

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Gaponenko, S.V. Optical properties of semiconductor nanocrystals / S.V. Gaponenko. – Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998. – 260p.
2. Klimov, V.I. Nanocrystal quantum dots / V.I. Klimov. - CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2010. - 469p.
3. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices / Min-rui Gao [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P.2986-3017.
4. Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals / C.Coughlan [et al.] // Chem. Rev. - 2017. – V.117, N9. –P. 5865–6109.
5. Горбачев, В.В. Полупроводниковые соединения  $A^I_2B^{VI}$  / В.В. Горбачев. – Москва: Металлургия, 1980. – 132 с.
6. Reversible tunability of the near-infrared valence band plasmon resonance in  $Cu_{2-x}Se$  nanocrystals / D. Dorfs [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V.133, N29. – P. 11175–11180.
7. Faucheaux, J.A. Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: physical principles and new opportunities / J.A.Faucheaux, A. L. D. Stanton, P. K. Jain // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – V.5, N6. - P. 976–985.
8. Sol-gel silica glasses with nanoparticles of copper selenide: synthesis, optics and structure / V.S. Gurin [et al.] // Intern. J. Inorg. Mater. – 2001. Vol. 3. – P. 493–496.
9. Structure and optical properties of  $Cu_xO$ - and  $Cu_xSe$ -doped sol-gel silica glasses / V.S. Gurin [et al.] // Mater. Sci. Eng. C – 2003. - Vol. 23. - P.1063-1067.
10. Copper and copper selenide nanoparticles in the sol-gel matrices: Structural and optical / V.S. Gurin [et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2006. – Vol. 26. - P. 952-955.
11. Климов В.В. Наноплазмоника / Москва: Физматлит. - 2010. - 480с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА В УЛЬТРАДИСПЕРНЫХ АЛМАЗАХ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Г. А. Гусаков<sup>1</sup>, М. П. Самцов<sup>1</sup>, А. А. Луговский<sup>2</sup>,  
В. А. Пархоменко<sup>2</sup>, И. И. Азарко<sup>3</sup>

---

<sup>1)</sup> *Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь, e-mail: gga68@rambler.ru*

<sup>2)</sup> *Учреждение БГУ "Республиканский центр проблем человека", ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Беларусь,*

<sup>3)</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, e-mail: azarko@bsu.by*

Методом ЭПР исследовано влияние постростовых термообработок ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза на воздухе и в вакууме на содержание в них примеси железа. Показано, что термообработка на воздухе приводит к увеличению концентрации примеси железа пропорционально потерям массы образца. Отжиг в вакууме приводит к снижению концентрации железа, по-видимому, за счет перехода части примеси в парамагнитное состояние. Показано, также, что ультразвуковая обработка ультрадисперсных алмазов в концентрированной соляной кислоте эффективно очищает УДА от примеси железа.

**Ключевые слова:** ультрадисперсные алмазы; примесь железа; ЭПР.

# INVESTIGATION OF IRON IMPURITY IN DETONATION NANODIAMONDS

G. A. Gusakov<sup>1</sup>, M. P. Samtsov<sup>1</sup>, A. A. Lugovsky<sup>2</sup>,  
V. A. Parkhomenko<sup>2</sup>, I. I. Azarko<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> *A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Kurchatov st., 7, 220045, Minsk, Belarus*

<sup>2)</sup> *Institution of BSU "Republican Center for Human Problems", Kurchatov st., 7,  
220045, Minsk, Belarus*

<sup>3)</sup> *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

*Corresponding author: G. A. Gusakov (gga68@rambler.ru)*

The effect of post-growth heat treatment of detonation nanodiamonds in air and in vacuum on the content of iron impurities in them has been studied by the ESR method. It is shown that heat treatment in air leads to an increase in the iron impurity concentration in proportion to the weight loss of the sample. Annealing in vacuum leads to a decrease in the iron concentration, apparently due to the transition of a part of the impurity to a nonparamagnetic state. It has also been shown that ultrasonic treatment of nanodiamonds in concentrated hydrochloric acid effectively removes iron impurities.

**Key words:** ultrafine diamonds; iron impurity; ESR.

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств, ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) в последнее время вызывают все больший интерес для различных биомедицинских приложений. Малые размеры ультрадисперсных алмазов (единицы нм), их низкая токсичность и биосовместимость, возможность направленной сложной функционализации поверхности и способность наноалмазов флуоресцировать при возбуждении ультрафиолетом или видимым светом - сочетание этих характеристик делает УДА перспективным кандидатом для широкого использования в современных нанобиотехнологиях, включая разработку эффективных антибактериальных препаратов, создание платформ для адресной доставки лекарственных препаратов и люминесцентных меток, предназначенных для диагностической визуализации патологических очагов и их мониторинга в процессе лечения, создание биосовместимых покрытий хирургических имплантантов и искусственных субстратов для тканевой инженерии [1–6]. Однако на пути практического использования алмазов детонационного синтеза остается еще ряд не решенных проблем. Основная проблема заключается в том, что существующая в настоящее время технология получения УДА не обеспечивает необходимую однородность состава и воспроизводимость характеристик данного материала [1, 2]. Одной из особенностей УДА является наличие в составе значительного количества трудноудаляемых примесей. После стадии очистки в УДА обычно наблюдается присутствие железа до 0,5 масс. % (в основном приповерхностного), а также хрома, титана, кремния, магния, натрия. Наличие такого количества примесей снижает биологическую активность УДА и препятствует их использованию в медицине [2, 3]. В этой связи, актуальной является задача по разработке эффективных методов очистки порошков УДА от металлических примесей. Кроме того, представляет интерес исследование поведения примеси железа при различных постростовых обработках, применяемых для направленной функционализации поверхности УДА.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе исследовался порошок марки УДА-ГО-СП производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск). Для очистки УДА от поверхностных металлических примесей применялась обработка наноалмаза в концентрированной соляной кислоте в ультразвуковой ванне (35 kHz, 30W) при комнатной температуре. После обработки осадок УДА многократно промывали дистиллированной водой и отделяли центрифугированием. Количество циклов очистки варьировалось от 1 до 6. Образцы УДА до и после очистки от примеси железа также подвергали различным термообработкам, которые обычно используются для унификации состава поверхностных функциональных групп. Термообработка на воздухе проводилась в температурном интервале  $T = 400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3–11 часов. Термообработка в вакууме ( $10^{-2}$  Па) проводилась при  $T = 720\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1,5 часа.

Структура и примесный состав образцов исследовалась методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронного микронзонда на электронном микроскопе LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия) с приставкой Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). В качестве основного метода анализа примеси железа использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР записывали при 77 К на спектрометре «Varian E-112» (США) в X-диапазоне на частоте 9,35 ГГц при модуляции поля 25 кГц, амплитуде модуляции 1–4 Гс, мощности СВЧ 1–5 мВт. Параметры g-тензора определяли относительно линий сверхтонкой структуры (СТС)  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ .

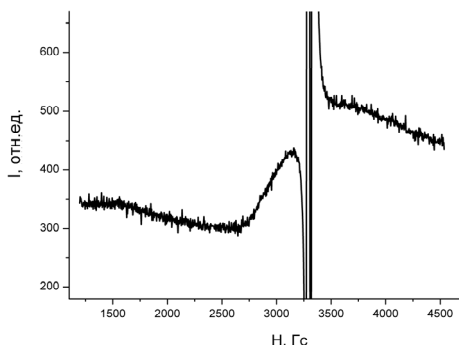
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным микронзондового анализа, содержание углерода в исходном порошке УДА составляло 93 вес.%. Образец содержал примесь кислорода (6 вес.%), примесь железа (0,38 вес.%), примесь титана (0,21 вес.%), примесь серы (0,14 вес.%), а также следы хлора и алюминия. Данный примесный состав характерен для промышленных порошков УДА.

В спектрах ЭПР исходного образца УДА регистрируется одиночный сигнал с g-фактором 2,0024, форма линии которого хорошо описывается уравнением Лоренца. Ширина линии составляет  $\sim 7,5$  Гс. Данная линия характерна для углеродных материалов и соответствует оборванным связям атомов углерода. Узкая линия наблюдается на

фоне слабой сверхширокой ( $\Delta H \sim 1200$  Гс) линии с g-фактором, близким к значениям g-фактора свободного электрона  $g_e = 2,0023$  (рис.). Подобные линии характерны для соединений железа (III) в низкоспиновом состоянии [7].

Характер изменения сигнала ЭПР примеси железа в образцах УДА в результате различных обработок приведен в таблице. Все полученные результаты нормировались на интенсивность сигнала в исходном образце.



Характерный спектр ЭПР  
исходного образца УДА

**Характер изменения сигнала ЭПР примеси железа в образцах УДА  
в результате различных обработок**

№	Образец	Интенсивность ЭПР-сигнала приме- си железа (III), отн.ед.	Примечания
1	Исходный сушка при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$	1	
2	Отжиг на воздухе $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t = 11$ часов	1,28	Потеря массы при от- жиге ~ 16%
3	Отжиг на воздухе $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t = 5$ часов	1,42	Потеря массы при от- жиге ~ 25%
4	Отжиг на воздухе $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t = 3$ часа	1,78	Потеря массы при от- жиге ~ 38%
5	Отжиг в вакууме $T = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t = 1,5$ часа	0,3	Потеря массы при от- жиге ~ 8,5%
6	1-кратная обработка в HCl	0,72	
7	3-кратная обработка в HCl	0,28	
8	6-кратная обработка в HCl	0,025	
9	3-кратная обработка в HCl + Отжиг на воздухе $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t = 3$ часа	0,6	Потеря массы при от- жиге ~ 50%
10	3-кратная обработка в HCl + Отжиг на воздухе $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t = 3$ часа + 3-кратная обработка в HCl	0,125	
11	6-кратная обработка в HCl + Отжиг на воздухе $T = 425\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $t = 6$ часов	0,03	Потеря массы при от- жиге ~ 7,5%

Из приведенных в таблице данных следует, что отжиг на воздухе приводит к увеличению концентрации железа в образце (образцы 1–4). Увеличение сигнала ЭПР коррелирует с потерями массы образца при отжиге. Возможно, также происходит доокисление примеси железа. Отжиг в вакууме (образец 5) приводит к заметному снижению интенсивности сигнала ЭПР. Причина пока не ясна. Возможно идет восстановление окислов железа с образованием карбидов.

Многokратная ультразвуковая обработка в HCl (образцы 6–8) приводит к существенному снижению содержания железа в образцах (до 40 раз при 6-кратной промывке). 3-кратная обработка, очевидно, недостаточна. Интересно, также, отметить, что 3-кратная обработка УДА в HCl приводит к увеличению скорости окисления нанo-алмазов. В то время как после 6-кратной обработки скорость окисления снижается. Данный эффект также требует дополнительного изучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использованный в настоящей работе способ «холодной» ультразвуковой обработки в концентрированной соляной кислоте эффективно очищает УДА от железа и ряда других неалмазных примесей и может быть использован в производстве УДА

для биомедицинских приложений. Для полной очистки УДА от примеси железа требуется, как минимум, 6-кратная обработка наноалмазов в HCl.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Detonation Nanodiamonds: Science and Applications. A. Vul', O. Shenderova, Eds. Boca Raton: Pan Stanford Publishing, 2013.
2. Nanodiamonds. J.-C. Arnault, Ed. London: Elsevier, 2017.
3. K. Turcheniuk, V.N. Mochalin Biomedical applications of nanodiamond (Review) // Nanotechnology, 2017, V. 28, P. 252001 (27pp).
4. Chauhan S. Nanodiamonds with powerful ability for drug delivery and biomedical applications: Recent updates on in vivo study and patents / S. Chauhan, N. G. Jain, U. Nagaich // J. Pharm. Anal. – 2020. – Vol. 10, №1. – P. 1-12.
5. Fluorescent nanodiamond tracking reveals intraneuronal transport abnormalities induced by brain-disease-related genetic risk factors / S. Haziza [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2017. – Vol. 12, №4. – P. 322-328.
6. Whitlow, J. Multifunctional nanodiamonds in regenerative medicine: Recent advances and future directions / J. Whitlow, S. Pacelli, A. Paul // J. Control. Release. – 2017. – № 261. – P. 62-86.
7. Gütllich, P. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I / P. Gütllich, –New York: Springer, 2004. – 337с.

### НОВЫЕ РЕЗИСТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАПСУЛИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ СЛОЯМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

**О. Ф. Демиденко, А. Л. Желудкевич, Г. А. Говор,  
С. С. Василевский, А. О. Ларин**

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. Петруся Бровки, 19, 220072 Минск, Беларусь,  
e-mail: orion\_minsk@tut.by*

Разработана комбинированная методика для получения новых резистивных материалов на основе микропорошков железа путем нанесения наноразмерных слоев на их частицы. Установлены закономерности изменения электросопротивления полученных материалов от температуры в диапазоне температур от 150 до 800 °С. Полученные композиционные резистивные материалы являются канальными проводниками с перколяционным механизмом проводимости. Величина удельного сопротивления и характер его изменения с ростом температуры определяется режимом термообработки. Разработана трехэтапная методика и изготовлены экспериментальные образцы компонентов для электротехнических изделий в виде пленочных нагревательных элементов на металлических подложках с применением разработанных материалов.

**Ключевые слова:** резистивный материал; микропорошки металлов; наноразмерные слои; композиционный материал; удельное электросопротивление.