

3. С увеличением содержания акцепторов бора в алмазе количество образовавшихся СН-центров увеличивается; вероятно, это связано с тем, что акцепторы бора создают дополнительные напряжения в кристалле, способствующие захвату водорода и образованию связей с водородом.

В роботі було проведено дослідження по отриманню монокристалів алмазу зі стійкими СН-центрами. Визначено склади сплавів-розчинників та оптимальні р, Т-параметри вирошування.

Ключові слова: монокристали алмазу, розчин-розплавні системи, водень, СН-центри.

In this paper researches on obtaining diamond single crystals with stable CH-centers were carried out. The compositions of metal-solvents and optimal p, T-parameters of growth were determined.

Key words: diamond single crystals, solution-melt systems, hydrogen, CH-centers.

Литература

1. On the interaction of molecular hydrogen with diamonds: an experimental study using nuclear probes and thermal desorption / A. A. Shiryayev, D. Grambole, A. Rivera, F. Herrmann // *Diamond and Related Mater.* – 2007. – **16**. – P. 1479–1485.
2. Shiryayev A. A., Frost D. J., Langenhorst F. Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at HPHT conditions // *Diamond and Related Mater.* – 2007. – **16**. – P. 503–511.
3. The relationship between infrared absorption and A defect concentration in diamond / S. R. Boyd, I. Kiflawi, G. S. Woods // *Ibid.* – 1994. – **69**, N6. – P. 1149–1153.
4. Mendelssohn M. J., Milledge H. I. Geologically significant information from routine analysis of the mid-infrared spectra of diamonds // *Inter. Geol. Rev.* – 1995. – **37**. – P. 95–110.

Поступила 20.06.13

УДК 621.921.343

А. Д. Шевченко, д-р техн. наук¹; **Г. Д. Ильницкая**, канд. техн. наук²;
В. Н. Ткач, д-р физ.-мат. наук²; **А. Н. Соколов**, канд. техн. наук²;
Г. А. Базалий²; **И. Н. Зайцева**²; **Е. А. Барановская**²; **Е. А. Загора**²

¹*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев*

²*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

НАНОАЛМАЗНЫЕ ПОРОШКИ С РАЗНЫМИ МАГНИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Приведены результаты исследований получения наноалмазных порошков с разными магнитными характеристиками. Показано, что после модификации поверхности наноалмазных порошков марок АСУД 95 и АСУД 75 ферромагнитным порошком в два-три раза повышаются их магнитные характеристики. С увеличением концентрации ферромагнитного порошка магнитные характеристики наноалмазных порошков также повышаются.

Ключевые слова: наноалмазные порошки, ферромагнитный порошок, магнитный момент, удельная магнитная восприимчивость, содержание примесей и включений.

Введение

В настоящее время расширяются исследования по применению наноалмазов в медицине. Особенно интенсивно ученые изучают процессы воздействия магнитного поля в различных биологических системах, а также возможности управления этими процессами и прогнозирования их последствий. В результате исследований установлено и теоретически доказано, что углеродные структуры под воздействием электромагнитного облучения могут приобретать магнитные свойства парамагнетика или ферромагнетика [1]. Возможность изменения магнитных свойств углеродных материалов повышает способность применения наноалмазных порошков в медицине в качестве носителей лекарственных препаратов. В этой связи получение наноалмазных порошков с разными магнитными свойствами является актуальной задачей.

Известно, что нанодисперсные алмазные порошки имеют высокую удельную поверхность с активной химией поверхности [2]. Находящиеся на поверхности частичек наноалмаза примеси элементов – Si, Ti, Cr, Fe и другие могут оказывать токсическое действие. Уменьшение содержания примесей и функциональных групп на поверхности частиц наноалмазных порошков является необходимым условием для применения этих порошков в медицине. Цель настоящей работы – получить наноалмазные порошки с разными магнитными характеристиками за счет функционализации их поверхности.

Методика исследования

Исследовали наноалмазные порошки марок АСУД 95 и АСУД 75 производства фирмы «АЛИТ». Для дополнительной очистки поверхности наноалмазных порошков использовали низкотемпературную обработку суспензии наноалмазного порошка [3], при которой замораживание до полной кристаллизации воды проводили в морозильной камере. Затем поэтапно размораживали твердый образец суспензии от верхних границ к центральной части образца суспензии наноалмазных порошков с получением отдельных фракций суспензии наноалмазных порошков. Наноалмазные порошки отдельных фракций, полученные в результате размораживания твердого образца суспензии, высушивали. На эти порошки наносили мелкодисперсные частицы железа из водной суспензии оксида железа.

При исследованиях в наноалмазных порошках контролировали магнитные свойства по изменению их удельной магнитной восприимчивости и магнитного момента. Измерения магнитного момента выполняли на вибрационном магнитометре «Vibrating Magnetometer 7404 VSM» (фирмы «Lake Shore Cryotronics, Inc», США). Магнитометр позволяет экспериментально исследовать магнитный момент в диапазоне 10^{-7} – 10^3 EMU и широком интервале температур 8–1273 К. При этом магнитный момент измеряется непосредственно в компьютерно-автоматизированных условиях всех типов материалов (диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики, ферримагнетики, антиферромагнетики, магнито-оптические материалы, анизотропные материалы): порошки, пленки, монокристаллы, жидкости. Магнитометр позволяет измерять петли гистерезиса и их параметры: намагниченность насыщения, остаточную намагниченность, коэрцитивную силу, магнитную восприимчивость. Массу исследуемых образцов определяли с помощью электронных микровесов AB135-S/FACT с автокомпенсацией (фирма «Mettler Toledo», Швейцария). Чувствительность весов составляет 10^{-5} г.

В полученных наноалмазных порошках определяли общее содержание примесей и включений в виде несгораемого остатка [4]. Элементный состав примесей и включений этих порошков алмаза измеряли рентгенофлуоресцентным интегральным анализом с использованием растрового электронного микроскопа «BS-340» и энергодисперсного анализатора рентгеновских спектров «Link-860». Для определения элементного состава примесей и включений применяли переработанную программу количественного анализа ZAF-4FLS, разработанную фирмой «Link» (Великобритания) [5].

Адсорбционно-структурные и физико-химические исследования поверхности порошков проводили классическим методом адсорбции газов при низкой температуре в соответствии с принципом БЭТ с помощью газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 («Quantachrome», США) [6] и «Accusorb 2100» («Кульptronикс»), предназначенных для измерения пористости, удельной площади поверхности, радиуса пор и пр.

Степень гидрофильности оценивали по изменению свободной энергии насыщения поверхности порошков парами воды [7].

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты измерения удельной магнитной восприимчивости, несгораемого остатка, общего содержания примесей и других характеристик образцов наноалмазных порошков марок АСУД 95 и АСУД 75 исходных и после низкотемпературной обработки приведены в табл. 1, элементный состав примесей в наноалмазах этих образцов – в табл. 2.

Таблица 1. Характеристики качества наноалмазных порошков марок АСУД95 и АСУД75 исходных и после низкотемпературной обработки

Характеристика	Значение в исследуемых образцах			
	исходных		после низкотемпературной обработки	
	АСУД 95	АСУД 75	АСУД 95	АСУД 75
Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$	0,24	2,31	-0,10	0,15
Несгораемый остаток, %	0,55	0,85	0,38	0,51
Общее содержание примесей, атом. %	0,523	0,756	0,256	0,485
Свободная энергия насыщения поверхности парами воды, Дж/г-моль	115,4	135,4	102,4	126,3
Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	241,5	258,0	235,0	269,1
Адсорбционный потенциал, Дж/г	203,5	315,2	216,1	330,4

Таблица 2. Оценка элементного состава примесей и включений в наноалмазных порошках марок АСУД 95 и АСУД 75 исходных и после низкотемпературной обработки

Элемент	Содержание примесей и включений в исследуемых образцах, атом. %			
	исходных		после низкотемпературной обработки	
	АСУД 95	АСУД 75	АСУД 95	АСУД 75
Si	0,137	0,147	0,086	0,111
Ti	0,036	0,101	0,043	0,036
Cr	0,035	0,083	0,081	0,031
Fe	0,084	0,111	0,018	0,078
Al	0,038	0,083	0,016	0,036
Mg	0,193	0,231	0,012	0,193
Всего	0,523	0,756	0,256	0,485

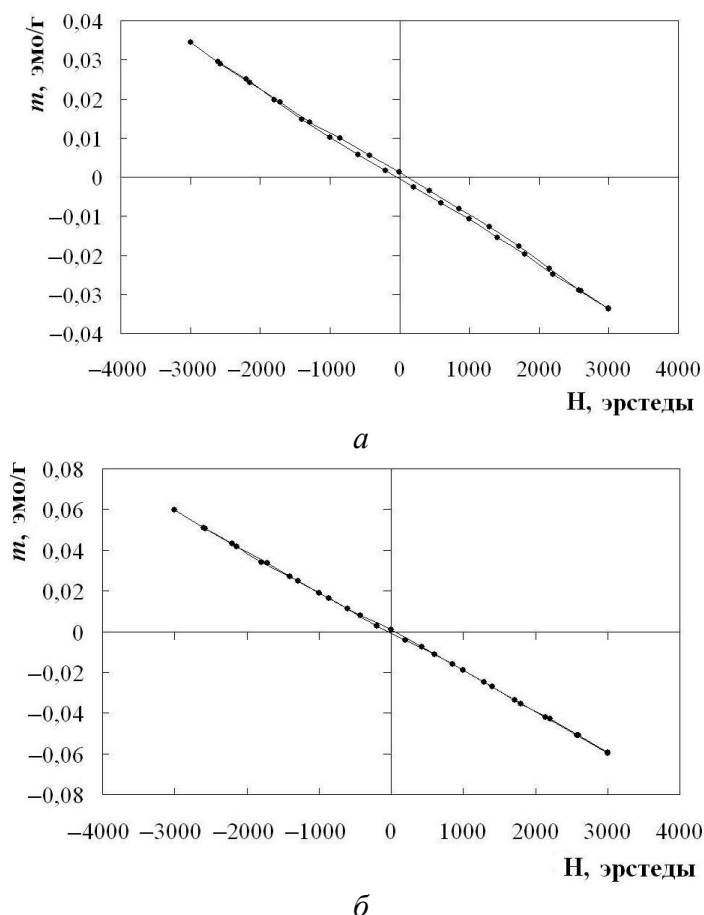


Рис. 1. Зависимость удельного магнитного момента от величины напряженности магнитного поля при 300К для магнитометра нанодIAMONДОВ марки АСУД 95: а – исходных; б – после низкотемпературной обработки

незначительно повышается, что способствует повышению гидрофильности порошков.

С помощью современного вибрационного магнитометра исследовали магнитные моменты образцов исходных марок АСУД 95 и АСУД 75 и после низкотемпературной обработки. Магнитный момент исходных образцов нанодIAMONДОВ марки АСУД 95 составил $-0,0341$ эму/г, после низкотемпературной обработки - $-0,0591$ эму/г, для алмазов марки АСУД 75 – соответственно $-0,0400$ эму/г и $-0,048$ эму/г. Изменения магнитного момента исходных образцов нанодIAMONДОВ марки АСУД 95 показаны на рис. 1, а, после низкотемпературной обработки – на рис. 1, б.

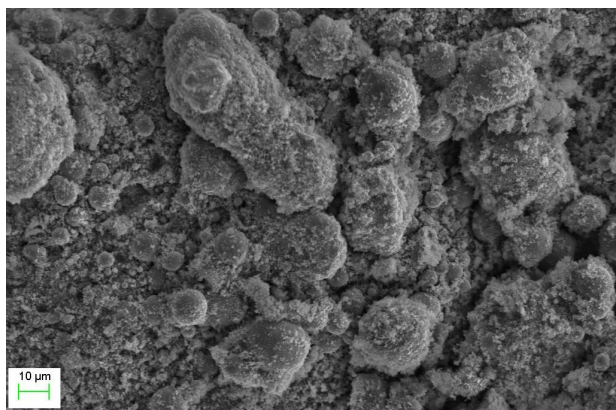


Рис. 2. Электронное изображение ферромагнитного порошка оксида железа (Fe_3O_4)

Электронное изображение ферромагнитного порошка оксида железа (Fe_3O_4) показано на рис. 2.

Как следует из данных табл. 1, 2, алмазы марок АСУД 95 и АСУД 75 после низкотемпературной обработки менее загрязнены по сравнению с исходными алмазами этих марок. На это указывают более низкие значения несгораемого остатка и общего содержания примесей и включений. Большое содержание ферромагнитных примесей в исходном образце свидетельствует о более высоком значении удельной магнитной восприимчивости. Эти данные подтверждают результаты элементного состава нанодIAMONДОВ (табл. 2). Снижение содержания примесей и включений на поверхности нанодIAMONДОВ после низкотемпературной обработки способствует повышению удельной площади поверхности нанодIAMONДОВ марки АСУД 75 и незначительному снижению удельной площади поверхности нанодIAMONДОВ марки АСУД 95, а также повышению адсорбционной активности нанодIAMONДОВ за счет увеличения их адсорбционного потенциала. При этом свободная энергия насыщения поверхности парами воды,

Как следует из данных рис. 2, ферромагнитный порошок оксида железа (Fe_3O_4) содержит большое количество частиц размером менее 10 нм.

Модифицировали поверхность наноалмазных порошков путем добавления водного раствора ферромагнитного порошка к водной суспензии наноалмазного порошка при постоянном перемешивании.

При модифицировании частицы оксида железа, закрепляясь на активных центрах поверхности алмазных частиц за счет ненасыщенных связей, способствуют повышению магнитных свойств наноалмазов.

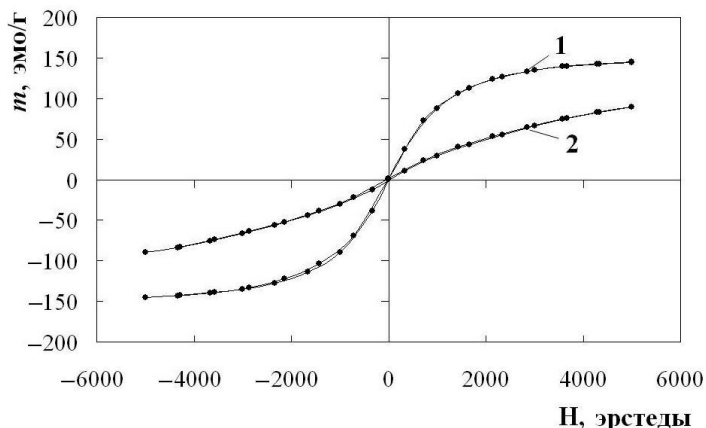


Рис. 3. Показания вибрационного магнитометра для образцов наноалмазов марки АСУД 95 разной концентрации ферромагнитного порошка: 1 – 10%; 2 – 20 %

Результаты модификации поверхности наноалмазов марки АСУД 95 показаны на рис. 3: 1 – петля гистерезиса при концентрации оксида железа (Fe_3O_4) 10%, 2 – 20%.

Как следует из данных рис. 3, с увеличением концентрации ферромагнитного порошка оксида железа (Fe_3O_4) (кривая 2) повышается магнитный момент наноалмазного порошка. При модифицировании поверхности наноалмазов марки АСУД 75 также зарегистрировали повышение магнитного момента с увеличением концентрации ферромагнитного порошка.

Магнитные характеристики (магнитный момент, удельная магнитная восприимчивость и коэрцитивная сила) наноалмазных порошков марок АСУД 95 и АСУД 75 после модификации их поверхности приведены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, при увеличении концентрации ферромагнитного порошка повышаются удельная магнитная восприимчивость и магнитный момент наноалмазов и снижается их коэрцитивная сила.

Таблица 3. Магнитные характеристики наноалмазных порошков марок АСУД 95 и АСУД 75 после модификации их поверхности

Марка алмазов	Концентрация оксида железа (Fe_3O_4), %	Магнитный момент, эм/г	Коэрцитивная сила, эрстеды	Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$
АСУД 95	20	89,9	33,83	2,25
	30	145,0	5,67	3,63
АСУД 75	20	106,6	16,26	2,66
	30	118,0	8,43	2,95

Таким образом, в результате модификации поверхности наноалмазных порошков ферромагнитным порошком в виде оксида железа (Fe_3O_4) получили наноалмазные порошки с высокими магнитными характеристиками, пригодные для создания магниточувствительных композиций, предназначенных для применения в онкологии.

Выводы

1. В результате исследований получены наноалмазные порошки марок АСУД 95 и АСУД 75 с высокими магнитными характеристиками.
2. Показано, что после модификации поверхности наноалмазных порошков АСУД 95 и АСУД 75 на три-четыре порядка повышаются их магнитные характеристики.
3. Установлено, что с увеличением концентрации ферромагнитного порошка повышаются магнитные характеристики наноалмазных порошков.

Наведено результати досліджень отримання наноалмазних порошків з різними магнітними характеристиками. Показано, що після модифікації поверхні наноалмазних порошків марок АСУД 95 і АСУД 75 феромагнітним порошком вдвічі-втричі підвищуються їх магнітні характеристики. Зі збільшенням концентрації феромагнітного порошку магнітні характеристики наноалмазних порошків так само підвищуються.

Ключові слова: наноалмазні порошки, феромагнітний порошок, магнітний момент, питома магнітна сприйнятливість, вміст домішок і включень.

The results of researches of reception nanodiamond powders with different magnetic characteristics are submitted in article. It is shown, that after carrying out of updating of a surface nanodiamond powders ASUD95 and ASUD75 by a ferromagnetic powder their magnetic raise. With increase in concentration of a ferromagnetic powder magnetic characteristic nanodiamond powders amplify.

Key words: nanodiamond powder, a ferromagnetic powder, the magnetic moment, a specific magnetic susceptibility, the contents of impurity and inclusions.

Литература

1. Магнитные характеристики и противоопухолевая активность наноконструкта, состоящего из детонационного наноалмаза и доксорубина. В. Е. Орел, А. Д. Шевченко, Г. П. Богатырева, О. В. Лещенко и др. // Сверхтвердые матер. – 2012. – № 3. – С. 42–51.
2. Наноалмазы: синтез, свойства, применение. Н. В. Новиков, В. В. Даниленко, Г. П. Богатырева, В. И. Падалко // Контенант. – 2010. июнь. – С. 4–22.
3. Пат. України № 98875, МПК С01В 31/06 (2006.01), В82У 40/00. Спосіб очистки поверхні наноалмазного матеріалу / Г. П. Богатирьова, Г. Д. Ільницька, М. А. Мариніч, О. М. Соколов, О. В. Левченко. – Заяв. 26.01.2011; Опубл. 11.07.2012; Бюл. № 13.
4. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. – К.: Госстандарт Украины, 1996. – 69 с.
5. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализатор. – М.: Мир, 1979. – 582 с.
6. Влияние количества ортофосфорной кислоты на развитие пористой структуры углей при химическом активировании кукурузных кочерыжек: / Доп. Нац. акад. наук України. Н. В. Сыч, В. В. Стрелко, Н. Н. Цыба, А. М. Пузий. – 2009. – №7. – С. 144–148.
7. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. Влияние различных методов модифицирования алмазных микро- и субмикророшков на энергетическое состояние их поверхности // Междунар. науч. конф. «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур». Сб. науч. тр. – Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины. – 2008. – С. 299–302.

Поступила 05.07.13