

УДК [544.171+544.14]: 546.26-162

А. П. Дементьев, канд. хим. наук; К. И. Маслаков, канд. физ.-мат. наук

Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ПРОДУКТАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА АЛМАЗА ДО И ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Definition of a chemical condition of atoms of carbon in nanodiamond particles, especially on their surfaces, is obviously necessary for understanding of the mechanism of formation of nanodiamond particles, and also for carrying out of various reactions on purpose of functionalization to their surface.

Установление химического состояния атомов углерода в наноалмазных частицах (НАЧ) особенно на их поверхностях представляется необходимым для понимания механизма их образования, а также для проведения различных реакций с целью функционализации поверхности НАЧ.

Согласно данным спектров потерь [1] и края поглощения [2, 3], в НАЧ атомы углерода находятся в двух состояниях: sp^2 и sp^3 -гибридизованном. Но эти методы дают информацию только о свободных состояниях в валентной зоне. Корреляция свободных состояний с занятыми состояниями, которые и определяют действительное химическое взаимодействие, в данных работах не обсуждается.

Как показано в работе Клусека [4], структура занятых и свободных состояний в валентной зоне графита значительно отличается, т. е. на основе данных потерь и поглощения можно лишь качественно судить о наличии sp^2 -гибридизованного состояния атомов углерода, но реальное состояние в валентной зоне эти методы не показывают.

Кроме того, детальный сравнительный анализ спектров края поглощения алмаза и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) со спектрами НАЧ размером 4 нм показал значительное их различие [5].

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) [6] дает информацию о структуре частиц в продуктах детонационного синтеза, на основе которых, по-видимому, также нельзя однозначно делать заключение о структуре валентной зоны.

Для того чтобы идентифицировать реальное химическое состояние атомов углерода на поверхности НАЧ следует использовать поверхностно чувствительный метод с возможностью получения данных о занятых состояниях в валентной зоне. Этим требованиям соответствуют два метода: ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия и Оже-электронная спектроскопия углерода.

Наиболее предпочтительным в данном случае является С KVV Оже-спектроскопия углерода с рентгеновским возбуждением Оже-эмиссии. В этом случае в Оже-процессе участвуют электроны занятых состояний валентной зоны [7]. Использование рентгеновского возбуждения позволяет одновременно получать информацию о валентной зоне (ВЗ) и С 1s фотоэлектронной энергии потерь (ФЭПС), которые имеют характерные спектральные особенности для sp^2 и sp^3 -гибридизованных состояний атомов углерода [8].

Использование AlK α рентгеновского источника позволяет получить характеристические электроны углерода с различными кинетическими энергиями: 260 эВ, 1200 эВ и 1450 эВ для Оже, ФЭПС и ВЗ соответственно. Так как информационная глубина зависит от кинетической энергии электронов [9], то эта комбинация методов позволяет получать информацию по всей глубине НАЧ.

Исследование структуры Оже-спектров стандартных образцов показало возможность идентификации sp^2 , sp^3 и смеси sp^2/sp^3 -гибридизованных состояний атомов углерода [10].

Данная работа проведена с целью исследования методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и Оже-спектроскопии состояний атомов углерода в НАЧ до и после их очистки.

Эксперимент

РФЭС и Оже-спектры были получены с использованием спектрометра МК II VG Scientific с немонахроматизированным Al K α источником рентгеновского излучения (1486.6 эВ). Базовое давление в аналитической и препаративной камерах спектрометра составляло $5 \cdot 10^{-7}$ Па. Энергетическое положение Оже-спектров калибровалось по С1s РФЭС пику принятому равным 284.8 эВ. Такое положение было установлено по Ag2p $_{3/2}$ РФЭС пику (241.3 эВ) путем имплантации малой дозы Ag $^+$ в НАЧ. Порошок НАЧ наносился на держатель образцов посредством прессования на двухстороннюю клейкую ленту.

Информационная глубина используемых методов, оцененная по [9], достаточно мала, так что применяемые методы анализа позволяли анализировать поверхность НАЧ, расположенных в верхнем слое (рис. 1).

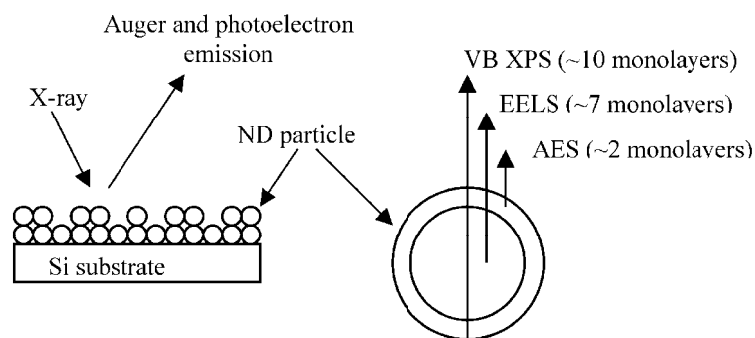


Рис. 1. Схема анализа НАЧ методами Оже- и фотоэлектронной спектроскопии (в скобках даны информационные глубины методов).

В работе были исследованы следующие образцы:

№1, г. Киев, ПС УДА: продукт после синтеза; содержит металл и углерод различной модификации, т.е. алмаз и "графит";

№2, г.Киев, УДАГ: продукт после растворения металлической составляющей; содержит углерод различной модификации; содержание алмазной фазы около 80%;

№3, г.Киев, УДА: чистые алмазы около 98%, остальное – примеси металлов и различных функциональных групп;

г. Минск, шихта до и после очистки;

г. Санкт-Петербург, шихта до и после очистки.

Результаты

Хорошо известно, что на поверхностях оксидов, солей и металлов, приготовленных ex-situ, присутствуют углеродсодержащие загрязнения (УСЗ). Идентификация их осуществляется по спектру C1s РФЭС, который используется для калибровки зарядки в случае диэлектриков и солей. При исследовании углеродных материалов идентификация УСЗ по C1s РФЭС невозможна. Поэтому все результаты при исследовании поверхностей углеродных материалов, приготовленных ex-situ, всегда будут подвергаться сомнению. В случае НАЧ приготовление их поверхностей in-situ невозможно, нужно использовать необходимый метод идентификации УСЗ.

Проведено исследование структуры C KVV Оже-спектров УСЗ на поверхностях оксидов и солей. Установлено, что эти спектры имеют структуру, характерную для sp³-гибридизованного состояния атомов углерода и не зависят от материала подложки (рис. 2).

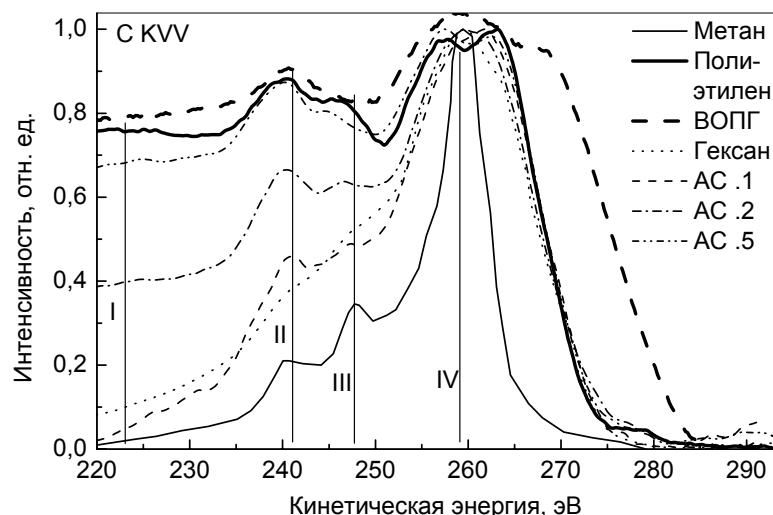


Рис. 2. C KVV Оже-спектры углеродных материалов, а также адсорбированного углерода (АС) на поверхности оксида кремния с различной концентрацией: АС.1 < АС.2 < АС.5.

Таким образом, мы имеем возможность идентифицировать УСЗ на углеродных материалах с не sp³-гибридизованными связями.

На рис. 3 приведены характерные обзорные спектры НАЧ, которые дают общее представление об элементном составе.

На рис. 4 показаны спектры C1s электронов различных образцов. НАЧ представляют собой дисперсную структуру с различными контактами между собой, что приводит к большой ширине спектра по сравнению со спектром алмаза, т. е. имеет место неоднородность по зарядке каждой из НАЧ при фотоэмиссии. В работе [11] этот спектр использован для идентификации sp² и sp³-гибридизованных состояний атомов углерода. С учетом большой ширины C 1s спектра НАЧ и недостаточности данных об энергетическом положении этой спектральной линии для sp² и sp³-гибридизованных связей мы не сочли возможным использовать этот подход. Наиболее информативными относительно sp² и sp³-гибридизованных состояний атомов углерода являются спектры потерь от C 1s фотоэмиссии.

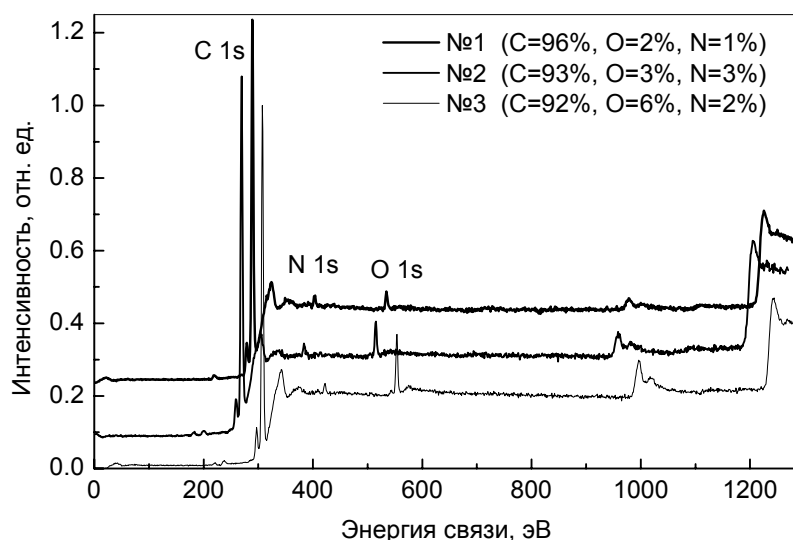


Рис. 3. Типичные обзорные РФЭС спектры НАЧ, в которых присутствуют C 1s, N 1s и O 1s фотоэлектронные линии и C KVV, N KLL O KLL Оже-линии.

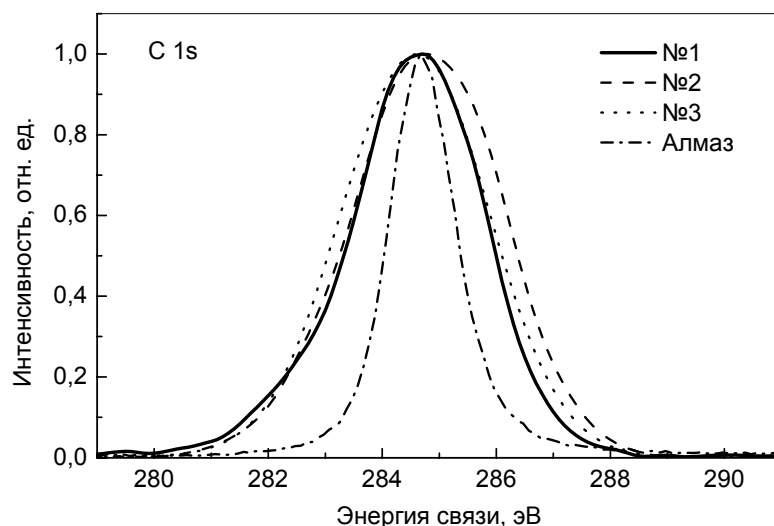


Рис. 4. Сравнение C 1s фотоэлектронных спектров образцов НАЧ и алмаза.

На рис. 5 приведены спектры потерь C 1s электронов для исследуемых образцов до и после очистки. Структура спектров НАЧ совпадает со структурой спектра алмаза и принципиально отличается от спектра графита. Эти спектры свидетельствуют об отсутствии графита как после очистки, так и до нее.

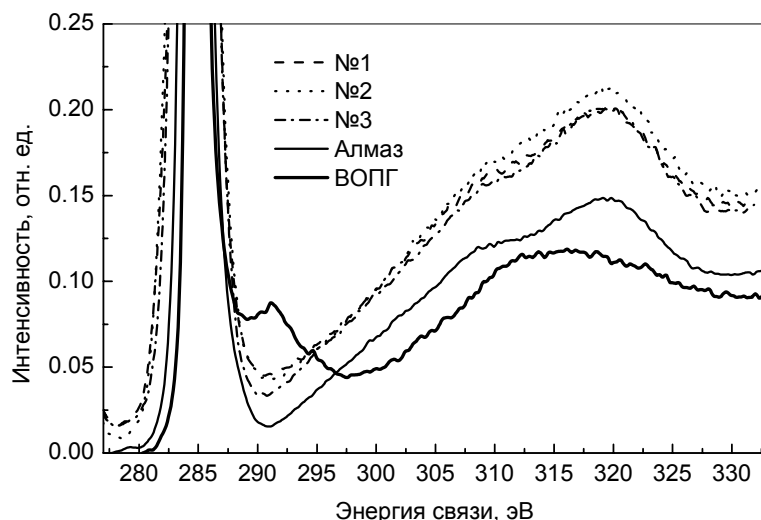


Рис. 5. Спектры потерь C 1s фотоэлектронов НАЧ и графита.

Спектры валентной зоны НАЧ (рис. 6) близки к спектру алмаза. Данные по потерям от C 1s и спектры ВЗ свидетельствуют об идентичности состояния атомов углерода до и после очистки. Как видно из схемы на рис. 1, данные этих методов относятся к внутренней области НАЧ. Для исследования поверхности НАЧ, как следует из схемы, нужно использовать Оже-спектры.

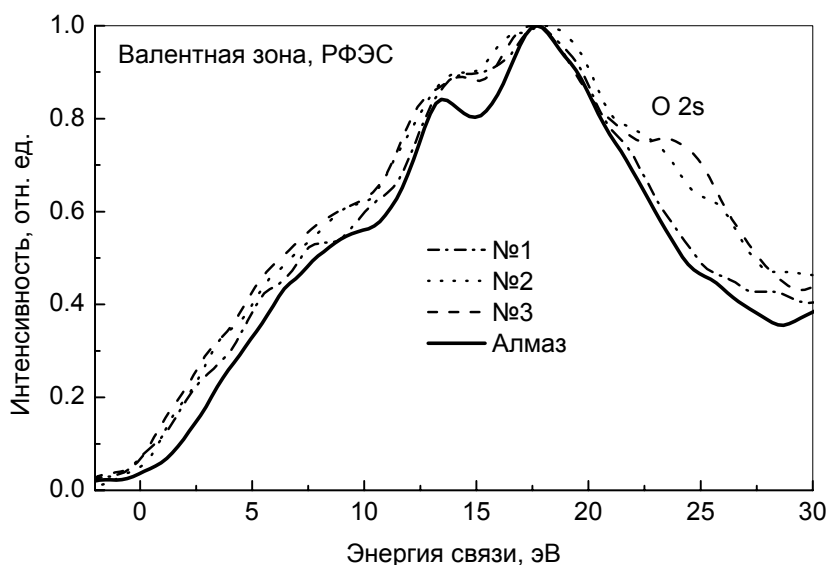


Рис. 6. Спектры валентных электронов НАЧ и алмаза.

На рис. 7 представлены Оже-спектры НАЧ до и после химической очистки в сравнении с графитом и полиэтиленом. Видно принципиальное отличие этих спектров, что свидетельствует об отсутствии как графита, так и УСЗ на поверхности НАЧ.

Отличие Оже-спектров НАЧ от спектров атомов углерода с sp^2 - и sp^3 -гибридованными связями свидетельствует о том, что в данном случае мы имеем дело с неизвестным химическим состоянием атомов углерода. Правая часть спектра НАЧ параллельна правой части спектра полиэтилена. Валентная зона полиэтилена имеет два уровня $\sigma_s(1e)$ и $\sigma_p(3e)$, в скобках даны эффективные заселенности. Как следует из теории Оже-спектров [7] наклон правой части определяется заселенностью верхнего уровня в валентной зоне. В случае полиэтилена она равна $3e$. Равенство наклонов правых частей спектров полиэтилена и НАЧ позволяет полагать, что заселенность верхней части валентной зоны НАЧ также равна $3e$, только в отличие от полиэтилена правая часть валентной зоны НАЧ значительно смещена к E_F .

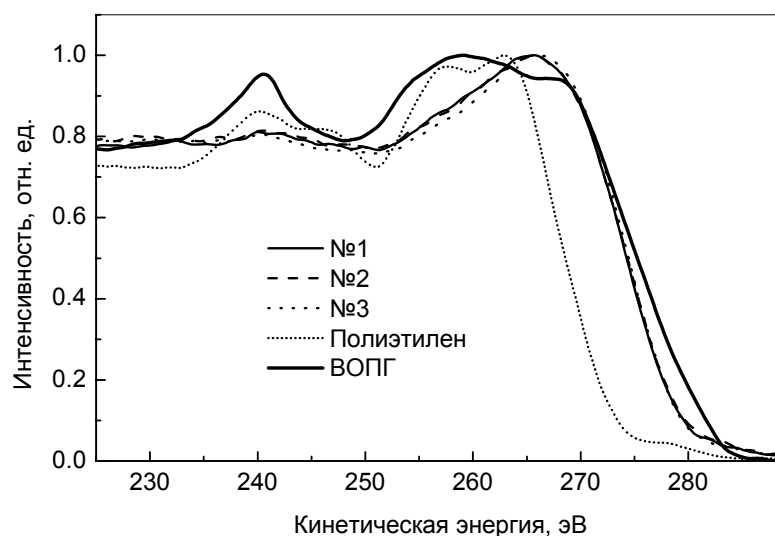


Рис. 7. Сравнение Оже-спектров НАЧ с графитом и полиэтиленом.

Спектры потерь и валентной зоны показывают, что внутренняя часть НАЧ состоит из углерода с sp^3 -гибридизованными связями. Эти результаты совпадают с данными [3, 6]. На поверхности НАЧ установлено состояние, которое можно отнести к некоторому модифицированному sp^2 -гибридизованному состоянию. Последнее не совпадает с [3, 6]. Это можно объяснить тем, что методы анализа, используемые в этих работах, в принципе не могут дать информацию о занятых состояниях валентной зоны.

На образцах НАЧ из Минска и Санкт-Петербурга до и после химической обработки регистрировались такие же спектры, что и для образцов № 1–3 из г. Киева. Кроме того, та же самая структура Оже-спектра наблюдалась на поверхности природного алмаза после обработки *in-situ* или *ex-situ* атомами водорода и при взаимодействии атомов углерода с чистой поверхностью кремния, т. е. при нуклеации [12].

Выводы

1. Химическая обработка наноалмазной шихты не приводит к изменению химического состояния на поверхности и внутри НАЧ.
2. Поверхность НАЧ инертна по отношению к углеродсодержащим загрязнениям из окружающей среды. Это позволяет использовать для анализа приготовленные *ex-situ* НАЧ.
3. Оже-спектры показывают, что в процессе детонационного синтеза на поверхности НАЧ образуются оригинальное sp^2 -гибридизованное состояние атомов углерода такое же, как и на поверхности природного алмаза после обработки *in-situ* или *ex-situ* атомами водорода и при взаимодействии атомов углерода с чистой поверхностью кремния в процессе нуклеации.

Литература

1. Tomita S., Fujii M., Hayashi S. and Yamamoto K. Electron energy-loss spectroscopy of carbon anions // Chem. Phys. Lett. – 1999. – 305, № 3–4. – P. 225–229.
2. Tang Y.H., Zhou X. T., Huc Y. F., Lee C. S., Lee S. T. and Shamet T. K. A soft X-ray absorption study of nanodiamond films prepared by hot-filament chemical vapor deposition // Chem. Phys. Lett. – 2003. – 372, № 3–4. – P. 320–324.
3. Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S. O., Gogotsi Y. Control of sp^2/sp^3 Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – 128, № 35. – P. 11635–11642.
4. Klusek Z. Investigations of splitting of the π bands in graphite by scanning tunneling spectroscopy // Appl. Surf. Sci. – 1999. – 151, № 3–4. – P. 251–261.

5. Raty J.-Y., Galli G., Bostedt C., van Buuren T. W. and Terminello L. J. Quantum Confinement and Fullerene-like Surface Reconstructions in Nanodiamonds // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – 90, N 3. – P. 037401-1–4.
6. Алексенский А. Е., Байдакова М.В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И. Структура алмазного нанокластера // *Физика твердого тела.* – 1999. – 41, № 4. – С. 740–743.
7. Ramaker D. E. Bonding information from Auger spectroscopy // *Appl. Surf. Sci.* – 1985. – 21. – P. 247–267.
8. Schafer J., Ristein J., Graupner R., Ley L., Stephan U., Frauenheim Th., Veerasamy V. S., Amaratinga G. A. J., Weiler M., Ehrhardt H. Photoemission study of amorphous carbon modifications and comparison with calculated densities of states // *Phys. Rev. B.* – 1996. – 53, № 12. – P. 7762–7774.
9. Powell C. J., Jablonski A. NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, Version 1.1 / NIST Standard Reference Database 71, Standard Reference Data Program. – Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 1991.
10. Dementjev A. Electron Spectroscopy Characterization of Carbon Surfaces // *New Diamond and Frontier Carbon Technology.* – 2001. – 11, № 11. – P. 37–51.
11. Butenko Yu. V., Krishnamurthy S., Chakraborty A. K., Kuznetsov V. L., Dhanak V. R., Hunt M. R. C. and Siller L. Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds // *Phys. Rev. B.* – 2005. – 71, № 7. – P. 075420-1–10.
12. Dementjev A., Maslakov K. Possibilities of C 1s XPS and N(E) C KVV Auger spectroscopy for identification of inherent peculiarities of diamond growth // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – 253, № 3. – P. 1095–1100.

Поступила 11.07.07.