV, а

соответствующая длина волны де Бройля порядка 4 nm [1].

Следующая идея, лежащая в основе рассмотрения NDS в данной работе, была высказана Лифшицем и Пекаром, которые построили качественную физическую картину одномерных поверхностных состояний и предсказали нулевые значения холловского и магнитосопротивления для систем из нанокристаллов, когда энергия квазиодномерных поверхностных состояний ниже, чем двумерных, и проводимость определяется движением носителей по ребрам нано- и микрокристаллов [7]. Этот эффект экспериментально наблюдался в пористом полупроводнике из наноалмаза и пироуглерода (NDC) [8, 9] (см. раздел 2).

Для корректного обсуждения полупроводников из квантовых точек важным является представление Лифшица о размерном квантовании в системе кристаллических наночастиц, неупорядоченно расположенных в пространстве. В этой же работе было рассмотрено "выжигание провалов" и квантового расщепления в распределении колебательных мод [10]. Последнее представление является разумной альтернативой локализованному представлению колебательных частот, однако почему-то ни разу не использовалось для анализа ИК и КР спектров наноалмаза.

1.3. АЛМАЗНЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Наноалмаз используется для инициирования роста алмазных пленок более 10 лет, но только в последний год были получены нанокристаллические пленки с параметрами, близкими к алмазу [11]. Замечательно, что в биологических приложениях эти пленки превосходят по устойчивости пленки из золота, стекла и кремния [12]. Возможность получения резонансных структур в алмазных пленках открыла новые перспективы для создания наномеханических систем (NEMS) [13]. Новое достижение при создании наномеханических систем, которые функционируют с фундаментальными частотами более 1 ГГц, представляет собой значительное продвижение в поисках чрезвычайно высокочастотных NEMS [14]. Успех наномеханики, основанной на поверхностных состояниях алмаза, позволил создать мощные полевые транзисторы с частотами до 30 ГГц [15, 16]. Алмазная нанотехнология позволяет избирательно адсорбировать биомолекулы на пленки [17]. Наноалмаз также сильно взаимодействует с биологическими системами [18]. Универсальность нанокристаллического состояния алмаза тесно связывает новые приложения с развитием моделей структуры наноалмаза [19] и широким недавним обсуждением роли метеоритного наноалмаза на ранних стадиях развития солнечной системы [20].

1.4. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Цель этого обзорного доклада ограничивается рассмотрением физической природы наноалмазного состояния по публикациям последнего года [10-72]. Знание механизмов образования резонансных структур позволяет управлять иницированием роста и свойствами получаемых нанокристаллических алмазных пленок. Проблема состоит в корректном описании коллективных электронно-колебательных состояний, которое позволяет с одной точки зрения рассмотреть как природу наноалмазного состояния в наноалмазе и пористом полупроводнике из наноалмаза, так и новые применения наноалмаза в физике, химии и биологии.

2. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА НАНОАЛМАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

2.1. АЛМАЗНАЯ КВАНТОВАЯ ТОЧКА

На поверхности природного алмаза колебательная энергия поверхностных состояний по данным спектроскопии характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS) изменяется в диапазоне 50-400 мэВ в зависимости от состояния поверхности при гидрировании [52]. Примерно в этом же диапазоне

энергий наблюдаются изменения частот в ИК спектре, когда проводимость NDC изменяется на 12 порядков в зависимости от соотношения ND и пироуглерода [9]. Если предположить, что NDS является универсальным и имеет одинаковую природу в ND, NDC и на поверхности монокристаллов алмаза, то, используя идею Тамма [1], легко определить, что длины электронных волн де Бройля λ лежат в диапазоне $\sim 2-5$ nm (Рис. 1). Данное предположение лежит в основе модели алмазной квантовой точки (DQD).

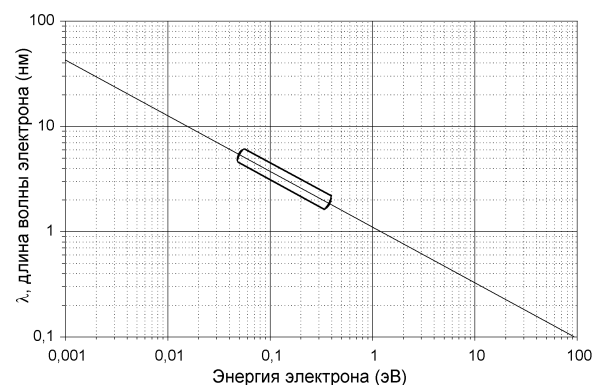


Рис.1. Зависимость длины волны де Бройля от энергии электрона $h\nu$, E , p ; $v=E/h$; $\lambda=h/p$; $p=m_e v$; $h=6,6748 \cdot 10^{-27}$ эрг·с. Выделена область термодинамической устойчивости наноалмаза.

Эти же значения характеризуют "окно" термодинамической стабильности ND. Расчетами *ab initio* определена стандартная теплота образования нано фаз углерода и показано, что ND - не обязательно самая устойчивая фаза в нано масштабе, но "окно" стабильности находится между ~ 1.9 и ~ 5.2 nm. Т.е. наноалмаз термодинамически устойчивее других форм углерода, если содержит от $\sim 1,1 \cdot 10^3$ до $\sim 2,5 \cdot 10^4$ атомов [27]. Так как резонансные с самосогласованным полем излучения колебательные структуры связаны с колебаниями электронной плотности (волны де Бройля), то надо включить энергию в определение квантовой точки.

Алмазной квантовой точкой с колебательной энергией $h\nu$ будем называть частицу преимущественно с sp^3 гибридизацией, размер которой порядка длины волны де Бройля с энергии $h\nu$.

2.2. ОПИСАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА

Электронно-колебательные состояния на поверхности природного алмаза исследованы очень хорошо, что помогает понять природу NDS в силу его универсальности. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS) позволяет определять энергии поверхностных колебательных состояний,

которые существенно изменяются в диапазоне 50-400 мэВ в зависимости от состояния поверхности [52].

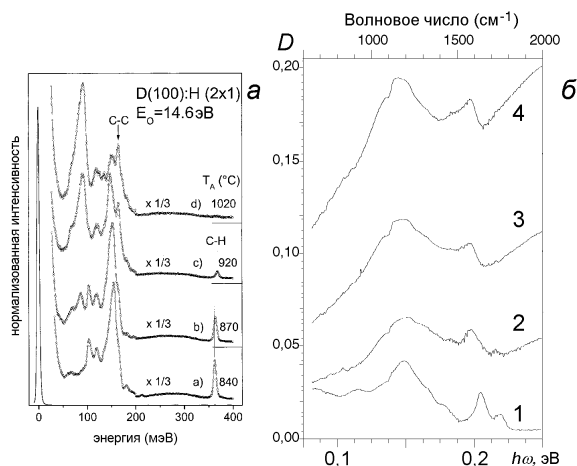


Рис.2. а) HREELS поверхности природного алмаза. Заимствовано из работы [52]. б) FTIR спектры пористого полупроводника из ND при различной проводимости (см. табл.1), зависящей от доли пироуглерода γ : (1) $\gamma = 0$; (2) $\gamma = 10$; (3) $\gamma = 20$; (4) $\gamma = 30$. Из работы [9].

Механизм поверхностной проводимости алмаза не выяснен [53]. Удивительно, что углерода нет в последнем обзоре по квантовым точкам [54], хотя баллистическая проводимость по поверхностным состояниям Тамма и Шокли хорошо изучена [55, 56]. Резонансные с полем излучения колебательные структуры связаны с колебаниями электронной плотности.

2.3. МОДЕЛЬ КВАНТОВАНИЯ НАНОАЛМАЗА

В квантовом эффекте Холла холловское сопротивление $\rho_{xx} = 0$ в магнитном поле и ρ_{xy} квантуется в единицах $h/2e^2$ для двумерного газа электронов. Этот эффект ещё не был открыт в 1955 году. Поэтому представлению о квазиодномерных поверхностных состояниях, использованному в работе [7], в настоящее время можно сопоставить физическую картину нулевого холловского сопротивления $|\rho| = 0$ одномерного "газа" стоячих электронно-колебательных волн де Бройля в наноалмазе. В качестве модели квантования разумно рассмотреть топологический солитон Хопфа. Точное аналитическое решение этой задачи получено в 1991 г. [73] на основе отображения Хопфа и окружностей Вилларсо на торе (Рис. 3). Метастабильные солитонные структуры без дисклинаций возникают в рассматриваемой системе за счет деполяризующего действия дипольных сил. Параметром порядка в нашем случае является тетраэдр, связанный с каждым атомом углерода в sp^3 координации. Аналитическое решение для

семейства попарно зацепляющихся кривых, вдоль которых сохраняется параметр порядка, основано на рассмотрении гомотопически нетривиального отображения Хопфа $\mathbf{R}^3 \subset \mathbf{S}^3 \rightarrow \mathbf{S}^2$, которое носит название расслоения Хопфа. Сфера \mathbf{S}^3 вложена в $\mathbf{C}^2(z_1, z_2)$ как множество точек z_1, z_2 таких, что $|z_1|^2 + |z_2|^2 = 1$. Сфера \mathbf{S}^2 отождествлена с комплексной проективной прямой \mathbf{CP}^1 . Отображение $p: \mathbf{S}^3 \rightarrow \mathbf{S}^2$, задаваемое как $p(z_1, z_2) = z_1/z_2$, определяет расслоение с базой \mathbf{S}^2 и слоем \mathbf{S}^1 .

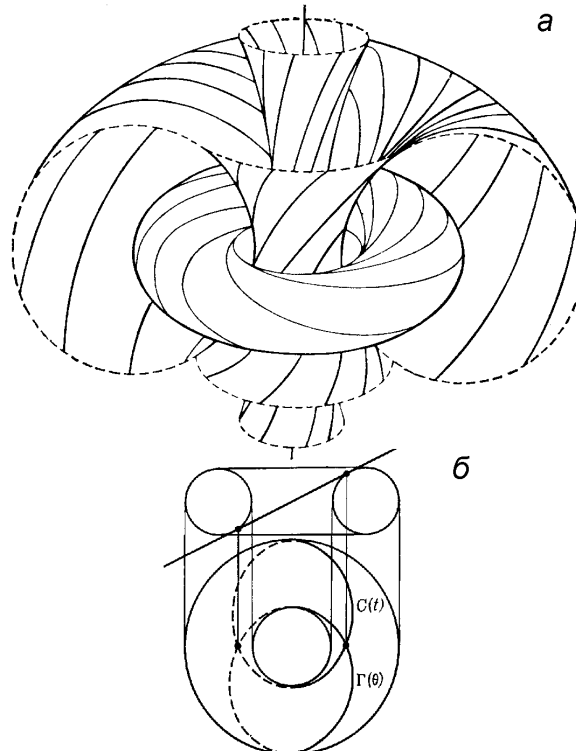


Рис.3. К модели квантования стоячих электронно-колебательных волн де Бройля в наноалмазе: (а) расслоения Хопфа, (б) окружности Вилларсо на торе.

Введение координат в \mathbf{C}^2 и стереографическое проектирование приводит к уравнению [73]:

$$\begin{cases} 2(x - az) = -b(1 - r^2) \\ 2(y - bz) = a(1 - r^2) \end{cases}, \quad (2.1)$$

где $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Эта система уравнений задает семейство попарно зацепляющихся кривых, вдоль которых тетраэдр один и тот же. Двухпараметрическое семейство замкнутых кривых 2-го порядка, которые являются плоскими (без кручения) окружностями в пространстве, всюду плотно заполняет \mathbf{R}^3 . Одна из окружностей, проходящая через точку ∞ вырождена и является прямой (ось z). Полученные окружности являются окружностями Вилларсо и связаны с так называемыми паратактическими, т.е. равноотстоящими прямыми на трехмерной сфере. Эти окружности можно

получить, взяв пересечение тора с плоскостью, касающейся его в двух точках (Рис.3, б). Эти окружности естественным образом распадаются на два семейства $C(t)$ и $L(\vartheta)$. Любая окружность семейства C пересекается в двух точках с любой окружностью семейства L . Две окружности одного семейства не пересекаются между собой, но зацеплены. Эти окружности обладают очень сильными угловыми свойствами: являются винтовыми линиями тора, т.е. все меридианы тора пересекают эти линии под одинаковым углом, который один и тот же для семейств C и L (см. рис.3,б).

Решение уравнения (2.1) в работе [73] позволило найти явный вид "вектора поляризации", а именно, векторного поля $\mathbf{m}(x,y,z)$, которое постоянно вдоль каждой линии уровня, задаваемой окружностями Вилларсо. $\mathbf{m}(x,y,z)$ имеет вид:

$$\begin{aligned} m_1(x,y,z) &= \left(\frac{2}{1+r^2}\right)^2 [-y - 2xz + yr^2], \\ m_2(x,y,z) &= \left(\frac{2}{1+r^2}\right)^2 [x - 2yz - xr^2], \\ m_3(x,y,z) &= -1 + \left(\frac{2}{1+r^2}\right)^2 [2x^2 + 2y^2]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Радиальная мера

$$\mu = \frac{2}{1+r^2} \quad (2.3)$$

порождена вложением $\mathbf{R}^3 \subset \mathbf{S}^3 \subset \mathbf{R}^4 \cong \mathbf{C}^2$ и определяет эффективно некий топологический "заряд".

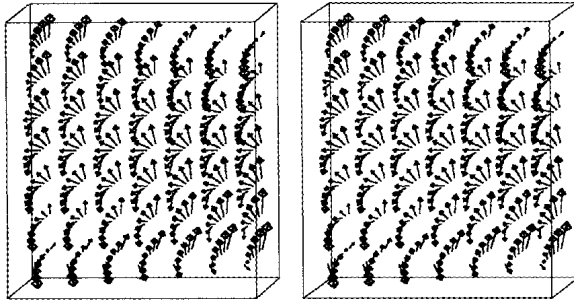


Рис.4. Стереопара векторного поля солитона Хопфа (2.2). Ось z направлена слева направо, $|x|, |y|, |z| \leq 3$.

Вид солитона Хопфа приведен на рис.4, где стереоизображение позволяет увидеть, что сильнее всего \mathbf{m} изменяется в начале координат. Напомним, что все пространство разбито на попарно зацепляющиеся все со всеми по одному разу семейства окружностей, на которых вектор \mathbf{m} постоянен по величине и по направлению.

Это геометрическое представление топологического солитона без параметров с инвариантом Хопфа, равным единице, невозможно непре-

рывным преобразованием перевести в основное состояние наноалмаза. Рассмотренные локализованные топологические солитоны в \mathbf{R}^3 окажутся полезными при рассмотрении плавления наноалмазного состояния при образовании луковичных структур.

Наглядно представить стоячие электронно-колебательные волны де Бройля можно путем сопоставления макроскопической волновой функции NDS в виде векторного поля (2.2) солитона Хопфа (рис. 3) с изображением частицы наноалмаза (рис. 5).

Уравнения Максвелла для векторного поля, создаваемого солитоном Хопфа, имеют вид

$$\operatorname{div} \mathbf{m} = \tilde{\rho}, \operatorname{rot} \mathbf{m} = \mathbf{J} + \partial \mathbf{m} / \partial t. \quad (2.4)$$

Используя явные выражения для солитона Хопфа (2.2) и подставляя в (2.4), получаем плотность заряда

$$\tilde{\rho} = z(\mu)^3 \{1 + r^2 - 8(x^2 + y^2)\} \quad (2.5)$$

и компоненты плотности тока

$$\begin{aligned} J_x &= \mu^3 [y - 3xz + y(8z^2 - 3r^2) + xzr^2], \\ J_y &= \mu^3 [-x + 3yx - x(8z^2 - 3r^2) - yzr^2], \\ J_z &= \mu^3 [1 + (x^2 + y^2)(1 - 3r^2) - r^2]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Полученные выражения (2.5) и (2.6) позволяют приступить к реализации программы вычисления квантов потока и квантовой проводимости (кондактанса) наноалмаза, если электронно-колебательные волны де Бройля имеют вид солитонов Хопфа (2.2)

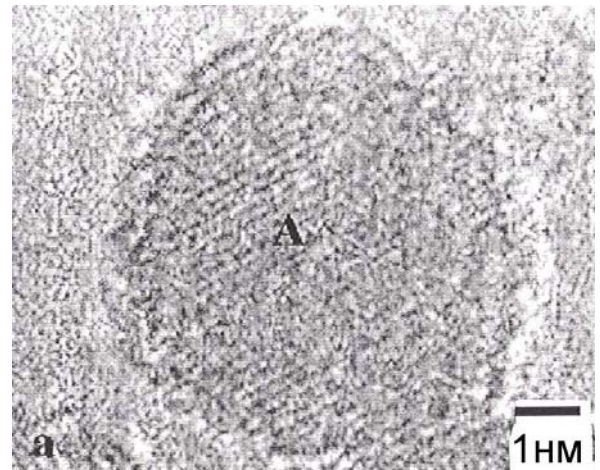


Рис.5. Наночастица алмаза. Из работы [59].

Точное аналитическое выражение для пучков окружностей Вилларсо, позволяющее выполнить условия самосогласования локальных и глобальных состояний наноалмаза полностью, в явном виде пока не получено. Тем не менее ясно, что, сопоставляя векторным полям (2.2) на семействах $C(t)$ и $L(\vartheta)$ макроскопическую волновую функцию

наноалмаза ψ и ψ^* , соответственно, можно, действительно, использовать предлагаемую модель для квантования коллективных электронно-колебательных возбуждений в наноалмазе. Следует отметить, что в [73] была анонсирована идея, что полученное решение (2.2) может быть собственной функцией оператора Шредингера, подобно описанному выше подходу к уравнениям Максвелла. Естественно предполагать, что красивые свойства солитона Хопфа могут описывать физику метастабильных состояний в наноалмазе.

Таблица 1. Параметры температурной зависимости проводимости полупроводника из наноалмаза. Значения параметров найдены по формулам. E_a : $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ при $\sigma_0 = \text{const}$; E_σ : $\sigma = (\sigma_m/T) \exp(-E_\sigma/kT)$ и $\sigma_m = 8.6 \cdot 10^5 \text{ S/m}$ для всех образцов при $E_\sigma = 0$ и $T=290$; B : $\sigma \sim A \cdot \exp(-B/T^{1/4})$. Табл.2 из [9].

γ , %	ρ_{290} , $\text{ohm}^* \cdot \text{m}$	E_a , eV	E_σ , eV	B
0	$1.2 \cdot 10^9$		$\sim 0,314$	
0,5	$8.2 \cdot 10^6$	0,287	0,311	
5	$9.2 \cdot 10^4$	0,227	0,248	
10	574	0,155	0,173	62
20	1,55	0,082	0,101	40
30	0,096	0,051	0,069	24
40	0,015	0,033	0,052	17

2.4. ПОЛУПРОВОДНИК ИЗ АЛМАЗНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Рассмотрим проводимость пористого полупроводника из алмазных квантовых точек. Зависимость объемной проводимости нанокомпозитов от температуры показана на рис.6 и имеет типичный для полупроводников вид. Из температурных зависимостей электропроводности следует аналогия нанокомпозита с узкозонными аморфными полупроводниками. Однако к рассматриваемому случаю вместо обычных валентной зоны и зоны проводимости применимо представление Пекара об одномерной и двумерной зонах поверхностных электронных состояний [7]. Степень заполнения этих состояний, их взаимное расположение на энергетической шкале и разность энергий между ними трудно определить из данных по температурной зависимости объемной проводимости NDC на постоянном токе.

В нанокомпозите нет газа свободных электронов, как в сплошных металлах и полупроводниках. Поэтому можно предполагать, что уровень Ферми находится в середине запрещенной зоны между одномерной и двумерной зонами поверхностных электронных состояний. Электроны в пределах каждой частицы слабо локализованы в ней, т.к. длина волны де Бройля порядка

размера частиц алмаза (Рис.1). Энергии активации прыжковой проводимости нанокомпозита, определенные из зависимости $\sigma(T)$ (рис.6), составляют величины от 0.03 до 0.3 эВ (табл.1). Объемная проводимость при низких температурах описывается формулой Мотта для аморфных полупроводников [76], что видно на врезке рис.6, где в координатах $\lg \sigma = f(T^{-1/4})$ линейность наблюдается от 200 до 4 К.

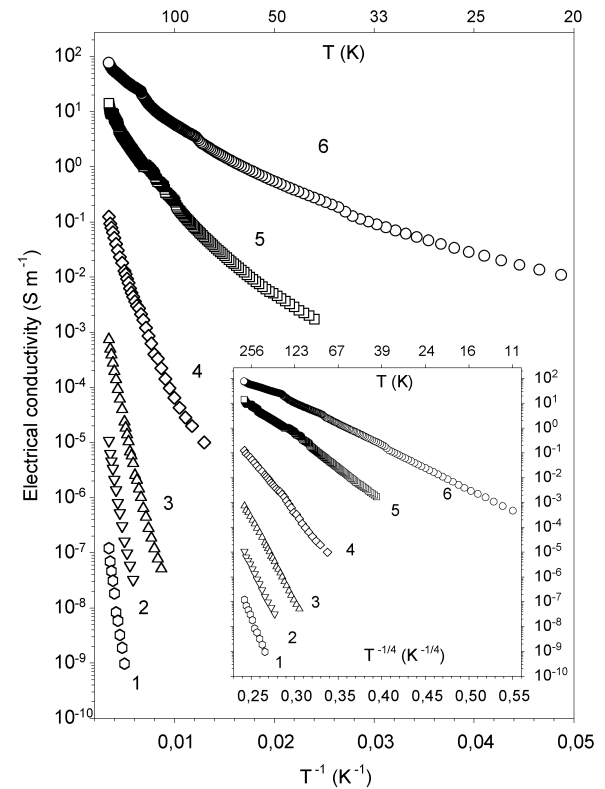


Рис.6. Температурные зависимости проводимости полупроводника из алмазных квантовых точек при разных долях пироуглерода γ : (1) $\gamma = 0.5$; (2) $\gamma = 5$; (3) $\gamma = 10$; (4) $\gamma = 20$; (5) $\gamma = 30$; (6) $\gamma = 40$. Из работы [9].

Изменение объемной электрической проводимости на 12 порядков при изменении γ от 0 до 0.5 невольно заставляет думать не столько о прямой аналогии NDC с переходом металл-диэлектрик, сколько о физике самого явления.

Таблица 2. Термоэдс NDC. Табл.3 из [9].

Образец	γ , %	Термоэдс, $\mu\text{V/K}$
NDC20 #B4	17,4	6.6 ± 0.2
NDC20 #B3	19	6.5 ± 0.6
NDC30 #Q	29,5	5.6 ± 0.1
NDC30 #P = #Q - δ	29,5	6.3 ± 0.2

Из таблицы 2 следует, что NDC имеет положительный знак термоэдс и является полупроводником р-типа. Для сравнения использовались мед-

ные образцы подобных размеров, которые имели отрицательные значения термоэдс горячего конца.

Холловский потенциал и магнитосопротивление измерялись в магнитном поле до 25 кЭ. С точностью 10^{-7} В они были равны нулю у всех образцов. Закон Ома выполняется для полупроводника из алмазных квантовых точек при изменении тока или приложенного напряжения не менее, чем на 4 порядка, вплоть до достижения критических значений напряженности поля ~ 1 В/см и плотностей тока $\sim 0,1$ А/см² [9].

Теоретический анализ низкоразмерных электронно-колебательных структур, связанных с колебаниями поверхностных электронных состояний, в зависимости от размера частиц предсказывал ряд явлений (нулевые значения магнитосопротивления и сопротивления Холла) [7], которые наблюдались в полупроводнике из DQD [8, 9].

Этот пример пористого полупроводника из наноалмаза будет использован в докладе для иллюстрации одномерных и двумерных электронно-колебательных структур, которые обеспечивают механизм прыжковой проводимости в массиве из DQD, связанных пироуглеродом.

NDC является узкозонным полупроводником дырочного типа проводимости. По существующей классификации [75] NDC описывается моделью Лифшица [10], механизм локализации волновых функций в которой существенно отличается от такового в моделях Андерсона и Мотта [75, 76].

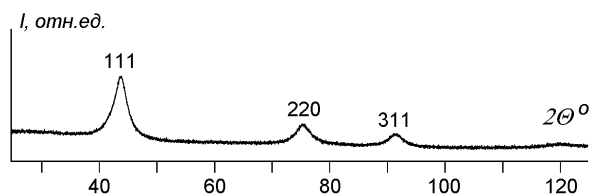


Рис.7. Дифрактограмма порошка наноалмаза на SiK_α излучении, $\lambda=1.5406\text{Å}$. Над линиями отражения указаны индексы Мюллера (h,k,l).

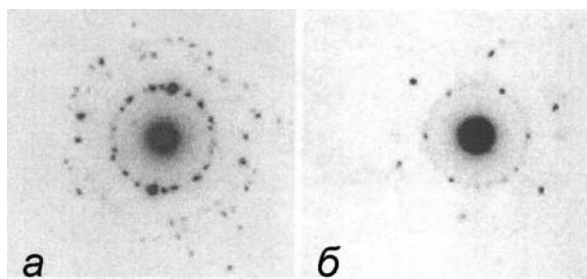


Рис.8. Нано дифракция от нескольких (а) и от двух (б) частиц наноалмаза. Из работы [59].

2.5. НАНОДИФРАКЦИЯ МОЛЕКУЛ АЛМАЗА

В рассеянии рентгеновских лучей размерный эффект проявляется в уширении линий алмаза (Рис.7), позволяющих оценить область когерент-

ного рассеяния (ОКР). Недавнее наблюдение нанодифракции от нескольких частиц ND поставило вопрос: что же мы видим на лауэграмме, показанной на рис. 8 б две частицы, двойник или молекулу с квазикристаллической структурой?

Принимая во внимание высокую насыщенность энергией наночастиц алмаза, представляется достаточно вероятным существование внутри наноалмаза квазикристаллических алмазоподобных структур, которые подробно рассмотрены в работе [62]. Для оценки этой альтернативы потребуются достаточно громоздкие расчеты.

2.6. МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ НАНОАЛМАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Кроме рассеяния рентгеновских лучей, позволяющего определить наличие в образце NDS, основным, но не единственным методом диагностики наноалмазного состояния является просвечивающая электронная микроскопия, которая позволяет как исследовать отдельные частицы наноалмаза (рис.5), так и определять распределение частиц по размерам путем компьютерной обработки снимков.

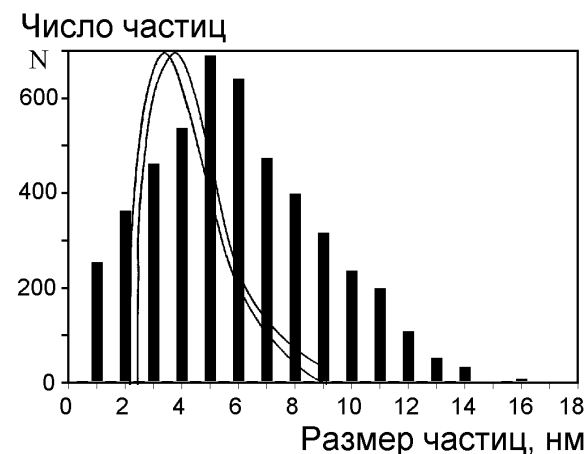


Рис.9. Распределение наноалмаза по размерам. Из работы [74].

Функция распределения только в первом приближении логарифмически нормальная (рис.9). На этом рисунке приведены сплошные кривые распределения частиц по размерам, полученные в работе [77] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Сдвиг распределения вправо происходит за счет оболочки из молекул сурфактанта, по сравнению с размером, определяющим ОКР кристаллического ядра частицы. Алмазные частицы имеют сферическую форму (рис.5 и 10) и полностью разделяются в микроэмульсии [74]. Нанокристаллы с хорошей огранкой до 100 нм (рис.11) и небольшое количество неразделенных агрегатов встречаются в исследованных образцах.

Ширина линии ЭПР и g-фактор почти совпадают у ND и механически разрушенного или пластически деформированного алмазов. Подобные ND параметры спектра ЭПР наблюдались в других типах поликристаллических алмазов. Уникальность Оже-спектра NDS, существенно отличает наноалмазные частицы и поверхность природного алмаза после обработки водородом от других форм углерода.

Детонационный наноалмаз состоит из сферических и огранных частиц. Этот факт иллюстрируется рисунками 5, 10 и 11.

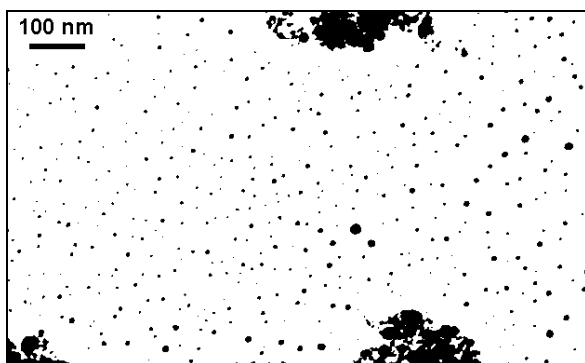


Рис.10. Наноалмазы сферической формы. Из [74].

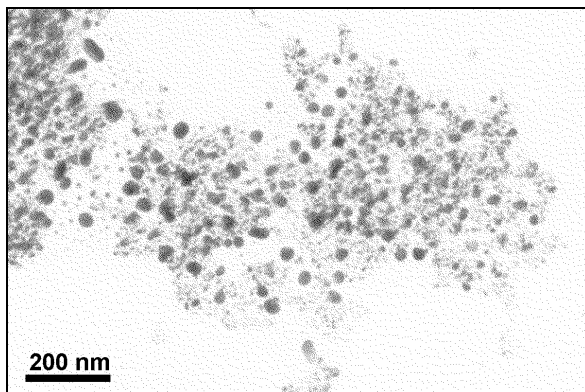


Рис.11. Наноалмазы с огранкой. Из [74].

Наноалмазное состояние идентифицируется однозначно несколькими независимыми методами: просвечивающей микроскопией высокого разрешения (Рис.5), уширенными "алмазными" пиками на рентгенограмме (Рис.7), нано дифракцией (Рис.8), типичными ЭПР, ЯМР ^{13}C (см. раздел 3.5) и Оже-спектрами (Рис.15), предпиком в тонкой структуре К-края поглощения в рентгеновских спектрах (Рис.12) и в спектре основных потерь PEELS (Рис.14), плазмон в низкоэнергетической части спектра PEELS [24].

Параметры перечисленных спектров похожи для частиц, ультрамалокристаллических пленок (UNCD) и поверхности алмаза, где присутствует наноалмазное состояние, часто качественно и

количественно совпадают, что позволяет говорить об универсальности NDS. Эта точка зрения позволяет относить результаты, полученные, например, методом HREELS для поверхности алмаза к NDS в целом, т.е. к частице и пленке, где применение HREELS затруднено.

3. КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОАЛМАЗЕ

Размерные эффекты проявляются почти во всех свойствах наноалмаза, которые рассматриваются в этом разделе последовательно с точки зрения NDS.

3.1. ИК СПЕКТРЫ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Комбинационное рассеяние света в алмазных квантовых точках изучается давно [78, 79], хотя использование представления о фонон-фононном взаимодействии в наноалмазе недостаточно обосновано. С одной стороны, можно думать о конфаименте или, что то же самое, локализации фонона, хотя правильнее было бы начать с распределения колебательных мод и последовательно вывести колебательные коллективные возбуждения. Т.е. проквантовать звук в наноалмазе. Следует напомнить, что именно Тамм впервые проквантовал звук (коллективные возбуждения акустической моды) в кристалле, которые Френкель назвал фононами.

Видно, что наноалмаз в "свободном" состоянии (кривая 1 на Рис.2б), в пористом полупроводнике (кривые 2-4 на Рис.2б) и нанокристаллических алмазных пленках (Рис.23а, б) имеет коллективные колебательные моды, которые можно рассматривать, используя теорию квантового расщепления в плотности колебательных состояний при частичном упорядочении [10].

3.2. МОДЕЛИ РЕКОНСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Модель динамической реконструкции поверхности наноалмаза согласно [74] следующая. Сначала надо вырезать плоскостями из бесконечного идеального кристалла образец конечных размеров и определить число оборванных связей после минимизации числа их путем бесконечно малого шевеления секущих поверхностей. Насытить оборванные связи неуглеродными атомами, т.е. сделать гидрирование (связать с водородом), окисление (связать с кислородом) и т.п. Рассчитать минимум полной энергии (легко сказать, но трудно сделать) и сравнить идеальные и релаксированные структуры между собой.

Надо самосогласованно решить задачу минимизации полной энергии углеродной частицы,

учитывая несколько взаимосвязанных факторов: размер, форму, строение, внутреннюю и внешнюю структуру, кривизну, искажения сердцевины, границу раздела, размерность конкурирующих взаимодействий и адсорбированных фаз. Эта задача доступна решению при введении таких упрощений, которые часто искажают суть.

Природа не любит подчиняться нашим правилам, и процесс реконструкции делает изящно и за короткое время. Косвенным доказательством существования реконструкции поверхности является коллоидная неустойчивость наноалмаза.

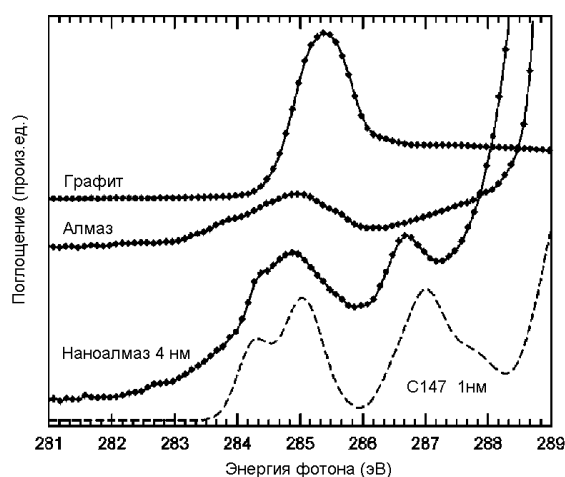


Рис. 12. Сравнение расчетов кластера C147 и предика в рентгеновском адсорбционном спектре наноалмаза. Заимствовано из работы [19].

Теория поликонденсации для образования продуктов уплотнения определяется соотношением кинетических и термодинамических констант локальных стадий процесса согласования конкурирующих взаимодействий [84].

Мы не будем обсуждать здесь проблем теоретического моделирования и ограничимся, по-видимому, правильным суждением, что реконструкция поверхности существует как природное явление и определяет равновесную форму малых углеродных частиц, включая наноалмаз. Очень важно, что процесс реконструкции может происходить постоянно без статического окончания, т.е. в природе существует динамическая реконструкция граничной поверхности малых частиц.

Из приведенных выше рассуждений вытекает важный вывод. Реконструкция поверхности наноалмаза имеет место (происходит) и определяет равновесную форму, кривизну и строение частицы. Реконструкция может идти непрерывно, сопровождаясь динамическим процессом блуждания оборванных связей на поверхности и постоянным коллективным движением поверхностных фрагментов типа доменов другой фазы.

Одна из моделей поверхностной реконструкции основана на сравнении расчетов *ab initio* и экспериментов по рентгеновской адсорбционной спектроскопии наноалмаза. Совпадение предика в тонкой структуре К-края поглощения с плотностью незанятых состояний (Рис.12) позволило вернуться к рассмотрению ранее предлагаемой структуры поверхности наночастиц алмаза подобной фуллерену и ввести понятие "bucky diamond" [19]. Хорошее совпадение теории и эксперимента может определяться предварительной обработкой [19] наноалмаза в условиях, при которых начинается переход его в луковичную структуру [21, 82]. По данным электронной спектроскопии предик на К-крае поглощения проявляется в электронной спектроскопии характеристических потерь (Рис.13 и 14) и является существенным признаком наноалмаза [22].

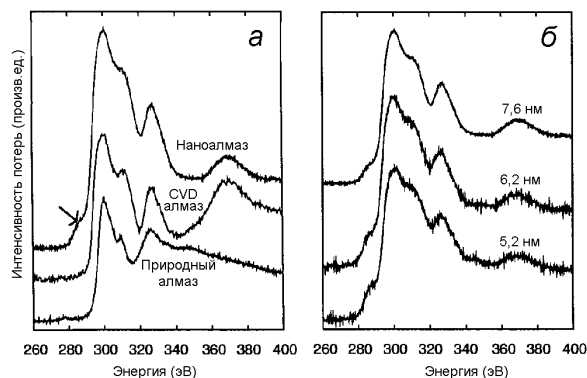


Рис. 13. Интегральная интенсивность основных потерь электронов 100 кэВ: (а) по частице ND диаметра 7,6 нм, пленок CVD алмаза, и природного алмаза; (б) ND диаметров 5,2, 6,2 и 7,6 нм. Стрелка указывает тонкую структуру К-края поглощения ND. Из работ [22,28].

3.3. РЕНТГЕНОВСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ PEELS СПЕКТРОСКОПИЯ

По данным рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии с рентгеновским возбуждением и параллельной спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (PEELS) было установлено, что электронная структура наноалмаза формирует $\sigma_s^1 \sigma_p^2 \pi^1$ поверхностные состояния без перекрытия π -уровней. Иными словами, поверхностные π -уровни наноалмазного состояния локализованы (перекрываются только p_z орбитали ближайших атомов), т.е. в отличие от графита π -зона в наноалмазе не образуется [24].

Из работы [19] следует, что на верхнем пределе устойчивости наноалмаз обязан сформировать поверхностный слой толщиной порядка 1 нм.

Модель позволяет оценить, что примерно несколько сотен электронов каждой DQD участвует в

коллективных электронно-колебательных резонансах поверхностных волн де Бройля, которые наблюдаются в низкоэнергетической части спектра PEELS [24]. Эта модель качественно позволяет объяснить существование инвариантности в парамагнитных свойствах и характеристиках Оже-процесса при рентгеновском возбуждении. Количественные сравнения этой модели с экспериментами требуют дальнейших расчетов.

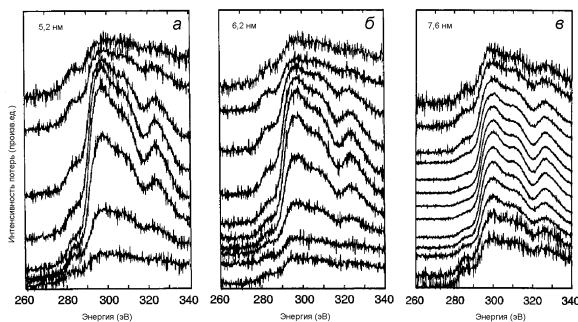


Рис. 14. Линейные сканы PEELS для основных потерь в ND диаметрами 5,2, 6,2 и 7,6 нм. Следует обратить внимание на перестройку тонкой структуры К-края поглощения, поскольку электронный зонд сканирует поперек алмазного шара. Из [28].

3.4. ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Оже-спектры наноалмаза уникальны (Рис.15), существенно отличаются от других форм углерода, но полностью совпадают со спектрами природного алмаза после обработки водородом [23].

Из сравнения Оже спектров наноалмаза и фуллерена, показанных на Рис.15, видно, что NDS не является "bucky diamond", так как спектр C_{60} не совпадает со спектром ND.

3.5. ЭПР И ЯМР СПЕКТРЫ НАНОАЛМАЗА

Рассмотрим квантово-размерные эффекты, которые проявляются в парамагнитных свойствах NDS. Кроме поверхностных плазмонов наноалмаз обладает парамагнитными свойствами, хотя кристаллический алмаз является диамагнетиком [22, 25, 80]. По данным ЭПР алмазные шары и полиэдры с диаметром 3-6 нм имеют неспаренные спины порядка 4×10^{19} спин/г (т.е. ~ 1 спин на частицу). g -фактор $= 2.0027 \pm 10^{-4}$ и ширина линии ЭПР $\Delta H = 0.86 \pm 0.02$ мТ не зависят от природы функциональных групп, от температуры, состава и методов получения и очистки наноалмаза. По данным ЯМР ^{13}C наноалмаз содержит 30 % нормальных и 70 % слабо искаженных sp^3 связей [81]. Инвариантность парамагнитных свойств наноалмаза была подтверждена независимо в более широком диапазоне температур 5-300 К в [25]. Это можно объяснить существованием

диамагнитной сердцевины и парамагнитной оболочки, определяемой электронной плотностью поверхностных состояний.

Коллективная природа парамагнитной инвариантности наноалмаза, связанная с делокализованными электронами на уровнях Тамма, рассмотрена в [9, 81].

С именем Тамма связано понимание того, что любая нейтральная частица, проводящая часть времени в диссоциированном на заряженные фрагменты состоянии, не может не иметь магнитного момента. По данным ЭПР наноалмаз в порошке, когда у частицы на поверхности $\sim 15\%$ неуглеродных атомов, и в нанокompозите имеет свободный (неспаренный) спин. Концентрация парамагнитных центров составляет величину $\sim 3-5 \times 10^{19}$ спин/г, что примерно составляет один свободный электронный спин (электрон) на частицу.

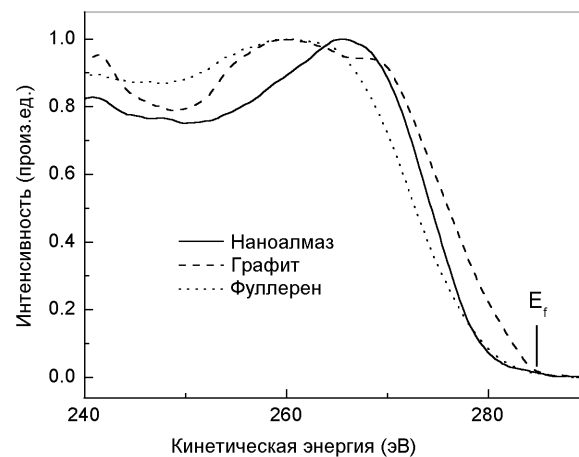


Рис. 15. Оже-спектры с рентгеновским возбуждением для ND, графита и C_{60} . Из [18].

Характеристики ЭПР поглощения не зависят от химической структуры поверхности, температуры, способов получения и методов очистки наноалмаза. Существование этого парамагнитного инварианта является свидетельством нахождения электрона в подслое границы раздела алмаз - неалмазное окружение. По этой причине можно отказаться от концепции оборванных связей и использовать представления Тамма [1], развитые Пекаром и Лифшицем [7].

Радиус дебаевского экранирования при комнатной температуре в предположении, что все неспаренные электроны 4×10^{19} могут являться носителями заряда, составляет ~ 0.5 нм. Поэтому размер делокализации в подслое границы раздела может составлять величины порядка 1 нм. Дополнительным аргументом являются данные ЯМР ^{13}C : 70% искаженных связей sp^3 и всего 30% нормальных sp^3 .

Поэтому сказанное выше является достаточно веским аргументом для согласованной интерпретации экспериментальных данных следующим образом. Неспаренный электрон находится на уровнях Тамма, локализован в подслое границы раздела каждой частицы наноалмаза с окружением в области с размером порядка 1 нм и может принимать участие в коллективном переносе заряда.

Невозможность насытить алмазную квантовую точку при измерении ЭПР [25, 80, 81] может объясняться быстрой релаксацией энергии поля СВЧ накачки в электронно-колебательных состояниях наноалмаза коллективной природы.

3.6. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ НАНОАЛМАЗА

Имеется очевидное противоречие между тем, что образцы с 4×10^{19} спин/г имеют почти нулевую магнитную восприимчивость [80]. Можно предположить, что ненасытная алмазная квантовая точка имеет коллективный магнитный момент, связанный с осью z (см. солитон Хопфа), т.е. один не захваченный в коллектив квант потока, и только один неспаренный электрон из 60000 электронов на частицу с этим квантом потока взаимодействует, нейтрализуя заряд. Но спариться, т.е. образовать связь, с ним он не может, как с обычной дыркой.

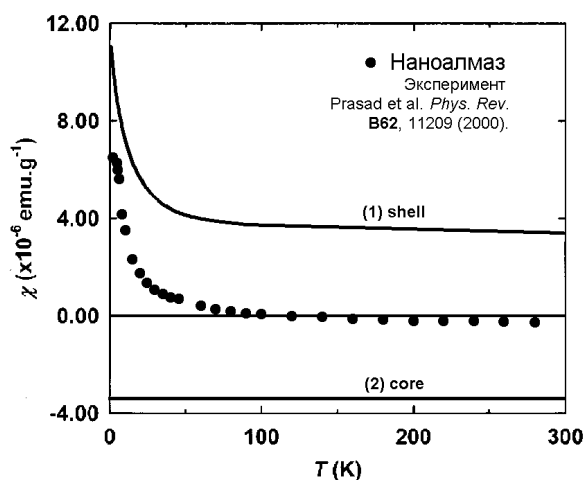


Рис. 16. Магнитная восприимчивость наноалмаза как функция температуры в магнитном поле 10 кЭ (1 Т). Эксперимент из работы [80].

Второе противоречие. Алмаз диамагнитный, а наноалмаз парамагнитный, причем парамагнетизм почти не зависит от температуры, что необычно. Но если предположить, что DQD состоит из диамагнитной сердцевинки (core) и парамагнитной оболочки (shell), определяемой электронной плотностью на поверхностных уровнях Тамма в зависимости от размера частицы, то всё

становится понятным. Глубокая природа такой компенсации отрицательной диамагнитной компоненты (рис.16, кривая 2), которая, действительно, не зависит от температуры и положительной парамагнитной составляющей (рис.16, кривая 1), скрыта опять-таки в коллективных электронно-колебательных состояниях волн де Бройля.

Поэтому DQD состоит из диамагнитной сердцевинки (core) и парамагнитной оболочки (shell), определяемой электронной плотностью на поверхностных уровнях Тамма [1, 55] и/или Шокли [6, 56] в зависимости от размера частицы.

3.7. НАНОАЛМАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ В УГЛЕРОДНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Новые углеродные наноструктуры перспективны для создания функциональных материалов с заданными свойствами. Наноалмаз - ключевая структура в будущей углеродной электронике.

В обзоре углеродных наноструктур термин "наноалмаз" используется для всех типов структур: от наночастиц алмаза в межзвездной пыли и метеоритах, для изолированных частиц, зародившихся в газовой фазе или на поверхности, до нанокристаллических (NCD) и ультрананокристаллических (UNCD) алмазных пленок [16].

В свете современных экспериментальных и теоретических результатов относительно превращения наноалмаза в луковички наноалмаз - не обязательно самая устойчивая фаза в наномасштабе, но "окно" стабильности находится между ~1.9 и ~5.2 нм [17]. Т.е. наноалмаз устойчивее других форм углерода, если содержит от $\sim 1,1 \cdot 10^3$ до $\sim 2,5 \cdot 10^4$ атомов [16]. Как видно на Рис.14, именно в области 5–7 нм сильно изменяется предик в тонкой структуре К-края поглощения в спектре основных потерь PEELS [18].

Поэтому наноалмазное состояние (NDS) определяется коллективным возбуждением поверхностных, спиновых и электронных колебаний, которые формируют низкоразмерные резонансные структуры в самосогласованном поле алмазной частицы диаметром 2–5 нм.

Основная проблема состоит в количественном расчете характеристик модели DQD, плотности электронных и колебательных состояний, g-тензора и спин-орбитального расщепления, магнитной восприимчивости и Оже-процесса.

Требуется проверка идея интерпретировать плазмон и предик как резонанс де Бройля, предположение о локализованных π-состояниях, не образующих π-зону, разделение на диамагнитную сердцевину и парамагнитную оболочку.

Расчеты координационно-насыщенных и радикальных состояний сферически симметричных гомологов в ряду адамантан ($C_{10}H_{16}$), пентамантан ($C_{22}H_{28}$), $C_{60}H_{60}$ и $C_{66}H_{64}$ позволили

установить общее изменение в электронной структуре, которое не зависит от номера гомолога и состоит в следующем. При образовании радикального состояния отщепляется изолированный уровень, который располагается посередине между HOMO и LUMO (рис.17).

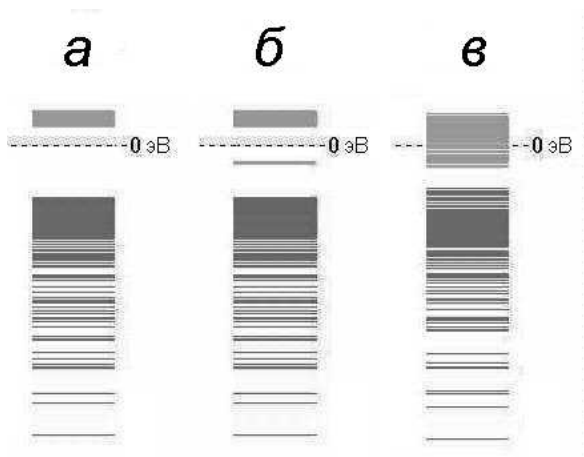


Рис.17. Зонные диаграммы (HOMO и LUMO): а) $C_{60}H_{60}$ $E_g=12.5$ eV; б) радикальное состояние $C_{60}H_{60} \rightarrow C_{60}H_{59}^\bullet$; в) дегидрированное состояние $C_{60}H_{60} \rightarrow C_{60}$ (после релаксации) $E_g=5.3$ eV.

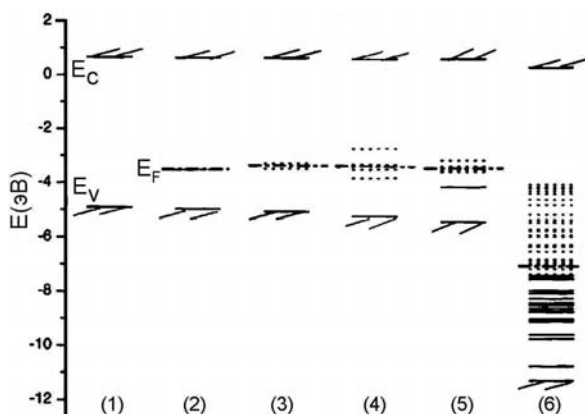


Рис.18. Электронные структуры шести модельных кластеров: $C_{47}H_{60-x}(DB)_x$, где $x = 1, 2, 4, 6, 60, 0$; DB - оборванная связь; E_c - дно зоны проводимости. E_v - вершина валентной зоны. Сплошные линии соответствуют полностью занятым орбиталям, точечные линии представляют незанятые и частично занятые орбитали, прерывистые линии - уровни Ферми E_f . Из работы [53].

Электронная структура молекулы алмаза с диаметром 5 нм (надмолекулярный гомолог адамантана) без дополнительных предположений не может быть рассчитана точно. Поэтому можно только предполагать, что уровень Тамма для неспаренного электрона располагается примерно в середине запрещенной зоны наноалмаза (рис.17).

Сложность проблемы можно понять, сравнивая расчеты модельных кластеров [19, 53], содержащих до 100 атомов углерода (сравни Рис.17 и 18, и реальные частицы из 10^4 атомов углерода (Рис.5).

Принципиальный вопрос о коллективных электронно-колебательных возбуждениях в наночастицах, включая наноалмазное состояние на поверхности алмаза любого размера, решен пока на качественном уровне. Сравнение с экспериментом требует сложных количественных расчетов.

Интенсивность проводимых исследований позволяет надеяться на полное решение проблемы NDS за конечное время.

4. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ НАНОАЛМАЗА

Правильным подходом является этот, т.к. свойства частиц наноалмаза в коллективе определяется химией нековалентных связей.

4.1. МОЛЕКУЛА АЛМАЗА

Ключевой для решения проблемы размерных эффектов является реконструкция поверхности наноалмаза. Поскольку возможна эквивалентная структура большой молекулы с алмазным ядром (или трехмерный сшитый полимер), постольку давайте введем молекулу. Точная количественная теория реконструкции поверхности отсутствует. Даже для алмаза достоверная информация имеется только для ограниченного числа плоскостей с низкими значениями индексов Мюллера. Малые частицы сферической формы с очевидностью имеют искривленные плоскости с малыми и большими индексами, поверхности с высокой кривизной и стыки плоскостей с разными индексами Мюллера. Точный анализ устойчивости углерода малого размера требует принять во внимание кроме кристаллических форм углерода все множество молекулярных и надмолекулярных форм углерода. Кроме фуллерена, нанотрубок и лукович надо принимать во внимание существование графита с отрицательной кривизной и других теоретически возможных форм углерода. Автор надеется, что наноалмаз поможет разобраться с молекулярными и кристаллическими структурами углерода. Поэтому придется ограничиться описательным определением структуры наноалмаза. Сферические частицы наноалмаза имеют собственные квантовые свойства, только часть из которых зависит от окружения.

Имеется несколько причин зависимости устойчивости углеродной частицы от размера. Рассмотрим основные конкурирующие взаимодействия. Причины в следующем. Кристаллическое поле дает большому двумерному графиту выигрыш в энергии по

сравнению с трехмерным алмазом. Энергия резонансного взаимодействия между слоями графита больших размеров вместе с силами Ван-дер-Ваальса больше кТ притягивает слои и не позволяет флуктуациям смещать слои относительно друг друга. При малых размерах слои графита становятся чешуйками, кристаллическое поле становится очень слабым, силы сопряжения между слоями перестают препятствовать температурным флуктуациям.

Таблица 3. Продукты алмазной поликонденсации зависят от состава и размера макромолекул [84].

Size of molecule (crystal), nm	hydrocarbons (C _n H _x)	Diamond-alcohols (C _n H _x O _x)		ketones (C _n O _x)	Atomic ratio C:C _{surf}
Diamond-hydrocarbons	$\text{>CH; } \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Diamond-alcohols	Diamond-ketones		
		>C-OH	>C=O		
<i>Molecular species</i>					
0.35	Adaman-tane C ₁₀ H ₁₆	Tetrahydroxyadamantanehexanone C ₁₀ (OH) ₄ O ₆		1	
0.1 – 1	Polycyclic diamond-hydrocarbons alcohols ketones			1.3 – 13	
1–100	Colloidal diamond-hydrocarbons alcohols ketones			1.3 – 130	
<i>Crystals of diamond</i>					
100 – 10 ⁵	Microcrystals with a hydrogen hydroxyl carbonyl cover			130 – 130×10 ³	
> 10 ⁵	Macrocrystals with a hydrogen hydroxyl carbonyl cover			>130×10 ³	

Двумерная система ковалентных связей с взаимодействием Ван-дер-Ваальса в третьем измерении (графит, sp²) при малом числе атомов менее выгодна трехмерной системе ковалентных связей (алмаз, sp³). Одномерная система ковалентных связей с взаимодействием Ван-дер-Ваальса в двух измерениях еще менее устойчива к температурным флуктуациям (карбин, sp¹). В карбине высокая подвижность электронов вдоль цепочки ковалентных связей сопровождается изменением типа связи (-C≡C-C≡C- ↔ =C=C=C=C=) вдоль цепи. Эта неустойчивость характерна для sp¹ гибридизации и зависит от длины цепи и числа атомов водорода на концах цепи. В графите конечных размеров подвижность электронов в слое зависит от структуры слоя и числа граничных атомов водорода. В алмазе

конечных размеров подвижность электронов имеет место только на реконструированной поверхности и зависит от характера и типа реконструкции (водород или кислород). Алмазоуглеводород имеет гораздо более высокую поверхностную подвижность электронов, нежели алмазоспирт и алмазокетон. Учет диффузии атомов водорода сильно осложнит эту простую картину. Из этого рассуждения видно, что углеродная частица с алмазной sp³ сердцевиной может содержать другие фазы sp² и sp¹, которые могут присутствовать только в виде димеров и фрагментов, т.е. быть не сплошными фазами.

Дополнительные аргументы в пользу димеров вытекают из расчетов границы зерен в нанокристаллическом алмазе [83].

Подход к наноалмазу как к макромолекуле предложен в 1993 и показан в таблице 3 [84], но, к сожалению, вплоть до настоящего времени редко принимается во внимание при анализе термодинамической устойчивости и кинетической достижимости различных форм, структур и состояний наноалмаза. Однако последние публикации [64, 65] свидетельствуют, что проблема молекулы алмаза далеко не тривиальна и задача эта далеко не исчерпана.

4.2. ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ ПЛАВЛЕНИЕ НАНОАЛМАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Возможность получения луковичной структуры, так называемой "русской матрешки", из наноалмаза была открыта в 1994 [82] и в настоящее время интенсивно изучается в связи с перспективными применениями нанографита [80].

Обратный переход из луковиц в наноалмаз происходит при электронном облучении [43].

Модель солитона Хопфа позволяет трактовать NDS как предлуковичное состояние электронно-колебательных волн де Бройля вблизи поверхности каждой сферической частицы наноалмаза. Иными словами, векторное поле (2.2) в подслое границы раздела искажается так, что при повышении температуры более выгодным становится отслаивание графитовой оболочки от алмазной сердцевины (рис.19) [80, 82, 85]. Это со структурной точки зрения.

С предлагаемой в данном обзоре физической точки зрения имеет место топологическое плавление наноалмазного состояния. По температурам начала и завершения перехода наноалмаза в луковицы (рис.19) легко оценить энергию плавления, которая составляет от 95 до 245 мэВ. Видно, что она лежит в области устойчивости волн де Бройля в наноалмазе (рис.1). Энергия активации в коллективном ("concert") механизме Кузнецова составляет 1,96 ± 0,17 эВ [85], что соответствует образованию примерно 8-10 слоев

графита в луковиче после полной графитизации
наноалмаза.

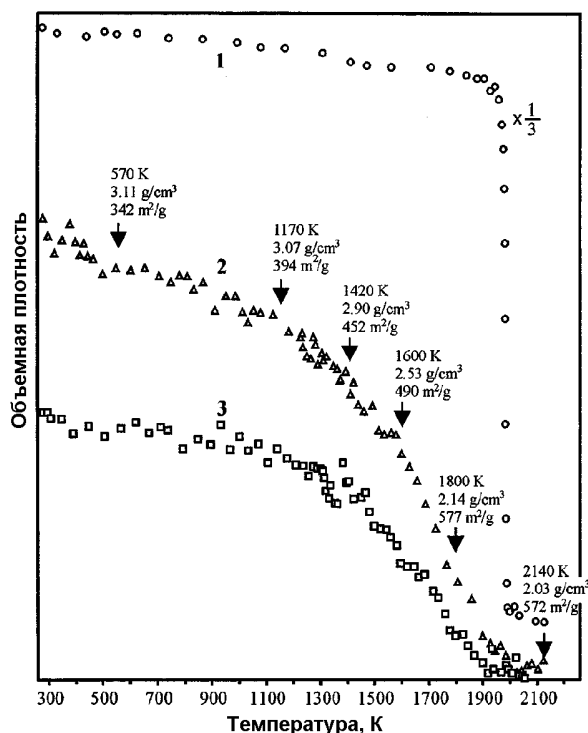


Рис.19. Температурная зависимость объемной плотности (1) субмикронного алмаза, (2) наноалмаза со средним размером 4,7 нм (3) 4,2 нм. Истинные плотности и удельные площади поверхности для 4,7 нм определены из независимых экспериментов. Из работы [85].

К сожалению, для обратного перехода лукович в наноалмаз при электронном облучении [43] точные количественные данные пока не получены.

4.3. РОЛЬ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

Граничные условия определяют все физические свойства нанокристаллических алмазных пленок [22, 23], наноалмазных частиц всех типов [16, 24-26], поверхностных состояний алмаза и алмазных пленок [27-29]. ND образуется с самосогласованной границей, что определяет инвариантные параметры NDS свободных частиц.

Для понимания роли граничных условий в структуре образующейся пленки важным представляется знание зависимости морфологии алмазной пленки от температуры роста и характера подложки (Рис.24). Этот вопрос подробно рассмотрен в работе [61].

Для свободных частиц наноалмаза "шубы" адсорбированных на каждой частице атомов и молекул воды до 15% массы поддерживают предположение, что голой алмазной квантовой точки не бывает, а взаимодействие в адсорбиро-

ванном слое даже сильнее взаимодействия между "шубой" и частицей или того же порядка.

Рабочей моделью для понимания проблемы граничных условий в наноалмазе может быть векторное поле солитона Хопфа (2.2), которое искажается при наложении дополнительных условий на границе раздела фаз. Обсуждение этой проблемы выходит за рамки данного обзора.

Надмолекулярный подход к пониманию коллективных свойств наноалмаза в порошке, суспензии и композите является конструктивным. Он позволяет предложить следующую картину надмолекулярных свойств алмаза взрывного синтеза. Молекула алмаза является трехмерным сферическим полимером с алмазным остовом, имеющим молекулярно-массовое распределение с максимумом ~ 160 кДа. Эта молекула является стабильным макрорадикалом, причем исследованные физические характеристики (рентгеновские, парамагнитные и др.) остова практически не зависят от строения и состава функциональных поверхностных групп. Поэтому надмолекулярная самосборка зависит от соотношения физико-химических свойств как свободно-радикального остова, так и функциональных групп. Рост граней у наноалмазов при синтезе взрывом определяется, по видимому, формированием потенциала кристаллического поля.

4.4. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗА И АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

Формирование наноалмаза - это природное явление, и поэтому не случайно его появление в детонационной шихте, в метеоритах и практически во всех углеродных материалах [26]. Поэтому активно продолжают развиваться новые методы синтеза нанокристаллических алмазных пленок и получения частиц наноалмаза в самых различных материалах, причем, для этого используются обработка пучками электронов и ионами аргона, комбинации различных методов и управление параметрами роста [11-13, 40-43].

4.5. МИКРОЭМУЛЬСИИ И КАТАЛИЗ НАНОЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДА

Перспективы химического применения алмазных пленок связаны с развитием фотохимической функционализации поверхности [48]. Масс-спектрометрия одиночных частиц наноалмаза [49] позволяет надеяться на быстрый прогресс в получении монодисперсных по свойствам распределений ND, которые можно электрофорезом [50] наносить на любые поверхности для инициации роста пленок и получения супрамолекулярных структур с заданными свойствами.

Микроэмульсии, в которых удается разделить наноалмаз на отдельные молекулы (квантовые точки) [74, 86-88], являются наиболее перспективным практическим способом технологической работы с наноалмазом и основой будущей алмазной нанотехнологии.

В представлениях о "ферментативном" катализе наночастицами и квантовыми точками, включая наноалмаз и луковичи, происходит в буквальном смысле переворот [66-69, 72].

5. НАНОАЛМАЗ В БИОЛОГИИ

5.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОАЛМАЗА С БЕЛКАМИ

Интересное направление связано с исследованием взаимодействия наноалмаза с белками [89-93]. Перспективные приложения этого направления связаны с очисткой белков [89], с созданием биосенсоров [91] и построением супрамолекулярных структур из наночастиц и белков [90-93].

Недавно установлен факт принципиальной важности. Показано, что из многих тысяч белков клетки наноалмаз адсорбирует на своей поверхности только рекомбинантный белок апообелин [89]. Поэтому к основным надмолекулярным свойствам наноалмаза надо отнести как образование стабильного радикального состояния при нейтрализации поверхностного заряда [81], так и возможность реконструкции поверхности [74], когда в подслое границы раздела между алмазным остовом и функциональными группами происходит динамическая перегруппировка доменов не алмазной фазы. Именно эти свойства определяют особенности взаимодействия алмазной молекулы с белками и полупроводниковые характеристики наноалмаза.

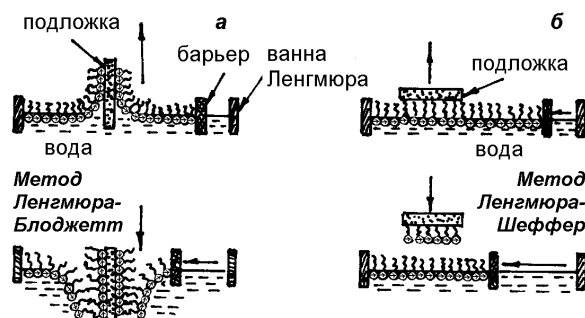


Рис.20. Методы нанесения белков на твердые подложки: а) метод Ленгмюра-Блоджетт, б) метод Ленгмюра-Шеффер.

Получены полезные для новых приложений надмолекулярные структуры из наноалмаза: комплексы наноалмаз-белок- δ -оксид алюминия [90] и нанокompозиты из биоразлагаемого бакте-

риального полимера поли- β -гидроксипутирата и наноалмаза [92].

5.2. БИОСЕНСОРЫ И БИОЧИПЫ

В молекулярном зодчестве монослоев перспективны тонкие белковые пленки с биологическими функциями. Основным методом их нанесения является метод Ленгмюра в различных модификациях (рис.20).

Получение ленгмюровских пленок бактериальной люциферазы (БЛ) на поверхности воды и перенесение на кремниевую подложку с сохранением нативной структуры (БЛ) открыло путь к новому поколению люциферазных твердотельных биосенсоров [94, 95]. Перенесение бактериальной люциферазы на кремниевую подложку в нативной форме ставит вопрос о длительном сохранении люциферазной активности в твердой фазе. На один из вариантов решения указывает образование жестких монослоев (БЛ) с амфифильными субстратами и продуктами на поверхности воды. Стабилизация активности (БЛ) выполнима, например, путем иммобилизации белка в полимерные монослои из липидо-подобных мономеров.

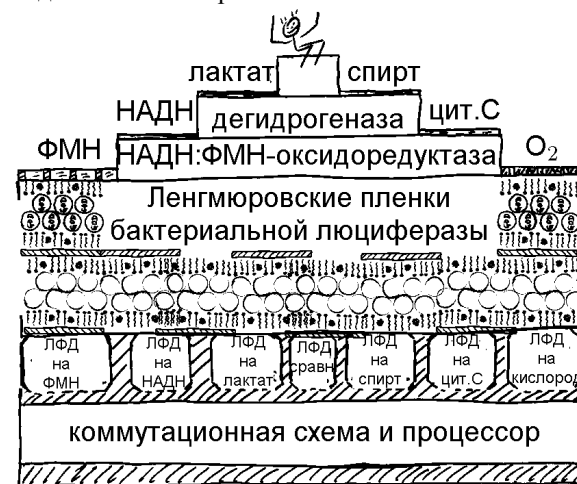


Рис.21. Схема конструкции люциферазного биочипа на основе пленок люциферазы и лавинных фотодиодов (ЛФД).

Поэтому можно применять поверхностно-активные свойства бактериальной люциферазы в организованных растворах для практики. Например, используя поверхностно-активные свойства фермента и субстратов, нами получены и исследованы организованные растворы бактериальной люциферазы на кварцевых резонаторах и чипах поверхностных акустических волн. Нами были найдены условия стабилизации и определен порог чувствительности (7 нг на частоте 100 Мгц).

Полученные выше результаты развивают эту идею возможностью создания различного микро-

окружения бактериальной люциферазы в пленках Ленгмюра-Блоджетт для конструирования люциферозных биосенсоров и преобразователей химического сигнала в свет (рис.21).

Развивая альтернативный метод создания биосенсоров на основе подложек из наноалмаза [91], недавно, используя наноалмаз, была нанесена бактериальная люцифераза при получении нового прототипа биочипа [96].

5.3. БИО-МЭМС

Следует отметить быстро развивающуюся область биомедицинских применений микроэлектромеханических систем (Bio-MEMS), которые основаны на микрокапиллярах (узких автономных каналах для потоков жидкостей) из поликристаллического алмаза [51]. Можно ожидать интенсивного развития исследований и разработок по UNCD капиллярам.

5.4. ГИБРИДИЗАЦИЯ ДНК

Проблема разработки новых материалов для гибридизации ДНК продолжает оставаться актуальной. Поэтому применение нанокристаллических алмазных пленок для этих целей привлекло внимание исследователей. Полученные результаты говорят сами за себя (рис.22). Оба типа нанокристаллических пленок NCD и UNCD не отличаются по характеристикам связывания ДНК и превосходят по устойчивости пленки из золота, стекла и кремния [12].

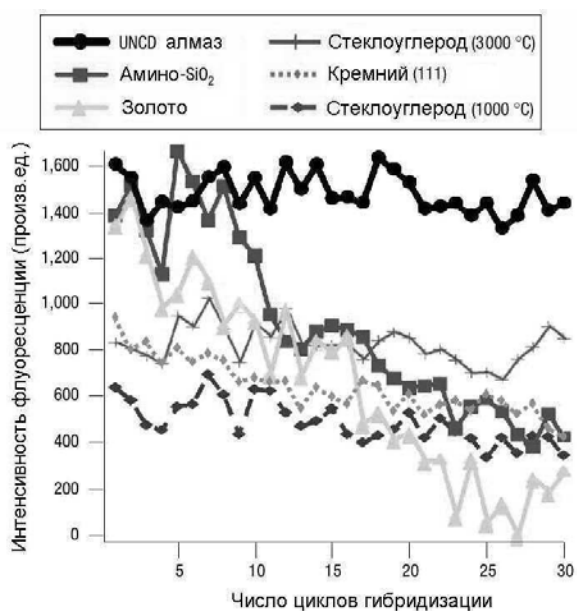


Рис.22. Сравнение UNCD пленок по устойчивости с другими подложками для гибридизации ДНК. Заимствовано из работы [12].

Кроме высокой стабильности, модифицированные ДНК, NCD и UNCD пленки, совместимы с микроэлектронными технологиями [12].

Биологические применения ND перспективны для хроматографических колонок и очистки биологических жидкостей [26]. Однако нет корреляции влияния NDS на клетки крови с физико-химическими свойствами ND [18].

5.5. БИОМОЛЕКУЛЫ И КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Эта проблематика стала совсем недавно развиваться очень быстрыми темпами.

Впервые алмазные наночастицы как переносчики антител были использованы в 1995 [97]. Недавно были созданы алмазные микрочипы для быстрой хроматографии белков [98] и открыта способность анти-фуллереновых моноклональных антител опознавать, т.е. связываться избирательно, одностенные углеродные нанотрубки [99]. И уже не кажется наивной высказанная более 10 лет назад автором данного обзора идея о возможности существования антигенной детерминанты на наноалмазе.

В последнем большом обзоре под девизом "биомолекулы встречаются наночастицы" (biomolecules meet nanoparticles) были аккуратно систематизированы результаты исследований взаимодействия металлических наночастиц и квантовых точек полупроводников (ZnS, CdS, CdSe, GaAs, InP) с белками, ДНК и другими биомолекулами [100].

6. НОВЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ АЛМАЗНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

6.1. ТРАДИЦИОННЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОАЛМАЗА

Основными применениями, где наноалмаз показал свою эффективность, являются полировка различных электронных и оптических материалов, инициация роста алмазных пленок и холодные катоды. Эти направления достаточно хорошо описаны, и по ним есть подробная библиография [71, 72]. Кроме традиционных применений для полировки, роста пленок и автоэмиссионных катодов, наноалмаз интересен также для выделения и очистки белков (см. предыдущий раздел).

6.2. СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

Как инициатор роста при получении алмазных пленок наноалмаз используется очень давно,

но только за последний год были получены принципиально новые результаты в этой области.

Нанокристаллические столбчато-структурированные алмазные пленки с диаметрами столбиков менее 100 нм и толщины в диапазоне 1-5 мкм были выращены на кремниевых подложках химическим нанесением из пара (CVD) в микроволновом плазменном реакторе с очищенным метаном и водородом [11]. Однородная конформная нуклеация с плотностью более 10^{12} см⁻² проводилась наноалмазом, что позволяло получать оптически качественные пленки. Толщина пленки измерялась *in situ* методом лазерной рефрактометрии. Зернистость и оптическое качество пленок оценивались электронной микроскопией и КР спектрами. Экспериментальные дисперсионные кривые поверхностных акустических волн позволяли определять средние значения плотности и модуля Юнга алмазных пленок. Плотность была близка к плотности монокристалла алмаза. Модуль Юнга имел значения между 517 и 1120 ГПа в зависимости от плотности нуклеации. Модуль Юнга в пленках, которые были выращены с плотностью нуклеации $\geq 10^{12}$ см⁻², был близок к его значениям для монокристалла алмаза. Коэффициент температуропроводности в этих пленках был измерен методом бегущей волны. Его значения для алмазных нанокристаллических пленок толщиной ~3,5 мкм с плотностью нуклеации $\geq 10^{12}$ см⁻² составляли ~7,2 см²/с и ~5,5 см²/с для алмазных пленок с более низкой плотностью нуклеации [11].

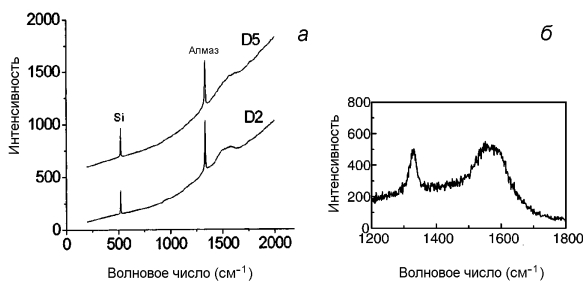


Рис.23. а) КР спектры NCD пленок. Из работы [11]. б) КР спектры UNCD пленок. Из [19].

Сравним nano кристаллические и ультрананокристаллические алмазные пленки.

Исследованы NCD и UNCD тонкие алмазные пленки, выращенные на n-типе Si (100) подложек в микроволновом плазменном реакторе с частотой 2,45 ГГц при температуре 800 °С. Рост этих типов пленок инициировался наноалмазом в ультразвуковой ванне, чтобы достичь высокой плотности нуклеации [12]. UNCD пленки толщиной 0,75 мкм растили, используя 1 % метана и 99 % аргона при давлении 150 мм рт. ст. в течение двух часов с потоком газа 100 см³/с. NCD пленки толщиной 0,5 ± 0,2 мкм растили, используя очищенный водород

со скоростью подачи 900 см³/с и высокоочищенный метан (99,999 %) со скоростью потока 3 см³/с при полном давлении 15 мм рт. ст. Образцы были очищены в кислотных ваннах и затем были обработаны в высокочастотной (13,56 МГц) плазме водорода (15 мм рт. ст.) в течение 20 минут [12].

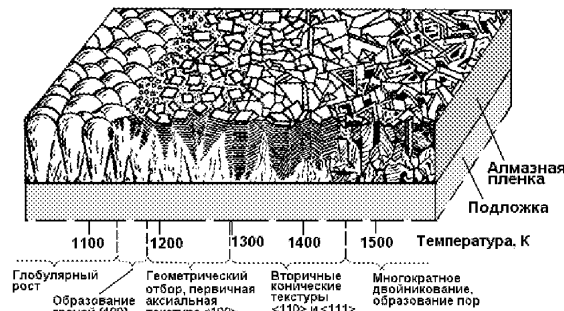


Рис.24. Температурные зависимости морфологии поверхности и слоа слоев алмаза. Из [61].

При получении алмазных пленок необходимо тщательно учитывать условия роста и их влияние на морфологию пленки (рис.24) [61].

NCD и UNCD пленки сильно отличаются КР спектрами, прозрачностью и теплопроводностью [11, 29]. Принципиально важно, что в этих пленках отличаются условия квантования оптических и акустических фононов. Сравнение КР [11, 29] и ИК [30, 31] спектров в наноалмазе и обоих типах алмазных пленок позволяет обсудить формирование правил отбора колебательных мод и возможность квантового расщепления в колебательных спектрах, которое давно предсказал И. М. Лифшиц [10]. Квантовое расщепление и "выжигание" провалов в плотности колебательных состояний $\nu(E)$ при частичном упорядочении можно заметить на Рис. 21. Этот вопрос потребует обсуждения за круглым столом, так как предлагаемая точка зрения не является установившейся из-за предпочтения по традиции относить пики в спектрах ИК и КР к локальным, а не к коллективным колебательным модам.

6.3. АВТОЭМИССИОННЫЕ КАТОДЫ И ВАКУУМНАЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКА

Рассмотрим новые тенденции применения наноалмаза в вакуумной и твердотельной электронике, которые связаны с автоэмиссионными (холодными) катодами из наноалмаза.

В последние несколько лет во всем мире резко возрос интерес к эмиссионным свойствам алмаза, что связано с перспективами создания холодных катодов с алмазными покрытиями. Алмазные катоды уже продемонстрировали стабильную и воспроизводимую эмиссию, высокие максималь-

ные токи эмиссии, работу в условиях низкого вакуума. Изготовлены прототипы приборов с алмазными катодами: плоские дисплеи и источники света, датчики давления; точечные источники электронов [26, 57, 101-106].

В настоящее время на повестке дня стоит задача создания практического алмазного катода. Такой катод должен удовлетворять как требованиям разработчиков прибора к параметрам катода, так и требованиям технологов к методам изготовления катода, совместимых с условиями массового производства.

Одной из ключевых проблем при создании практического алмазного катода является выбор конкретного "алмазного материала". Здесь следует учитывать как физические свойства материала (легирование, состояние поверхности и пр.) так и технологические критерии (воспроизводимое формирование алмазных покрытий на большой площади, время жизни катодов, стоимость процесса). До последнего времени, основная часть исследований эмиссионных свойств алмаза относится к алмазным пленкам, полученным методами осаждения из газовой фазы. Газофазным методам осаждения алмаза присущи серьезные недостатки с точки зрения изготовления практических катодов [101].

Недавно предложен альтернативный способ формирования алмазных покрытий - электрофорез из суспензии алмазного порошка [102]. Данный процесс используется для формирования покрытий "холодным" способом из взвесей, суспензий и микроэмульсий. Электрофорез свободен от недостатков, присущих газофазным методам осаждения. Процесс проводится при комнатной температуре, алмазное покрытие может быть осаждено на произвольную проводящую подложку. При электрофорезе нет принципиальных ограничений на размеры подложки. Возможно селективное осаждение покрытий на отдельные участки в приборной структуре. Для электрофореза используют алмазные порошки, в которых возможно предварительно управлять содержанием примеси независимо от процесса осаждения. Наконец, электрофорез не требует дорогостоящего оборудования и длительность процесса не превышает нескольких минут [102].

Наноалмаз обладает рядом особенностей, которые делают его одним из самых перспективных материалов для изготовления алмазных катодов. Испытания катодов на основе наноалмаза показали их высокую эффективность [101]. Катоде испытывались в прототипах вакуумных электронных приборов: автоэмиссионного дисплея и плоского источника света. Данные устройства обеспечивали яркость порядка 100 Кд/м² при напряжении 300 В (дисплеи) и 2000

Кд/м² при напряжении 2-3 кВ (источники света). Наблюдалась высокая однородность эмиссии на всей площади катода. Сравнение эмиссионных характеристик приборов с катодами на основе УДА с аналогичными приборами, в которых использовались катоды с газофазными алмазными покрытиями, показало, что электрофоретические покрытия УДА не уступают по своим эмиссионным свойствам газофазным покрытиям [102].

6.4. ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ НАНОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Резонансные NEMS впервые изготовлены в нанокристаллических алмазных пленках [23]. Для этой цели были выращены сплошные тонкие алмазные пленки до 80 нм, с использованием CVD совместно с микроволновой плазмой. Горизонтальные размеры изготовленных структур были всего 50 нм, и измеренные механические резонансные частоты были до 640 МГц (Рис.25). Механические добротности были в диапазоне 2500-3000 при комнатной температуре. Упругие свойства этих пленок, полученные при резонансных измерениях (модуль Юнга), были близки к монокристаллу алмаза [23].

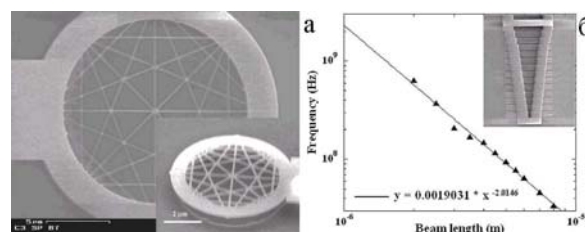


Рис.25. а) Структура мембранных ячеек NEMS радиусов 8 и 2,5 мкм. б) Резонансные частоты алмазных NEMS, на вставке резонатор длиной 8 мкм. Заимствовано из работы [13].

6.5. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ НАНОАЛМАЗА

Новые приложения наноалмаза связаны с использованием микроэмульсионных технологий, которые не всегда совместимы с современными методами получения устройств и приборов на квантовых точках типа молекулярно-лучевой эпитаксии.

Наноалмаз и нанокристаллические алмазные пленки имеют широкие перспективы применения для различных устройств электроники, NEMS, полевых транзисторов, в холодных катодах, для оптических затворов [11-16, 26, 44-46]. Развиваются методы нанолитографической модификации алмаза для управления высотой барьера Шоттки [37].

6.6. К ПРИБОРАМ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ НАНОАЛМАЗНЫХ СТРУКТУРАХ

Физические основы функционирования приборов на гетерогенных нанодiamondных структурах только начинают создаваться. Поэтому в этом разделе мы лишь кратко наметим основные тенденции будущих приборов и устройств на нанодiamondных гетероструктурах.

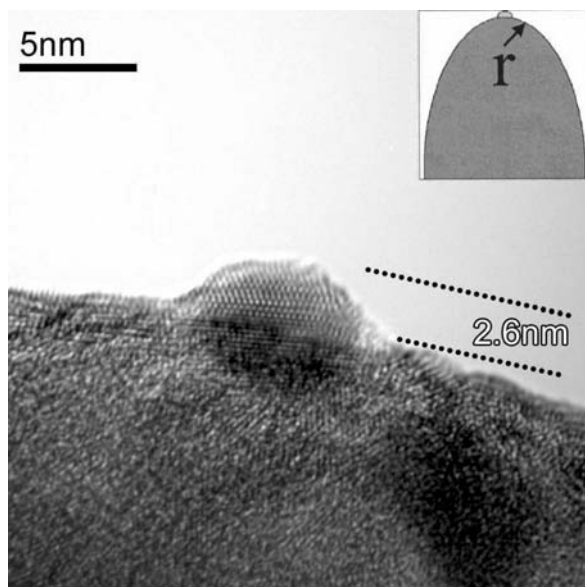


Рис. 26. Просвечивающая микроскопия высокого разрешения изолированной алмазной квантовой точки на молибденовой игле с радиусом кривизны 60 нм. Заимствовано из работы [57].

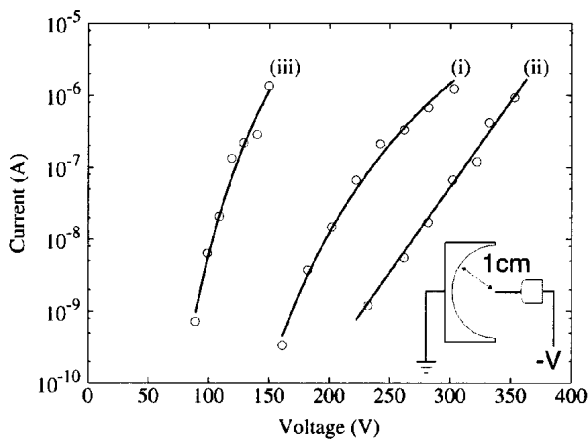


Рис. 27. Характеристики полевой эмиссии (i) голый молибденовой иглы, (ii) одной алмазной квантовой точки, (iii) нанодiamondной пленки. Вставка: схематическая геометрия игла-анод. Заимствовано из работы [57].

Воспользуемся недавним экспериментом с одиночной алмазной квантовой точкой (рис.26 и 27) [57]. Наблюдается линейность вольтамперной характеристики эмиссии электронов из DQD так

же точно, как и линейность ВАХ в полупроводнике из DQD [8, 9, 107]. Поэтому низко-размерный полупроводник из нанодiamondа подобно изученным полупроводникам из Ge/Si квантовых точек интересен для дальнейших исследований. Высокоочищенные алмазные квантовые точки могут рассматриваться как интересные кандидаты для приборов на квантовых эффектах, т.к. имеют совершенно уникальные квантовые свойства и электронные свойства [108, 109]. Конечно, это может произойти только после дальнейших исследований эффектов квантования проводимости, магнитного потока и нульмерного квантового эффекта Холла в нанодiamondе и полупроводнике из DQD.

Интересны перспективы алмазных квантовых точек для освоения терагерцового диапазона частот. Следует отметить разумные перспективы DQD в нанoelectронике, например, в одноэлектронных процессах и спинтронике, где уникальность спиновых эффектов в нанодiamondе может оказаться востребованной. Рисунок 26 наводит на мысль представить себе нанотранзистор из Ge/Si эпитаксиальных слоев с нанодiamondом. Гораздо легче согласиться с тем, что нанокристаллические алмазные пленки уже реальны для применения в микро- и нано-электромеханических системах, для получения фильтров на поверхностных акустических волнах, генераторов и приемников терагерцового диапазона.

Непривычное, но достаточно вероятное направление разработок может быть связано с электрохимическим осаждением металлов с нанодiamondом, что реализовано полностью для покрытий твердосплавного инструмента, хотя возможность применения этого подхода для создания гетероструктур на основе нанодiamondа вполне реальна. Перспективными могут быть применения таких металл-алмазных пористых наноструктур, например, для геттерирования [110], где поиск новых материалов интенсивно продолжается.

7. ВЫВОДЫ

Из обзора можно сделать следующие выводы.

Нанодiamondное состояние (NDS) определяется коллективным возбуждением поверхностных, спиновых и электронных колебаний, которые формируют низкоразмерные резонансные структуры в самосогласованном поле алмазной частицы диаметром 2–5 нм.

Физическая природа NDS определяется электронно-колебательными состояниями ND, которые являются общими и имеют инвариантные характеристики для наночастиц, алмазных пленок и поверхности природного алмаза. Квантово-размерные эффекты NDS наблюдаются в

термодинамической стабильности, в рентгеновских, электронных, ЭПР, ЯМР, ИК, КР и Оже-спектрах, в магнитных свойствах и реконструкции поверхности ND.

Супрамолекулярная химия нековалентных связей, т.е. надмолекулярные свойства NDS, определяется граничными условиями для кластеров ND. Предложенная модель алмазной квантовой точки объясняет образование супрамолекулярных структур и низко-размерные электронные состояния в пористом полупроводнике из ND. Молекула алмаза является DQD с самосогласованной свободной границей.

Биологические применения ND перспективны для хроматографических колонок, очистки и разделения белков. NCD и ультра-NDC пленки, модифицированные ДНК, стабильнее пленок из золота, кремния, стекла и стеклогуглерода и совместимы с микроэлектронными технологиями.

Показан существенный прогресс в понимании физических основ применения наноалмаза при синтезе алмазных пленок за последний год. Рассмотрены квантово-размерные эффекты в наночастицах, алмазных пленках и на поверхности природного алмаза, которые проявляются в термодинамической устойчивости, в рентгеновских, электронных и Оже спектрах, в парамагнитных свойствах и реконструкции поверхности. Природа резонансных структур определяется электронно-колебательным состоянием наноалмаза, которое является достаточно универсальным и обладает рядом инвариантных характеристик. Существующие технологические применения наноалмаза в физике, химии и биологии позволяют рассматривать наноалмазное состояние как достаточно перспективный подход для создания новых приложений в нанoeлектронике.

8. БЛАГОДАРНОСТИ

Благодарю Г. А. Амелину, Дж. Е. Батлера, А. Ф. Белянина, Л. А. Бурсилла, С. К. Гордеева, А. П. Дементьева, Т. Еноки, В. В. Жирнова, В. Л. Кузнецова, И. И. Кулакову, А. П. Руденко, М. И. Самойловича, А. Л. Талиса, У. Тейлора, Н. А. Филипенко, А. К. Циха и О. А. Шендерову за продуктивные обсуждения, и Farmsum Associates за финансовую поддержку при написании обзора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] I. E. Tamm Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen *Z. Phys. Sowjetunion*. **1**, 733-746 (1932).
- [2] J. Frenkel and A. Joffé. On the Electric and Photoelectric Properties of Contacts between a Metal and a Semiconductor // *Phys. Rev.* **39**, 530-531 (1932).
- [3] R.H. Fowler. Theory of semiconductors (In Russian) // *JETP*, **3** (1), 1-15 (1933).
- [4] R. H. Fowler. Notes of Some Electronic Properties of Conductors and Insulators // *Proc. Roy. Soc.* **A141**, 56-71 (1933).
- [5] E. T. Goodwin. Electronic states at the surface of crystals. I. The approximation of near free electrons. II. The approximation of tight binding: finite linear chain of atoms. III. The approximation of tight binding: further extantions. // *Proc. Camb. Phil. Soc.* **35**, I. 205-220, II. 221-231, III. 232-241 (1939).
- [6] W. Shockley. On the surface states associated with a periodic potential // *Phys. Rev.* **56**, 317-323 (1939).
- [7] I. M. Lifshitz, S.P. Pekar, Tamm bound states on a crystal surface and surface vibration of lattice atoms. *Uspekhi Fiz. Nauk* **56**, 531-568 (1955).
- [8] Gordeev S.K., Belobrov P.I. et al., Novel Solid Nano Diamond/Pyrocarbon Semiconductor Materials // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* "Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors", Vol. **638**, F18.4.1-6 (2001).
- [9] P. I. Belobrov, N. I. Kiselev et al., Main properties of semiconductor from nanodiamond // *Proc. of 12th Int. Symp. on Thin Films in Electronics*, Kharkov, Ukraine, p. 38-42 (2001).
- [10] Lifshitz, I. M. On structure of energetic spectra and quantum states of disordered condensed systems *Soviet Physics Uspekhi* **7**, 549-573 (1965); *Usp. Fiz. Nauk* (in Russian) **83**, 617-663 (1964).
- [11] J. Philip, P. Hess et al. Elastic, mechanical, and thermal properties of nanocrystalline diamond films // *J. Appl. Phys.* **93**, 2164-2171 (2003).
- [12] W. Yang, O. Auciello et al., DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrate // *Nature Materials*, **1**, 253-257, 2002.
- [13] L. Sekaric, J. M. Parpia et al. Nanomechanical resonant structures in nanocrystalline diamond // *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4455-4457 (2002).
- [14] X.M.H. Huang, C.A. Zorman et al. Nanoelectromechanical systems: Nanodevice motion at microwave frequencies // *Nature* **421**, 496 (2003)
- [15] T. Banno, M. Tachiki et al. Fabrication of diamond single-hole transistors using AFM anodization process // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 387-391 (2002).
- [16] H. Ishizaka, H. Umezawa et al., DC and RF characteristics of 0.7-mm-gate-length diamond metal-insulator-semiconductor field effect transistor // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 378-381 (2002).
- [17] M. Tachiki and K. Hine. Selective adsorption of biomolecules based on the diamond nanotechnology // *Kawarada Lab.* (2002). <http://www.coe.waseda.ac.jp/kawarada/enzyme/chem.htm>

- [18] A. P. Puzyr', S. V. Tarskikh et al. Damaging effect of detonation diamonds on human white and Red Blood Cells *in vitro* // *Doklady Biochemistry and Biophysics*, **385** (1-6), 201-204 (2002).
- [19] J.-Y. Raty, G. Galli et al. Quantum confinement and fullerene-like surface reconstructions in nanodiamonds // *Phys. Rev. Lett.* **90**, 37401 (2003).
- [20] Z.R. Dai, J.P. Bradley et al. Possible *in situ* formation of meteoritic nanodiamonds in the early Solar System // *Nature*, **418**, 157-159 (2002).
- [21] A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva et al. The temperature dependence of the electroresistivity and the negative magnetoresistance of carbon nanoparticles // *Phys. Solid State*, **44**(3), 487-489 (2002).
- [22] P. I. Belobrov, L. A. Bursill et al. Electronic states of nanodiamond // *Proc. of 14th Intern. Symp. on Thin Films in Electronics*, Kharkov, Ukraine, v. **1**, p.25-29 (2002).
- [23] A. P. Dementjev, K. I. Maslakov, O. O. Zabusov. Chemical state of carbon atoms on ultra dispersion diamond and natural diamond surfaces before and after *in-situ* H-treatment // *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **12**, No. 1, 11-24 (2002).
- [24] P. I. Belobrov, L. A. Bursill et al. Electron Spectroscopy of Nanodiamond Surface States // *Appl. Surf. Sci.* **215** (1-4), 169-177 (2003).
- [25] A.I. Shames, A.M. Panich et al. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63** (11), 1993-2001 (2002).
- [26] O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D.W. Brenner. Carbon nanostructures // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **27** (3-4), 227-356 (2002).
- [27] A. S. Barnard, S. P. Russo, I. K. Snook. Size dependent phase stability of carbon nanoparticles: Nanodiamond versus fullerenes // *J. Chem. Phys.* **118**, 5094-5097 (2003).
- [28] P. I. Belobrov, L. A. Bursill, A. P. Dementjev. Size effects in surface electronic properties of nanodiamond // *Proc. of 10th APAM Seminar*, Novosibirsk, 298-299 (2003).
- [29] T. D. Corrigan, D. M. Gruen et al. The effect of nitrogen addition to Ar/CH₄ plasmas on the growth, morphology and field emission of ultrananocrystalline diamond // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 43-48 (2002).
- [30] C.-F. Chen, C.-C. Wu et al. The size of interstellar nanodiamonds revealed by infrared spectra of CH on synthetic diamond nanocrystal surfaces // *J. Chem. Phys.* **116**, 1211-1214 (2002).
- [31] E. Mironov, A. Koretz, E. Petrov. Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 872-876 (2002).
- [32] P. Zapol, M. Sternberg et al. Tight-binding molecular-dynamics simulation of impurities in ultrananocrystalline diamond grain boundaries // *Phys. Rev. B* **65**, 045403 (2002) (11 pages).
- [33] A.E. Mora, J.W. Steeds, and J.E. Butler. Grain boundaries in boron-doped CVD diamond films // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 697-702 (2002).
- [34] X. T. Zhou, Q. Li et al. Manipulation of the equilibrium between diamond growth and renucleation to form a nanodiamond/amorphous carbon composite // *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3307-3309 (2002).
- [35] N.S. Xu, J. Chen, S.Z. Deng. Effect of heat treatment on the properties of nano-diamond under oxygen and argon ambient // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 249-256 (2002).
- [36] D.S. Zhao, M. Zhao, Q. Jiang. Size and temperature dependence of nanodiamond-nanographite transition related with surface stress // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 234-236 (2002).
- [37] S.J. Charles, J.W. Steeds et al., Characterisation of electron irradiated boron-doped diamond // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 681-685 (2002).
- [38] A. Wotherspoon, J. W. Steeds et al., Photoluminescence studies of type IIa and nitrogen doped CVD diamond // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 692-696 (2002).
- [39] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo et al. Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films // *Diam. Rel. Mater.* **11** (3-6), 845-850 (2002).
- [40] J.M. Lopez, F.J. Gordillo-Vazquez, J.M. Albella. Nanocrystalline diamond thin films deposited by 35 kHz Ar-rich plasmas // *Appl. Surf. Sci.* **185**, 321-325 (2002).
- [41] M.Y. Liao, X.M. Meng et al. Nanodiamond formation by hot-filament chemical vapor deposition on carbon ions bombarded Si // *J. Crystal Growth*, **236**, No. 1-3, 85-89 (2002).
- [42] H. Naramoto, X. Zhu et al. Allotropic conversion of carbon-related films by using energy beams // *Phys. Solid State*, **44**(4), 668-673 (2002).
- [43] F. Banhart. Structural transformations in carbon nanoparticles induced by electron irradiation // *Phys. Solid State*, **44** (3), 399-404 (2002).
- [44] O. A. Williams, R. B. Jackman et al. Black diamond: a new material for active electronic devices // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 396-399 (2002).
- [45] B. Bi, W.-S. Huang et al. Surface acoustic waves on nanocrystalline diamond // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 677-680 (2002).
- [46] E. Koudoumas, O. Kokkinaki et al. Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting // *Chem. Phys. Lett.* **357** (5-6), 336-340 (2002).
- [47] T. Kondo, M. Yanagisawa et al. Nanolithographic modification of diamond // *Diam. Rel. Mater.*, **11** (10), 1788-1796 (2002).

- [48] T. Strother, T. Knickerbocker *et al.*, Photochemical Functionalization of Diamond Films // *Langmuir*, **18** (4), 968-971 (2002).
- [49] Y. Cai, W.P. Peng *et al.* Single-Particle Mass Spectrometry of Polystyrene Microspheres and Diamond Nanocrystals // *Anal. Chem.* **74** (1), 232-238 (2002).
- [50] G. L. Bilbro. Theory of electrodeposition of diamond nanoparticles // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 1572-1577 (2002).
- [51] S. Guillaudeu, X. Zhu, D. M. Aslam. Fabrication of 2- μm wide poly-crystalline diamond channels using silicon molds for micro-fluidic applications // *Diam. Rel. Mater.* **12** (1) 65-69 (2003).
- [52] J. Kinsky, R. Graupner *et al.*, Surface vibrations on clean, deuterated, and hydrogenated single crystal diamond (100) surfaces studied by high-resolution electron energy loss spectroscopy // *Diam. Rel. Mater.* **11**, 365-370 (2002).
- [53] Y. Dai, B. Huang, D. Dai. The role of dangling-bond, hydrogen and adsorbate in diamond surface conduction // *Diam. Rel. Mater.* **12** (1) 15-19 (2003).
- [54] T.J. Bukowski and J. H. Simmons. Quantum dot research: current state and future prospects // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **27** (3-4), 119-142 (2003).
- [55] K. Kobayashi, Calculation of ballistic conduction through Tamm surface states // *Phys. Rev. B* **65**, 035419 (2002). (11 pages)
- [56] K. Kobayashi. Ballistic conduction through Shockley surface states // *Phys. Rev. B* **66**, 085413 (2002) (9 pages)
- [57] T. Tyler, V. V. Zhirnov. *et al.*, Electron emission from diamond nanoparticles on metal tips // *Appl Phys Lett*, **82** (17), 2904-2906 (2003).
- [58] M. Kuno, D.P. Fromm *et al.*, Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots // *Phys. Rev. B* **67**, 125304 (2003).
- [59] Yu. E. Lozovik, S. Yu. Volkov. Control of electron correlations in a spherical quantum dot // *Phys. Solid State*, **45**, 364-368 (2003).
- [60] V. A. Tkachenko, Z. D. Kvon. *et al.*, Coulomb Blockade in a Lateral Triangular Small Quantum Dot // *JETP Letters*, **76** (12) 720-723 (2002).
- [61] M. I. Samoylovich, A.F. Belyanin. Diamond and diamond-like carbon films: formation and structure // *Proc. of 15th Int. Symp. on Thin Films in Optic and Electronics*, Kharkov, Ukraine, p. 6-37 (2003).
- [62] M. I. Samoylovich, A.L. Talis. Topological construction of the diamond-like quasicrystal with infinite point group // *Proc. of 15th Int. Symp. on Thin Films in Optic and Electronics*, Kharkov, Ukraine, p. 133-147 (2003).
- [63] K. Okada, K. Kimoto *et al.*, sp^2 bonding distributions in nanocrystalline diamond particles by electron energy loss spectroscopy // *J. Appl. Phys.* **93** (5), 3120-3122 (2003).
- [64] H. Hopf. Diamonds from Crude Oil? // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2000-2002 (2003).
- [65] J.E.P. Dahl, J.M. Moldowan *et al.*, Isolation and structural proof of the large diamond molecule, cyclohexamantane ($\text{C}_{26}\text{H}_{30}$) // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2040-2044 (2003).
- [66] Y. Xiao, F. Patolsky *et al.*, "Plugging into Enzymes": Nanowiring of Redox Enzymes by a Gold Nanoparticle // *Science* **299**, 1877-1881 (2003).
- [67] D.R. Rolison. Catalytic Nanoarchitectures - the Importance of Nothing and the Unimportance of Periodicity // *Science* **299**, 1698-1702 (2003).
- [68] A.T. Bell. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis // *Science* **299**, 1688-1691 (2003).
- [69] N. Keller, N.I. Maksimova. *et al.*, The Catalytic Use of Onion-Like Carbon Materials for Styrene Synthesis by Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (11), 1885-1888 (2002).
- [70] T. Patrusheva, V. Letunovsky *et al.*, Protective coatings from ultra fine diamond // *Carbon* **40**, p. 125-135 (2002).
- [71] Detonation Nanodiamonds and Related Materials. *Bibliography Index*. 1st issue. Eds. A.Vul', V.Dolmatov, O.Shenderova. "Fizintel", St.Petersburg, Russia (2003).
- [72] Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications. // *Book of Abstracts*, July 7-9, St.Petersburg, Russia (2003).
- [73] P.I.Belobrov, I.V.Ermilov, A.K.Tsikh Stable and ground state of dipolic // *Preprint TRITA/MAT-91-0020*, Dept. Mathematics, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1991, 25 p.
- [74] P. I. Belobrov. Towards reconstruction of nanodiamond surface // *Proc. of 4th Intern. Symp. on Diamond Films*, Kharkov, 290-297 (1999).
- [75] B.I.Shklovskii, A.L.Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer (1984).
- [76] Mott, N. F., *Conduction in non-crystalline materials*, Oxford University Press (1993).
- [77] V.M.Titov, V.F.Anisichkin, I.Y.Malkov. *Fizika Gorennya i Vzryva*, **25** (3), 117-120 (1989).
- [78] S. N. Mikov, A. V. Igo, V. S. Gorelik. Raman scattering of light on diamond quantum dots in a matrix of potassium bromide // *Phys. Solid State*, **37** (10), 3033-3038 (1995).
- [79] M. Yoshikawa, Y. Mori *et al.*, Raman scattering from nanometer-sized diamond // *Appl. Phys. Lett.* **67**, No.5, pp.694-696 (1995).
- [80] B. L. V. Prasad, H. Sato *et al.*, Heat-Treatment Effect on the Nano-Sized Graphite p-Electron System during Diamond to Graphite Conversion // *Phys. Rev.*, **B62** (16), 11209-11218 (2000).

- [81] P. I. Belobrov, S. K. Gordeev *et al.*, Paramagnetic properties of nanodiamond // *Doklady Physics* **46** (7), 459-462 (2001).
- [82] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin *et al.*, Onion-like carbon from ultra-disperse diamond // *Chem. Phys. Lett.* v.**222**, 343-348 (1994).
- [83] P. Keblinski, D.Wolf, *et al.* On the nature of grain boundaries in nanocrystalline diamond // *MRS Bulletin*, **23** (9), 36- 41 (1998).
- [84] A.P. Rudenko, I.I. Kulakova, V.L. Skvortsova. The chemical synthesis of diamond. Aspects of the general theory // *Russian Chemical Reviews*, **62** (2), 87-104 (1993).
- [85] Yu. V. Butenko, V. L. Kuznetsov *et al.* Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at 'low' temperatures // *J. Appl. Phys.* **88** (7), 4380-4388 (2000).
- [86] *Micellization, solubilization, and microemulsions:* / Ed. by Mittal, K. L. New York : Plenum Press, 1977. in 2 v. 945 p.
- [87] *Microemulsions: Structure and Dynamics.* Editors Stig E. Friberg and Pierre Bothorel // CSC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1988.
- [88] Kim J.-D., O'Connell J.P. Phase behavior in a model surfactant/alcohol/oil/brine system over wide ranges of conditions // *J. Phys. Chem.*, **92** (12), 3492-3500 (1988).
- [89] V.A. Bondar, A.P. Puzyr. Use of nanodiamond particles for rapid isolation of recombinant apobelin from *Escherichia coli*. // *Doklady Biochemistry*, **373**, 129-131 (2000).
- [90] A.P. Puzyr, V.S. Bondar *et al.*, Preparation of complexes nanodiamond-protein- δ -aluminum oxide // *Doklady Biochemistry*, **373**, 139-141 (2000).
- [91] K.V. Purtov, V.S Bondar, A.P. Puzyr, Supramolecular structure of nanodiamond particles and obelin built up on a two-dimensional plate // *Doklady Biochemistry*. **380**, 339-342 (2001).
- [92] A. P. Puzyr, A. A. Bukaemskii *et al.*, Uniform distribution and stabilization of nanoparticles in a bacterial poly- β -hydroxybutyrate gel. *Doklady Biochemistry and Biophysics*, **376**, 23-25 (2001).
- [93] A.P. Puzyr, K.V. Purtov *et al.*, Nanostructures based on explosive synthesis particles and protein molecules // *Proc. of 12th Intern. Symp. on Thin Films in Electronics*, Kharkov, Ukraine, p. 320 - 325 (2001).
- [94] V.A. Voevodin, P.I. Belobrov, V.V. Erokhin. Obtaining and some properties of Langmuir films from bacterial luciferase // *In the book: Biological Luminescence*, Singapore: World Scientific, p.375-385 (1990).
- [95] Belobrov P.I. Nanobiological molecular architecture // *Nanobiology*. **1** (1), 127 (1992).
- [96] A.P. Puzyr, V.S. Bondar. Creation of luminescent biochip using nanodiamonds and bacterial luciferase. p.110 in [72].
- [97] N. Kossovsky, A. Gelman *et al.*, Surface-Modified Diamond Nanoparticles as Antigen Delivery Vehicles // *Bioconjugate Chemistry*, **6** (5), 507-511 (1995).
- [98] H. Bjorkman, C. Ericson *et al.*, Diamond microchips for fast chromatography of proteins // *Sensors and Actuators B: Chemical*, **79**, 71-77 (2001).
- [99] B.F. Erlanger, B-X. Chen *et al.*, Binding of an Anti-Fullerene IgG Monoclonal Antibody to Single Wall Carbon Nanotubes // *Nano Letters*, **1** (9), 465-467 (2001).
- [100] C.M. Niemeyer. Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials Science // *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4128-4158 (2001).
- [101] V.V. Zhirnov, O.M. Kuttel *et al.*, Characterization of field emission cathodes with different forms of diamond coatings // *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17** (2), 666-669 (1999).
- [102] A.N. Alimova, N.N. Chubun *et al.*, Electrophoresis of nanodiamond powder for cold cathode fabrication // *J. Vac. Sci. Technol.* **B17** (2), 715-718 (1999).
- [103] P. I. Belobrov , L. A. Bursill *et al.*, Low-Dimensional Electronic States of Nanodiamond Quantum Dot // *Abstract EuroFE2001*, Alicante-Spain, 12-16 November, 2001.
- [104] R.K. Cavin III, D.J.C. Herr, V.V. Zhirnov. Semiconductor Research Needs in the Nanoscale Physical Sciences: A Semiconductor Research Corporation Working Paper // *J. Nanoparticle Res.* **2** (3), p. 213-235 (2000).
- [105] A. R. Krauss, O. Auciello *et al.*, Electron field emission for ultrananocrystalline diamond films // *J. Appl. Phys.* **89**, 2958-2067 (2001).
- [106] D. A. Kirkpatrick, G. L. Bergeron *et al.*, Demonstration of vacuum field emission from a self-assembling biomolecular microstructure composite // *Appl. Phys. Lett.* **60** (13), 1556 (1992).
- [107] S. K. Gordeev, S. G. Zhukov *et al.*, Preparation of ultradisperse diamonds pyrolytic carbon composite materials, *Inorg. Mater.-Engl. Tr.* **31**, 434-438 (1995).
- [108] J. L. Peng, S. Bulcock *et al.*, Surface bonding state of nano-crystalline diamond balls. // *Int. J. Modern Phys. B*, **15** (31), 4071-4085 (2001).
- [109] H. Umezawa, H. Taniuchi *et al.* Potential applications of surface channel diamond field-effect transistors // *Diam. Rel. Mater.* **10**, 1743-1748 (2001).
- [110] S. M. Myers, M. Seibt, W. Schroter. Mechanisms of transition-metal gettering in silicon // *J. Appl. Phys.* **88** (7), 3795-3819 (2000).