

УДК 621.763:((546.26-162+546.26):537.31+537.621.4

Электрические и магнитные свойства композитов из nanoалмаза и пироуглерода

Н.И. Киселёв¹, Д.А. Великанов¹, С.Б. Корчагина², Э.А. Петраковская¹,
А.Д. Васильев¹, Л.А. Соловьёв³, Д.А. Балаев¹, О.А. Баюков¹, И.А. Денисов⁴,
С.С. Цегельник⁴, Е.В. Ерёмин¹, Д.А. Знак⁴, К.А. Шайхутдинов¹, А.А. Шубин⁴,
Н.П. Шестаков¹, Н.В. Волков¹, С.К. Гордеев², П.И. Белобров⁴

¹Институт физики имени Л.В. Киренского СО РАН (Красноярск).

²ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт материалов» (Санкт-Петербург).

³Институт химии и химической технологии СО РАН (Красноярск).

⁴Сибирский федеральный университет, Молодежная открытая лаборатория перспективных исследований и технологий, Институт биофизики СО РАН, (Красноярск). E-mail: peter.belobrov@gmail.com

Композиты системы nanoалмаз—пироуглерод (NDC) разработаны и синтезированы в ФГУП ЦНИИМ (Санкт-Петербург) [1—3]. Более 10 лет ведутся экспериментальные исследования электрической и магнитной восприимчивости материалов NDC. Результаты экспериментов обсуждаются в публикациях [4—17], целостное представление об электрических и магнитных свойствах NDC дается в данной статье.

Структура и основные характеристики композитов NDC

В NDC отдельные частицы nanoалмаза связаны пироуглеродом. В пироуглеродной матрице (чешуйки графена) большинство составляющих её углеродных атомов находится в sp^2 -гибридизованном состоянии, а углеродные атомы, формирующие алмазную фазу, находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Характерной структурной особенностью этого углеродного материала является большая открытая пористость.

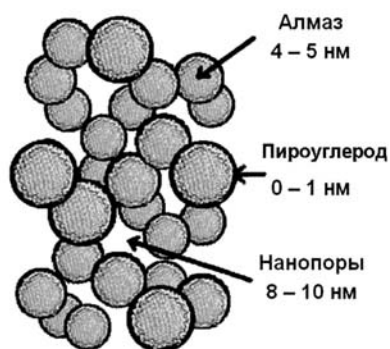


Рис. 1. Структура композита NDC

Таким образом, в композитах NDC сочетаются и взаимосвязаны три типа nanoфрагментов — nanoалмазы, наноразмерная графитоподобная матрица и поры наноразмеров (рис. 1).

Nanoалмазы представлены в виде трёхмерно упорядоченных частиц, средний размер которых составляет порядка 4—5 нм. Малая толщина пироуглеродной матрицы позволяет рассматривать её как двумерную систему в наномасштабе. В макромасштабе все три фазы образуют трёхмерный остов, который придает композиту достаточную прочность и способствует сохранению им заданной объёмной формы.

В отличие от порошков nanoалмаза рентгенограмма NDC достаточно чёткая и позволяет регистрировать даже рефлексы 400 и 133 (рис.2).

Проведенные нами независимые измерения показали, что все получаемые зависимости интенсивности

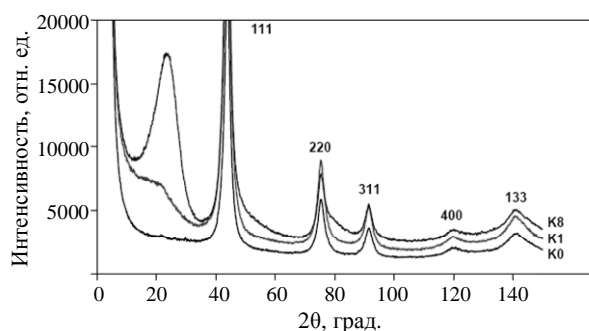


Рис. 2. Рентгенограмма NDC с различной массовой долей пироуглерода γ :

$\gamma = 0$, образец K0; $\gamma = 10\%$, образец K1; $\gamma = 80\%$; образец K8

дифракционных максимумов позволяют оценить размеры областей когерентного рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По результатам исследований требовалось объяснить механизм электропроводности композитов системы наноалмаз—пироуглерод, так как предполагать существование электропроводящего слоя графита на поверхности диэлектрического углерода нет никаких оснований. Формирование слоя электропроводящего углерода на границе раздела фазы алмаза и фазы пор также требует специального рассмотрения.

Исследовали образцы NDC (наноалмаз + пироуглерод) с содержанием пироуглерода (γ) от 0 до 80% мольной доли. Кроме того, изучали свойства нанокompозитов, в которых наноалмаз заменен на аэросил NCSiO₂ той же дисперсности ($\gamma=20\%$, образец NC20), и композит из пироуглерода и алмаза микронных размеров DCC ($\gamma=10\%$, образец M10).

Исследование электрической проводимости NDC

Зависимость от температуры

Зависимость объёмной проводимости исследованных нанокompозитов NDC от температуры (рис. 3) имеет типичный для полупроводников вид. Из температурных зависимостей электропроводности следует аналогия NDC с узкозонными аморфными полупроводниками [18—20].

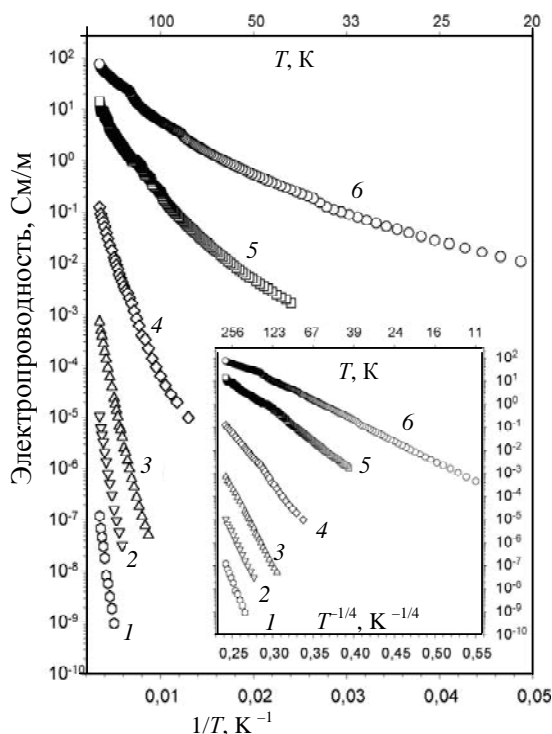


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности полупроводника из алмазных квантовых точек с различной долей пироуглерода γ (%):

$\gamma = 0,5$ (1); $\gamma = 5$ (2); $\gamma = 10$ (3); $\gamma = 20$ (4); $\gamma = 30$ (5); $\gamma = 40$ (6) [10]

Таблица 1

Параметры температурной зависимости электропроводности полупроводника из наноалмаза и пироуглерода.

Обозначения: γ — массовая доля пироуглерода; ρ_{290} — удельное сопротивление при $T = 290$; E_a — энергия активации электропроводности. Значения параметров рассчитаны по следующим формулам. E_a : $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ при $\sigma_0 = \text{const}$; E_a : $\sigma = (\sigma_m/T) \exp(-E_a/kT)$, $\sigma_m = 8,6 \cdot 10^5$ см/м для всех образцов при $E_a = 0$ и $T = 290$; B : $\sigma \sim A \cdot \exp(-B/T^{1/4})$ [10]

γ , %	ρ_{290} , Ом·м	E_a , эВ	E_a , эВ	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

Однако вместо «обычных» валентной зоны и зоны проводимости в классических полупроводниках в материалах NDC выступают одномерная и двумерная зоны поверхностных электронных состояний [21]. Степень заполнения этих состояний, их взаимное расположение на энергетической шкале и разность энергий между ними трудно определить по температурной зависимости объёмной проводимости NDC в постоянном электрическом поле.

В NDC нет газа свободных электронов, как в сплошных металлах и полупроводниках. Поэтому мы предполагали, что уровень Ферми находится в середине запрещённой зоны между одномерной и двумерной зонами поверхностных электронных состояний.

Электроны в пределах каждой частицы слабо локализованы, так как длина волны де Бройля равна размеру частиц алмаза. Энергия активации прыжковой проводимости σ в NDC, определённая из зависимости $\sigma(T)$ (см. рис. 3), составляет величину от 0,03 до 0,3 эВ (табл. 1). Объёмная проводимость NDC при низких температурах описывается формулой Мотта для аморфных полупроводников [18—20] (см. врезку на рис.3, где в координатах $\lg \sigma = f(T^{-1/4})$ линейность наблюдается в пределах от 200 до 4 К.

Тип проводимости

Изменение объёмной электрической проводимости NDC на 12 порядков при изменении массовой доли пироуглерода от 0 до 80% не даёт оснований полагать, что в NDC существует переход металл—диэлектрик. Физика этого явления не раскрыта полностью до сих пор.

Из данных табл. 2 видно, что термоэдс материала NDC имеет положительный знак и он является полупро-

Таблица 2

Термоэдс NDC [10]		
Образец	γ , %	Термоэдс, мкВ/К
NDC20 #B4	17,4	$6,6 \pm 0,2$
NDC20 #B3	19	$6,5 \pm 0,6$
NDC30 #Q	29,5	$5,6 \pm 0,1$
NDC30 #P = #Q - δ	29,5	$6,3 \pm 0,2$

Примечание: #Q - δ означает, что у образца #Q толщиной порядка 1 мм были удалены слои ~ по 500 мкм с обеих сторон.

водником *p*-типа. Для сравнения использовались медные образцы подобных размеров, которые имели отрицательные значения термоэдс горячего конца образца.

Влияние типа композита на его проводимость

Проводимость нанокompозитов NDC сравнивали с проводимостью графита вдоль и поперёк графеновых слоев (рис. 4).

Экспериментальные данные на рис. 4 дают уникальное доказательство того, что именно наноалмаз и его электронно-колебательные свойства определяют полупроводниковый тип зависимости проводимости от температуры. Для доказательства достаточно сравнить зависимости удельной проводимости композитов B1, B2, B3 и B4, содержащих наноалмаз (~ 5 нм), и любых других композитов, например, когда вместо наноалмаза введён аэросил NCSiO₂ той же дисперсности ($\gamma = 20\%$, образец NC20), и композита из пироуглерода и алмаза микронных размеров DCC ($\gamma = 10\%$, M10).

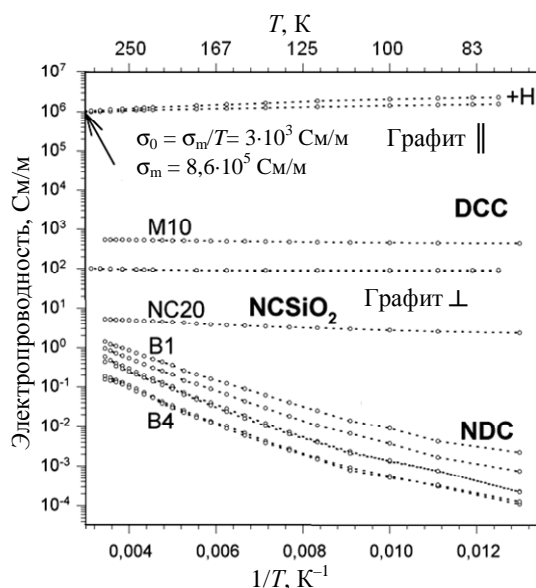


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности композитов на основе алмаза и пироуглерода (NDC и DCC) и на основе аэросила NCSiO₂ с пироуглеродом (NC20) в сравнении с электропроводностью графита вдоль (||) и поперёк (⊥) графеновых слоев

Обратим внимание на то, что на рис. 3 и 4 представлены разные, но перекрывающиеся температурные интервалы.

Запрещённая зона

Оценка запрещённой зоны была выполнена традиционным методом по ИК-спектрам. На рис. 5 приведены базовые линии спектров инфракрасного поглощения для модельной серии образцов нанокompозитов (K0—K8). (Детальный анализ зависимостей производных от энергии мы опускаем в силу краткости данной публикации.)

Из рис.5 следует, что характерные изменения энергий, когда существенно меняются производные базовой линии, лежат в интервале от 50 мэВ до 0,45 эВ, что согласуется достаточно хорошо с энергиями активации прыжковой проводимости, приведенными в табл.1. В области низких энергий и когда концентрация пироуглерода растёт, запрещённая зона уменьшается. Итак, есть дополнительные основания считать NDC полупроводником с узкой запрещённой зоной.

Знак и подвижность носителей заряда

Закон Ома выполняется для NDC при изменении тока или приложенного напряжения не менее, чем на 4 порядка, вплоть до достижения критических значений напряжённости электрического поля ~ 1 В/см и плотности тока ~ 0,1 А/см² [10].

Потенциал Холла и магнитное сопротивление измерялись в магнитном поле напряжённостью до 25 кЭ. При чувствительности прибора 10⁻⁶ А по току и 10⁻⁷ В по напряжению эти величины равны нулю у всех образцов. При такой чувствительности трудно надеяться измерить подвижность носителей заряда в NDC в поле Холла, тем более, что не так уж и давно стало понятно, что эффект Холла в NDC может быть не зарядовый, а спиновый, как у графена.

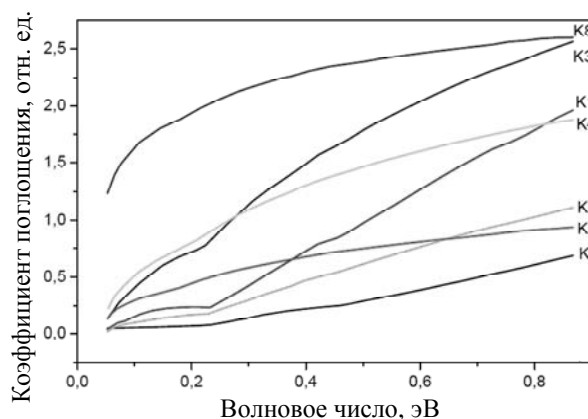


Рис. 5. Базовые линии ИК-спектров NDC с разной массовой долей пироуглерода γ (%):

$\gamma = 0$ (K0); $\gamma = 10$ (K1); $\gamma = 20$ (K2); $\gamma = 30$ (K3); $\gamma = 40$ (K4); $\gamma = 50$ (K5); $\gamma = 80$ (K8) в диапазоне от 500 см⁻¹ (0, 057 эВ) до 7000 см⁻¹ (0,79 эВ)

Действительно, при чувствительности прибора 10^{-8} А по току и 10^{-9} В по напряжению удастся зафиксировать эффект Холла, однако стандартная методика измерения, когда направление магнитного поля напряжённостью 90 кЭ изменяется со скоростью 177 Э/с, не подходит для NDC. Медленное перемагничивание связано, по-видимому, с переориентацией коллективного электрона Тамма для каждой частицы алмаза.

Заметим, что нам удалось наблюдать смену знака носителей заряда, когда парамагнитный момент электронов Тамма становится порядка ферромагнитного момента примесей. (Детали этого эксперимента будут опубликованы после полного завершения его на всей серии образцов. Здесь мы представляем этот эффект как «первую ласточку» квантовых эффектов в NDC.)

Исследование магнитных свойств NDC

Метод исследования магнитных свойств композитов системы наноалмаз—пироуглерод предназначен для оценки способности этих материалов к магнитному упорядочению и для определения основных магнитных характеристик: магнитной восприимчивости, температурной и полевой зависимостей намагниченности, типа магнитного упорядочения, магнитных резонансных характеристик (ЯМР, ЭПР и т.п.).

Зависимость от температуры

Магнитные свойства являются универсальными фундаментальными характеристиками вещества. Они дают важную информацию о микроскопическом строении вещества.

Для измерения магнитных свойств можно использовать вибрационный магнитометр, конструкция которого была заимствована из книги [22]. Вибрационный магнитометр и принципиальная схема установки разработаны на Физическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова. Усовершенствованные вибрационные магнитометры разработаны в Институте физики СО РАН (ИФ СО РАН) [23, 24].

В наших исследованиях композитов наноалмаз—углерод использовали вибрационный магнитометр со сверхпроводящим магнитным полем (напряжённость до 60 кЭ), вибрационный магнитометр (поле до 20 кЭ) [26] и квантовый интерференционный магнитометр СКВИД (SQUID) [25].

Среди различных методов магнитометрии в последние годы наибольшее развитие получила СКВИД-магнитометрия, в основе которой лежат эффекты слабой сверхпроводимости в сверхпроводящих квантовых интерференционных устройствах (СКВИДах). Этот метод обладает рекордно высокой чувствительностью, достигающей $5 \cdot 10^{-33}$ Дж/Гц (чувствительность по магнитному полю 10^{-13} Тл).

Примечательно, что чувствительность метода не зависит от уровня измеряемого сигнала, что позволяет надёжно регистрировать малые изменения намагниченности на фоне большой статической величины.

Благодаря высокой чувствительности метод СКВИД-магнитометрии нашел применение не только в традиционной области — в физическом эксперименте, но и в биомедицине, низкотемпературной термометрии, геофизике. Этот метод имеет большие перспективы для исследования магнитных характеристик вещества с незначительным содержанием магнитных примесей, а также образцов в микрограммовых количествах. Наконец, высокая чувствительность метода позволяет проводить измерения в очень слабых магнитных полях, магнитная индукция менее 10^{-3} Тл). В ряде случаев это обстоятельство имеет принципиальное значение.

В ИФ СО РАН в начале 1990-х годов на базе СКВИДа постоянного тока был разработан магнитометр для научных исследований, имеющий следующие характеристики:

абсолютная чувствительность $1 \cdot 10^{-7}$ Гс·см³
динамический диапазон до $5 \cdot 10^{-2}$ Гс·см³
интервал магнитных полей 0—2000 Э
диапазон рабочих температур 4,2—300 К
объем гелиевой ванны 1,2 л

Магнитометр укомплектован оптической приставкой, позволяющей регистрировать изменения намагниченности при световом воздействии.

В ходе эксплуатации в течение длительного срока (15 лет) прибор показал высокую чувствительность, надёжность и универсальность. Благодаря высокой чувствительности прибор позволяет проводить исследования статических магнитных свойств широкого спектра объектов: от сильномагнитных ферро- и ферромагнетиков до спиновых стекол, мультислойных плёнок и наноструктур.

Типичные температурные зависимости намагниченности и обратной магнитной восприимчивости NDC имеют вид, показанный на рис. 6 и 7.

Полевые зависимости

Примеры зависимостей намагниченности NDC от приложенного магнитного поля приведены на рис. 8. Ясно, таких кривых для композита системы алмаз—пироуглерод может быть получено множество, что связано с достаточно высокой чувствительностью СКВИДа к примесям железа. По эффекту Мёссбауэра с параллельным измерением несгораемого остатка мы определяли концентрацию примесей в композите. Оказалось, что если примесей железа более 1% (масс.), то наблюдаются ферромагнитная петля гистерезиса и устойчивый доплеровский сдвиг.

В работах [26, 27] показано, что примеси железа находятся в виде отдельных частиц и очень неравномерно распределены по образцам порошка наноалмаза. В композите NDC удастся получить содержание углерода более 99% (масс.). Для таких материалов устойчиво наблюдается парамагнитный инвариант [9], отсутствует петля гистерезиса, намагниченность менее 0,01 emu/g и полностью отсутствует эффект Мёссбауэра.

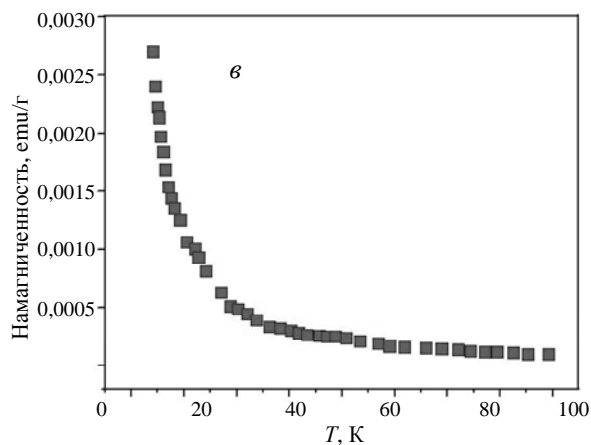
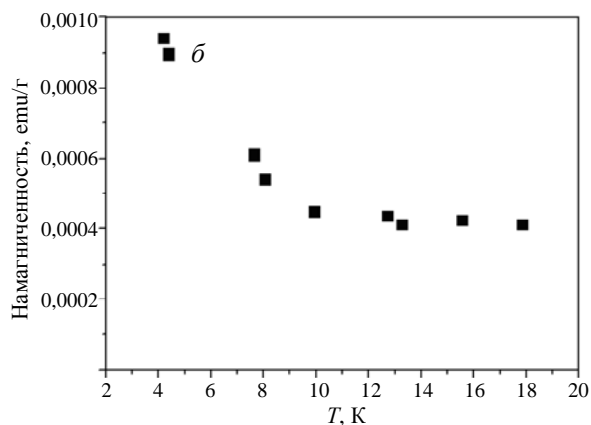
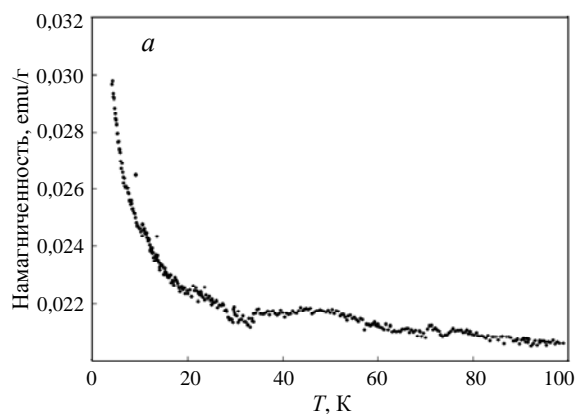


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности образцов NDC:

a — образец #2 в табл.3; *б* — #10 в табл. 3; *в* — #8 в табл.3

Наблюдение сигнала ЭПР с инвариантными характеристиками при концентрациях Fe \ll 0,1% (масс.) с параллельным тщательным исследованием методом рентгеновского флуоресцентного анализа всего спектра примесей в высокоочищенных образцах NDC позволяет исключить возможность парамагнетизма за счёт железа. Остаётся единственный источник парамагнетизма в NDC — коллективные электроны Тамма в частицах наноалмаза [9].

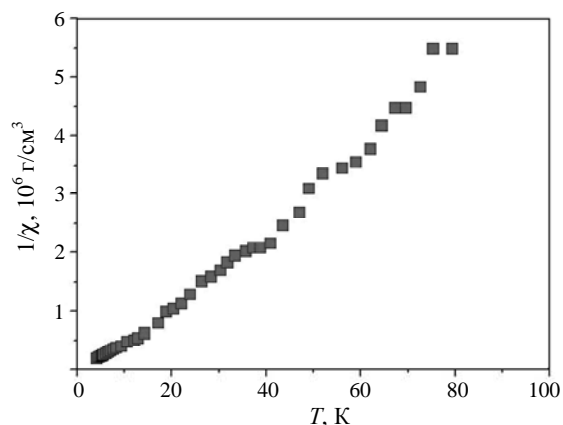


Рис. 7 Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости NDC (#8 в табл. 3)

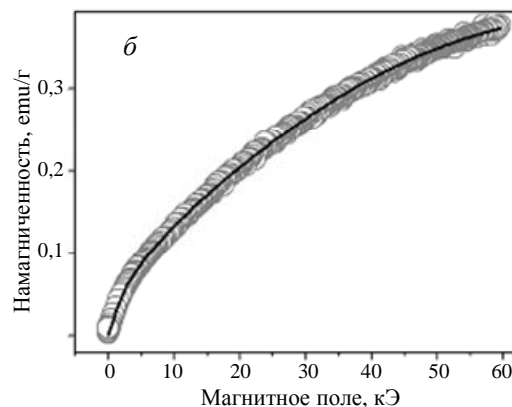
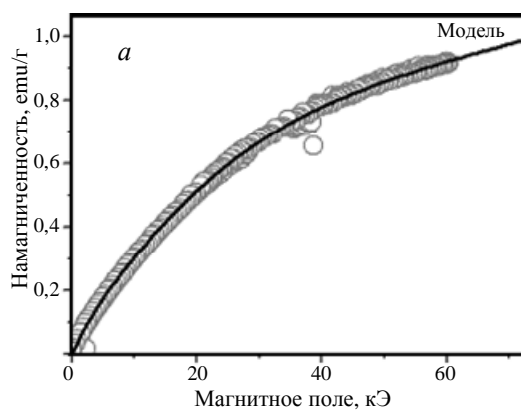


Рис. 8. Кривые намагничивания образцов NDC:

a — #1 в табл. 3; *б* — #7 в табл. 3

Обработка температурных зависимостей намагниченности проводилась так. По модели Бриллюэна был проведен анализ данных о намагниченности ряда NDC в предположении, что спины локализованных на частице электронов являются источником парамагнетизма. По результатам анализа (табл. 1) концентрация парамагнитных центров равна $\sim 5-6 \cdot 10^{19}$ спин/г, что примерно

Таблица 3

Результаты магнитных измерений композитов NDC из алмаза и пироуглерода.

Обозначения: # — № образца, γ — содержание пироуглерода (% масс.), на 100% массы алмаза; изм. — изменяемый параметр — поле H или температура T , $M_{\text{ферро}}$ — намагниченность ферромагнитного насыщения, N — число парамагнитных спинов на образец, N/N_m — число атомов углерода на 1 спин, g-фактор — g-фактор Ланде, χ_{Σ} — магнитная восприимчивость

#	γ , %	H , Э	T , К	Композит легирован	$M_{\text{ферро}}$, emu/г	N , спин/г	N/N_m	g-фактор	спин	χ_{Σ}
1	0	изм.	4,2	Fe*	0,05	3,00E+19	1600	4,4	0,5	4,37E-06
2	10	изм.	4,2	Fe	0,1	5,46E+19	835,16	2	0,5	-1,58E-06
3	20	изм.	4,2	Fe	0,1	5,81E+19	719,80	2	0,5	-2,14E-06
4	20	500	изм.	Cr	—	4,50E+19	261,38	2	0,5	-2,40E-06
5	30	изм.	4,2	Fe	0,08	5,46E+19	706,67	2	0,5	-1,55E-06
6	40	изм.	4,2	Fe	0,07	6,60E+19	543,12	2	0,5	-2,00E-06
7	40	изм.	4,2	Fe	0,04	6,95E+19	515,77	2	0,5	-2,33E-06
8	40	500	изм.	S	—	3,60E+19	995,72	2	0,5	-1,20E-07
9	50	изм.	2	Fe	—	2,00E+20	167,28	2	0,5	1,52E-05
10	60	500	изм.	SiO ₂ **	—	9,26E+18	3388,28	2	0,5	4,30E-07
11	80	изм.	4,2	Fe	0,04	6,58E+19	423,85	2	0,5	-3,85E-06

* Массовая доля Fe < 0,4% во всех образцах, кроме #1, где Fe < 4,3 % (масс.).

** NDC — композит, в котором наноалмаз полностью заменен на SiO₂.

Таблица 4

Результаты обработки температурных зависимостей намагниченности композитов NDC.

Метод подгонки по модели Бриллюэна с использованием областей когерентного рассеяния (ОКР), полученных из спектров рентгеновского рассеяния

Образец	Алмаз, г	Пироуглерод, г	Спин/ г NDC	Магнитная восприимчивость	Диаметр ОКР, нм	Атомов углерода на один спин	Спин/ частица алмаза
0	1	0	3,00·10 ¹⁹	4,37·10 ⁻⁶	5,25	5112	3
1	0,91	0,09	5,46·10 ¹⁹	-1,58·10 ⁻⁶	4,96	4567	5,5
2	0,83	0,17	5,81·10 ¹⁹	-2,14·10 ⁻⁶	5,26	5130	7,1
3	0,77	0,23	5,46·10 ¹⁹	-1,55·10 ⁻⁶	5,38	5365	7,6
4	0,71	0,29	6,60·10 ¹⁹	-2,00·10 ⁻⁶	5,59	5787	10,6
8	0,56	0,44	6,58·10 ¹⁹	-3,85·10 ⁻⁶	4,81	4295	10,1

составляет 3—10 свободных электронных спинов (электронов) на частицу. Результаты подгонки приведены в табл. 3 и 4. Кажущееся противоречие между данными табл. 3 и 4 связано с тем, что были использованы разные части одной технологической таблетки, в которой примеси железа в виде кластеров распределены неравномерно.

Обсуждение результатов исследования

Модель зонной структуры NDC, возможные зоны Бриллюэна наноалмаза и поверхность Ферми NDC приведены в статье, опубликованной в этом выпуске журнала и посвященной оптическим свойствам NDC.

Теоретический анализ низкоразмерных электронно-колебательных структур, связанных с колебаниями поверхностных электронных состояний, в зависимости от размера частиц предсказывает ряд явлений (нулевые значения магнитного сопротивления и сопротивления Холла) [23], которые наблюдались в полупроводнике NDC [7, 10] при недостаточно высокой чувствительности измерения магнитных свойств и в низких электрических полях. Проведенные эксперименты позволяют предполагать, что одномерные и двумерные электронно-колебательные состояния в NDC обуславливают механизм прыжковой проводимости в массиве из ал-

мазных частиц, связанных пироуглеродом. Материал NDC является узкозонным полупроводником дырочного типа проводимости и по существующей классификации [19] NDC описывается моделью Лифшица [28], механизм локализации волновых функций в которой существенно отличается от такового в моделях Андерсона и Мотта [18, 19].

Характерное для полупроводников снижение удельного сопротивления для наноалмаза не имеет тривиального объяснения. В крупных кристаллах электроны не выходят в зону проводимости, чтобы образовались носители заряда — электроны или дырки. Почему в нанокompозите при повышении температуры увеличивается количество носителей заряда и при определенных условиях может даже поменяться знак носителя?

Наблюдаемую зависимость электросопротивления от температуры, а именно, понижение сопротивления с повышением температуры, мы предлагаем также связать с локализацией электронов на поверхности наноалмаза. Эти электроны при возбуждении выходят из кристалла на верхний уровень валентной зоны, который в силу ограниченности частицы наноалмаза является поверхностным и значительно отстоит от основной зоны как по энергии, так и по характеру локализации.

Мы провели ряд расчётов, чтобы продемонстрировать явление выхода электрона при возбуждении на поверхность нанокристаллов. Поверхностная локализация облегчает транспорт электронов между частицами и объясняет наблюдаемые зависимости.

В действительности наночастицы объединяются в большую твёрдотельную ажурную фазу перемигками из пироуглерода. В результате образуется некая большая поверхность, по которой может происходить движение дырок, появляющихся при выходе электронов в зону поверхностных состояний.

Отметим, что предсказанная смена знака носителя заряда и, вероятно, полученные в будущем доказательства, означают смену соотношения дырок и локализованных на поверхности электронов так, что в какой-то момент начинает формироваться газ поверхностных электронов, движущихся по внутренней ажурной поверхности композита (как предсказано давно Таммом, но не обнаружено до сих пор). Возможно, благодаря именно огромной внутренней поверхности нанокompозита вклад поверхностной проводимости кристаллов значимый, и это объяснение нашло своё экспериментальное неопровержимое доказательство.

Не исключена также спиновая проводимость, что согласуется с данными о магнитной восприимчивости.

Парамагнитные свойства наноалмаза и композитов на его основе также объясняются поверхностными электронными состояниями.

Электроны, вышедшие на поверхность при возбуждении из валентной зоны в приповерхностную зону, в случае большого кристалла двигаются по поверхности и не локализуются в трёх измерениях, что необходимо для проявления спина в парамагнитных измерениях. В случае возбуждения электронов в нанокристалле эти элект-

троны, двигаясь по поверхности наночастицы, локализуются в пределах самой наночастицы, т. е. ~ 5 нм. Такой размер локализации сравним с локализацией электрона на дефекте кристаллической решётки, и вполне объясняет наличие свободных спинов в нанокompозите с содержанием углерода 99,9% (масс.). Вероятно, из-за локализации ~ 5 нм g -фактор этих спинов, наблюдаемый в ЭПР, имеет небольшие отличия от g -фактора свободного электрона [9].

Как показала подгонка экспериментальных данных функцией Бриллюэна, на каждой частице порядка десяти эффективных локализованных спинов поверхностных электронов. Поэтому проводимость в композите может быть обусловлена также спиновым взаимодействием между электронами, локализованными и связанными на поверхностях наночастиц, что также не противоречит полученным зависимостям проводимости от температуры: с повышением температуры возрастает количество спинов на поверхности наночастиц, а значит увеличивается взаимодействие между ними.

Коллективные возбуждения в NDC и согласование волновых функций алмазных частиц, пироуглерода и пор — главные процессы, которые определяют необычные и полностью воспроизводимые электрические и магнитные свойства NDC. Независимая проверка наших представлений и подтверждение их, например, в работах [26, 27] свидетельствуют о надёжности результатов измерений электрических и магнитных свойств композитов из наноалмаза, пироуглерода и нанопор.

В заключение отметим, что полупроводники NDC из наноалмаза, пироуглерода и пор используются в качестве холодных катодов и как подложка для роста алмазных плёнок [4—6, 12, 13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gordeev S.K., Zhukov S.G. *e. a.* Inorg. Mater.-Engl. Tr. 1995, v. 31, p. 434—438.
2. Gordeev S.K. Nanostructured Carbon for Advanced Applications. Ed. by G. Benedek. Kluwer, Acad. Publ., 2001, p.71.
3. Gordeev S.K., Zhukov S.G., Belobrov P. I., Smolyaninov A. N., Dikov J.P. U.S. Patent No. 6 083 614, 2000, Russian Patent № 95116683, 1995.
4. Ralchenko V., Karabutov A. *e. a.* Diam. Rel. Mater., 1999, v. 8, p. 1496—1501.
5. Vlasov A.V., Ralchenko V.G. *e. a.* Ibid, 2000, v. 9, p. 1104—1109.
6. Karabutov A.V., Frolov V.D. *e. a.* J. Vac. Sci. Technol., 2001, v. B 19, № 3, p. 965—970.
7. Gordeev S.K., Belobrov P.I. *e. a.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. «Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors», 2001, v. 638, F14.16.1-6.
8. Peng J. L., Bulcock S. *e. a.* Int. J. Modern Phys. B, 2001, v. 15, № 31, p. 4071—4085.

9. Белобров П.И., Гордеев С.К. и др. Докл. РАН, 2001, т. 379, № 1, с. 38—41.
10. Belobrov P. I., Kiselev N. I. e. a. Proc. of 12th Intern. Symp. on Thin Films in Electronics, Kharkov, Ukraine, 2001, p. 38—42.
11. Belobrov P. I., Bursill L. A. e. a. Appl. Surf. Sci., 2003, v. 215, № 1—4, p. 169—177.
12. Karabutov A. V., Gordeev S. K. e. a. Diam. Related Materials, 2003, v. 12, № 10—11, p. 1710—1716.
13. Karabutov A. V., Ralchenko V. G. e. a. J. Vac. Sci. Technol., 2003, v. B 21, p. 597—602.
14. Белобров П.И. Высокие технологии в промышленности России. М.: изд. «Техномаш», 2003, с. 235—269.
15. Ostrovidova G. U., Makeev A. V. e. a. Mater. Sci. and Eng., 2003, v. C 23, № 3, p. 377—381.
16. Кулова Т.Л., Евстафеева Ю.Е. и др. Физика твердого тела, 2004, т. 46, № 4, с. 707.
17. Гордеев С.К., Корчагина С.Б. Сверхтвердые материалы, 2004, т. 6.
18. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
19. Мотт Н., Девис Ф. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
20. Бонч-Бруевич В.Л., Морозов А.Г. Введение в электронную систему неупорядоченных полупроводников. М. Изд-во Моск. гос. ун-та, 1972.
21. Лифишиц И. М., Пекар С. М. Успехи физ. наук, 1955, т. 26, № 4, с. 556.
22. Чечерников В.И. Магнитные измерения. 2-е изд., МГУ, 1969, 392 с.
23. Балаев А.Д., Бояришинов Ю.Б., Карпенко М.М., Хрусталева Б.П. ПТЭ, 1985, № 3, с. 167—168.
24. Великанов Д.А., Юркин Г.Ю. Вест. Красноярского гос. ун-та (Физико-математические науки), 2006, т. 9, с. 48—53.
25. Великанов Д.А. СКВИД-магнитометр. Институт физики СО РАН. Сведения о патентоспособности и патентной защите разработки. Патент РФ на изобретение № 2246119, бюл. № 4 от 10.02.2005.
26. Levin E. M., Fang X. W. e. a. Phys. Rev., 2008, v. B 77, p. 054418.
27. Fang X.W., Mao J.D. e. a. J. Am. Chem. Soc., 2009, v. 131, № 4, p. 1426—1435.
28. Lifshitz I. M. Soviet Phys. Usp., 1965, v. 7, p. 549—573; Usp. Fiz. Nauk (in Russian), 1964, v. 83, p. 617—663.

ABSTRACTS

Thermo-stimulated formation of silver and gold nanoparticles in porous matrices based on silica. A.O. Rybaltovsky, S.S. Piyukhin, N.V. Minaev, M.I. Samoilovich, M.Yu. Tsvetkov, V.N. Bagratashvili. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2012, v. 56, № 1-2.

The manifestations of thermo-stimulated formation and subsequent transformation of nanoparticles of silver and gold in the porous matrices of artificial opal matrices and glass Vycor are studied using optical spectroscopy. Two temperature ranges for the silver nanoparticles are revealed, where the first type particles are transformed to another. For gold nanoparticles in these matrices we have established a temperature range at which the transition of particles from one form to another takes place. The effect of total blackening of Vycor glass is revealed, which is associated with a

full blackout of samples caused by their annealing, and the rationalization of this effect is given.

Effect of Fractal structure of opal matrices at decan melting and crystallization in the pores. A.L.Pirozersky, E.V. Charnaya, A. Nedbay, P.V. Velikorussov, E.V. Shevchenko, M.I. Samoylovich, A.S. Bugaev. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2012, v. 56, № 1-2.

In this paper we present the results of studies of melting and crystallization of the decane, introduced into the pores of opal matrices, which are filled with chemically pure hexadecane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$), after which we measured the velocity of ultrasound pulse-phase method at frequencies around 7 MHz in the temperature range 170—290 K.