



(51) МПК  
*C01B 31/06* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)  
*B82Y 10/00* (2011.01)  
*B82Y 15/00* (2011.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)  
*C30B 29/04* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011140941/05, 08.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
08.03.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
09.03.2009 EP 09305216.5

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2013 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 10.04.2015 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 1990313 A1, 12.11.2008; . US 2006/0022386 A1, 02.02.2006. CHI CHENG FU et al, Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers, PNAS, 2007, v. 104, no. 3, p.p. 727-731. SU 604578 A, 30.04.1978. EP 1288162 A2, 05.03.2003. US 2005/0086870 A1, 28.04.2005. КУЛАКОВА И.И., Химия поверхности наноалмазов, Физика (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 10.10.2011

(86) Заявка РСТ:  
EP 2010/052910 (08.03.2010)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2010/102977 (16.09.2010)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

КЮРМИ Патрик (FR),  
БУДУ Жан-Поль (FR),  
ТОРЕЛЬ Аллен (FR),  
ЕЛЕЦКО Федор (DE),  
СЕННУР Мохамед (FR)

(73) Патентообладатель(и):

ЭНСЭРМ (ЭНСТИТИЮ НАСЪОНАЛЬ ДЕ  
ЛЯ САНТЕ Э ДЕ ЛЯ РЕШЕРШ  
МЕДИКАЛЬ) (FR),  
АРМИН (FR)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КУБИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к нанотехнологии и может быть использовано для маркирования молекул, квантовой обработки информации, магнитометрии и синтеза алмаза химическим осаждением из газовой фазы. Порошок кристаллического алмаза с максимальным размером частиц от 2 мкм до 1 мм измельчают азотной струей в течение 1-5 ч с давлением

измельчения 500 кПа с получением тонкого порошка, который затем измельчают в планетарной мельнице с шарами из карбида вольфрама. Полученный наноизмельченный порошок обрабатывают в автоклаве смесью фтористоводородной и азотной кислот при температуре 100-200°C. Центрифугированием извлекают флуоресцентные кубические

нанокристаллы алмаза преимущественно круглой формы с максимальным размером не более 100 нм, содержащие до 2000 ч./млн легирующей добавки, например азота, и до 50 ч./млн примесей.

Поверхность нанокристалла алмаза содержит слой аморфного углерода. 5 н. и 10 з.п. ф-лы, 8 ил.

(56) (продолжение):

твёрдого тела, 2004, т. 46, вып. 4, с.с. 621 – 623. ВЕРЕЩАГИН А.Л., Свойства детонационных наноалмазов, Барнаул, Издательство АлтГТУ, 2005, с.с. 88, 89. ПУЗЫРЬ А.П. и др., Детонационные наноалмазы с новыми свойствами, Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, Красноярск, 2003, с.с. 96, 97, табл. 1

R U 2 5 4 7 0 0 9 C 2

R U 2 5 4 7 0 0 9 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C01B 31/06* (2006.01)*B82B 1/00* (2006.01)*B82Y 10/00* (2011.01)*B82Y 15/00* (2011.01)*B82Y 40/00* (2011.01)*C30B 29/04* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011140941/05, 08.03.2010**(24) Effective date for property rights:  
**08.03.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
**09.03.2009 EP 09305216.5**(43) Application published: **20.05.2013** Bull. № 14(45) Date of publication: **10.04.2015** Bull. № 10(85) Commencement of national phase: **10.10.2011**(86) PCT application:  
**EP 2010/052910 (08.03.2010)**(87) PCT publication:  
**WO 2010/102977 (16.09.2010)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KJuRMI Patrik (FR),  
BUDU Zhan-Pol' (FR),  
TOREL' Alen (FR),  
ELETsKO Fedor (DE),  
SENNUR Mokhamed (FR)**

(73) Proprietor(s):

**EhNSEhRM (EhNSTITJu NAS'ONAL' DE LJJa  
SANTE Eh DE LJJa REShERSH MEDIKAL')  
(FR),  
ARMIN (FR)**(54) **METHOD OF PRODUCING CUBIC NANOCRYSTALS OF DIAMOND**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to nanotechnology and can be used for labelling molecules, quantum information processing, magnetometry, and synthesis of diamond by chemical vapour deposition. Crystalline diamond powder with a maximum particle size of 2 microns to 1 mm is ground by the nitrogen jet for 1-5 hours with the grinding pressure of 500 kPa to obtain the fine powder which is then milled in a planetary mill with balls of tungsten carbide. The resulting nano-ground powder is autoclaved with the mixture of

hydrofluoric acid and nitric acid at a temperature of 100-200°C. The fluorescent cubic nanocrystals of diamond of predominantly circular shape are recovered by centrifugation, with a maximum size of not more than 100 nm, comprising up to 2,000 ppm alloy addition, such as nitrogen, and up to 50 ppm of impurities. The surface of the diamond nanocrystal comprises a layer of amorphous carbon.

EFFECT: obtaining diamond nanocrystals.

15 cl, 8 dwg

Настоящее изобретение относится к способу получения кубических нанокристаллов алмаза. Изобретение относится также к кубическому нанокристаллу алмаза, который может быть получен в соответствии со способом настоящего изобретения.

5 Наноалмазы представляют собой ультрамалый высококристаллизованный С-алмаз. Размер наноалмаза обычно равен или меньше 100 нм и может быть равен или меньше примерно 10 нм, как, например, 5 нм.

Наноалмазы недавно привлекли растущий интерес для применений в физике, химии и биологии из-за собственной флюоресценции по отношению к оптически активным дефектам.

10 В соответствии с различными вариантами они могут использоваться следующим образом:

- изолированные цветные центры алмаза используются в физике как источники единичного фотона для квантового вычисления, квантовой криптографии, и наноалмазы с введенной АВ (NV) (азотной вакансией) могут также использоваться как датчики магнитного поля с достижением атомного (суб-нм) пространственного разрешения и чувствительности порядка мГ для инновационной магнитометрии с отображением наноуровня;

- в биологии исключительная светостойкость цветных центров алмаза делает доступными многие применения в отображении и слежении единичной молекулы. Действительно менее 10 нм флюоресцентные наноалмазы идеально приспособлены для одночастичного слежения за внутриклеточной динамикой: так малый размер снижает резкое влияние на диффузию в клеточной среде и отсутствие мигания делает намного легче восстановление траектории с меньшей необходимостью в алгоритмах слежения для решения соответствия от кадра к кадру; они также могут использоваться для количественных аспектов биохимии жизненных процессов (ДНК-чип, количественный PCR, иммунное определение генных продуктов в здоровом состоянии и при болезни), так как они выдерживают длительные повторяющиеся измерения, что является недостижимым с традиционными флюорофорами; в биологии возможность маркировать молекулы (нуклеиновые кислоты, пептиды или белки) фотолюминесцентными ультрамалыми наноалмазами открывает новые перспективы для количественной биологии;

- в науке и промышленности материалов чистые и структурно хорошо определенные алмазные наночастицы могут полезно использоваться в качестве зародышеобразующей подложки для синтеза тонкопленочного алмаза химическим осаждением из паровой фазы (CVD) и замены взрывных алмазов, используемых в настоящее время для этой цели. Алмазные наночастицы регулируемой формы могут использоваться в качестве шлифовочного материала, когда требуются поверхности с ультранизкой шероховатостью, как, например, в компьютерной промышленности с жесткими дисками. Они могут также использоваться для изготовления режущего материала или для специальных применений, таких как биоэлектроника, или для последовательного генерирования интегральных схем. Наноалмаз может предпочтительно использоваться для покрытия линз и материалов с получением твердых неизменяемых верхних слоев.

Обычно используемые наноалмазы представляют собой взрывные наноалмазы, где алмазный материал получают взрывом. Алмазные частицы с диаметром около 5 нм образуются при взрыве смеси RDX (циклотриметилентринитрамина) и ТНТ (TNT) (тринитротолуола).

После синтеза алмаз экстрагируют из сажи с использованием высокотемпературного кипячения при высоком давлении в кислоте в течение длительного периода времени.

Зерна взрывного наноалмаза, которые обычно имеют алмазную кубическую решетку, являются структурно дефектными, и их форма является неоднородной и содержит множество фасок.

5 Главными барьерами к практическому использованию известных наноалмазов, таких как взрывные наноалмазы, являются низкая надежность способов получения и неоднородная форма указанных наноалмазов.

Таким образом, целью настоящего изобретения является создание способа получения кубических нанокристаллов алмаза, который является надежным и подходящим для получения нанокристаллов однородной формы.

10 Указанная цель достигается согласно настоящему изобретению способом получения кубических нанокристаллов алмаза, содержащим следующие последовательные стадии:

(а) обеспечение порошка кристаллического алмаза, где максимальный размер частиц порошка равен или больше 2 мкм и равен или меньше 1 мм;

15 (b) измельчение указанного микронного порошка кристаллического алмаза с использованием измельчения размалыванием азотной струей с тем, чтобы получить тонкомолотый порошок, где максимальный размер частиц тонкомолотого порошка составляет менее 2 мкм;

20 (с) наноизмельчение тонкомолотого порошка стадии b) с использованием планетарной шаровой мельницы с шарами из карбида вольфрама с тем, чтобы получить наноизмельченный порошок, содержащий частицы, максимальный размер которых составляет равно или менее 100 нм;

(d) кислотная обработка наноизмельченного порошка стадии с) с тем, чтобы растворить возможные частицы карбида вольфрама, которые могут быть получены на стадии с);

25 (е) извлечение кубических нанокристаллов алмаза центрифугированием.

Благодаря способу изобретения получают наноуглеродный материал, выполненный из ультрамалых кубических нанокристаллов алмаза круглой формы с обычным размером ниже 10 нм.

30 Способ настоящего изобретения открывает пути для промышленного экономически эффективного получения ультрамалых наночастиц чистого или легированного высоко кристаллизованного C-алмаза для многочисленных применений, таких как применения в физике, промышленности материалов, химии, биологии.

Согласно различным вариантам настоящего изобретения, которые могут быть объединены:

35 - частицы микронного порошка кристаллического алмаза стадии (а) имеют максимальный размер от 10 мкм до 200 мкм;

- измельчение размалыванием азотной струей стадии (с) происходит в течение от 1 ч до 5 ч с давлением измельчения, по меньшей мере, 5 бар (500 кПа);

40 - наноизмельчение стадии (с) осуществляется с корпусом, крышкой и шарами из сплава WC + 6% Co, причем размер шаров составляет 5-30 мм;

- наноизмельчение стадии (с) осуществляется с множеством последовательных периодов, разделенных периодами охлаждения с тем, чтобы температура наружной стенки корпуса оставалась ниже примерно 60°C, как, например, равно или ниже примерно 50°C;

45 - кислотная обработка стадии (d) содержит автоклавную обработку смесью фтористоводородной и азотной кислот при температуре в интервале от 100°C до 200°C;

- в процессе извлечения стадии (е) ультрачистую воду добавляют к образцу, получаемому в результате кислотной обработки стадии (d), указанную смесь

центрифугируют и первую таблетку собирают после выгрузки кислотного надосадочного слоя;

5 - первую таблетку суспендируют в ультрачистой воде с добавлением серной кислоты до рН равно или менее 1, указанную смесь центрифугируют и вторую таблетку собирают после выгрузки кислотного надосадочного слоя;

- вторую таблетку суспендируют в ультрачистой воде, нейтрализуют водным раствором аммиака и центрифугируют и где получаемый надосадочный слой накапливают и обессоливают фильтрацией.

10 Настоящее изобретение также относится к кубическому нанокристаллу алмаза, максимальный размер которого составляет равно или менее 100 нм, в котором:

- нанокристалл алмаза имеет округлую форму;

- поверхность нанокристалла алмаза содержит слой аморфного углерода, где число атомного соотношения указанного слоя равно или менее 1;

- нанокристалл алмаза состоит из углерода, содержащего:

15 - 0-2000 ч./млн легирующей добавки (добавок);

- менее или равно 50 ч./млн примеси (примесей). Согласно различным вариантам кубический нанокристалл алмаза может иметь следующие характеристики, которые могут быть объединены:

- указанный нанокристалл является флюоресцентным, и легирующей добавкой

20 (добавками) является (являются) азот (N) или азот, объединенный с никелем (Ni);

- указанный нанокристалл не является флюоресцентным, и легирующая добавка (добавки) выбрана (выбраны) из перечня, состоящего из бора (B), фосфора (P);

- максимальный размер нанокристалла алмаза является равен или менее 100 нм, может быть равен или менее 10 нм, как, например, около 5 нм.

25 Настоящее изобретение также относится к молекуле, маркированной любым из предшествующих кубических нанокристаллов алмаза.

Настоящее изобретение также относится к способу маркирования молекулы, содержащему прививку предшествующего кубического нанокристалла алмаза.

30 Настоящее изобретение также относится к применению предшествующих кубических нанокристаллов в использовании кубического нанокристалла алмаза в областях техники, выбранных из перечня, состоящего из маркирования биомолекулы, векторизации биомолекулы, биоанализа, квантовой обработки информации, магнитометрии, технологии отображения, синтеза алмаза химическим осаждением из паровой фазы, нанокompозитных компонентов.

35 Изобретение дополнительно описано в подробном описании неограничивающих примеров и вариантов, как описано и пояснено ниже.

На прилагающихся чертежах:

40 - на фигурах 1-4 представлены микрофотографии, полученные трансмиссионной электронной микроскопией, и данные кубических нанокристаллов алмаза согласно настоящему изобретению;

- на фигуре 5 представлено логарифмически нормальное распределение кубических нанокристаллов алмаза, полученных согласно способу настоящего изобретения;

- на фигуре 6 представлен спектр, полученный микроскопией с атомной силой, кубического нанокристалла алмаза согласно настоящему изобретению;

45 - на фигурах 7а и 7б представлены спектры кубического нанокристалла алмаза согласно настоящему изобретению.

Согласно варианту способа настоящего изобретения кубические нанокристаллы алмаза получают следующим образом:

- исходным материалом является микронный порошок высококристаллического синтетического алмаза (поставляемый как “Element Six PDA999 80-100”), содержащий 80-100 меш (187-150 мкм) блочные очень однородные кристаллы алмаза кубо-октаэдрической формы с чрезвычайно высокими жесткостью, термостойкостью и ударной прочностью;
- для превращения указанных микроалмазов в более мелкие частицы используют автогенное измельчение азотной струей, которое является предпочтительным по отношению к планетарному размалыванию шарами из нержавеющей стали, которое вызывает сильное загрязнение соединениями железа;
- образец 250 г исходного материала сначала измельчают в тонкий чистый порошок в течение 2 ч в 100 AFG струйной мельнице с псевдооживленным слоем (поставляемой компанией Hosokawa-Alpine, Германия) со скоростью потока азота  $60 \text{ м}^3/\text{ч}$  и высоким давлением измельчения (8 бар (800 кПа)). После данной стадии получают тонкий чистый серый порошок (с 97% частиц, имеющих размер менее 2 мкм);
- затем начинают операцию наноизмельчения с превращением струйно измельченного продукта в наноалмазы ((НА)(ND)) с использованием 10 г аликвоты из указанного серого измельченного порошка. Аликвоту измельчают шарами в аргоне с использованием планетарной шаровой мельницы с названием “Vario Planetary Mill, Pulverisette 4” (поставляемой компанией Fritsch, Германия) с корпусом и крышкой из твердого сплава WC + 6% Co, оборудованной двумя клапанами (для измельчения в аргоне) и 30 шт 10 мм шаров, выполненных из такого же WC-Co цементированного карбида. Массовое соотношение порошок : шары R составляет 1/35. Абсолютная скорость главного диска составляет 400 об/мин, и относительная скорость вращения ампул по отношению к несущему диску составляет -2,17;
- программа занимает 72 ч следующим образом: аликвота измельчается шарами в течение последовательных периодов 15 мин, каждый разделенный 30 мин периодом охлаждения (24 ч время эффективного измельчения). Температура, измеренная на наружной стенке корпуса, составляет около 50°C. Установлено, что данный вариант программированного постадийного измельчения является более подходящим, чем текущий жидкий азот вокруг ампулы с регулированием температуры измельчения между комнатной температурой и 50°C;
- после измельчения шары извлекают просеиванием, и порошкообразный образец называется измельченным алмазом ((ИА)(MD)). Наиболее мелкие частицы карбида вольфрама, полученные при измельчении, присутствующие в ИА-образце и не извлеченные просеиванием, растворяют грубой кислотной обработкой: 750 мг аликвоту ИА-образца помещают в 100 мл тефлоновый автоклав (200 мл “Zeoclave”, поставляемый компанией Autoclave France) с 30 мл смеси фтористоводородной и азотной кислот (2/1 об./об.) при 150°C в течение 48 ч;
- после завершения кислотной обработки избыток “Milli-Q” ультрачистой воды (MQW) до 100 мл добавляют к образцу и затем механически диспергируют перед центрифугированием ( $4000 \times g$ , 30 мин при 25°C), т.к. образец алмаза осаждается в указанных кислотных условиях, собранная таблетка является достаточно прочной для выливания и выгрузки кислотного надосадочного слоя. Для улучшения очистки ИА указанную первую таблетку суспендируют сильным встряхиванием в небольшом объеме MQW. После центрифугирования ( $4000 \times g$ , 30 мин) сильнокислотный надосадочный слой выгружают и таблетку, которая содержит осажденные наноалмазы, затем суспендируют в 50 мл MQW. Указанную новую суспензию наконец нейтрализуют водным раствором аммиака и снова центрифугируют ( $4000 \times g$ , 30 мин). Полученный

надосадочный слой, содержащий мелкие наночастицы алмаза, хранят для дополнительной обработки. Остаточную таблетку повторно суспендируют (в 50 мл MQW) и центрифугируют (4000 × g, 30 мин) более двух раз для осуществления извлечения мелких наночастиц алмаза. Три нейтральных надосадочных слоя затем объединяют и обессоливают фильтрацией с тангенциальным потоком с использованием Millipore Pellicon XL кассеты, оборудованной Biomax-мембраной. Очищенные образцы, полученные здесь, называются P (остаточная таблетка) и ND (объединенные, концентрированные и обессоленные надосадочные слои). Три типа образцов сушат с использованием B`chi Rotavapor. Аликвоту отбирают для рентгенографии и анализа групп поверхности. Другую аликвоту повторно суспендируют в MQW для анализа трансмиссионной электронной микроскопией и энергодисперсионного рентгеновского спектрометрического анализа. P и ND массы выражают либо относительно MD массы, либо относительно общей массы высушенного чистого алмаза (P + ND).

Выход в % мас. nanoизмельченного порошка стадии с) согласно данному варианту составляет:

$$ND = 10,6\%$$

$$P = 59,9\%$$

$$\text{Загрязнения (WC и другие)} = 29,5\%$$

Трансмиссионный электронный микроскопический анализ проводят на трансмиссионном микроскопе с источником испускания поля марки "FEI F-20ST" (поставляемом компанией Philips), снабженном супер-двойными полярными частями и работающем при 200 кВ. Энергодисперсионный рентгеновский спектрометрический (EDX) анализ используют для идентификации элементарного состава выбранных зон. Микрофотографии выполняют при приблизительно Scherzer-дефокусе на CCD мультискановой камере после астигматических коррекций и в конечном счете отфильтровывают с помощью программного обеспечения Digital Micrograph software. Материалы трансмиссионной электронной микроскопии, полученные при ультразвуковой дисперсии образцов в воде для 5 мм, наносят на медную сетку, покрытую углеродом с дырками. Нанесенные суспензии затем сушат на воздухе перед трансмиссионным электронным микроскопическим анализом. Чтобы избежать опасности какого-либо испускания электронов, можно индуцировать аллотропные трансформации углеродных материалов, используется сниженная интенсивность луча, и не наблюдается фазовое изменение даже после длительной выдержки, как в настоящее время наблюдается для взрывного nanoалмаза. Рентгенографию (XRD) используют для определения структуры и состава образца до и после измельчения. Данные собирают с использованием рентгеновского диффрактометра "XRD-6000", поставляемого компанией Shimadzu Lab., с излучением  $\text{Cu (K}\alpha\text{)} = 1,54056 \text{ \AA}$ .

Анализ групп поверхности выполняют температурнопрограммируемой десорбционной масс-спектрометрией. Небольшой высушенный образец около 5 мг нанокристаллов алмаза помещают в тигель и нагревают от 100 до 1450°C со скоростью 30°C/мин при атмосферном давлении в атмосфере гелия с 1% об. неона (99/1 об./об.) при скорости потока 10 см<sup>3</sup>/мин. Получаемые газы непрерывно контролируют и определяют количественно масс-спектрометром. Профиль выделения CO корректируют от m/z 28 слагаемого благодаря молекулярному азоту. Систему калибруют с использованием газовой смеси в чистом He с 1% Ne. Амплитуду сигнала каждой массы сравнивают с m/z 20 амплитудой сигнала Ne. Физически десорбирующаяся вода из нагретых образцов дает широкий пик, вероятно, благодаря взаимодействию между полярными молекулами воды и внутренними стенками линии перемещения между

печью и детектором. Интегрированный водяной пик используют для вычисления влагосодержания образца, а отсюда для коррекции выхода газов по отношению к содержанию органического углерода или общего углерода на сухой основе без содержания золы.

5 Полностью очищенный ND-образец, полученный после удаления загрязнения и извлечения мелочи, выполнен из чистого нанокристаллического алмаза, как показано на фигурах 1-4.

На фигуре 1 показаны ND кубические нанокристаллы алмаза, где масштабная шкала составляет 20 нм.

10 На фигуре 2 показан более подробный вид ND нанокристалла алмаза. Расстояние между (111) параллельными плоскостями решетки равно  $a \cdot \sin \theta \approx 2,06 \text{ \AA}$ , где  $a = 3,5625 \text{ \AA}$  представляет собой размер единичной ячейки, и  $\theta = 0,6154$  рад представляет собой угол между плоскостями (111) и (110). Расстояние между (400) параллельными плоскостями решетки составляет  $0,25 a \approx 0,89 \text{ \AA}$ .

15 Микрофотографии фаз, соответствующих (110) границам решетки, полученные высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопией ((ВРТЭМ)(HRTEM)) с быстрым Фурье-преобразованием ((БФП)(FFT)), не показывают никакого локального искажения решетки алмаза. Поскольку наноалмазы расположены произвольно на наблюдаемой подложке (ТЭМ медной сетке, покрытой углеродом с дырками), области тени многогранников, образованных Брэгг-плоскостями алмаза на подложке, видны как деформированные плоские многоугольники с эллипсоидной внешней границей и соотношением размеров, варьирующимся от 1,13 до 1,75 (среднее значение = 1,37 для интервала размера частиц 2-50 нм). Действительно, нерезкие многоугольные области тени (как показано на фигуре 3) наиболее вероятно являются результатом проекции автоморфного алмаза, неидеально выпрямленного на плоской подложке.

25 Интересно, что скругленная форма указанных частиц, которые происходят от первоначально однородных кристаллов алмаза кубо-октаэдральной формы, заметно отличается от угловой формы промышленных наночастиц алмаза, полученных измельчением стальными шарами кристаллов алмаза с НРНТ включением типа Ib, выбранных из-за их хрупкости.

Дифракционные данные кристалла наноалмаза представлены на фигуре 4.

30 Для исследования распределения ND-кристаллов диаметры  $d$ , соответствующие малой оси эллипса, берутся вместо диаметра сферы с эквивалентной площадью поперечного сечения на микрофотографии:  $d = 2 (A/p)^{1/2}$ , где  $A$  - проектируемая площадь наночастицы. Распределение ND-кристаллов показывает избыточную асимметричность и эксцесс, так что они могут лучше соответствовать уравнению для стандартного логарифмически нормального распределения ND-кристаллов с вариантом, имеющим место при 3,25 и со средним значением  $3,5 \pm 0,3$ , как показано на фигуре 5.

40 Логарифмически нормальный характер распределения вероятно является результатом того, что для данной модификации и системы инструментальных параметров имеется предел разрешения, ниже которого информация о размере является неопределимой. Средний размер (3,25 и 3,5 нм) ND-кристаллов является намного ниже минимального размера (30 нм), прогнозируемого для абразивных частиц алмаза, полученных при разрушении, и является одинакового порядка по величине, как частицы, описанные для самых мелких синтетических или природных наноалмазов. Указанные размеры ND-кристаллов изобретения являются близки к их прогнозируемому пределу физико-химической стабильности.

Кубические нанокристаллы алмаза, полученные в соответствии с предыдущим

вариантом изготовления, были исследованы, принимая во внимание их потенциальные характеристики флюоресценции. Нанокристаллы, размер которых находится в интервале 200-400 мкм, были облучены электронами и прокалены с тем, чтобы создать азотные вакансии ((AB)(NV)).

5 Оптическое исследование указанных легированных нанокристаллов алмаза с использованием трансмиссионного микроскопа светлой области показывает фиолетовые соединения. Оптическое исследование указанных легированных нанокристаллов алмаза с использованием флюоресцентной микроскопии показывает красные соединения.

10 На фигуре 6 представлен спектр, полученный микроскопией с атомной силой (МАС), такого кубического нанокристалла алмаза, где размер кристалла может быть вычислен около 250-300 нм.

На фигуре 7а представлен фотолюминесцентный спектр легированного нанокристалла алмаза, МАС-спектр которого представлен на фигуре 6.

15 На фотолюминесцентном спектре интенсивность флюоресценции I вычерчена в соответствии с длиной волны.

Указанный спектр представляет собой типичный NC центральный эмиссионный фотолюминесцентный спектр с максимумом интенсивности 725 нм.

20 На фигуре 7b показана функция второго порядка автокорреляции флюоресценции  $g^{(2)}(\tau)$  для такого же нанокристалла алмаза. Анализ сопоставления наклона указанной функции позволяет определить ряд дефектов флюоресценции. В настоящем примере сопоставление составляет 0,08 и соответствует 12 АВ-излучателям в нанокристалле алмаза.

Таким образом, показано, что способ согласно настоящему изобретению делает возможным получить новые и преимущественно кубические нанокристаллы алмаза.

25 Изобретение описано выше с помощью вариантов без ограничения общей концепции изобретения, в частности, параметры способа получения кубических нанокристаллов алмаза изобретения могут варьироваться и не ограничиваются рассмотренными примерами.

### 30 Формула изобретения

1. Способ изготовления кубических нанокристаллов алмаза (10), содержащий следующие последовательные стадии:

(a) обеспечение порошка кристаллического алмаза, где максимальный размер частиц порошка равен или больше 2 мкм и равен или меньше 1 мм;

35 (b) измельчение указанного микронного порошка кристаллического алмаза с использованием измельчения размалыванием азотной струей так, чтобы получить тонкомолотый порошок, где максимальный размер частиц указанного тонкомолотого порошка составляет менее 2 мкм;

40 (c) nanoизмельчение тонкомолотого порошка стадии b) с использованием планетарной шаровой мельницы с шарами из карбида вольфрама так, чтобы получить nanoизмельченный порошок, содержащий частицы, максимальный размер которых равен или менее 100 нм;

45 (d) кислотная обработка nanoизмельченного порошка стадии c) с тем, чтобы растворить возможные частицы карбида вольфрама, которые могут быть получены на стадии c);

(e) извлечение кубических нанокристаллов алмаза (10) центрифугированием.

2. Способ по п.1, в котором частицы микронного порошка кристаллического алмаза стадии (a) имеют максимальный размер от 10 мкм до 200 мкм.

3. Способ по п.1, в котором измельчение размалыванием азотной струей стадии (b) происходит в течение от 1 ч до 5 ч с давлением измельчения, по меньшей мере, 5 бар (500 кПа).

4. Способ по п.1, в котором nanoизмельчение стадии (c) осуществляется с корпусом, крышкой и шарами из сплава WC+6% Co, причем размер шаров составляет 5-30 мм.

5. Способ по п.1, в котором nanoизмельчение стадии (c) осуществляется с множеством последовательных периодов, разделенных периодами охлаждения с тем, чтобы температура наружной стенки корпуса оставалась ниже примерно 60°C, например равной или ниже примерно 50°C.

6. Способ по п.1, в котором кислотная обработка стадии (d) содержит автоклавную обработку смесью фтористоводородной и азотной кислот при температуре в интервале от 100°C до 200°C.

7. Способ по п.1, в котором в процессе извлечения стадии (e) ультрачистую воду добавляют к образцу, получаемому в результате кислотной обработки стадии (d), указанную смесь центрифугируют и первую таблетку собирают после выгрузки кислотного надосадочного слоя.

8. Способ по п.7, в котором первую таблетку суспендируют в ультрачистой воде с добавлением серной кислоты вплоть до pH равно или менее 1, указанную смесь центрифугируют и вторую таблетку собирают после выгрузки кислотного надосадочного слоя.

9. Способ по п.8, в котором вторую таблетку суспендируют в ультрачистой воде, нейтрализуют водным раствором аммиака и центрифугируют и в котором получаемый надосадочный слой накапливают и обессоливают фильтрацией.

10. Кубический нанокристалл алмаза (10), изготовленный способом по одному из пп.1-9, максимальный размер которого равен или менее 100 нм, при этом:

- нанокристалл алмаза (10) имеет округлую форму;

- поверхность нанокристалла алмаза содержит слой аморфного углерода, где число атомного соотношения указанного слоя равно или меньше 1;

- нанокристалл алмаза (10) состоит из углерода, содержащего:

- 0-2000 ч./млн легирующей добавки (добавок);

- менее или равно 50 ч./млн примеси (примесей).

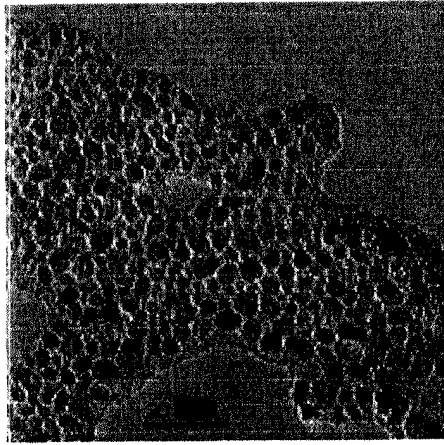
11. Кубический нанокристалл алмаза (10) по п.10, при этом указанный нанокристалл является флюоресцентным и легирующей добавкой (добавками) является (являются) азот (N).

12. Кубический нанокристалл алмаза (10) по п.10, при этом максимальный размер нанокристалла алмаза равен или менее 100 нм, например равен или менее 10 нм.

13. Молекула, маркированная кубическим нанокристаллом алмаза (10) по любому из пп.10-12.

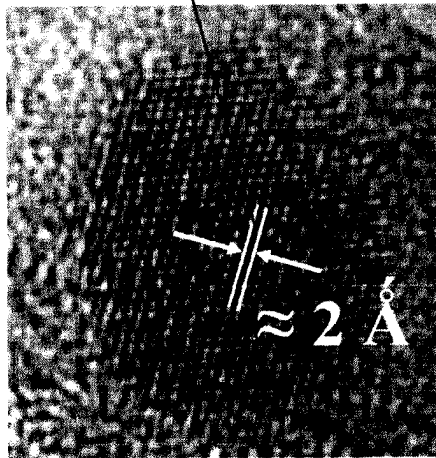
14. Способ маркирования молекулы, содержащий прививку кубического нанокристалла алмаза (10) по любому из пп.10-12.

15. Применение кубического нанокристалла алмаза (10) по любому из пп.10-12 в областях техники, выбранных из перечня, состоящего из маркирования биомолекулы, векторизации биомолекулы, биоанализа, квантовой обработки информации, магнитометрии, технологии отображения, синтеза алмаза химическим осаждением из паровой фазы.



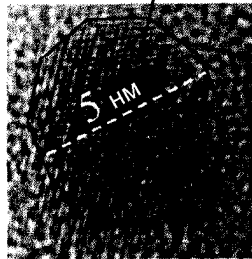
Фиг.1

10

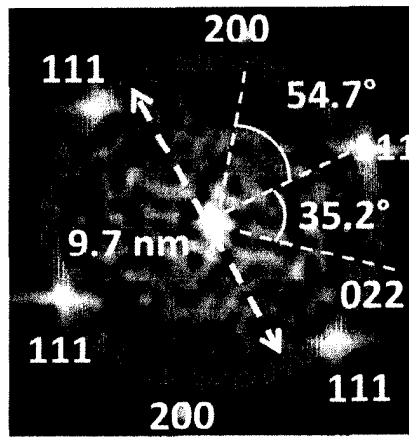


Фиг.2

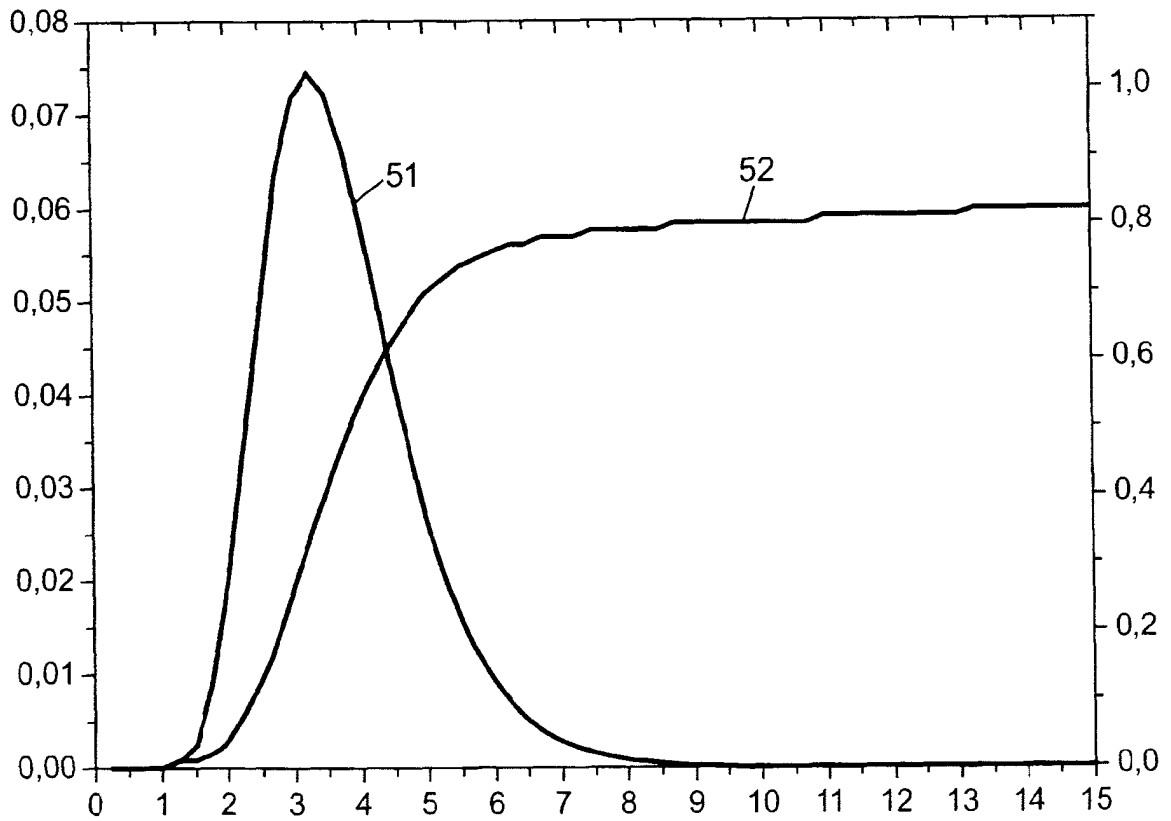
10



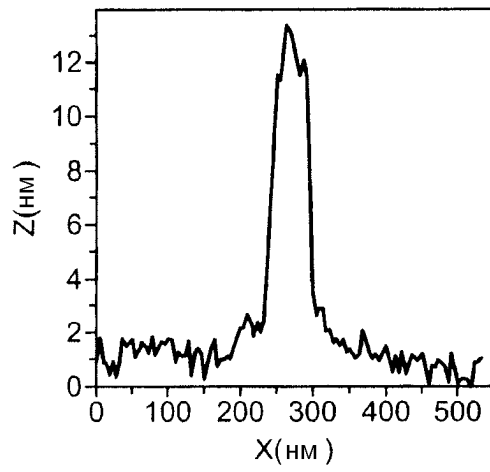
Фиг.3



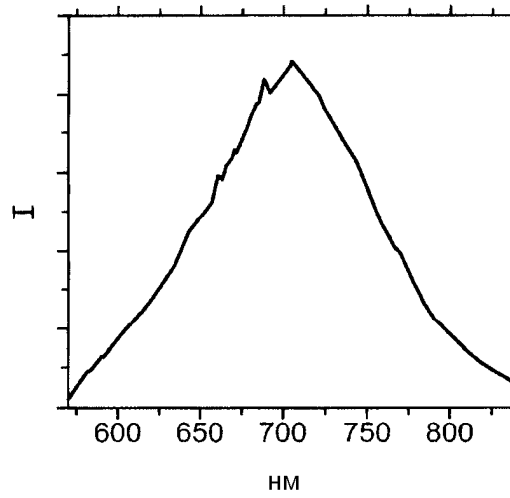
Фиг.4



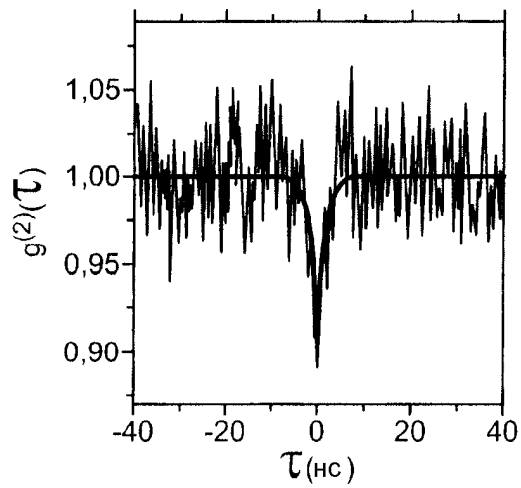
Фиг.5



Фиг.6



Фиг.7а



Фиг.7b