

XLIV Школа ПИЯФ, ФКС-2010 , Гатчина, 15-21/3/10



Перспективы нейтронных исследований композита наноалмаз-пироуглерод

*П.И. Белобров¹, С.К. Гордеев², Р.Ф. Коноплева³,
И.В. Назаркин³, В.А. Чеканов³*

¹ *Сибирский федеральный университет и КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск*

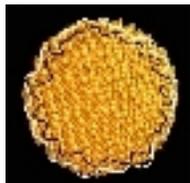
² *ФГУП ЦНИИМ, 191014 Санкт-Петербург*

³ *ПИЯФ РАН, 188300 Гатчина, Ленинградская обл.*

Для проекта «Природа парамагнетизма наноалмаза»

<https://sites.google.com/site/ndparamag/>

Природа парамагнетизма наноалмаза



XLIV Школа ПИЯФ, ФКС-2010 , Гатчина, 15-21/3/10



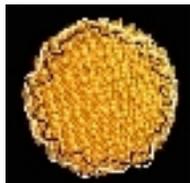
КОМПОЗИТЫ ИЗ АЛМАЗА И ГРАФЕНА

были созданы и исследованы
в тесном сотрудничестве с коллегами:

- *Корчагина С.Б., Казакова М.В.*
 - ФГУП «ЦНИИ Материалов», Санкт-Петербург
- *Киселев Н.И., Еремин Е.В., Крылов А.С., Шестаков Н.П., Соловьев Л.А., Баюков О.А., Петраковская Э.А., Балаев А.Д., Балаев Д.А., Волков Н.В., Беляев Б.А., Васильев Д.А., Великанов Д.А., Щайхутдинов К.А.*
 - Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск
- *Денисов И.А., Знак Д.А., Цегельник С.С., Засемков В.С., Латынина А.А., Арбузов В.А., Туманян А.Г.*
 - Сибирский федеральный университет, МОЛПИТ, Красноярск

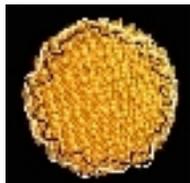
Работа была поддержана грантами России РФФИ и МПТ и США SRDF

Природа парамагнетизма наноалмаза



План доклада

- Введение
 - Мотивация исследований наноалмаза нейтронами
- Композит из алмаза и пироуглерода
 - Структура, пористость, теплоемкость
- Электронные, оптические и магнитные свойства
 - Электропроводность
 - Оже, PEELS, КР, ИК спектроскопия
 - Магнетизм – полевые и температурные зависимости
 - Природа парамагнетизма алмаза
- Как и что искать в наноалмазе нейтронами?
- Благодарности и выводы



XLIV Школа ПИЯФ, ФКС-2010 , Гатчина, 15-21/3/10



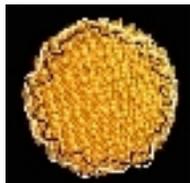
МОТИВ

«Понимание нейтронов
шевелением нейронов»

Андрей Хазов

ПИЯФ

Природа парамагнетизма наноалмаза



XLIV Школа ПИЯФ, ФКС-2010 , Гатчина, 15-21/3/10



Исследования NDC в ПИЯФ

Р.Ф.Коноплева, И.В. Назаркин, В.А. Чеканов

Исследованы NDC, облученные быстрыми нейтронами реактора ВВР-М. Измерены $\rho(T)$ NDC до и после облучения флюенсами быстрых нейтронов Φ (см⁻²):
 $5 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{18}$.

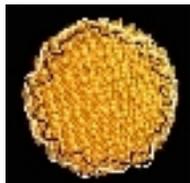
Показано, что $\rho(T) \sim T^n$, где $n \approx 3,2$ до облучения. После облучения нейтронами значения n увеличиваются пропорционально дозе облучения [2]*.

Методом УЗ резонансной спектроскопии изучены упругие параметры решетки и неупругие релаксационные характеристики NDC в зависимости от состава.

Наблюдаемые пики внутреннего трения, видимо, могут быть обусловлены процессами неупругой релаксации на границе раздела «наноалмаз-пироуглерод» [3]*.

*Точные ссылки [2] и [3] в тезисах ФКС-2010, Гатчина, стр.26

Природа парамагнетизма наноалмаза



XLIV Школа ПИЯФ, ФКС-2010 , Гатчина, 15-21/3/10



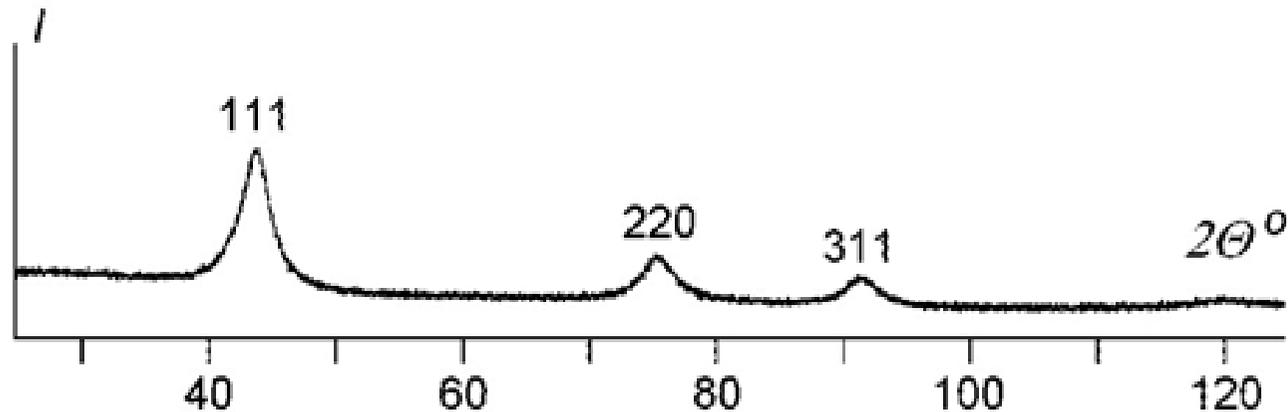
«Алмазные сюрпризы» и **наноалмаз**

- ЭПР наноалмаза и «парамагнитный инвариант»
 - P I Belobrov et al., *Dokl. Phys.* 2001, **46** (7), p. 459-462.
- Поверхностные связанные состояния наноалмазных шаров
 - J L Peng et al., *Int. J. Mod. Phys. B*, **15** (2001) 4071-4085.
- PEELS и Оже спектроскопия наноалмаза
 - P.I. Belobrov, et al., *Appl. Surf. Sci.*, **210** (2003) 169-177.
- Сверхпроводимость легированного бором алмаза
 - E A Ekimov et al., *Nature*, **428**, 542 (1 April 2004)
- Магнетизм наноалмаза после имплантации ^{15}N
 - S Talapatra et al., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097201 (26 Aug 2005).
- Магнетизм наноалмаза
 - E M Levin et al., *Phys. Rev.* 2008, B **77**, 054418, p. 1-10
- ^{13}C ЯМР и «неароматическая» структура наноалмаза
 - X W Fang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131** (4), p. 1426-1435

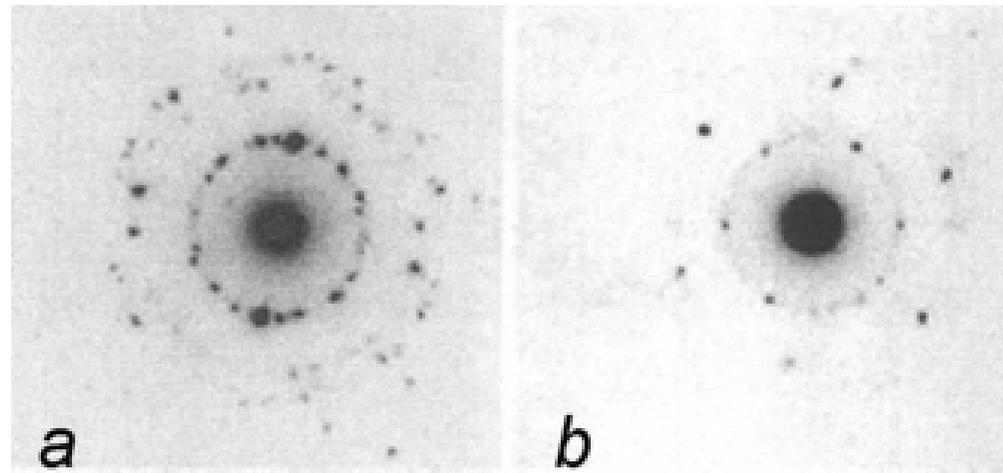
Природа парамагнетизма наноалмаза



Рентгеновская и электронная дифракция



- Нано дифракция ND
- а) несколько частиц
- б) структура ND ?
 - две частицы ND
 - двойник
 - квазикристалл

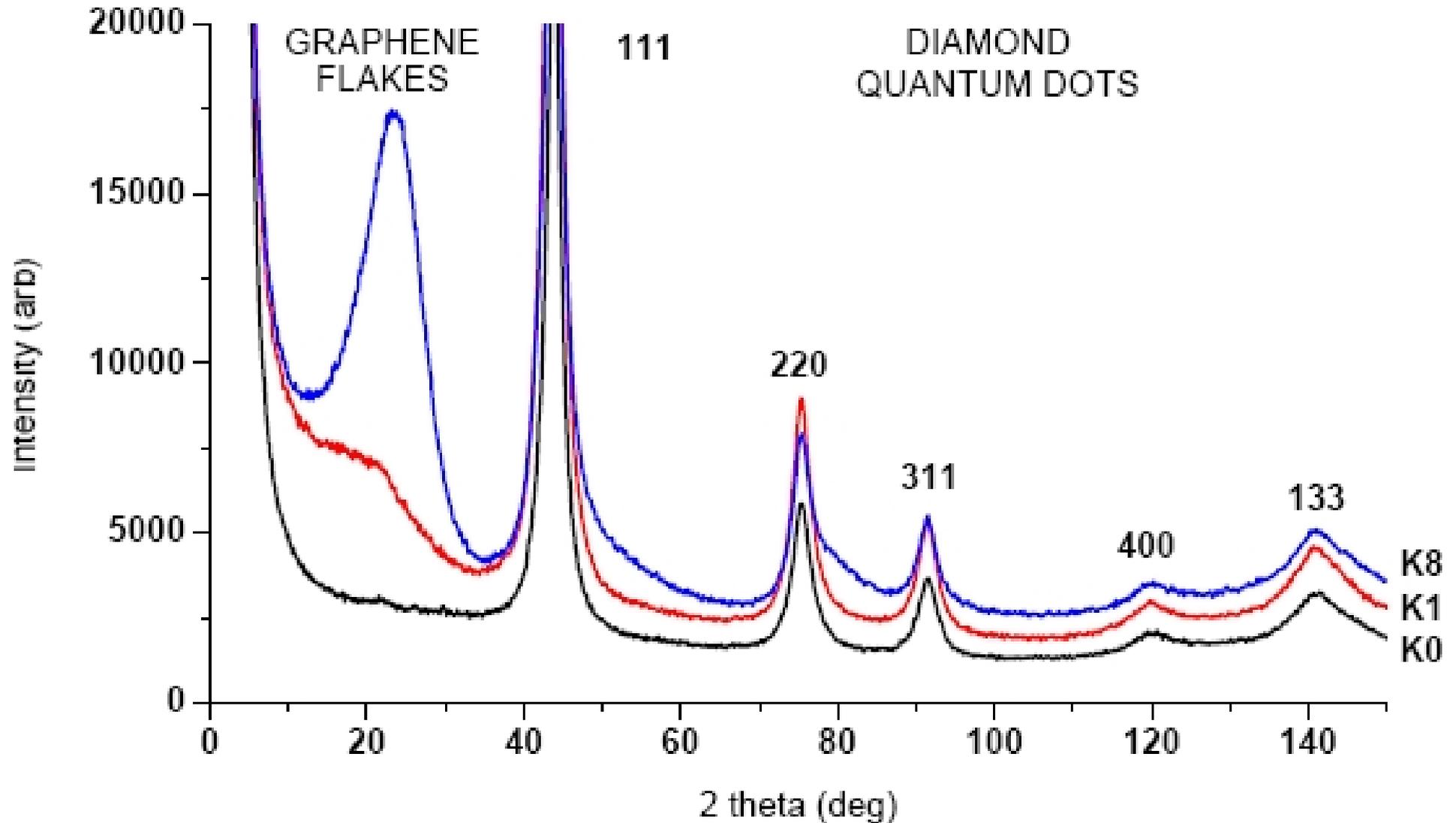


L A Bursill at al. *Int.J.Mod.Phys.***15**, 4071 (2001)

Природа парамагнетизма наноалмаза

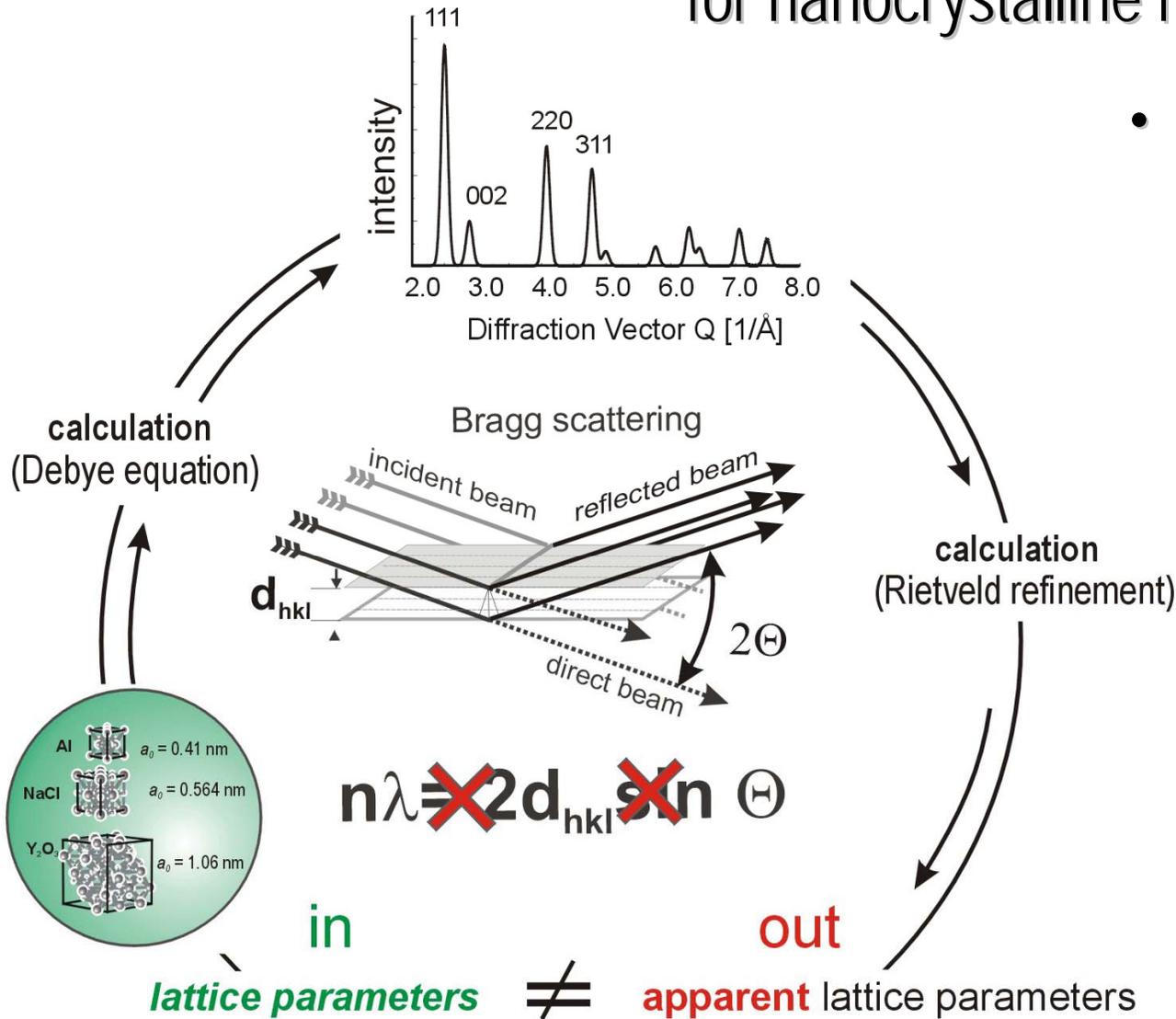


Рентгеновская дифракция NDC





Limitations of the Bragg equation for nanocrystalline materials



- **Bogdan Palosz.** Diffraction studies of *nano*-crystalline diamond in *real* and *reciprocal* spaces // American Crystallographic Association, Honolulu, Hawaii, July 22-26 2006. Session: PDF Analysis of Industrially Relevant Materials



Типы композитов НАК = NDC

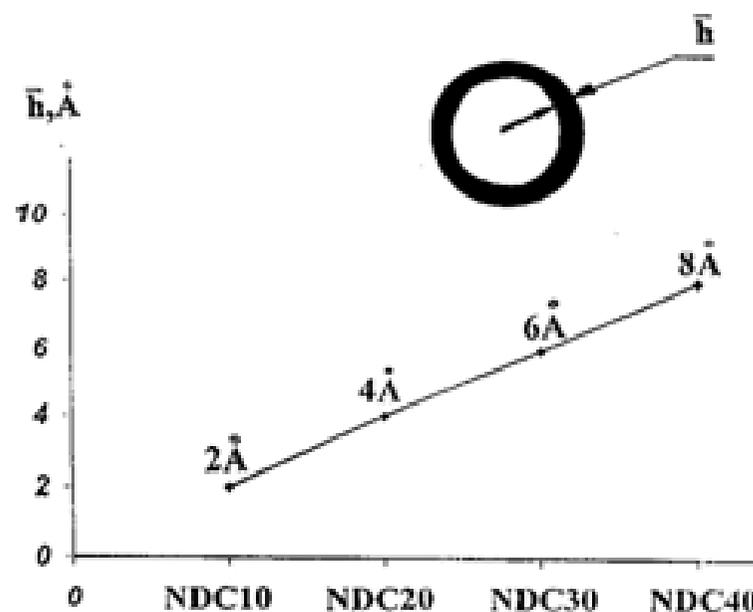
Тип материала	НАК 10	НАК 20	НАК 30	НАК 40
Содержание наноалмаза, %об.	20	20	20	20
Содержание углеродной матрицы, %об.	5	10	15	20
Пористость материала, %об.	75	70	65	60

Толщина слоя матрицы

Аморфная матрица:

пироуглерод

graphene flakes

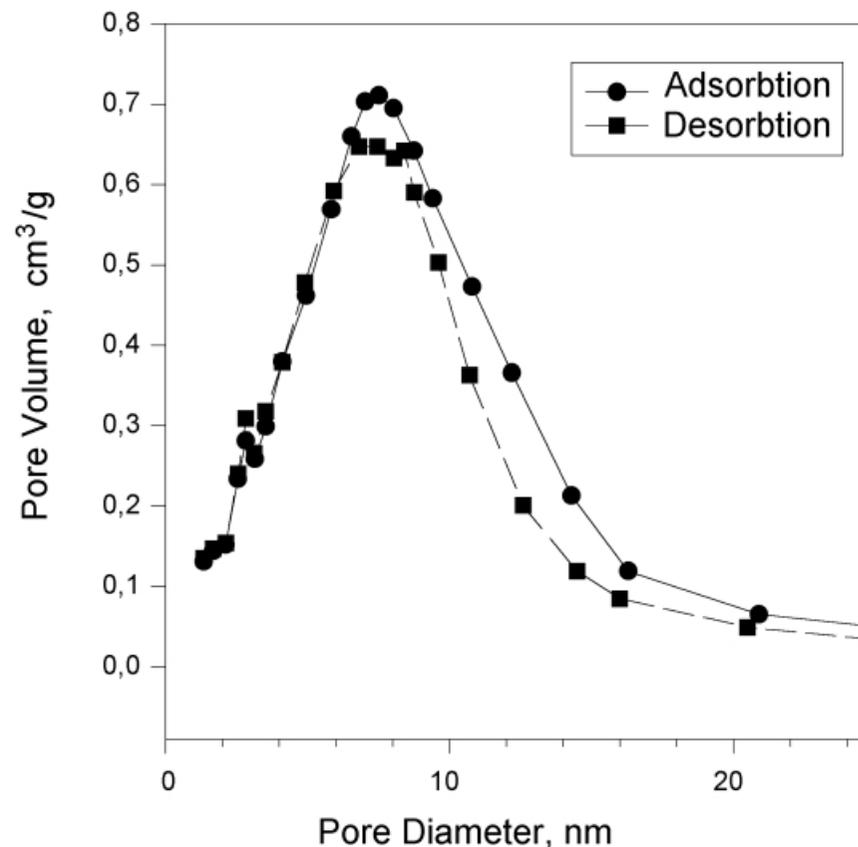
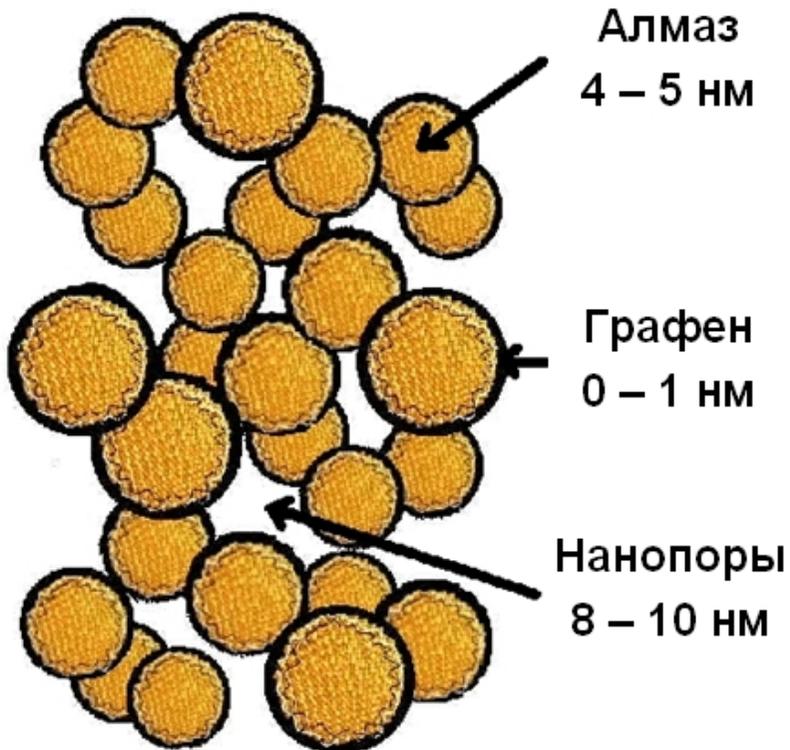


Природа парамагнетизма наноалмаза



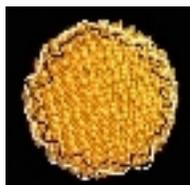
Структура нанокompозитов

- Новое семейство объемных наноматериалов
- Высокий уровень свойств



Распределение пор по размерам N_2 , $T = 77K$, Gordeev (1998)

Природа парамагнетизма наноалмаза

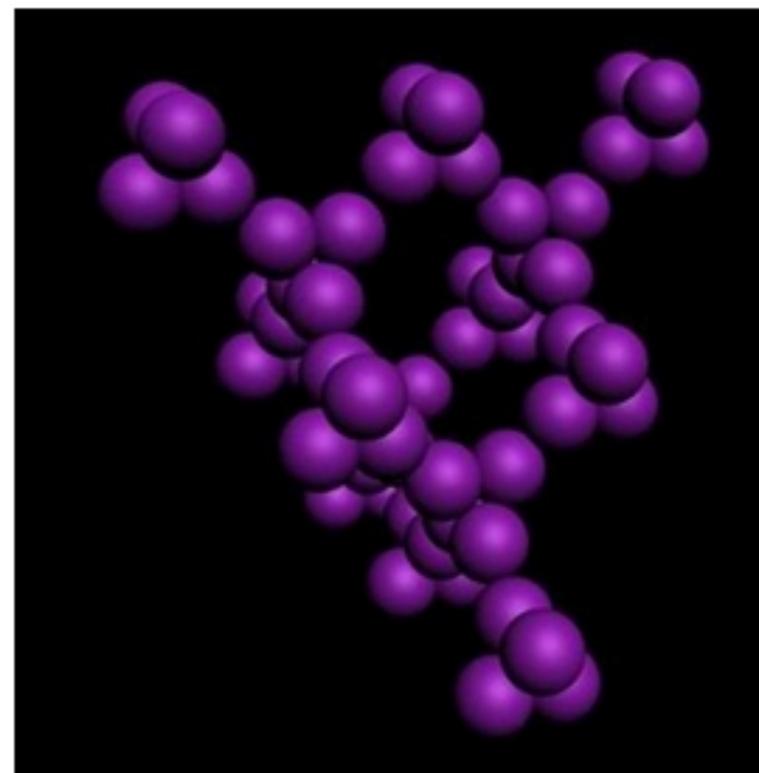
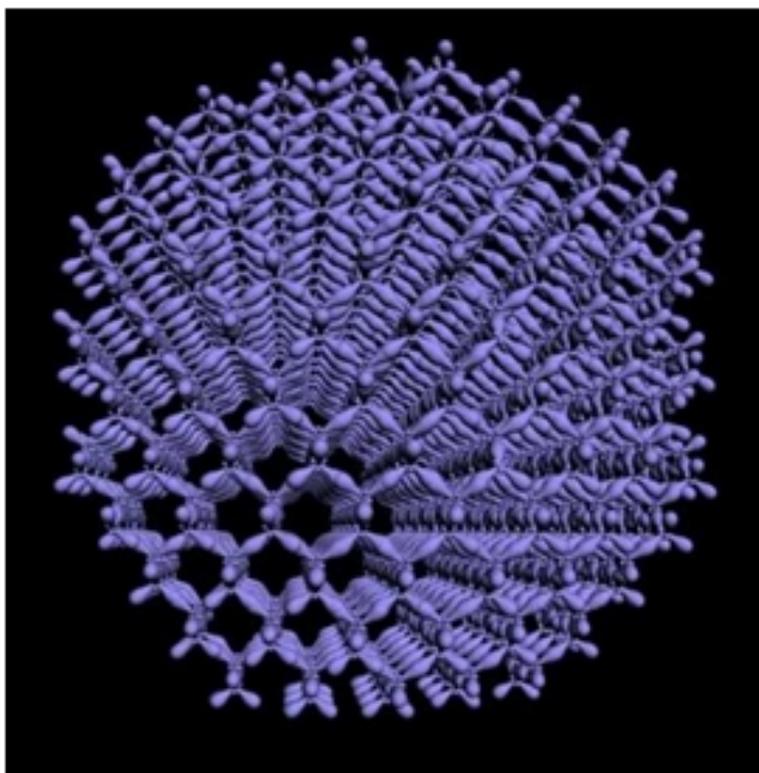


XLIV Школа ПИЯФ, ФКС-2010 , Гатчина, 15-21/3/10

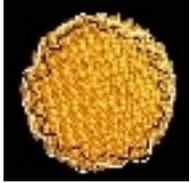


Рыхлая упаковка Гильберта

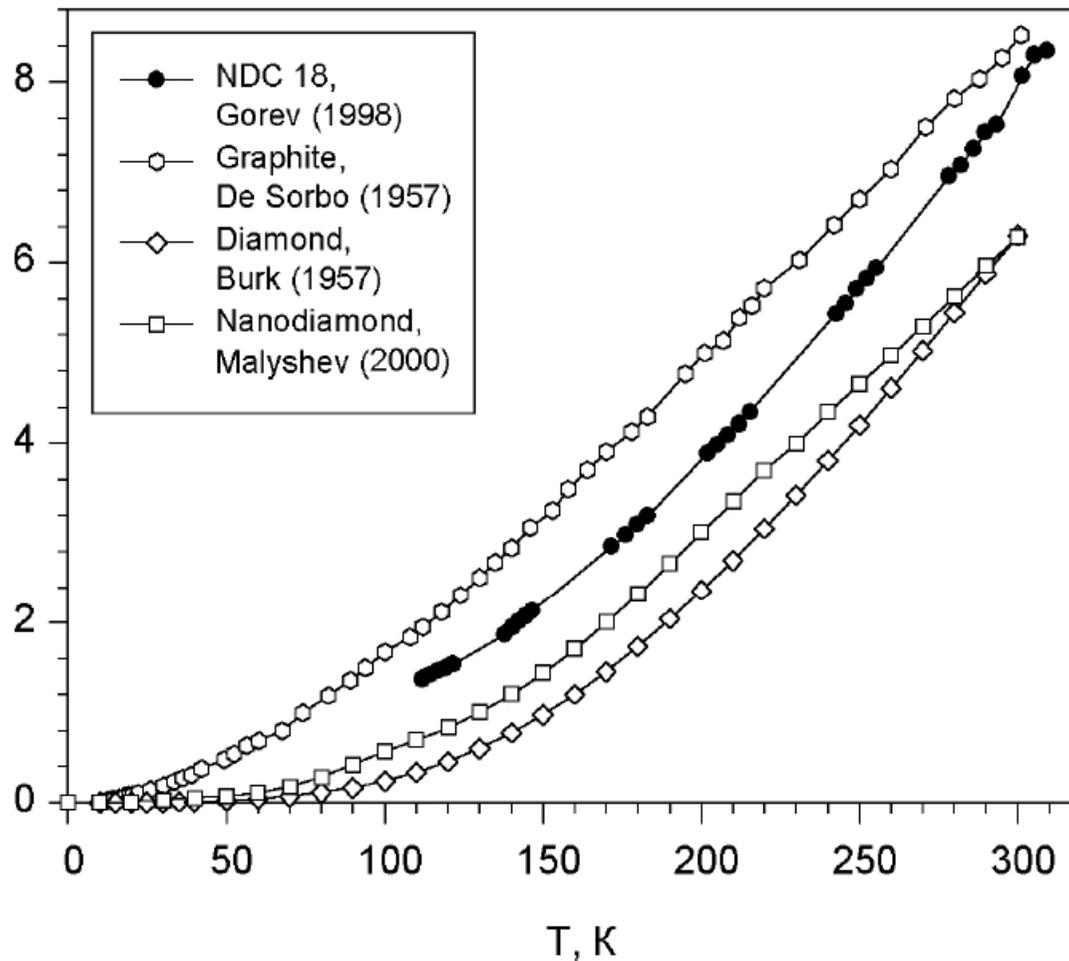
- Объясняет, почему \varnothing пор $\sim 2 \varnothing$ частиц



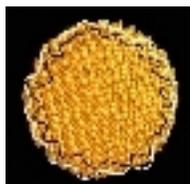
Природа парамагнетизма наноалмаза



Теплоемкость нанокompозита



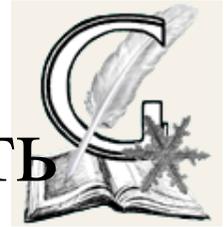
- М.В. Горев, ИФ СО РАН, 1998
- Р-ты эксперим описываются комб функций Дебая (30 %) и Эйнштейна (70 %)
 $\Theta_D = 421,8 \text{ K}$, $\Theta_E = 1168 \text{ K}$.
- Алмаз – $\Theta_D = 1850 \text{ K}$
- Графит – $\Theta_D^\perp = 2280 \text{ K}$
 $\Theta_D^\parallel = 760 \text{ K}$
- NDC – $\Theta_D = 1240 \div 1650 \text{ K}$
- **Можно предполагать:**
- спектр фононов NDC имеет локализован колебательные состояния, определяют это размеры пор и частиц алмаза



Термоэдс нанокompозитов

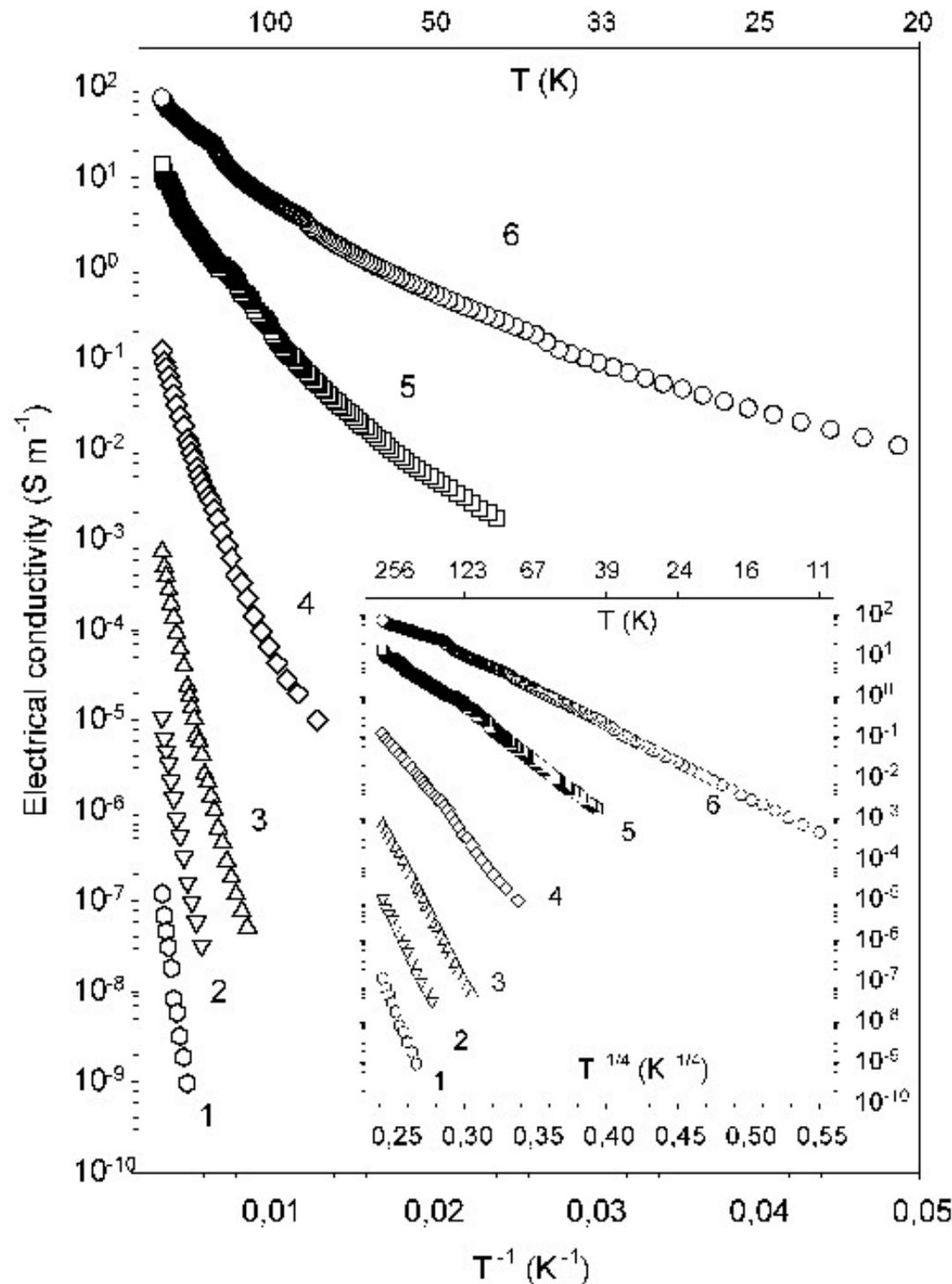
Образец	γ , %	Термоэдс, $\mu\text{V}/\text{K}$
NDC20 #B4	17,4	6.6 ± 0.2
NDC20 #B3	19	6.5 ± 0.6
NDC30 #Q	29,5	5.6 ± 0.1
NDC30 #P = #Q - δ	29,5	6.3 ± 0.2

- NDC имеет положительный знак термоэдс и является полупроводником p-типа.
- Для сравнения использовались медные образцы подобных размеров, которые имели отрицательные значения термоэдс горячего конца.



Проводимость

- Н.И. Киселев, ИФ СО РАН
- Е.В. Ерёмин, ИФ СО РАН
- В.В. Попов, ФТИ Иоффе
- **NDC – низкоразмерный пористый полупроводник p-типа**
- Размер ND $\sim 4 \div 5$ нм
- Размер пор $\sim 8 \div 10$ нм
- **$\rho_{\text{Hall}} =$ меняет знак!**
- **$=0$; 2,5 Тл, 77÷300К, 10^{-7} В**
- 1-6: $\gamma = 0.5, 5, 10, 20, 30, 40$ (масс. % пироуглерода)



ирода парамагнетизма наноалмаза



Параметры проводимости наноконпозитов

Значения параметров найдены по формулам.

E_a : $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ при $\sigma_0 = \text{const}$;

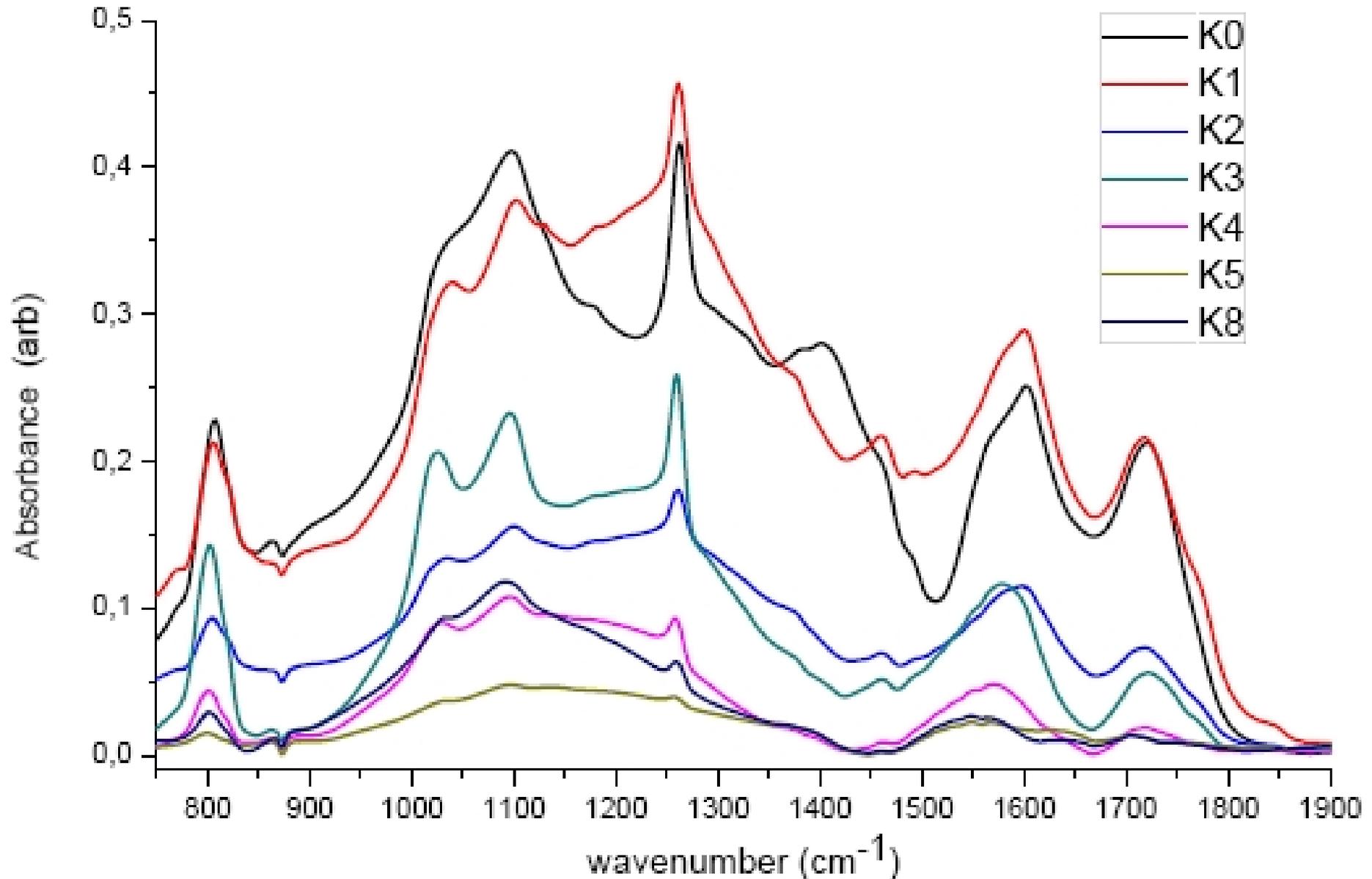
E_σ : $\sigma = (\sigma_m/T) \exp(-E_\sigma/kT)$ и $\sigma_m = 8.6 \cdot 10^5 \text{ См/м}$ для

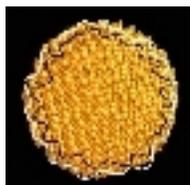
всех образцов при $E_\sigma = 0$ и $T=290$; B : $\sigma \sim A \cdot \exp(-B/T^{1/4})$.

γ , %	sp^2 , %	ρ_{290} , ohm*m	E_a , eV	E_σ , eV	B
0	0	$1.2 \cdot 10^9$		$\sim 0,314$	
0,5	0,5	$8.2 \cdot 10^6$	0,287	0,311	
5	5	$9.2 \cdot 10^4$	0,227	0,248	
10	9	574	0,155	0,173	62
20	17	1,55	0,082	0,101	40
30	23	0,096	0,051	0,069	24
40	29	0,015	0,033	0,052	17

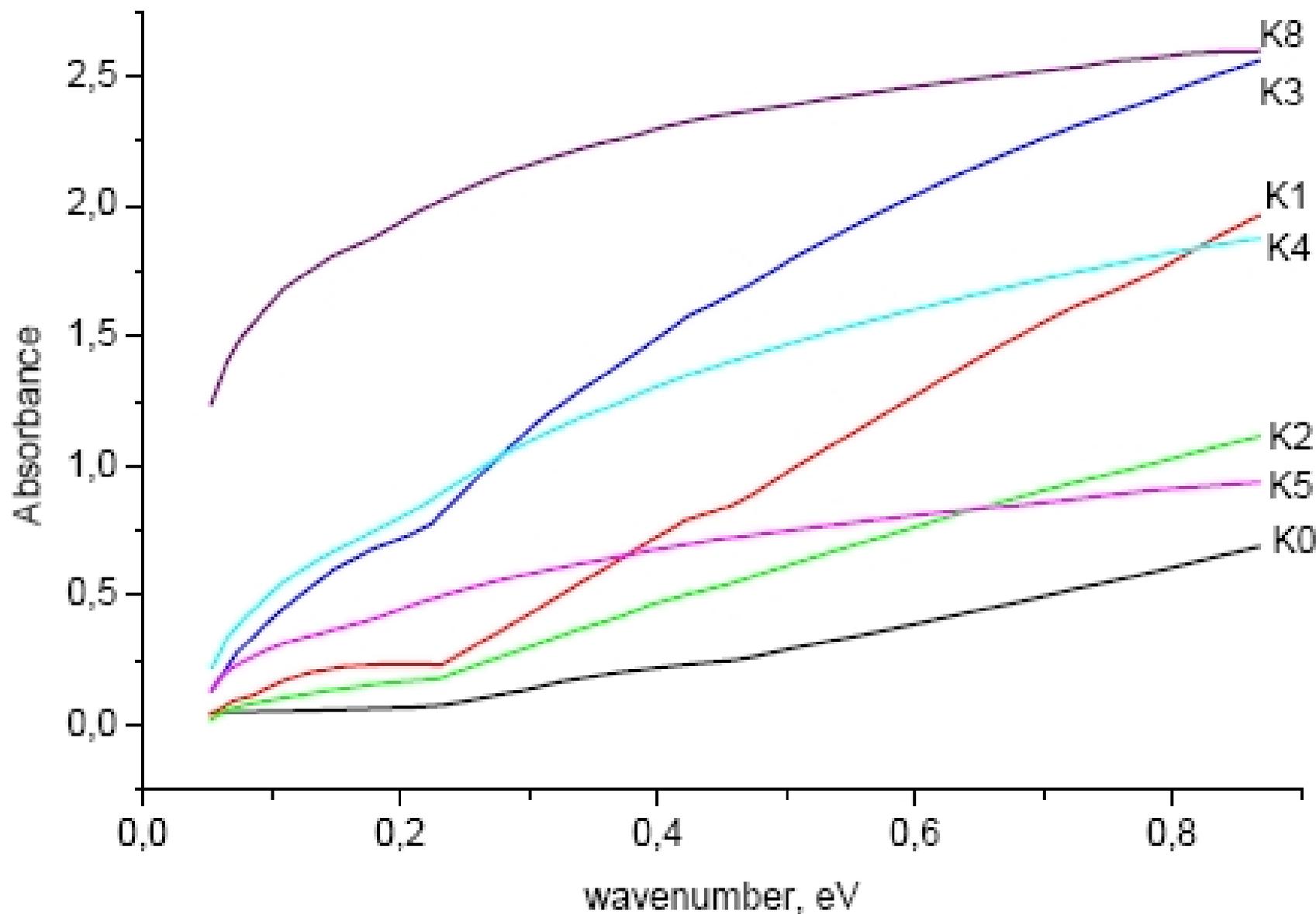


ИК спектры поглощения



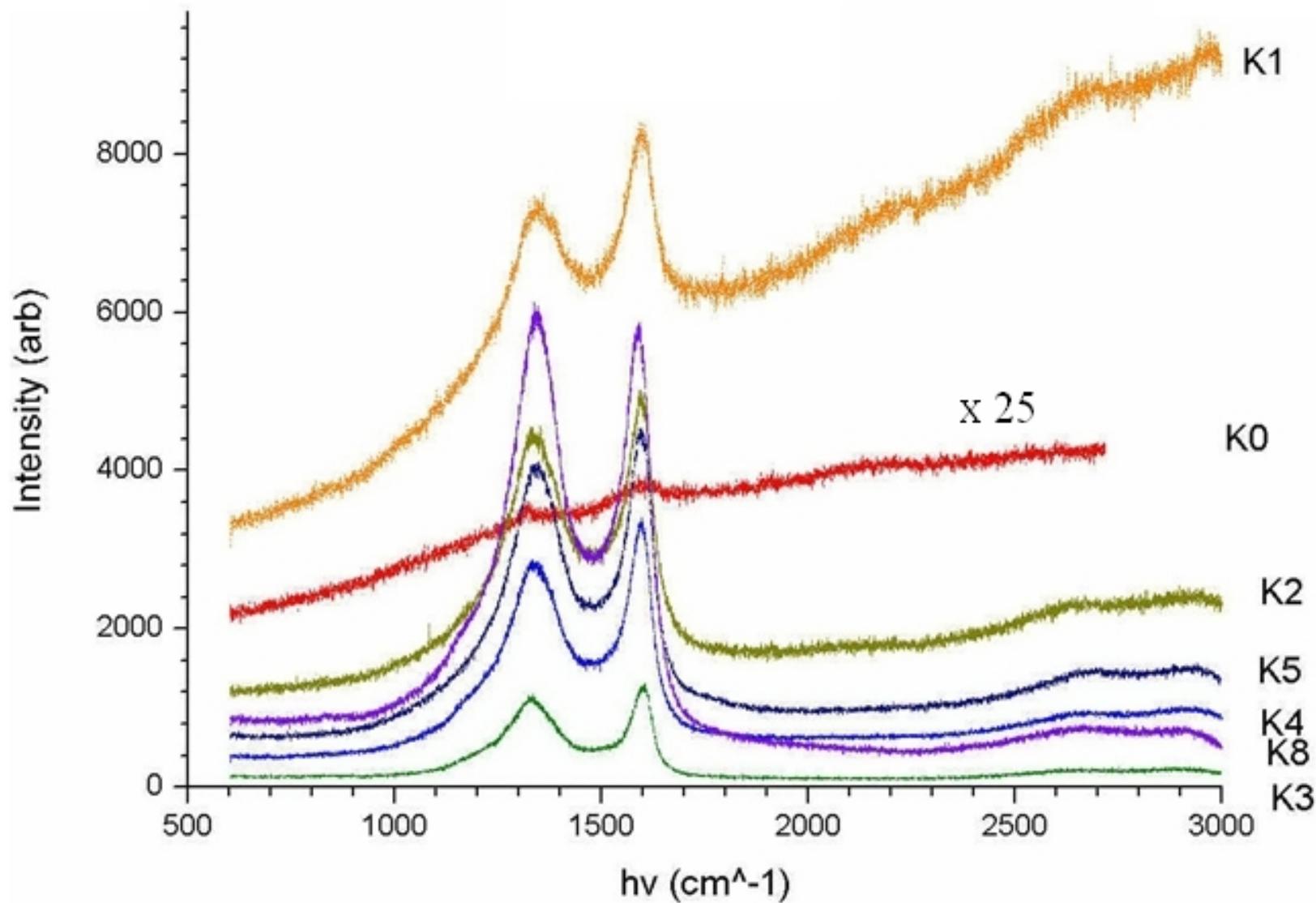


Определение запрещенной зоны

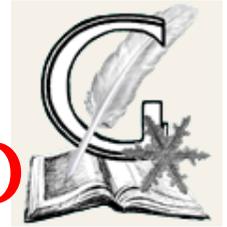




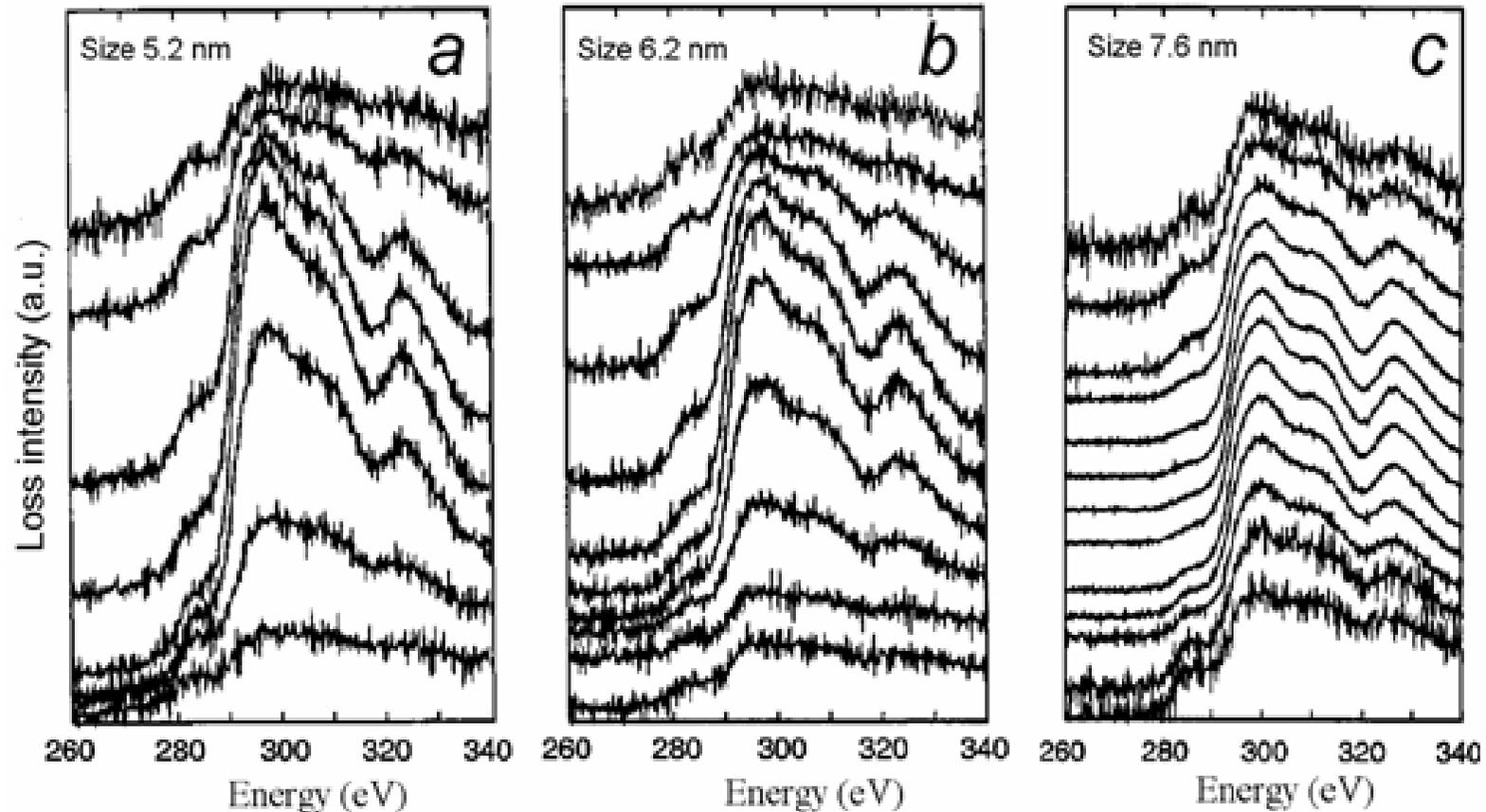
Raman



Природа парамагнетизма наноалмаза



Предпик на К-крае поглощения ND

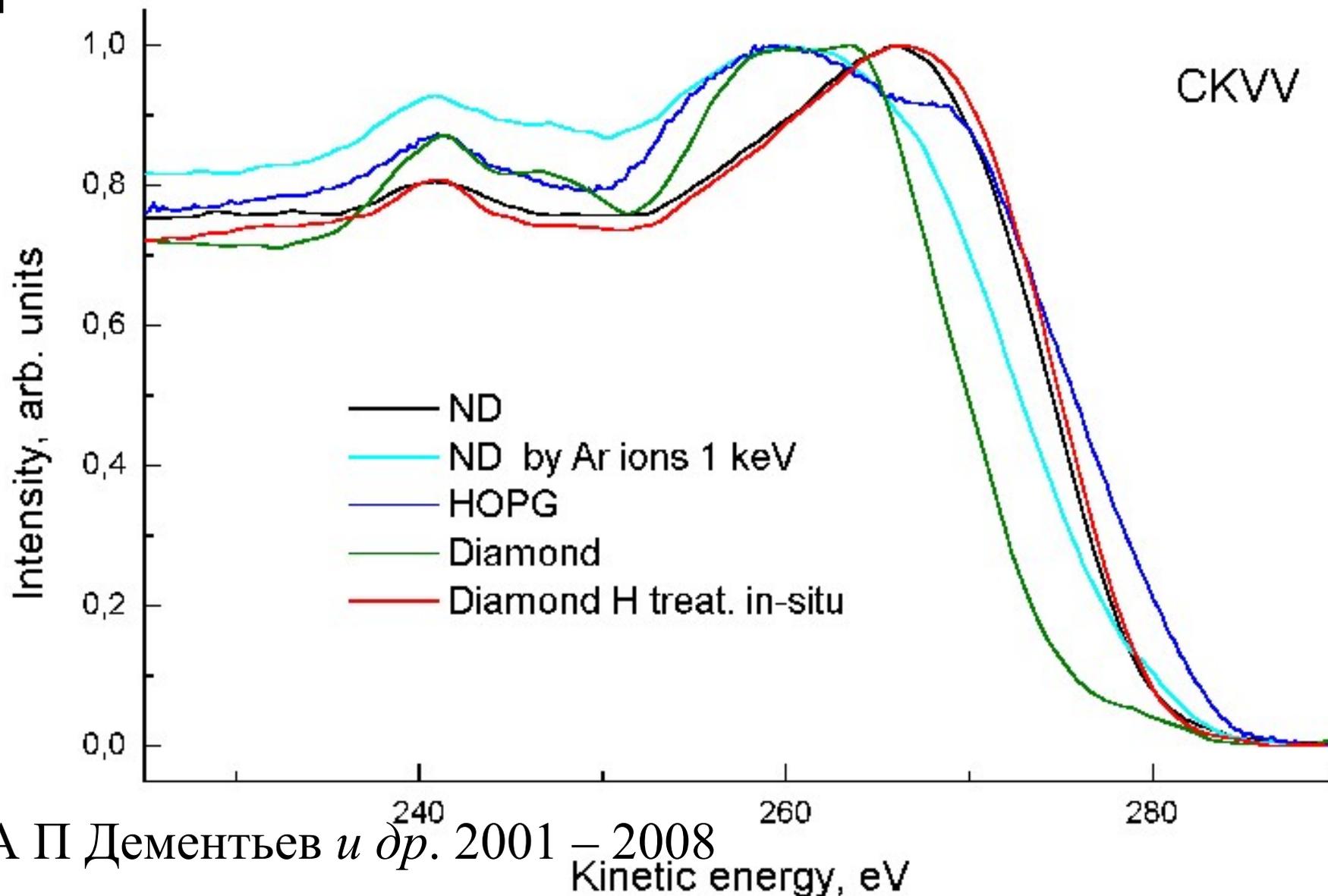


Line scan parallel electron energy loss spectrum for core-loss energy ranges for three ND particles of diameter (a) 5.2, (b) 6.2 and (c) 7.6 nm.

Pre-peak (280–295 eV) characterises ND at the core-loss range

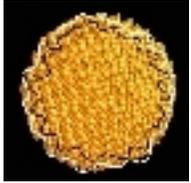


Новое химическое состояние \equiv dVTs

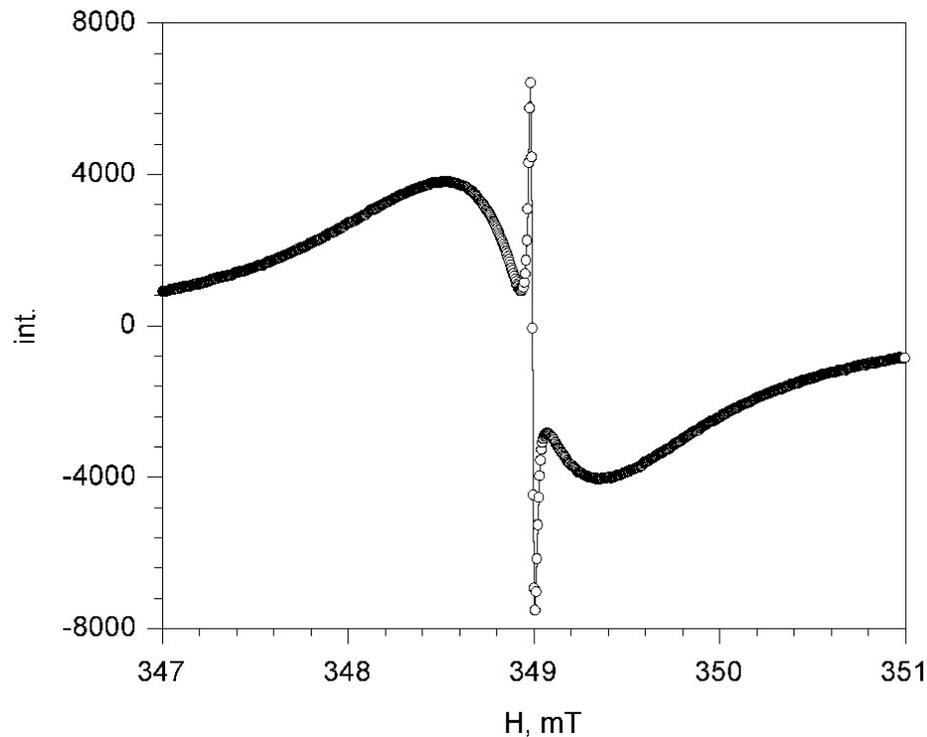


А П Дементьев и др. 2001 – 2008

Природа парамагнетизма наноалмаза



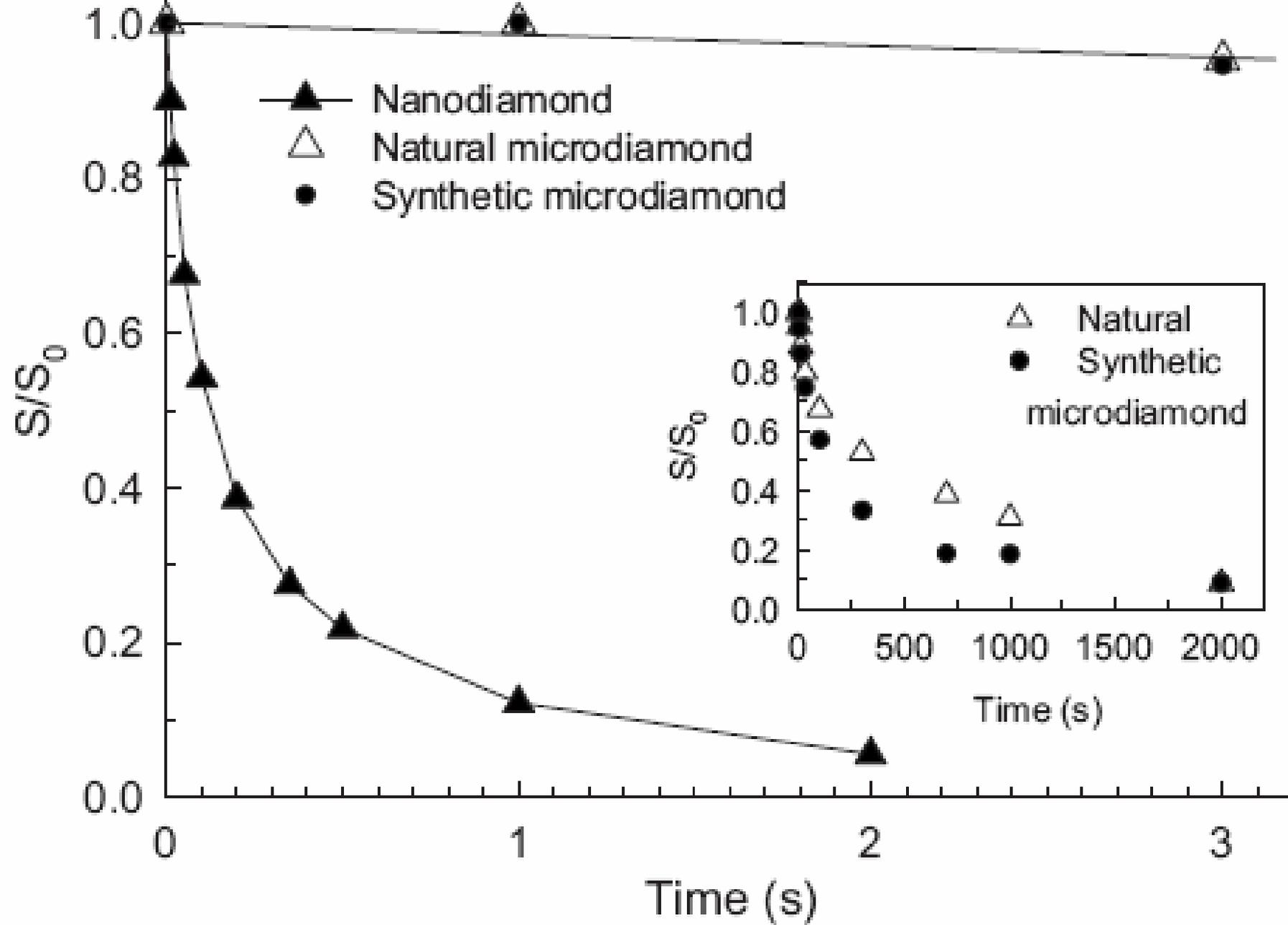
Электронный парамагнитный резонанс



EPR spectrum of ND (NDC 10)
with Li standard ($g = 2.0023$).
Scan - 50 mT, modulation 0.01 mT.

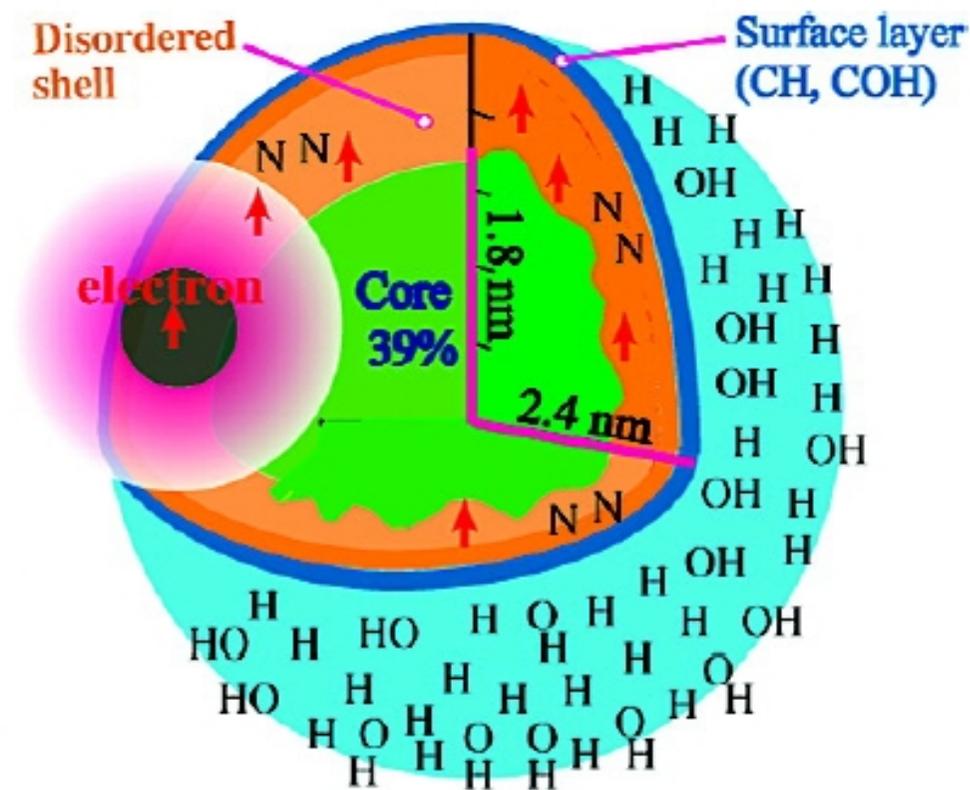
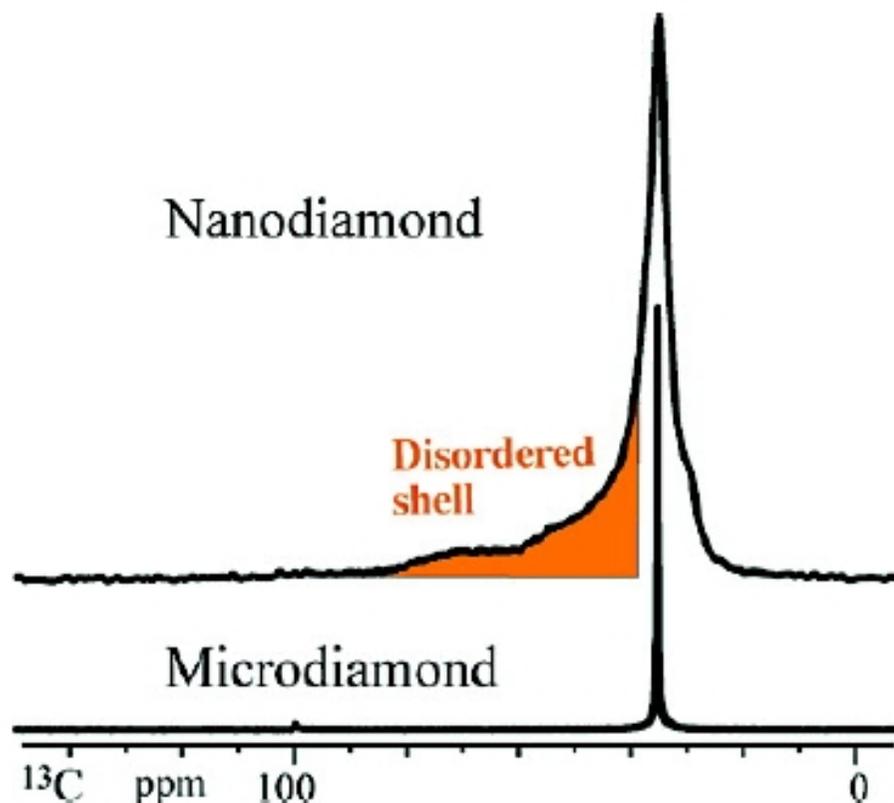
- $N \approx 4 \cdot 10^{19}$ spin / g
- $N \sim 1$ spin per ND particle
- g-value, $g = 2.0027 \pm 10^{-4}$
- line width, $\Delta H = 0.86 \pm 0.02$ mT
- are independent of the
 - temperature (77 - 1000 K)
 - composition
 - structure
 - and state of ND surface
- The absence of saturation

• E M Levin et al., *Phys. Rev.* 2008, B 77, 054418, p. 1-10

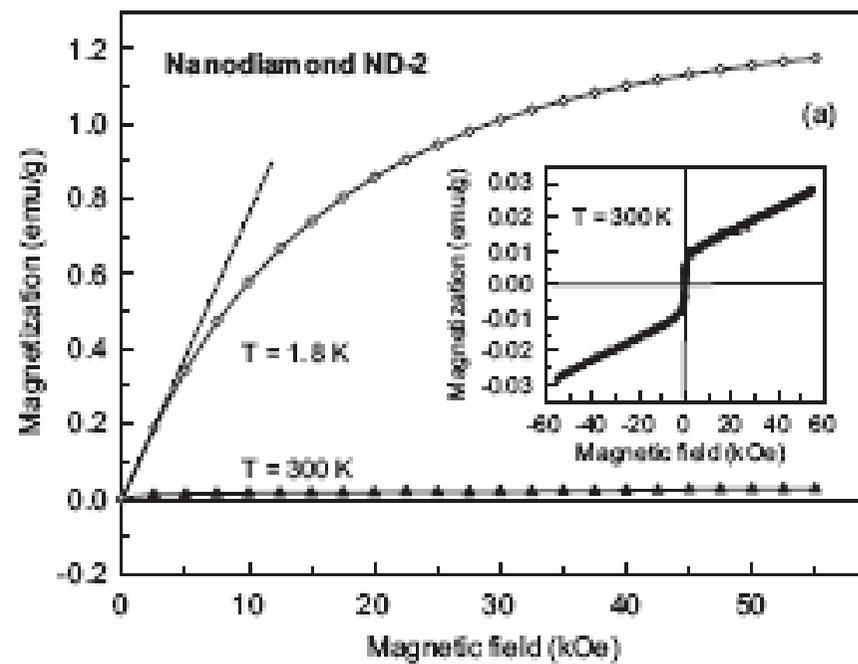
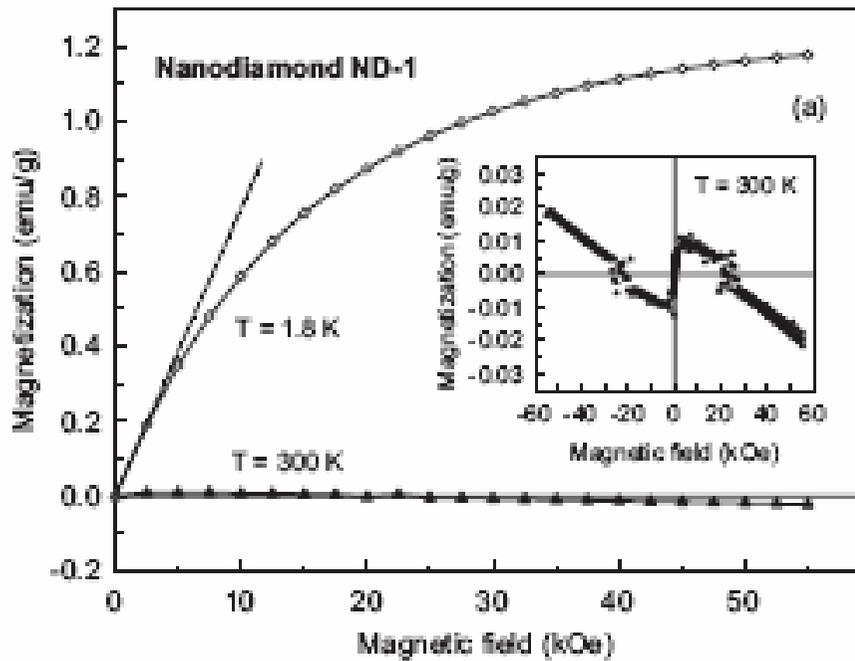




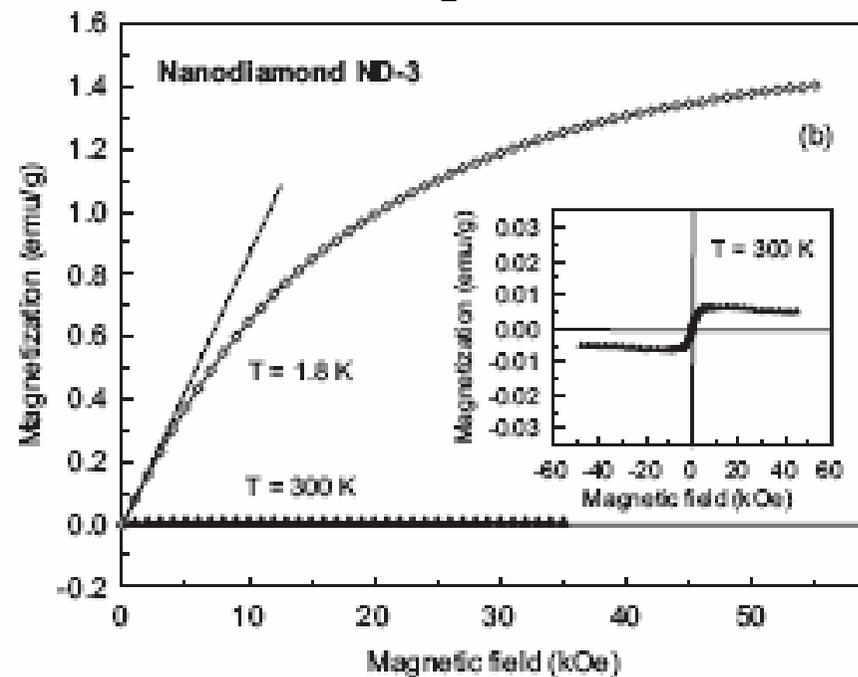
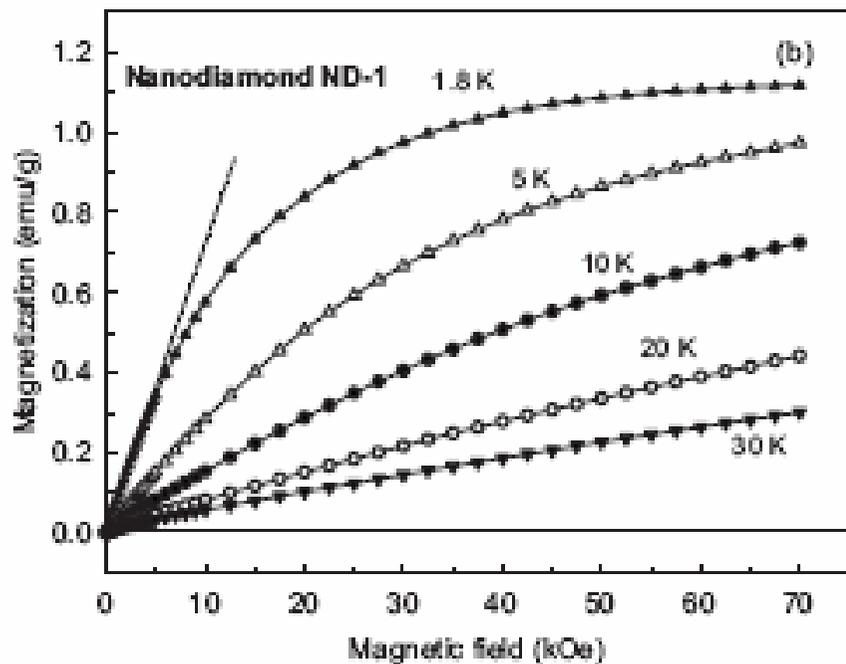
Nonaromatic Core-Shell Structure of Nanodiamond



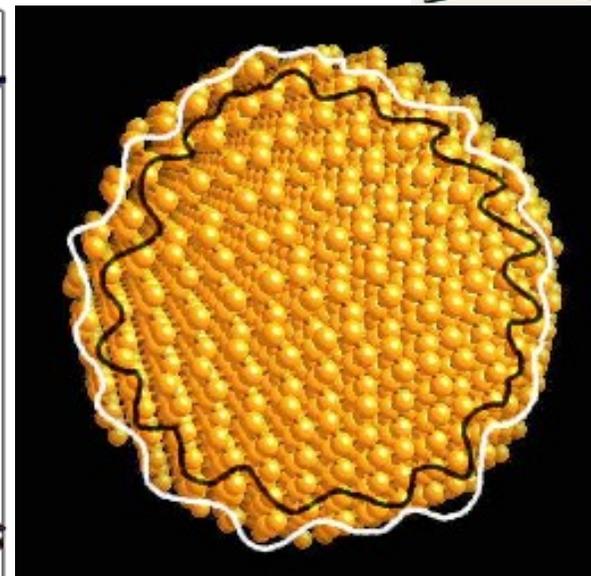
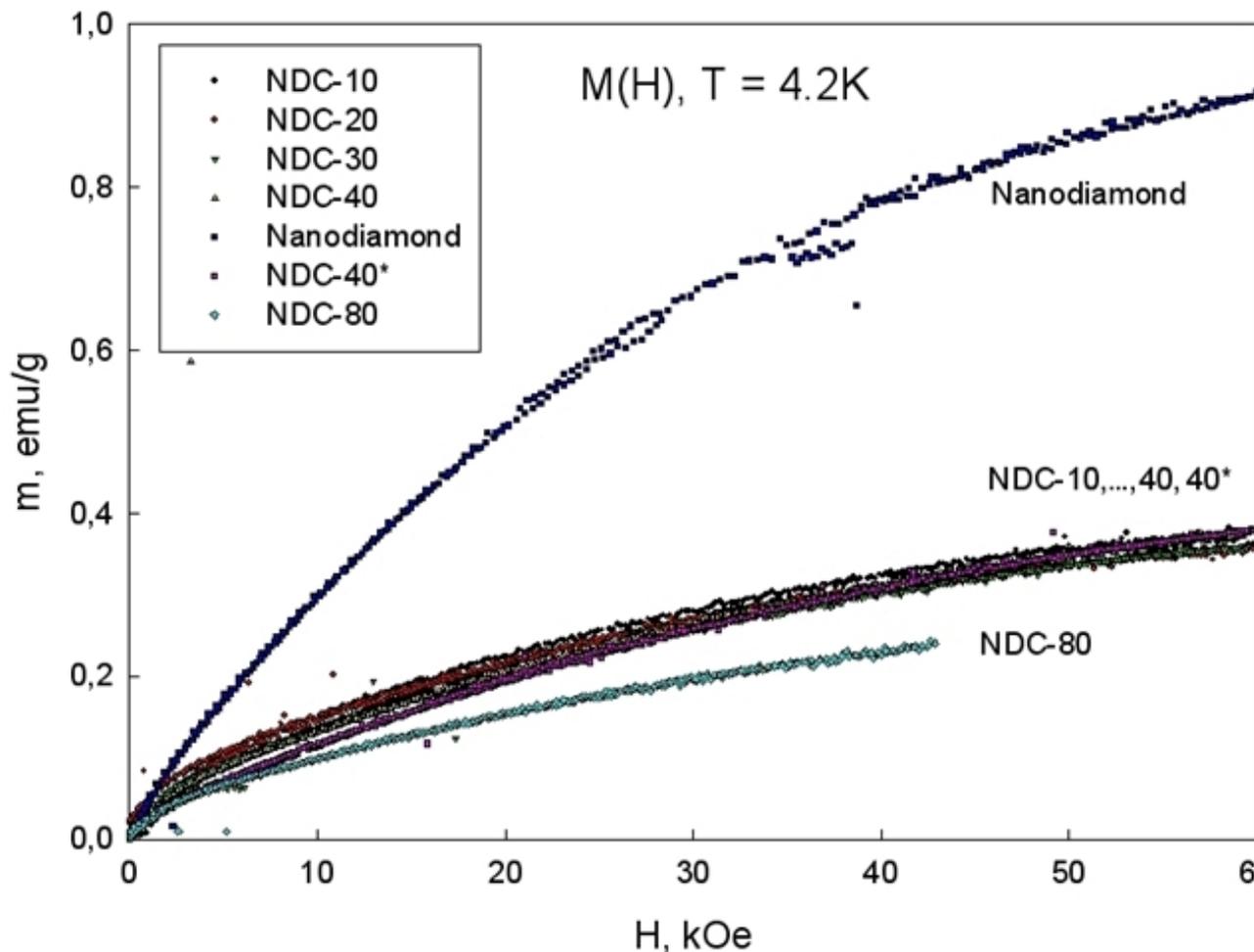
- X W Fang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131** (4), p. 1426-1435



- E M Levin et al., *Phys. Rev.* 2008, B 77, 054418, p. 1-10



Магнитные свойства NDC



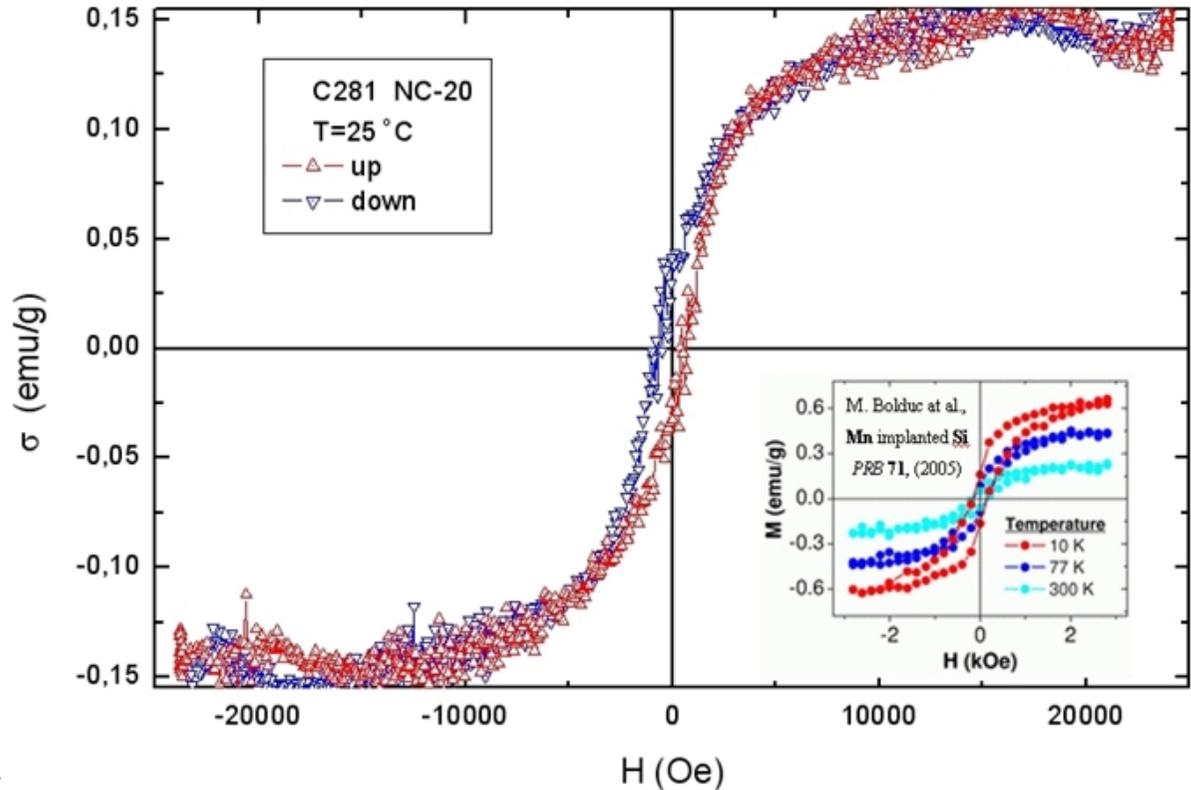
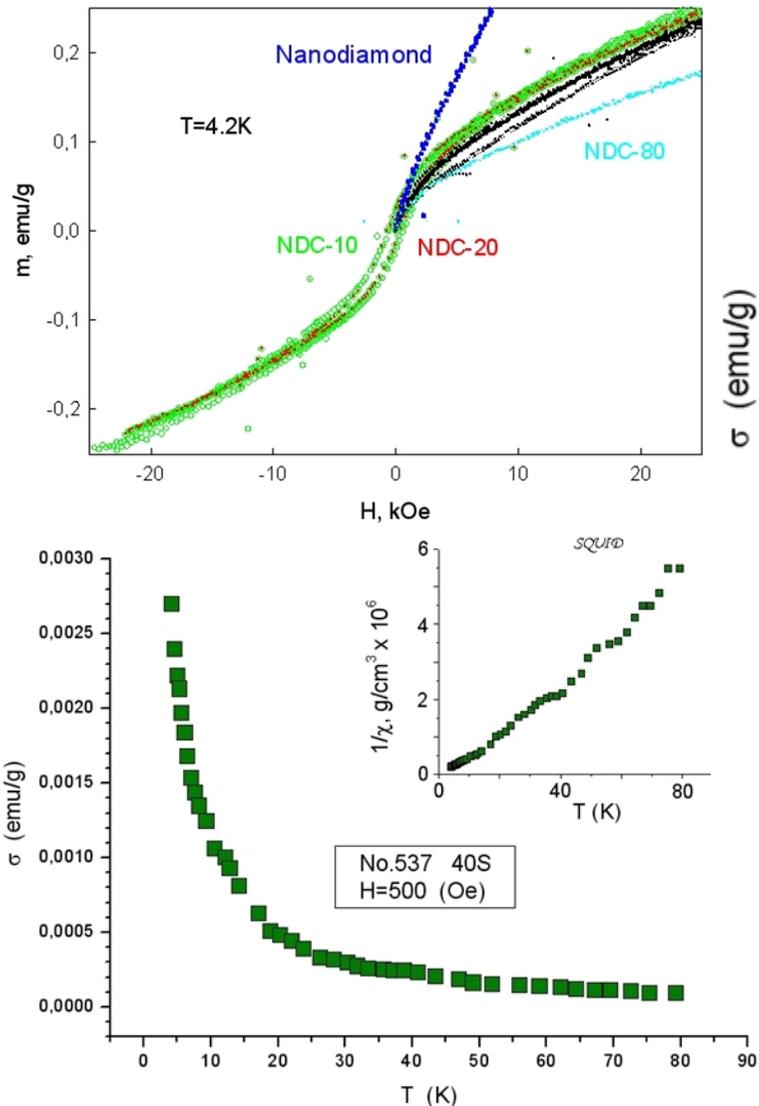
- Наноалмаз состоит из
- диамагнитного ядра
- и парамагнитной оболочки
- определяемых плотностью ПЭС

См ссылку [1] в тезисах ФКС-2010, стр.26

Природа парамагнетизма наноалмаза



Магнитные свойства NDC



- Сравнение полевых зависимостей намагниченности композита алмаз - графен с кремнием, легированным Mn (на вставке эксперимент из работы M. Bolduc et al. // Phys. Rev. B 71, 033302 (2005)).

Природа парамагнетизма наноалмаза

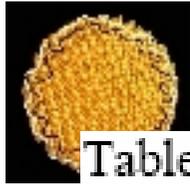
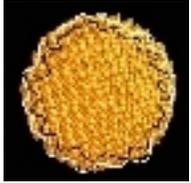


Table The results of magnetic measurement of diamond-graphene flakes composites

#	γ , %	H, Oe	T, K	Doped by	M_{ferro} , emu/g	N, spin/g	N/N_m	g	spin	χ_{Σ}
1	0	var	4,2	Fe*	0,05	3,00E+19	1600	2	0,5	4,37E-06
2	10	var	4,2	Fe	0,1	5,46E+19	835,16	2	0,5	-1,58E-06
3	20	var	4,2	Fe	0,1	5,81E+19	719,80	2	0,5	-2,14E-06
4	20	500	var	Cr		4,50E+19	261,38	2	0,5	2,40E-06
5	30	var	4,2	Fe	0,08	5,46E+19	706,67	2	0,5	-1,55E-06
6	40	var	4,2	Fe	0,07	6,60E+19	543,12	2	0,5	-2,00E-06
7	40	var	4,2	Fe	0,04	6,95E+19	515,77	2	0,5	-2,33E-06
8	40	500	var	S		3,60E+19	995,72	2	0,5	-1,20E-07
9	50	var	2	Fe	-	2,00E+20	167,28	2	0,5	1,52E-05
10	60	500	var	SiO ₂ **		9,26E+18	3388,28	2	0,5	4,30E-07
11	80	var	4,2	Fe	0,04	6,58E+19	423,85	2	0,5	-3,85E-06

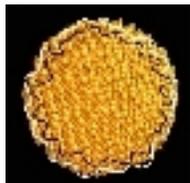
Notes: *There are Fe < 0.4% in all samples except #1 where Fe < 4.3 mass %.

**NDC where nanodiamond was substituted by SiO₂ completely.



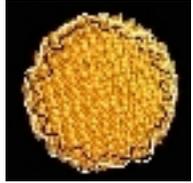
Свойства наноалмаза

- Основные свойства dBTs
 - Парамагнитная инвариантность
 - Характерный Оже процесс
 - Предпик в рентг. и электронном поглощении
 - Поверхностный плазмон = резонанс де Бройля
 - Электронное состояние $\sigma_s^1 \sigma_p^2 \pi^1$, нет π -зоны
- Природа парамагнетизма наноалмаза
 - Коллективные электронно-колебательные ПЭС
 - Диамагнетизм Ландау ПЭС Тамма
 - 2D газ с низкой плотности, волны поляризации



Что и как можно найти нейтронами?

- «Магнитное рассеяние нейтронов – эффект неслабый как ядерный. Водород может сильно мешать» - И. Кулда
- «Один неспаренный электрон $b_m = \pm 2.7$ fm вклад в F_M . Поляризованные нейтроны могут разделить вклады ядер и неспаренных электронов» - А.Гукасов
- «На синхротроне всё обратное пространство можно осмотреть в течение минут» - А.Босак.



Разумно искать в наноалмазе и в NDC

- Изучить текстуру алмаза в композите
- В кристаллах алмаза ~ 5 нм желательно определить
 - Плотность состояний
 - Электронных, колебательных, спиновых
 - Обратную решетку
 - Зонную структуру и поверхность Ферми
- Характеристики фононов
 - Оптических, акустических и других коллективных мод
 - Законы дисперсии
- Характеристики парамагнитного порядка
 - Число неспаренных электронов
 - Распределение спиновой плотности поляризованными нейтронами
 - Использовать разные зависимости парамагнетизма и колебаний от температуры для разделения F_N и F_M

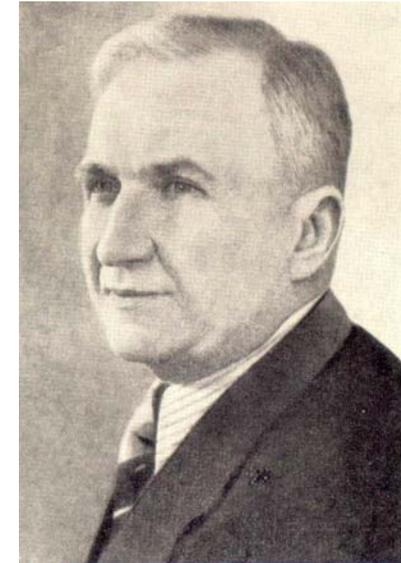


Состояние де Бройля – Тамма (dBTs)

Электронно-колебательное состояние Тамма

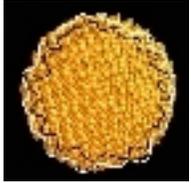
Поверхностное электронное состояние (ПЭС)

- 1925 – квантовая теория парамагнетизма – вклад орбитального момента
- 1929 – концепция колебательных квантов (названы Френкелем **фононами**) ⇒ *кванты звука*
- 1933 – «уровни Тамма» - электронные состояния на поверхности ⇒ *1D & 2D состояния*
- 1934 – любая система с **виртуальным разделением зарядов** не может не иметь **магнитного момента** ⇒ *Природа парамагнетизма наноалмаза*



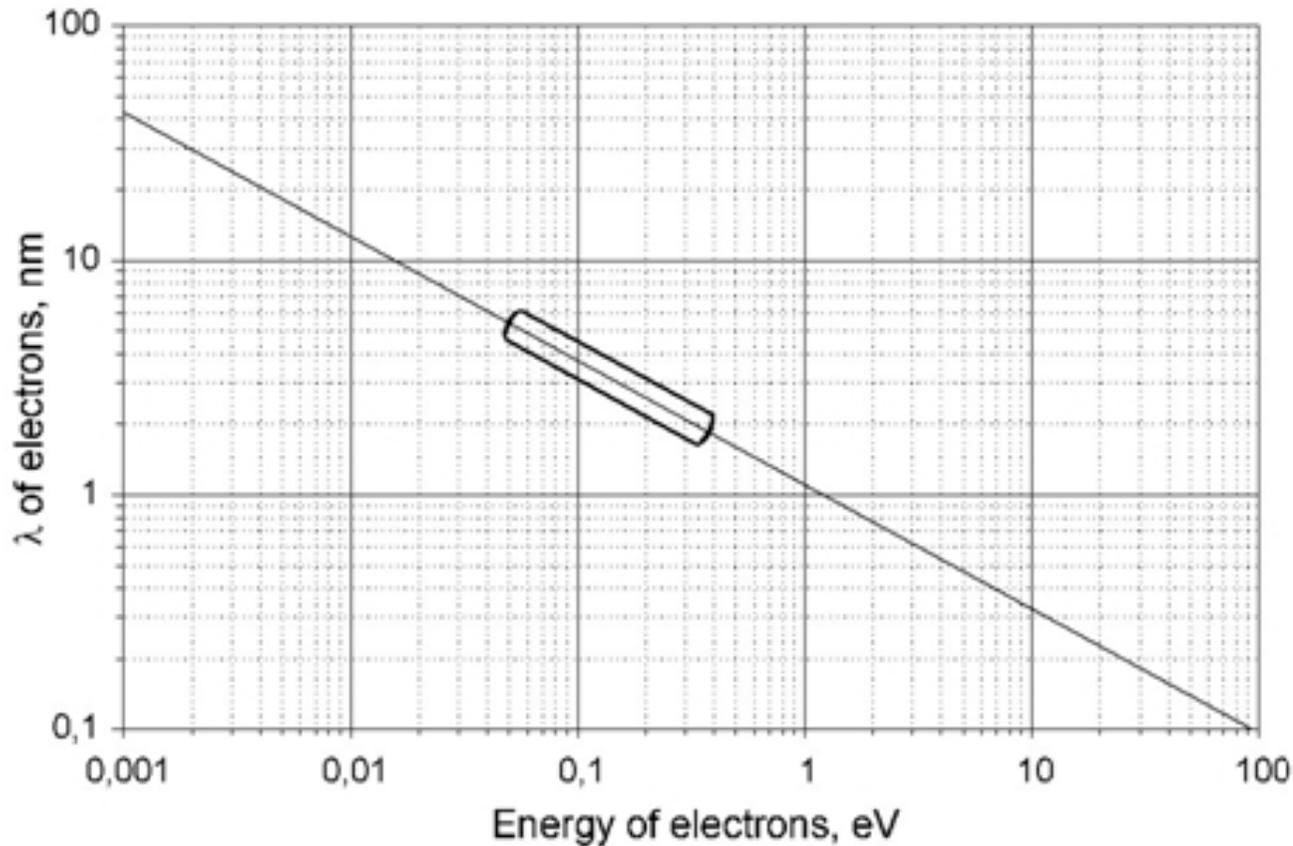
Игорь Евгеньевич Тамм
(8/07/1895 – 12/04/1971)

1958 – Нобелевская премия
Эффект Вавилова-Черенкова



Электронные волны де Бройля

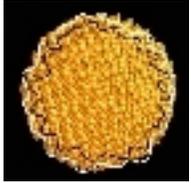
Показана область термодинамической стабильности ND



C atoms ~

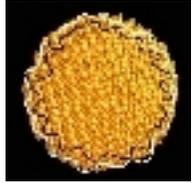
1,100-25,000

- 1.9-5.2 nm
- $\lambda \sim 4$ nm
- $E \sim 0.1$ eV
- $E, p; v=E/h;$
 $\lambda=h/p;$
 $p=m_e v;$
 $h=6,6748 \cdot 10^{-27}.$



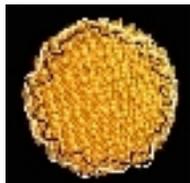
Орбитальное квантование ПЭС

- Проблема орбитального квантования таммовских электронов в магнитном поле B .
 - В алмазе уровни Ландау в спектре электронов $E_n = (eh/2\pi m^*) \cdot (n+1/2) \cdot B$ (эВ) не заселяются
 - В наноалмазе же есть возможность заполнения нулевого уровня
- Это позволяет захватить квант потока.
 - Величина $eh/2\pi m^*$, характеризующая уровни Ландау, равна $1,16 \cdot 10^{-4}$ эВ/Тл.
 - Так как $m^* \ll m_e$, электронная магнитная восприимчивость наноалмаза может быть обусловлена диамагнетизмом Ландау поверхностных электронных состояний Тамма.



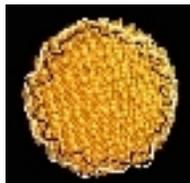
Diamond Nanotechnology

- ND discovery – 1963 & 1982 RU, 1988 USA
- Diamond Nanotechnology RU & USA (1991)
- “Именно в России начал исследования в области нанотехнологий А.М. Ставер,” – сказал акад РАН, директор Института прикладной механики (г. Ижевск):
 - А.М. Липанов // Информационно-аналитическое издание «Советник Президента» №49, 2007.
 - Раздел «Наука и практика»



Благодарности

- М.В. Горев, И.Н. Флеров – измерения теплоемкости
- В.Г. Ральченко – измерения теплопроводности
- В.В. Попов – измерения электропроводности
- Б.А. Беляев – измерения ε' , ε''
- Э.А. Петраковская – ЭПР спектроскопия
- Н.И. Шестаков – FTIR ИК и КР спектроскопия
- А.П. Дементьев – Оже спектроскопия
- А.В. Карабутов, В.Д. Фролов – полевая эмиссия
- Д.Н. Захаров, А.П. Пузырь – ПЭМ, РЭМ

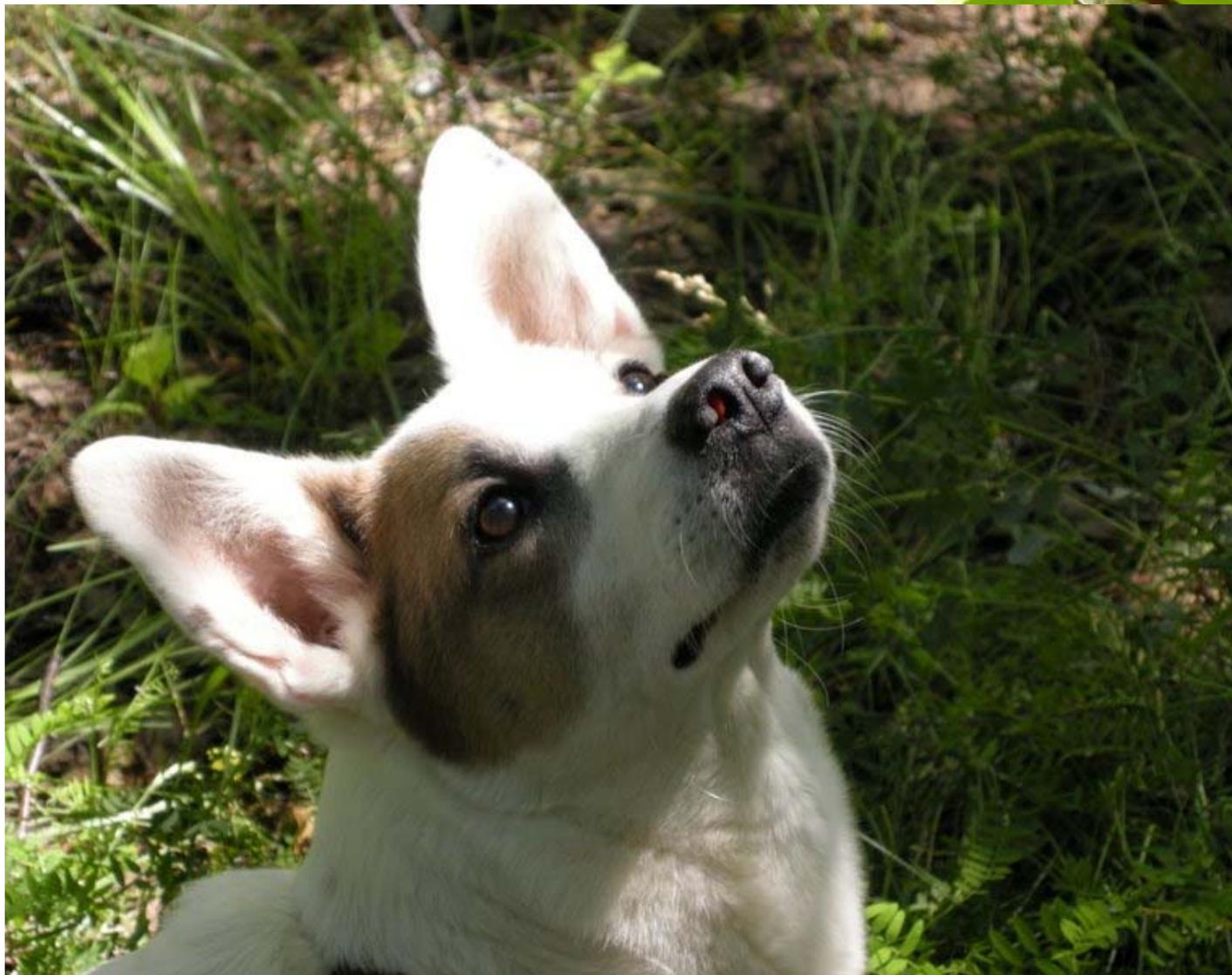
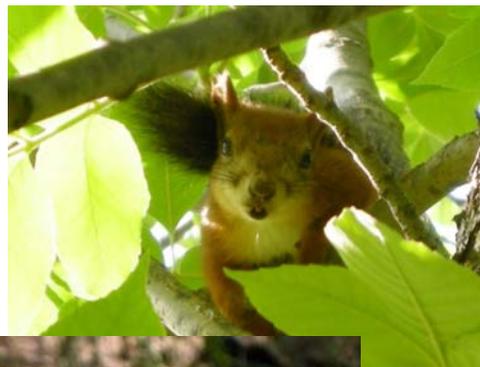


Благодарности

- Krasnoyarsk, RU
Galina A Chiganova
- Snezhinsk, RU
Peter Ya Detkov
- Moscow, RU
Mark V Amelin
Mikhail I Samoilovich
Alexey F Belyanin
- The work was supported by
Farmsum Associates, UK
Swiss Nat Sci Foundation
Skeleton Technology Group
INTAS & ISTC
- Melbourne, Australia
Leslie A Bursill
- North Carolina, USA
Victor V Zhirnov
Olga A Shenderova
- Stockholm, Sweden
Thommy C Ekström
- Kashiwa, Japan
Eiji Osawa
- Friboug, Swiss
Olivier M Küttel
Louis Schlapbach



XLIV Школа ПИЯФ, ФКС-2010



Мой Босс

- Фото
- Охота
 - Страсть
- Молчание
 - Свобода

нетизма наноалмаза