

Ф. А. Шумилов^{1,*}, В. С. Левицкий^{2,3}

¹Институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева,
г. Санкт-Петербург, Россия

²Научно-технический центр тонкопленочных технологий,
г. Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский Государственный
электротехнический университет “ЛЭТИ”,
г. Санкт-Петербург, Россия

*itachi16@mail.ru

Иммобилизация единичных частиц детонационных наноалмазов в пленках Ленгмюра-Блоджетт на основе октадециламина

Исследована проблема выделения единичных частиц детонационных наноалмазов из ансамбля частиц. Решение проблемы основано на использовании метода Ленгмюра-Блоджетт. Особое внимание уделено процессу формирования обособленных частиц детонационных наноалмазов, приведены характеристики выделенных частиц.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, метод Ленгмюра-Блоджетт, атомно-силовая микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В 1963 году впервые в мире в СССР был синтезирован ультрадисперсный алмаз при подрыве сплава двух органических веществ с циклической структурой молекулы – тринитротолуол/гексоген (сплав ТГ 40) [1]. В настоящее время углеродный наноматериал, получаемый по данной методике, известен как детонационные наноалмазы (ДНА) и до настоящего времени его активно исследуют ученые многих стран, что нашло свое выражение в большом количестве публикаций, посвященных их характеристике и применению.

Например, биологическая совместимость ДНА обуславливает поиски приложений с биомедицинским уклоном, таких как разработка методов адресной доставки лекарств [2, 3] и био-маркеров [4]. Представляют интерес и попытки применения ДНА в оптических устройствах, основанных на использовании внутренних дефектов структуры кристаллов ДНА [5–7]. Перспективны направления, связанные с технологией полимерных материалов. В этом случае ДНА используются в роли функциональных добавок и/или катализаторов полимеризации [8, 9].

Однако, несмотря на значительное количество публикаций, в том числе и обзоров, содержащих 100 и более ссылок [8, 10], посвященных перспективам практического применения ДНА, в широкую практику материаловедения до настоящего времени они так и не вошли.

Это связано с тем, что предлагаемые области применения ДНА основаны на использовании индивидуальных свойств их частиц. Однако получение ДНА в виде единичных частиц затруднено из-за их сильной склонности к агломерации, т. е. на практике приходится иметь дело не с единичными нанокристаллами ДНА (4–10 нм) и/или устойчивыми агрегатами, а с их менее устойчивыми агломератами, размеры которых могут достигать микронного размера.

Часто не учитывают, что в процессе детонационного синтеза получают не непосредственно ДНА, а детонационный углерод (физически неразделимую смесь sp^2 - и sp^3 -углерода) [11]. ДНА выделяется из детонационного углерода путем последовательного ряда химических процессов. Следует отметить, что различные исследовательские группы используют индивидуальные методы выделения ДНА. В связи с этим физические и химические свойства получаемых ДНА могут заметно отличаться и эффект от их внедрения в практику сложно сопоставить.

Для получения ансамбля единичных частиц ДНА зачастую используют прием функционализации их поверхности радикалами различной природы [12, 13]. Однако такие ансамбли существуют только в виде суспензий [14–16] и выделение единичных частиц из них практически не возможно.

Целью работы была разработка методов получения ансамбля единичных (изолированных друг от друга) частиц ДНА и анализ особенностей их распределения на подложке.

Получение ансамбля единичных частиц ДНА, где есть возможность работать с каждой частицей в отдельности, может быть реализовано с помощью следующих методов:

- аэрозольного распределения [17], равномерность которого тяжело обеспечить из-за воздействия капиллярных сил в микрокаплях растворителя на подложке;
- CVD-метода [18], как правило, производящего слой спекшихся наноалмазов, что не позволяет выделить единичные частицы из общего слоя;
- метода Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), позволяющего наносить частицы в составе монослоя поверхностно активного вещества [19, 20].

Последний метод является наиболее перспективным, так как позволяет формировать упорядоченные структуры, однако имеющиеся на настоящий момент литературные данные [19] не позволяют судить о характере образуемых структур, поэтому развитие данного направления является важным этапом для внедрения ДНА в практику.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Детонационные наноалмазы

В качестве объектов исследования использовали коммерчески доступные ДНА марки СИТ (СКТБ “Технолог”, Россия). Выбор ДНА этой марки обусловлен высоким качеством (количество несгораемых примесей – 0,5%), а также готовностью производства к тоннажному выпуску. Дополнительно ДНА подвергали термообработке (охлаждали в жидком азоте, а потом высушивались в течение 1 ч в вакууме при нормальной температуре) для разрушения их агломератов и удаления избыточной воды с их поверхности [21].

Реагенты

Дистиллированная вода: удельная электропроводность – $(2-3) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; поверхностное натяжение – 72,7 мН/м при 20 °С.

Н-гексан: "х.ч.", ТУ 2631-158-44493179-13, АО "ЭКОС-1", Россия.

Октадециламин (ОДА), фирма "Sigma-Aldrich", США.

В качестве модификатора для ДНА использовали промышленно производимый 1,1,7-тригидродекафторгептиловый спирт [22] (АО "Галополимер", Москва, Россия).

ПЭМ и РЭМ

Изображение отдельного агрегата ДНА, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Titan (FEI, Hillsboro, USA) представлено на рис. 1. Видно, что размер агрегата составляет ~ 100 нм, а сам агрегат состоит из частиц размером ~ 5 нм. На рис. 2 представлены данные растровой электронной микроскопии (РЭМ), полученные на установке Miра (TESCAN, Санкт-Петербург, Россия). Видно, что характерные размеры единичных агрегатов находятся в диапазоне от 100 до 200 нм, что совпадает с данными ПЭМ.

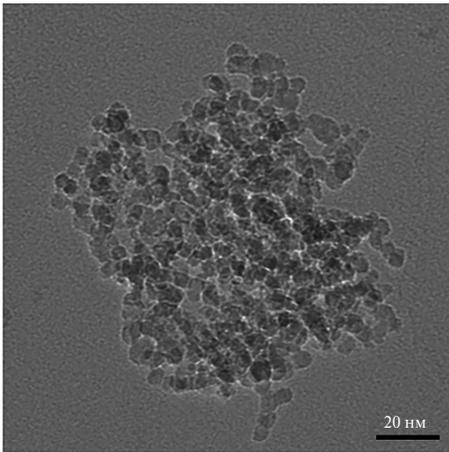


Рис. 1. ПЭМ-изображение исследуемых ДНА.

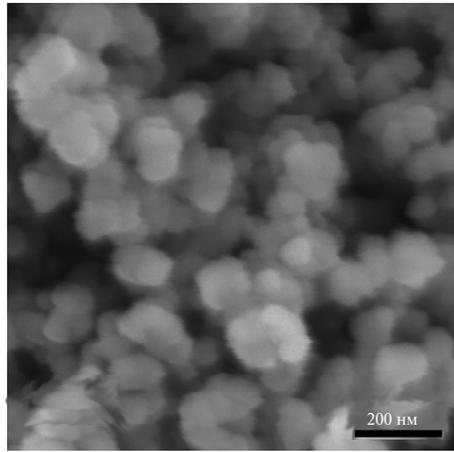


Рис. 2. РЭМ-изображение исследуемых ДНА.

Комбинационное рассеяние света

Для идентификации частиц ДНА на подложке образцы были исследованы методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС детектировали в геометрии обратного рассеяния на спектрометре LabRam HR800 с использованием длины волны возбуждения равной 532 нм, $T = 25$ °С.

Атомно-силовая микроскопия

Анализ распределения ДНА по поверхности подложки проводили по данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке Интегра Аура (НТ-МДТ СИ, Зеленоград, Россия). Данные топографии получали в режиме прерывистого контакта. Распределение ДНА по размерам осуществляли с помощью программного обеспечения SPM Image Magic v1.1.2.2771.

Метод Ленгмюра-Блоджетт

Получение монослоя на поверхности воды и измерение изотерм сжатия монослоя $\pi = f(A)$, т. е. зависимости поверхностного давления π от площади A , приходящейся на молекулу в монослое, было произведено на стандартной установке [23–25] с горизонтальными весами Ленгмюра и подвижным барье-

ром. Установку предварительно промывали дистиллированной водой, а после протирали этиловым спиртом. Обеспыливание поверхности водной субфазы производили подвижным барьером. Особенностью применения метода ЛБ стало добавление частиц ДНА в распределяемый по поверхности воды раствор бифильного ОДА [26].

В качестве неполярной фазы, в которой хорошо растворяется ОДА, был выбран легколетучий *n*-гексан. Технология получения ДНА предполагает разделение детонационного углерода на кристаллическую и аморфную фазы, а также отчистку от металлов. Для этого ДНА обрабатывают разбавленной азотной кислотой при повышенных давлении и температуре [27]. Такое воздействие определяет характер поверхности ДНА, насыщая ее гидроксильными и карбоксильными группами. Вследствие чего поверхность ДНА становится гидрофильной, что не позволяет формировать устойчивые суспензии в неполярных средах. По этой причине поверхность ДНА была модифицирована органическим фтор радикалом (1,1,7-тригидрододекафторгептиловый спирт). Наличие гидрофобного фтор радикала вело к повышению стабильности суспензии в неполярных растворителях. Также увеличение отрицательного заряда на поверхности частиц выражалось в усилении взаимодействия между молекулами ОДА и частицами ДНА, что способствовало закреплению последних в монослое ОДА.

Модификацию поверхности ДНА фтор радикалом проводили по предложенной в [28] двухстадийной схеме (рис. 3):

- получение хлорангидридных групп на поверхности ДНА посредством взаимодействия гидроксильных и карбоксильных групп с тионилхлоридом (SOCl_2);
- прививка алкоглята фторированного спирта к хлорангидридной группе.

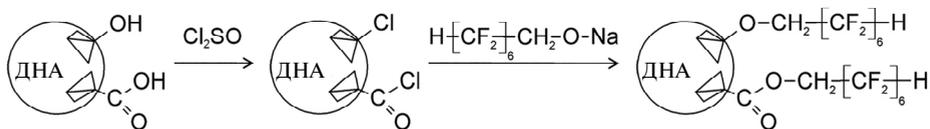


Рис. 3. Схема модификации ДНА фтор-радикалом.

Для получения суспензии ДНА в растворе ОДА использовали ультразвук с частотой 50 кГц, время воздействия – 5 мин. Концентрация ДНА в растворе ОДА была подобрана экспериментально таким образом, чтобы суспензия была устойчивой. Было определено, что 2 мг модифицированных ДНА в 15 мл раствора октадециламина в *n*-гексане концентрации $C = 0,66$ мг/мл не образуют видимый осадок в течение 30 мин, что позволяет предположить, что эта концентрация оптимальна для работы. Понижение концентрации ОДА в суспензии приводило к немедленному разрушению монослоя ОДА/ДНА сразу после переноса суспензии на поверхность воды, что легко регистрировали визуально (видимая пленка с четко выраженными границами). Для повышения устойчивости монослоев использовали гидрокарбонатный буферный раствор, выполняющий две задачи: первая – контроль рН в ходе работы, вторая – обеспечение конденсирующего действия анионом CO_3^{2-} к катионоактивному ОДА, аналогично действию ионов двухвалентных металлов к анионоактивным ПАВ [24]. Суспензию объемом 2 мл наносили на поверхность субфазы по каплям. После распределения суспензии на поверх-

ности воды происходило испарение н-гексана (время полного испарения – 10 мин, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Полученный монослой переносили на твердую подложку по методу ЛБ. Атомарно-гладкую кремниевую подложку предварительно подготавливали – последовательно споласкивали в изопропиловом спирте и хлороформе для удаления органических загрязнений. После отмытки поверхность подложки окисляли перекисью водорода в аммиачной воде. Образовавшийся окисел удаляли в 40 %-ном растворе HF, обеспечивая водородную пассивацию поверхности кремниевой подложки [29]. Пассивация водородом способствует созданию гидрофобной поверхности, что увеличивает качество переноса гидрофобных монослоев на твердую подложку.

Погружающее устройство с закрепленной на ней подложкой осуществляло ее возвратно-поступательное движение в плоскости, перпендикулярной поверхности водной субфазы с монослоем, с постоянной скоростью 5 см/мин [30, 31]. По мере последовательного осаждения монослоя количество вещества на поверхности субфазы уменьшалось. Обеспечение постоянства поверхностного давления обеспечивали за счет подвижного автоматического барьера, поджимавшего монослой. Перенос пленки ОДА с ДНА на кремниевую подложку проводили при $\text{pH} = 6,5$, температуре $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения условий переноса были исследованы изотермы сжатия для монослоя чистого ОДА и содержащего ДНА (рис. 4). Из кривых изотерм сжатия можно установить, что площадь, приходящейся на одну молекулу для монослоя ОДА/ДНА больше, чем для монослоя ОДА. Присутствие частиц ДНА также отражается на понижении максимального значения поверхностного давления, что можно связать с внесением дефектности частицами ДНА в монослой ОДА. Можно отметить два линейных участка кривой изотермы ОДА/ДНА: до и после значения поверхностного давления равного 10 мН/м. Такой характер кривой может быть связан с адсорбцией молекул ОДА на поверхности частиц ДНА вдоль линии трехфазного контакта [32] и дальнейшим переходом на границу раздела вода/ДНА на первой стадии. Вторая часть кривой повторяет наклон кривой ОДА, что можно связать с уплотнением слоя только за счет молекул ОДА.

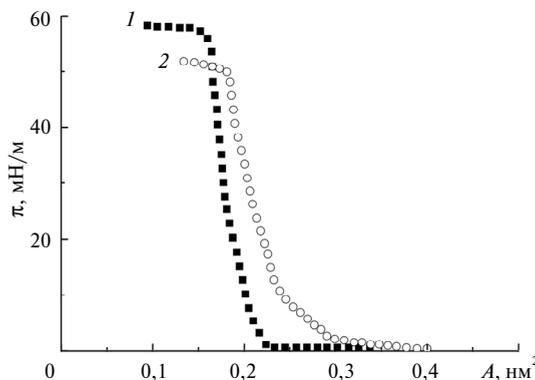


Рис. 4. Изотермы сжатия: ОДА (1), 0,2 мл суспензии ОДА + ДНА в н-гексане (2).

В слое с ДНА создавали давление близкое к давлению коллапса (50 мН/м). Предельное давление при переносе на подложку обеспечивало плотность

слоя ОДА. Такое состояние монослоя должно было зафиксировать частицы ДНА и предотвратить их агрегацию, тем самым сохранив их исходные размеры (см. рис. 1, 2 и данные АСМ).

Закрепление частиц ДНА на поверхности подложки контролировали с помощью КРС. Спектр КРС образца пленки октадециламина с ДНА (рис. 5, кривая 1) может быть представлен в виде суперпозиции двух спектров: подложки кристаллического кремния (рис. 5, кривая 2) и матрицы, состоящей из чистого октадециламина (рис. 5, кривая 3). Однако кроме характерных линий и полос подложки и матрицы в спектре образца видна узкая линия вблизи 1330 см^{-1} и широкая полоса в диапазоне $1580\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5, отмечены звездочками). В соответствии с общепринятыми представлениями [33], особенности кристаллической структуры частиц ДНА проявляются в спектрах КРС вблизи 1330 см^{-1} (sp^3 -гибридизация углерода), а также в диапазоне $1580\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (различные формы углерода в sp^2 -гибридизации, а также соединения типа С–ОН/С=О [33, 34]).

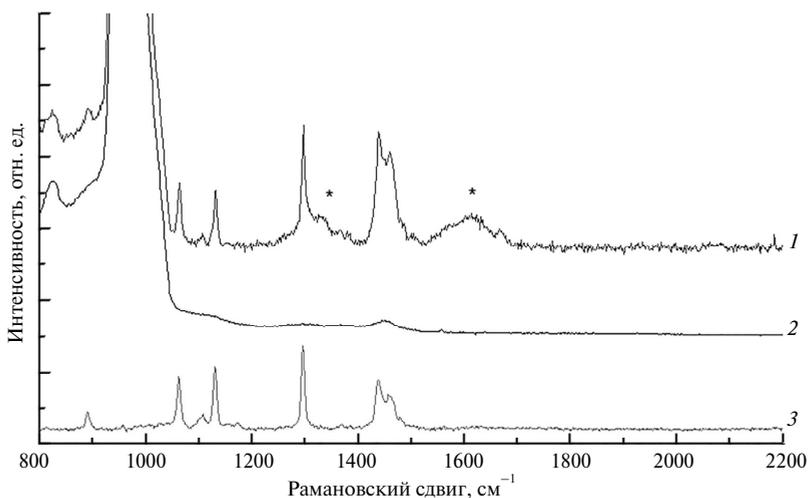


Рис. 5. Спектры КРС: пленка октадециламина с ДНА на кремниевой подложке (1), кремниевая подложка (2), октадециламин (3).

Распределение частиц ДНА по поверхности подложки, размер и количество частиц исследовали с помощью АСМ (рис. 6) и программного обеспечения SPM Image Magic (рис. 7, а, б).

Данные топографии АСМ (см. рис. 6) и гистограммы высоты (см. рис. 7, а) указывают на то, что высота частиц находится в диапазоне $15\text{--}350\text{ нм}$, и более 50 % частиц находится в диапазоне $35\text{--}100\text{ нм}$. Распределение частиц по размерам (см. рис. 7, б) показало линейную зависимость высоты от радиуса частиц, средняя высота частиц равна 68 нм , а их радиус – 176 нм . Такая зависимость, предположительно, указывает на вклад формы зонда в уширение изображения частицы. Это также значит, что точно измеряемым параметром является только высота частицы. Плотность распределения частиц на поверхности составляет $0,5$ частицы ДНА на 1 мкм^2 .

В области, выделенной на рис. 6, имелась возможность взаимодействия кантилевера (микромеханического зонда) АСМ с отдельной частицей ДНА (рис. 8, указана стрелкой). Топография поверхности этого же образца после движения частицы при помощи зонда АСМ в контактом режиме представ-

лена на рис. 9, где видно, что частица распалась. Это указывает на слабую связь внутри частицы.

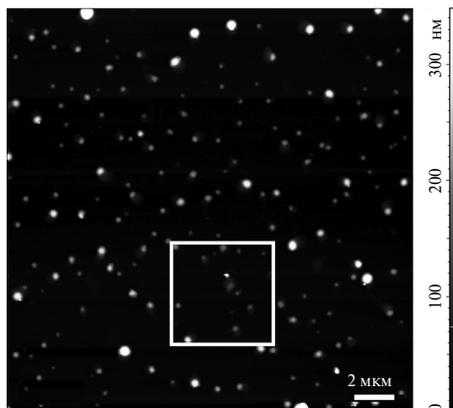


Рис. 6. АСМ-изображение, использованное для анализа распределения частиц ДНК на кремниевой подложке, кадр 20×20 мкм.

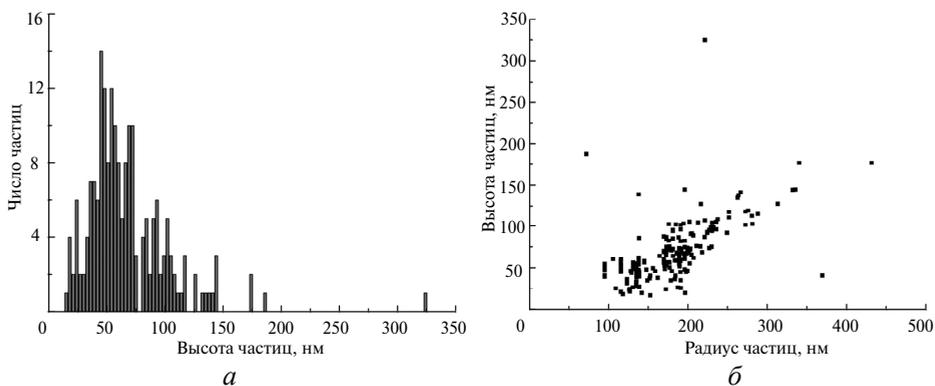


Рис. 7. Распределение частиц ДНК по количеству (а), по размеру (б).

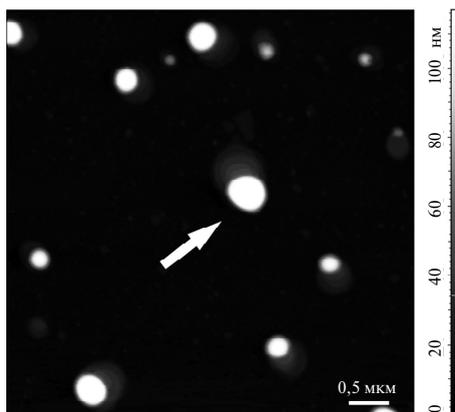


Рис. 8. АСМ-топография ДНК, нанесенных на кремниевую подложку, в области, выделенной на рис. 6; стрелкой обозначен агломерат ДНК, с которым взаимодействовал кантилевер АСМ.

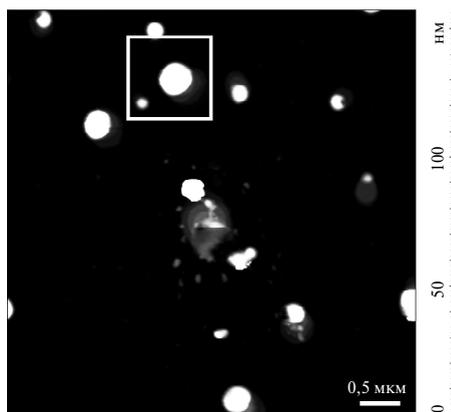


Рис. 9. АСМ-топография участка поверхности (см. рис. 8) после смещения агломерата ДНК при помощи кантилевера АСМ.

Следует отметить, что ярко выраженные частицы ДНА находятся как бы в окружении другого вещества. Авторы считают, что наблюдаемый эффект может быть вызван адсорбцией ОДА поверхностью ДНА. Причиной адсорбции является высокие значения поверхностного давления при получении монослоев ОДА/ДНА, а также электростатическое притяжение отрицательно заряженных частиц ДНА к положительно заряженным молекулам ОДА.

Для исследования эффекта адсорбции ОДА поверхностью ДНА было проведено сканирование выделенной на рис. 9 области. Как видно на рис. 10, *а* и *б*, характерная высота ступенек окружения агломератов равняется 5 нм. Учитывая, что размер молекулы ОДА составляет $\sim 2,5$ нм, можно предположить образование бислоев ОДА на поверхности частиц ДНА. Удвоение толщины слоя ОДА можно связать с количеством проходов (два прохода – вниз и вверх) подложки сквозь межфазную границу, а так же с представлением о формировании мультислоев Y-типа [35]. Предполагается, что изменяя количество и условия нанесений, можно регулировать однородность и плотность распределения ДНА.

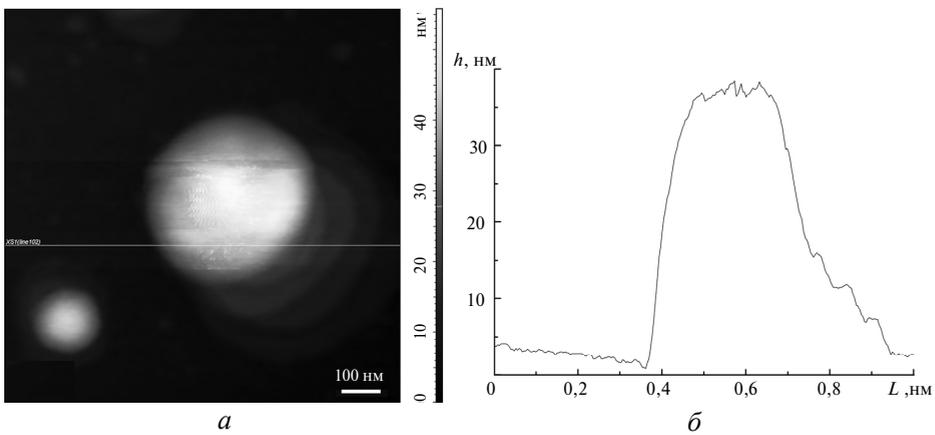


Рис. 10. АСМ-топография (*а*) области, выделенной на рис. 9, и профиль высоты (*б*) вдоль белой линии (см. *а*)

Резюмируя результаты исследования, представим процесс нанесения суспензии в виде схемы (рис. 11). Суспензия модифицированных ДНА в *n*-гексане наносится на поверхность воды, где в процессе испарения *n*-гексана образуется неоднородная структура (см. рис. 11, сверху). На этой стадии частицы ДНА начинают организовывать молекулы ОДА вокруг себя за счет процесса самопроизвольной конденсации вдоль линии трехфазного контакта, где ОДА стремится расположиться между частицами ДНА и дисперсионной средой (вода). Производится поджим поверхностной структуры до состояния, когда частицы ДНА уже не способны увеличивать количество ОДА на поверхности, а монослой ОДА становится плотным. Следует отметить, что поверхность монослоя ОДА/ДНА гидрофобная, а значит, имеет хорошее сродство с поверхностью подложки. В завершение производится перенос слоя ОДА/ДНА на поверхность подложки.

Пленка ОДА, покрывающая частицы ДНА, защищает их поверхность от внешнего воздействия, но при необходимости может быть удалена нагреванием [19].

На практике, иммобилизация частиц ДНА может быть использована для создания АСМ-зондов (подобно [36]), востребованных для изучения биоло-

гических объектов, регистрации ОДМР-эффекта [37]. Предложенный способ полезен для реализации исследований характеристик ДНА: размеров агрегатов, силы межчастичного взаимодействия внутри агрегатов/агломератов – факторов важных для прогнозирования увеличения прочности полимерных композиционных материалов [38].

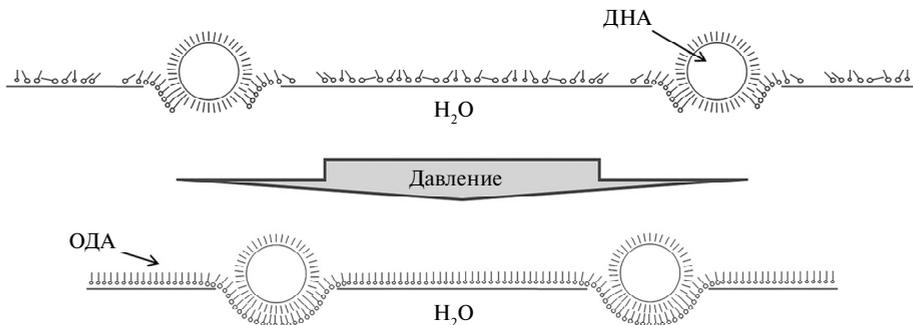


Рис. 11. Схема образования монослоя ОДА с детонационными наноалмазами по методу Ленгмюра-Блоджетт.

ВЫВОДЫ

Для равномерного распределения единичных частиц ДНА наиболее перспективным является метод Ленгмюра-Блоджетт, позволяющий формировать упорядоченные структуры на поверхности кремниевой подложки.

Методом АСМ показано, что индивидуальные частицы ДНА марки С1Т имеют размеры 68 ± 35 нм, плотность распределения частиц по поверхности подложки составляет $0,5$ частицы/ мкм^2 .

Предложена модель формирования монослоя октадециламина с частицами ДНА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа сделана при поддержке гранта УМНИК № 10010ГУ2/2015.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Т. К. Пинчука (Государственное научное учреждение “Институт порошковой металлургии им. акад. О. В. Романа”, г. Минск) за предоставление данных РЭМ и Д. А. Кириленко (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург) за предоставление данных ПЭМ исследуемых ДНА.

Досліджено проблему відокремлення одиничних частинок детонаційних наноалмазів із ансамблю частинок. Рішення проблеми засноване на використанні методу Ленгмюра-Блоджетт. Особливу увагу приділено процесу, що лежить в основі формування відокремлених частинок детонаційних наноалмазів, наведено характеристики виділених частинок.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, метод Ленгмюра-Блоджетт, атомно-силова мікроскопія.

The article reveals the problem of isolating single particles of detonation nanodiamonds from an ensemble of their particles. The solution to the problem is based on the use of the Langmuir-Blodgett method. Particular attention is paid to the process underlying the formation of isolated detonation nanodiamonds particles, the characteristics of the selected particles are given.

Keywords: detonation nanodiamonds, Langmuir-Blodgett, atomic force microscopy.

1. Даниленко В.В. Взрыв: физика, техника, технология. Москва: Энергоатомиздат, 2010. 782 с.
2. Shimkunas R.A., Robinson E., Lam R., Lu S., Xu X., Zhang X.Q., Huang H., Osawa E., Ho D. Nanodiamond–insulin complexes as pH-dependent protein delivery vehicles. *Biomaterials*. 2009. Vol. 30, no. 29. P. 5720–5728.
3. Hsieh Y.H., Liu K.K., Sulake R.S., Chao J.I., Chen C. Microwave-assisted efficient conjugation of nanodiamond and paclitaxel. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015. Vol. 25, no. 10. P. 2074–2077.
4. Holt K.B. Diamond at the nanoscale: applications of diamond nanoparticles from cellular biomarkers to quantum computing. *Philos. Transact. Royal Soc. Lond. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 2007. Vol. 365, no. 1861. P. 2845–2861.
5. Afandi A., Howkins A., Boyd I.W., Jackmar R.B. Nanodiamonds for device applications: An investigation of the properties of boron-doped detonation nanodiamonds. *Sci. Reports*. 2018. Vol. 8. P. 3270–3280.
6. Mikheev G.M., Mikheev K.G., Mogileva T.N., Puzyr A.P., Bondar V.S. Laser image recording on detonation nanodiamond films. *Quantum Electron.* 2014. Vol. 44, no. 1. P. 1–3.
7. Reineck P., Lau D. W. M., Wilson E. R., Nunn N., Shenderova O. A., Gibson B. C. Visible to near-IR fluorescence from single-digit detonation nanodiamonds: excitation wavelength and pH dependence. *Sci. Reports*. 2018. Vol. 8. P. 2478–2485.
8. Shakun A., Vuorinen J., Hoikkanen M., Poikelispää M., Das A. Hard nanodiamonds in soft rubbers: Past, present and future – A review. *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufact.* 2014. Vol. 64. P. 49–69.
9. Attia N.F., Rao J.P., Geckeler K.E. Nanodiamond–polymer nanoparticle composites and their thin films. *J. Nanopart. Res.* 2014. Vol. 16, no. 4. P. 1–12.
10. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds. *Nat. Nanotechnol.* 2012. Vol. 7, no. 1. P. 11–23.
11. Voznyakovskii A.P., Dolmatov V.Y., Shumilov F.A. The influence of detonation synthesis conditions on surface properties of detonation nanodiamonds. *J. Superhard Materials*. 2014. Vol. 36, no. 3. P. 165–170.
12. Кулакова И.И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства. *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева*. 2004. Т. 48, № 5. Стр. 97–106.
13. Корольков В.В. Химическое модифицирование поверхности наноалмазов детонационного синтеза. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: МГУ, 2008.
14. Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jager W., Kirste L., Nebel C.E. Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, no. 8. P. 4824–4830.
15. Voznyakovskiy A. P., Fujimura T., Dolmatov V. Yu., Veretennikova M. V. Formation and stabilization of nanodiamond suspensions in liquid media. *J. Superhard Materials*. 2002. Vol. 24, no. 6. P. 21–26.
16. Sychev D.Yu., Zhukov A.N., Golikova E.V., Sukhodolov N.G. The effect of simple electrolytes on coagulation of hydrosols of monodisperse negatively charged detonation nanodiamond. *Colloid J.* 2017. Vol. 79, no. 6. P. 822–828.
17. Feoktistov N.A., Sakharov V.I., Serenkov I.T., Tolmachev V.A., Korkin I.V., Aleksenskii A.E., Vul A.Y., Golubev V.G. Aerosol deposition of detonation nanodiamonds used as nucleation centers for the growth of nanocrystalline diamond films and isolated particles. *Technical Physics*. 2011. Vol. 56, no. 5. P. 718–724.
18. Hees J., Kriele A., Williams O.A. Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 509, no. 1. P. 12–15.
19. Pichot V., Bonnot K., Piazzon N., Schaefer M., Comet M., Spitzer D. Deposition of detonation nanodiamonds by Langmuir–Blodgett technique. *Diamond Relat. Mater.* 2010. Vol. 19, no. 5. P. 479–483.
20. Paul S., Pearson C., Molloy A., Cousins M.A., Green M., Koliopoulou S., Dimitrakis P., Normand P., Tsoukalas D., Petty M.C. Langmuir–Blodgett film deposition of metallic nanoparticles and their application to electronic memory structures. *Nano Letters*. 2003. Vol. 3, no. 4. P. 533–536.

21. Voznyakovskii A.P., Shumilov F.A., Ibatullina A.K., Shugalei I.V. Environmental issues related to preparation of detonation nanodiamonds. Surface and functionalization. *Russian J. General Chem.* 2012. Vol. 82, no. 13. P. 2253–2255.
22. Максимов Б.Н. Промышленные фторорганические продукты. Санкт-Петербург: Химия, 1996. 540 с.
23. Жуков А.Н., Кузьмина Т.А., Чернобережский Ю.М., Янклович А.И. Установка для нанесения регулярных полимолекулярных слоев на твердую основу *Пат. 315631 СССР, МПК В 44d 1/04*. Заявл. 24.11.1969; Опубл. 01.10.1971, Бюл. № 29.
24. Янклович М.А., Иванов Н.С., Суходолов Н.Г., Жуков А.Н. Исследования свойств и состава монослоев стеариновой кислоты на водной субфазе, содержащей ионы кадмия. *Коллоидный журнал*. 2016. Т. 78, № 2. С. 260–264.
25. Blodgett K.B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem. Soc.* 1935. Vol. 57, no. 6. P. 1007–1022.
26. Иванов Н.С., Кондратьев Ю.В., Янклович А.И., Суходолов Н.Г., Жуков А.Н. Пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе октадециламина, содержащие гексаацианоферраты железа и меди. *Коллоидный журнал*. 2015. Т. 77, № 2. С. 163–168.
27. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. Санкт-Петербург: НПО “Профессионал”, 2011. 536 с.
28. Voznyakovskii A.P., Kalinin A.V., Mokeev M.V., Agibalova L.V., Vlasova E.N. Surface modification of detonation nanodiamonds by the perfluorobutyl radical. *Russian J. Appl. Chem.* 2012. V 85, no. 7. P. 1090–1094.
29. Антонова И.В., Соотс Р.А., Селезнев В.А., Принц В.Я. Электрическая пассивация поверхности кремния органическими монослоями 1-октадецена. *Физика и техника полупроводников*. 2007. Т. 41, № 8. С. 1010–1016.
30. Суходолов Н.Г., Янклович М.А. Исследования состава монослоев жирных кислот на водной субфазе (часть 1). *Вестник СПбГУ. Серия 4*. 2012. Т. 4. С. 101–109.
31. Суходолов Н.Г., Янклович М.А. Исследования состава монослоев жирных кислот на водной субфазе (часть 2). *Вестник СПбГУ. Серия 4*. 2013. Т. 3. С. 103–112.
32. Kalinina M.A. Self-assembly of metastable langmuir monolayers on planar solid surfaces. *Colloid J.* 2015. Vol. 77, no. 5. P. 537–555.
33. Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous and diamond-like carbon. *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 64, no. 7. P. 075414.
34. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y. Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21, no. 2. P. 273–279.
35. Honig E.P., Hengst J.T., Engelsens D.D. Langmuir-Blodgett Deposition ratios. *J. Colloid Interface Sci.* 1973. Vol. 43, no. 1. P. 92–102.
36. Nyapshaev I.A., Ankudinov A.V., Stovpyaga A.V., Trofimova E.Y., Eropkin M.Y. Diagnostics of living cells under an atomic force microscope using a submicron spherical probe with a calibrated radius of curvature. *Tech. Phys.* 2012. Vol. 57, no. 10. P. 1430–1437.
37. Anisimov A.N., Soltamov V.A., Breev I.D., Khalisov M.M., Babunts R.A., Ankudinov A.V., Baranov P.G. Physical foundations of an application of scanning probe with spin centers in SiC for the submicron quantum probing of magnetic fields and temperatures. *JETP Letters*. 2018. Vol. 108, no. 9. P. 610–615.
38. Heinrich G., Klüppel M. Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002. P. 44.

Поступила в редакцию 23.10.18

После доработки 15.04.19

Принята к публикации 18.04.19