



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Juraj Jánošík

Štúdium nanokryštalických diamantov pripravených detonačnou metódou

Katedra fyziky kondenzovaných látok

Vedúca bakalárskej práce: prof. RNDr. Kalbáčová Vejpravová
Jana, Ph.D.

Študijný program: Fyzika

Študijný odbor: Fyzika

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Veľká vďaka patrí prof. RNDr. Jane Kalbáčovej Vejpravovej, Ph.D. za všetky užitočné postrehy k práci, nekonečnú trpezlivosť a možnosť zapojiť sa do zaujímavého výskumu.

Ďalej by som sa rád poďakoval RNDr. Milanovi Dopitovi, Ph.D. za neoceniteľnú pomoc a rady pri meraní a spracovávaní difrakčných a rozptylových záznamov, Ing. Miroslavovi Veverkovi, Ph.D. za pomoc pri čistení vzoriek a pri meraní a spracovávaní dát zo SQUIDovej magnetometrie a Ramanovej spektroskopie, doc. RNDr. Jánovi Prokleškovi, Ph.D. za pomoc pri meraní SQUIDovej magnetometrie, Rahulovi Kesarwani, Ph.D. za pomoc pri meraní Ramanovej spektroskopie, pánovi Václavovi Protivovi za zhotovenie snímok z transmisnej elektrónovej mikroskopie a pánovi Jakubovi Köhlerovi za pomoc pri príprave vzoriek na transmisnú elektrónovú mikroskopiu.

Veľká vďaka patrí aj Miloslavovi Krupkovi, Ph.D., Václavovi Stankovi, Ph.D. a firme OZM Research s.r.o. za poskytnutie vzoriek k tejto práci.

Názov práce: Štúdium nanokryštalických diamantov pripravených detonačnou metódou

Autor: Juraj Jánošík

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látok

Vedúca bakalárskej práce: prof. RNDr. Kalbáčová Vejpravová Jana, Ph.D., Katedra fyziky kondenzovaných látok

Abstrakt: Táto bakalárska práca sa zaoberá štúdiom nanokryštalických diamantov pripravených detonačnou metódou pomocou rôznych pokročilých analytických techník. Ďalej sa venuje čisteniu vzoriek rôznymi metódami a porovnávaníu ich čistoty s priemyselne čistenými vzorkami.

K štúdiu kryštalickej štruktúry sme použili práškovú difrakciu, spolu s malouhlovým rozptylom a transmisnou elektrónovou mikroskopiou sme určili veľkostnú distribúciu nanočastíc. Na identifikáciu nečistôt sme využili práškovú difrakciu, SQUIDovú magnetometriu a Ramanovu spektroskopiu. Vzorky sme čistili termálnou a kyslou oxidáciou, ako aj ich kombináciou.

Výsledky ukazujú, že stanovená veľkostná distribúcia nanočastíc nezávisí na použitej analytickej metóde a ani na spôsobe čistenia. Vzorky čistené kombinovanou termálnou a kyslou oxidáciou vykazovali vyššiu čistotu v porovnaní so vzorkami čistenými len kvapalnou oxidáciou. Kvalita kombinovane čistených vzoriek bola porovnateľná s priemyselne čistenými vzorkami, avšak termálna oxidácia má potenciál byť ekonomickejšia a ekologickejšia.

Na základe získaných výsledkov prináša táto práca cenné informácie o štruktúre, morfológii, nečistotách a spôsoboch čistenia detonačných nanodiamantov, ktoré sú kľúčové pre ich ďalšiu aplikáciu v rôznych odvetviach.

Kľúčové slová: nanokryštály diamant štruktúrna analýza vibračná spektroskopia odstránenie prímiesí

Title: Study of nanocrystalline diamonds prepared by the detonation method

Author: Juraj Jánošík

Department: Department of Condensed Matter Physics

Supervisor: prof. RNDr. Kalbáčová Vejpravová Jana, Ph.D., Department of Condensed Matter Physics

Abstract: This bachelor thesis studies nanocrystalline diamonds prepared by the detonation method using various advanced analytical techniques. It further discusses the purification of the samples by multiple methods and compares their purity with industrially purified samples.

Powder diffraction was used to study the crystalline structure. Along with small-angle scattering and transmission electron microscopy, we determined the size distribution of the nanoparticles. Powder diffraction, SQUID magnetometry, and Raman spectroscopy were utilized to identify impurities. We purified the samples by thermal and acid oxidation, as well as by a combination of both methods.

The results show that the determined nanoparticle size distribution does not depend on the method used. Samples purified by combined thermal and acid oxidation showed higher purity compared to samples purified by liquid oxidation alone. The quality of the combined purified samples was comparable to the industrially purified samples, but the methods used have the potential to be more economical and environmentally friendly.

Based on the results obtained, this work provides valuable information on the structure, morphology, impurities, and purification methods of detonation nanodiamonds, which is crucial for their further application in various industries.

Keywords: nanocrystals diamond structure analysis vibrational spectroscopy purification

Obsah

Úvod	3
1 Teoretický úvod	5
1.1 Výroba syntetických nanodiamantov	5
1.1.1 História výroby syntetických diamantov	5
1.1.2 Metódy a princíp prípravy syntetických nanodiamantov . .	5
1.2 Morfológia detonačných nanodiamantov (DND)	8
1.3 Čistenie detonačných nanodiamantov (DND)	8
1.3.1 Kvapalná oxidácia	9
1.3.2 Termálna oxidácia	9
1.3.3 Chelácia	10
1.4 Charakterizačné metódy pre detonačné nanodiamanty (DND) . .	10
1.4.1 Prášková röntgenová difrakcia (XRD)	10
1.4.2 Malouhlový rozptyl röntgenového žiarenia (SAXS)	11
1.4.3 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)	12
1.4.4 SQUIDová magnetometria (SQUID)	13
1.4.5 Vibračné spektroskopie	15
2 Metodológia a príprava vzoriek	17
2.1 Popis a označovanie vzoriek	17
2.2 Syntéza a vlastnosti vzoriek	17
2.3 Čistenie vzoriek	18
2.3.1 Metódy čistenia	18
2.3.2 Premývanie a sušenie	19
2.4 Experimentálne metódy	19
2.4.1 Prášková röntgenová difrakcia (XRD)	19
2.4.2 Malouhlový rozptyl röntgenového žiarenia (SAXS)	19
2.4.3 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)	20
2.4.4 SQUIDová magnetometria (SQUID)	20
2.4.5 Ramanova spektroskopia	20
3 Výsledky merania a diskusia	21
3.1 Prášková röntgenová difrakcia (XRD)	21
3.2 Malouhlový rozptyl röntgenového žiarenia (SAXS)	24
3.3 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)	27
3.4 SQUIDová magnetometria (SQUID)	30
3.5 Ramanova spektroskopia	32
3.6 Diskusia	32
4 Záver	36
Literatúra	37
Zoznam obrázkov	39
Zoznam tabuliek	42

A	Prílohy	43
A.1	Prvá príloha - difraktogramy ostatných vzoriek	43
A.2	Druhá príloha - Spracované záznamy zo SAXSu	47
A.3	Tretia príloha - magnetizačné krivky ostatných vzoriek	54
A.4	Príloha 4 - Model poréznej gule pre SAXS	56

Úvod

Detonačné nanodiamanty sú jeden z najunikátnejších materiálov na svete s veľkým aplikačným potenciálom vo veľa odvetviach. Ich výnimočné fyzikálno-chemické vlastnosti a jednoduchá výroba ich predurčujú ako vhodný materiál v širokom spektre aplikácií. Na druhú stranu, spôsob výroby produkuje silne znečistený produkt, ktorý je potrebné dostatočne vyčistiť pred použitím v pokročilých aplikáciách.

Medzi najväčšie prednosti detonačných nanodiamantov patrí ich tvrdosť, veľký povrch a možnosti úpravy povrchu samotných nanočastíc rôznymi funkčnými skupinami. Vysoká tvrdosť a chemická odolnosť ich predurčuje na použitie aj za extrémnych podmienok tam, kde ostatné materiály nevyhovujú. Dobrým príkladom je použitie detonačných nanodiamantov v abrazívnych a leštiacich nástrojoch. Navyše kovové materiály, ktorých povrch bol upravený nanodiamantovým náterom vykazujú väčšiu odolnosť, tvrdosť a významné zvýšenie životnosti. Prebehli experimenty, kde detonačné nanodiamanty boli pridané do olejov, kde preukázateľne znížili trenie pohyblivých častí strojov a zvýšili ich životnosť (1).

Čisté detonačné nanodiamanty majú dobrý výhľad aj v použití v biomedicíne. Vysoká absorbanca a možnosť úpravy povrchu umožňujú efektívnejšie podanie liekov a zlepšenie zobrazovacích metód. Nanodiamanty sú selektívne sorbenty, ktoré dokážu pohltiť vírusy, baktérie a toxíny. Navyše sú pre človeka neškodné a dobre biokompatibilné (1; 2). Možnosť povrchovej úpravy spolu s veľkým povrchom umožňuje použitie nanodiamantov aj ako katalyzátorov (2). To spolu s biokompatibilitou umožňuje použitie v rade medicínskych zobrazovacích metódach ako napríklad NMR (2).

Detonačné nanodiamanty majú spolu s vysokou tepelnou vodivosťou a nízkou elektrickou vodivosťou aj zaujímavé opto-elektrické vlastnosti, ktoré ich predurčujú na použitie v elektronike, senzoroch, kvantovo-informačných a zobrazovacích technológiách. Kryštály detonačných nanodiamantov vieme dopovať rôznymi aktívnymi centrami, napríklad dusíkom alebo kremíkom (2; 3).

Existuje mnoho článkov a prác, ktoré sa zaoberajú detonačnými nanodiamantmi, nanešťastie väčšina z nich sa sústreďuje len na určitú oblasť výskumu tohto materiálu a práce ktoré by sa pozerali na problematiku detonačných nanodiamantov komplexne takmer neexistujú. Spolu s možnosťou širokého aplikačného použitia detonačných diamantov a súčasných výziev pri ich príprave, čistení a analýze nás motivovali k napísaniu tejto práce, v ktorej sa pozeráme komplexnejšie na problematiku detonačných nanodiamantov za použitia širšieho spektra charakterizačných metód, ktoré navzájom porovnávame a pozorujeme, čo sa s nanodiamantmi deje aj počas procesu samotného čistenia.

Práca je rozdelená na niekoľko kapitol. V teoretickom úvode sa budeme zaoberať stručnou históriou výroby syntetických a detonačných nanodiamantov, morfológiou, čistením a základnými charakterizačnými metódami, ktoré použijeme. V druhej kapitole si priblížime naše vzorky a metódy čistenia, ktoré sme použili v laboratóriu, podmienky experimentov, stručne načrtujeme spracovania dát a použitých modelov. V tretej kapitole odprezentujeme výsledky experimentov, budeme ich vzájomne porovnávať a diskutovať ich správnosť. V tejto kapitole porovnáme aj jednotlivé procesy čistenia detonačných nanodiamantov. Poslednou

kapitolou bude záver, kde stručne rozoberieme súhrné výsledky práce a výhliadky na zlepšenia a ďalší výskum v budúcnosti. Za záverom bude nasledovať zoznam použitej literatúry a prílohy, kde budú uvedené podrobnejšie výsledky, ktoré neboli uvedené v tretej kapitole kvôli jej väčšej prehľadnosti. V práci sa vyskytujú anglické skratky, ktoré sú v komunite bežne zaužívané.

1. Teoretický úvod

1.1 Výroba syntetických nanodiamantov

1.1.1 História výroby syntetických diamantov

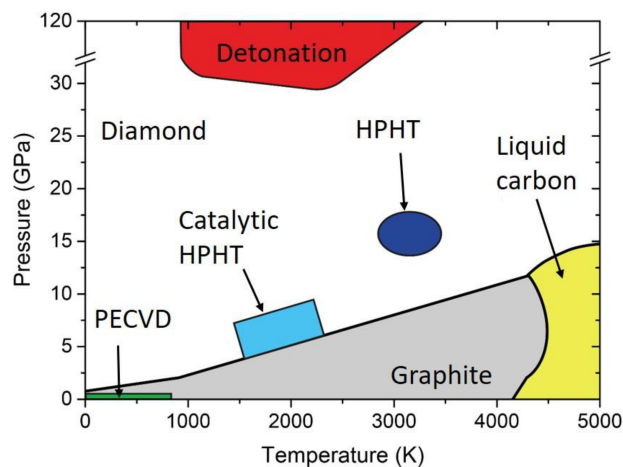
Prvé pokusy o vytvorenie syntetických diamantov pochádzajú z konca 19. storočia. Prvý pokus vykonal škótsky chemik J. B. Hannay, pri ktorom použil zmes parafínu, kostného oleja a lítia, ktorú následne zahrial. O vyše 10 rokov neskôr, francúzsky chemik H. Moissa tvrdil, že vyrobil diamanty žihaním čistého uhlíka so železom a následným prudkým schladením vo vodnom kúpeli. Je nutné dodať, že ani jeden z týchto experimentov nebol úspešne reprodukováný (4; 5).

Prvé úspešné, reprodukovateľné, syntetizovanie diamantov sa uskutočnilo v roku 1955 v laboratóriu firmy General Electric v New Yourku. Syntetizácia diamantov prebehla stlačením grafitu tlakom takmer 7 GPa a zahriatím nad 2 000 K za prítomnosti kovového katalyzátoru (neskôr sa ukázalo, že kov pôsobil viac ako rozpúšťadlo než katalyzátor (4)). Veľký podiel za úspechom tohto experimentu patrí aj fyzikovi P. W. Bridgmanovi, ktorý výrazne pomohol rozvoju technológií vysokých tlakov (4; 5)). O pár rokov neskôr sa na svete začali priemyslene vyrábať syntetické diamanty rôznymi modifikáciami tejto metódy.

1.1.2 Metódy a princíp prípravy syntetických nanodiamantov

Pevný uhlík sa v prírode vyskytuje v dvoch fázach: grafit a diamant. Vhodné podmienky, pri ktorých vznikne z uhlíku diamant môžeme vizualizovať pomocou fázového diagram uhlíku na Obr. 1.1.

Je teda zrejmé, že na syntézu diamantov budeme potrebovať vysoké tlaky a teploty. Rôzne metódy prípravy spočívajú už len v rôznom spôsobe dosiahnutia vhodných podmienok, od ktorých ďalej môže závisieť napríklad veľkosť a tvar samotných diamantov.



Obr. 1.1: Fázový diagram uhlíku. Prevezaté z (2)

Metóda vysokého tlaku a teploty s katalyzátorom (HPHT)

Metóda vysokých tlakov a teplôt (ang. High Pressure High Temperature) bola prvou úspešnou metódou syntézy diamantov. V laboratóriách General Electric sa hlavne využívala syntéza za prítomnosti niklu (svetlomodrá oblasť vo fázovom diagrame na Obr. 1.1) (4).

Postup je nasledovný: do špeciálneho lisu sa umiestni grafit s prímiesou niklu¹ a následne sa stlačí na vysoký tlak. Po stlačení na potrebný tlak sa zmes zahreje pomocou elektrického prúdu, aby sa roztavil nikel. Po dosiahnutí potrebného tlaku a teploty sa začne konverzia grafitu na diamant. V tomto procese sa využije rozdielnej rozpustnosti uhlíku z grafitu a diamantu v nikle, pričom rozpustnosť uhlíka z grafitu je vyššia, avšak grafit je za týchto okolností metastabilný, a tak sa aplikuje rozpustnosť diamantu. Ak je rozpustnosť uhlíka z diamantu nižšia, tak prebytočný uhlík je nútený na povrchu vykryštalizovať vo forme diamantu. V tomto bode ešte nemôže byť tlak odstránený, nakoľko by prebehol opačný proces a diamant by sa premenil naspäť na grafit. Až po ochladení zmesi môžeme zmenšiť tlak. Po ukončení je zmes premytá kyselinou, a sú z nej extrahované diamanty.

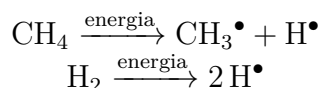
Veľkosť a mechanické vlastnosti diamantov potom ovplyvňujú podmienky experimentu ako sú: druh metalického rozpúšťadla, dosiahnutá teplota a tlak, forma grafitického uhlíku atď (4).

Komerčné nanodiamanty pripravené touto metódou môžu po rozmlení dosahovať mediánnu veľkosť len 18 nm (6).

Chemická depozícia z plynnej fázy (CVD)

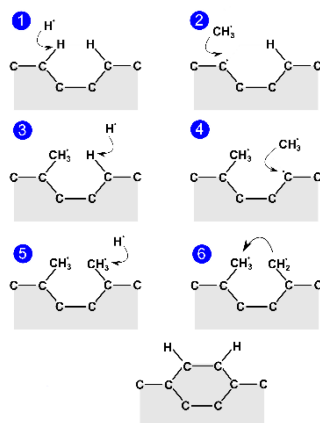
Je obľúbená metóda na prípravu nanokryštalického diamantového filmu, na substráte (typicky kremíková doštička). Na substrát sa nanosú mikrometrové diamanty, ktoré sú kryštalizačnými jadrami pre postupne vznikajúci nanodiamantový film. Zaujímavosťou tejto metódy je, že nepotrebujeme dosahovať vysoké tlaky, nachádzame sa v zelenej oblasti na fázovom diagrame na Obr. 1.1.

Substrát z mikrodiamantovými zárodkami je umiestnený do špeciálnej komory, do ktorej sa zavádza zmes metánu CH₄ v prebytku vodíku H₂. Horúcim vláknom, prípadne mikrovlákným žiarením vzniknú metylové CH₃• a vodíkové radikály H• podľa rovníc:



Veľkosť zŕn vznikajúcich diamantov sa dá regulovať pomerom metánu ku vodíku v zavádzanom plyne. Na povrchu diamantového zárodka je k atómom uhlíku, naviazaný vodík, ktorý dokáže vodíkový radikál odtrhnúť za vzniku nového radikálu na atóme uhlíku, ktorý je v kryštalickej mriežke diamantu. Na tento uhlíkový radikál sa môže naviazať metylový radikál CH₃•, čím vznikne nová väzba C–C. Takýto proces sa môže zopakovať aj na druhej strane s rovnakým výsledkom. V situácii, keď máme pri sebe dve novo naviazané metylové skupiny, tak za pomoci ďalších vodíkových radikálov H•, vznikne nová väzba C–C, medzi metylovými skupinami, čím zrno diamantu narástlo (2). Podrobnejšie sa mechanizmom nebudeme zaoberať, pre lepšiu predstavu je mechanizmus zakreselný na Obr. 1.2.

¹experimenty boli úspešné aj s použitím železa, paládia alebo platiny (4)



Obr. 1.2: Mechanizmus rastu diamantového zrna pri CVD. Prevzaté z (2)

Detonačná syntéza

V roku 1961 použili DeCarli a Jamieson výbušnú nálož na vytvorenie tlakovej vlny o sile 300 000 atm, ktorá sa prehnala grafitom za niekoľko mikrosekúnd. Výsledkom bolo malé množstvo malých kryštálov diamantov (4). Takto intenzívna tlaková vlna, spolu s vysokou teplotou dokáže vytvoriť podmienky v grafitu, ktoré sú vyznačené v červenej oblasti na Obr. 1.1). Pri takýchto podmienkach je grafit metastabilný, roztaví sa a okamžite premení na diamant. Jedným z problémov je rýchly pokles tlaku (oproti teplote), čo má za následok spätnú konverziu väčšiny vzniknutého diamantu na grafit. Jeden z možných spôsobov, ktorý tomuto zabráni, je do grafitu pridať malé množstvo medi, ktorá rýchlo absorbuje teplo z formujúcich sa diamantov, rýchlejšie ich ochladí a zabráni spätnej konverzii. Veľkosti klastrov diamantov sa v tejto metóde pohybujú od $50\ \mu\text{m}$ do $1\ \mu\text{m}$ (4). Niektoré zdroje (7) uvádzajú veľkosti do $0,05\ \mu\text{m}$.

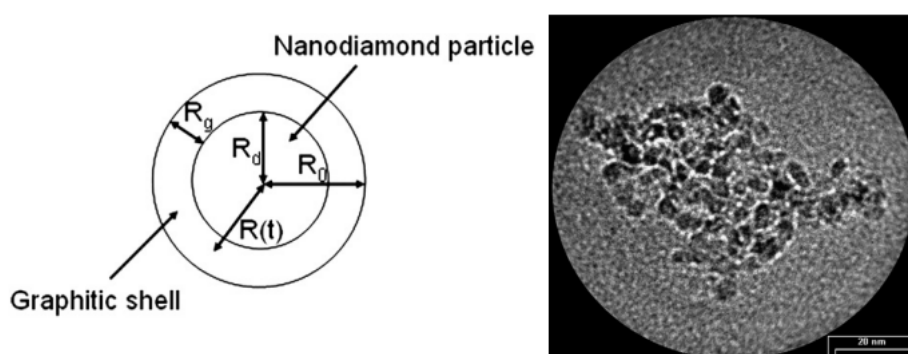
Pri detonačnej syntéze nemusíme len zavádzať tlakovú vlnu do vopred pripraveného grafitu, ale za niektorých okolností dokáže už samotná výbušnina vyprodukovať počas detonácie grafit chemickou reakciou. Za týmto účelom potrebujeme silné trhaviny so zápornou kyslíkovou bilanciou (typicky sa využíva zmes TNT a hexogénu v rôznych pomeroch)(1; 2; 8; 9) a detonačnú komoru, do ktorej ich umiestnime. Po detonácii v neoxidujúcom prostredí vzniká kondenzovaná fáza uhlíku, ktorá môže obsahovať až 75 % nanodiamantov (často sa nazýva aj ako diamantová zmes (1)). Syntéza sa nazýva suchou, ak je komora vyplnená neoxidujúcim plynom (N_2 , Ar, CO_2) alebo mokrá, ak je komora vyplnená vodou alebo ľadom (ktoré ochladzujú vzniknuté nanodiamanty, ochladzovanie tú opäť zohráva dôležitú rolu) (2). Typické veľkosti nanodiamantov pripravených touto metódou sa pohybujú pod $10\ \text{nm}$ (1), v závislosti od podmienok pri detonácii. V súčasnosti sa vedú snahy o zmenšenie pripravených nanodiamantov pod veľkosť $2\ \text{nm}$, čím otvoríme novú oblasť výskumu medzi chémiou, nanotechnológiou a kvantovou fyzikou. Spodná hranica veľkosti nanodiamantov bola stanovená na $1\ \text{nm}$ (3).

Nanodiamanty pripravené týmito metódami sa nazývajú aj ako detonačné nanodiamanty (ďalej len DND).

1.2 Morfológia detonačných nanodiamantov (DND)

Nanočastica DND má jednoduchú štruktúru. Základom je kryštálové jadro nanodiamantu, ktoré je obklopené grafitickým uhlíkom s nečistotami od detonačnej syntézy (8). Pre lepšiu predstavu je schematicky znázornené na Obr. 1.3.

Nanočastice DND sa často aglomerujú do väčších klastrov, ktorých rozmery sa pohybujú od 20 nm až do niekoľko stoviek nm (1; 2). Je pomerne náročné z takéhoto klastru izolovať jednu nanočasticu. Klastry vieme rozbiť drvením v keramických mikrogulôčkach (čo ale kontaminuje našu vzorku) alebo ultrazvukovým rozpadom (2). Podľa (9) spôsobuje prítomnosť ťažkých kovov aglomeráciu nanodiamantov, prípadne zväčšenie už existujúcich aglomerácií, čo znižuje stabilitu koloidných roztokov. Na Obr. 1.3 môžeme vidieť klastr z DND zaznamenaný na TEM.



Obr. 1.3: Schéma nanočastice diamanu s polomerom R_d , ktorá je obklopená grafitom s hrúbkou R_g (vľavo) a snímka klastru DND zaznamenaná na TEM (vpravo). Prevzaté z (8)

1.3 Čistenie detonačných nanodiamantov (DND)

Po detonácii sú DND znečistené viacerými látkami (ide o jedny z najviac znečistených diamanov, ktoré sú synteticky produkované). Medzi najčastejšie nečistoty patria: grafitický a amorfný uhlík, kovy (prevažne tvorené Fe, Cr, Si, Al, Na, K, Cu, Ca, Mg, Mn a ďalšími) a prípadne aj adsorbovanými plynmi (CO , CO_2 , N_2) (1; 7; 8; 10). Kovy sa prevažne vyskytujú v oxidoch (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , SiO_2 , CuO , Cu_2O , ZnO a ďalšie) a karbidoch (Fe_3C) (1; 7; 8; 9). Ďalej môžu byť znečistené vodou, soľami a kyselinami, ktoré zvýšili po chemickom čistení (1). Kovy a ich oxidy sa môžu nachádzať v grafitickom a amorfnom uhlíku okolo zrna DND, alebo v aglomerátoch medzi nimi. Zdroj (1) delí nečistoty do nasledovných kategórií:

1. ióny rozpustné vo vode
2. funkčné skupiny naviazané na diamantovom povrchu, ktoré sú náchylné na hydrolyzu a ionizáciu
3. nečistoty nerozpustné vo vode (niektoré soli, oxidy)

4. nečistoty zabudované priamo v diamantovej mriežke alebo zapúzdrené

Nečistoty z prvých dvoch skupín primárne vznikajú v chemickom procese čistenia DND pomocou kyselín. Väčšina vo vode rozpustných zlúčenín sa dá efektívne odstrániť premývaním (prípadne iónovým meničom).

Povrchové funkčné skupiny (druhá skupina) sa skladajú prevažne z hydroxylových, karboxylových, hydrogénsíranových, nitrátových a ďalších skupín. Najefektívnejší spôsob ich odstránenia je použitie iónového meniča, ktorý ich z povrchu diamantu adsorbuje.

Tretia skupina vo vode nerozpustných nečistôt je tvorená hlavne mikročasticami kovov, oxidov, karbidov a solí, ktoré nie sú rozpustné vo vode. Odstraňujú sa pôsobením kyselín, čím prejdú na vodne rozpustné zlúčeniny (skupina 1).

Štvrtú skupinu je prakticky nemožné odstrániť chemickou cestou. V diamantovej mriežke sa najčastejšie vyskytuje kremík, vápnik, železo a síra. V menšej miere je taktiež prítomný aj titán, meď, chróm a vápnik (1). Nutno podotknúť, že niekedy je tento druh "nečistôt" cielený. Napríklad pri substitúciách dusíku a kremíku za uhlík v diamantovej mriežke získava nanočastica zaujímavé optické vlastnosti (2; 3).

Všeobecne môžeme povedať, že DND sú čistené chemicky, avšak pri vhodnom fyzikálnom predčistení vieme chemické čistenie zefektívniť. Nižšie si predstavíme najznámejšie metódy čistenia DND.

1.3.1 Kvapalná oxidácia

Sa nazýva aj ako kyslá oxidácia, pretože sa pri nej používajú roztoky silných kyselín. Táto metóda dokáže zoxidovať reaktívnejší grafitický a amorfný uhlík a súčasne prítomnosť kyselín dokáže rozpustiť časť kovových oxidov a karbidov, čím aj zníži obsah kovových nečistôt. Lacný a jednoduchý spôsob spočíva v použití HNO_3 za zvýšeného tlaku a teploty počas niekoľkých hodín (1; 2; 8; 9). Známe sú aj zmesi kyselín, ktoré sa používajú na tento účel, napr. HNO_3 s H_2SO_4 alebo HCl , prípadne HCl s HF . Existujú aj experimenty so silnejšími oxidačnými činidlami napr. Na_2O_2 , zmes CrO_2 alebo CrO_3 s H_2SO_4 a HClO_4 , pri ktorých už hrozí aj nejaké riziko explózie (2; 8; 9). Podľa (2) je najefektívnejšie čistenie zmesou HNO_3 s H_2O_2 v autokláve pri 280°C po dobu 3 hodín. Použitie niektorých oxidačných činidiel môže výrazne kontaminovať DND toxickými látkami (prevažne Cr^{+6}), čo sťažuje ich ďalšie použitie napríklad v biomedicíne (9).

1.3.2 Termálna oxidácia

Pri tejto metóde prebieha oxidácia reaktívnejšieho grafitického uhlíku na vzduchu za teplôt od 400°C do 430°C . Pri vyšších teplotách už môže dochádzať aj k oxidácii diamantového uhlíku. Pomocou B_2O_3 sa dá dosiahnuť selektívnej oxidácie grafitického a amorfného uhlíku. Okrem atmosférického kyslíku sa na oxidáciu dá použiť aj ozón. Dĺžka čistenia závisí od rôznych faktorov a pohybuje sa v rozmedzí od niekoľkých hodín až po desiatky hodín. Výhodou tejto metódy je, že nečistoty prechádzajú do plynnej fázy a vzorku netreba po čistení premývať. Nevýhodou je, že nedokáže odstrániť kovové prímеси (2; 8; 9).

1.3.3 Chelácia

Chelatóny sú prevažne organické látky, ktoré dokážu tvoriť koordinačnú väzbu medzi kovom a viacerými chelatónovými ligandami za vzniku chelátov (prípadne chelátových komplexov). Cheláty majú rôznu stabilitu (závislá na danom chelatóne), sú rozpustné vo vode (pri niektorých treba upraviť pH), čím sa stávajú zaujímavou látkou, ktorá by sa mohla použiť na čistenie DND od kovov.

Podľa (9) boli vykonané úspešné experimenty pri purifikácii DND od kovov za použitia chelátov. V odstraňovaní Cr, Si, Fe, Ti, Ca, Al, Na, Mg, Mn, Cu, Zn a Ni uspeli unithiol a dikyanamid, ktoré dokázali znížiť koncentráciu takmer všetkých prvkov spomínaných vyššie. V menšej miere uspeli (zmenšili koncentráciu menšieho počtu prvkov spomenutých vyššie) aj urotropín, EDTA a tiokyanatan draselný. Čistenie prebiehalo vo vodných alebo vodno-organických rozpúšťadlách pri vare, sonických vlnách alebo za vysokej teploty a tlaku (spôsob prípravy ovplyvňuje úspešnosť purifikácie).

1.4 Charakterizačné metódy pre detonačné nanodiamanty (DND)

V tejto podkapitole si priblížime dôležité experimentálne metódy, ktoré použijeme pri analýze DND. V podkapitolách vyššie sme priblížili, čo všetko môžeme vo vzorkách DND očakávať, čo nám určí vhodné metódy skúmania. Vo vzorkách očakávame kryštalické diamanty rôznych rozmerov, grafit, amorfný uhlík, mikročastice kovov, ich oxidov a karbidov. Samotné zrná DND budú aglomerovať do klastrov, v malej miere predpokladáme existenciu samotných jadier DND. Nižšie si popíšeme vhodné experimentálne metódy na skúmanie.

1.4.1 Prášková röntgenová difrakcia (XRD)

Röntgenová difrakcia (ďalej XRD z angl. X-ray Diffraction) patrí medzi najdôležitejšie metódy skúmania štruktúry kryštalických látok. Princípom tejto metódy je difrakcia röntgenového žiarenia na periodicky sa opakujúcich atómových rovinách v kryštalickej štruktúre popísaných Braggovou rovnicou (11):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

kde n je rád difrakcie (väčšinou 1), λ vlnová dĺžka použitého röntgenového žiarenia, d_{hkl} medzirovinná vzdialenosť atómových rovín (hkl) a θ Braggov uhol (uhol medzi dopadajúcim lúčom a osnou rovín (hkl), pozor nejde o uhol od kolmice).

Braggova rovnica nám hovorí o polohe difrakčných maxím, ktoré budeme pozorovať. Informáciu o intenzite difraktujúceho žiarenia na rovinách (hkl) nám poskytne štruktúrny faktor F_{hkl} , pre ktorý platí nasledujúci vzťah (11):

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(kx_n + ky_n + lz_n)}$$

kde f_n je atómový rozptylový faktor n -tého atómu v bunke, ktorého hodnoty sú tabuľkované s relatívnymi polohami x_n , y_n a z_n atómov v elementárnej bunke (potrebujeme poznať kryštálovú štruktúru skúmanej látky).

Röntgenová difrakcia sa dá použiť na monokryštáloch alebo polykryštálických materiáloch (vtedy hovoríme o práškovej difrakcii). My sa ďalej budeme bližšie venovať práškovej difrakcii. Záznam práškovej difrakcie sa nazýva difraktogram.

Práškový difraktogram obsahuje veľa informácií o skúmanej látke. Napríklad z polôh difrakčných maxím môžeme určiť geometriu kryštálovej mriežky, jej štruktúru a slúži na kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu zloženia pri zmesi viacerých látok. Z intenzít píkov v difraktograme môžeme upresniť štruktúru kryštálovej mriežky, zistiť prednostnú orientáciu, tepelné kmity a kvantitatívnu fázovú analýzu zmesí. Zo širok píkov dokážeme určiť veľkosť koherentne difraktujúcich oblastí v prášku, čo odpovedá veľkosti kryštálov a vnútorné mikroskopické pnutia a poruchy v kryštálovej štruktúre.

Rietveldova metóda je dnes najpoužívanejším nástrojom pri analýze práškových difraktogramov. Intenzitu y_{ci} v bode $2\theta_i$ difrakčného záznamu môžeme vyjadriť nasledovne (11):

$$y_{ci} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{e^4 \lambda^3 l}{16\pi m^2 R c^4} \cdot \frac{V_s}{V^2} p_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \sin \theta} + y_{bi}$$

V prvom člene vystupuje dĺžka štrbiny pred röntgenovou lampou l , štrbina je vzdialená R od vzorky. Ďalej tu vystupuje náboj e a hmotnosť m elektrónu, rýchlosť svetla c , permitivita vákua ϵ_0 a vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia λ . Všetky tieto veličiny sú pre dané experimentálne usporiadanie konštatné a nebudú sa počas experimentu meniť.

V druhom člene vystupuje objem vzorky v ktorom prebieha difrakcia V_s , objem elementárnej bunky V , multiplicita p_{hkl} a štruktúrny faktor F_{hkl} . V práškovom vzorku je orientácia zrn náhodná a všetky roviny typu (hkl) skolabujú do jedného píku, počet skolabovaných rovín je vyjadrený v multiplicitate a pre daný typ rovín a kryštálickej triedy sa dá nájsť v tabuľkách.

Tretí člen závisí len na Braggovom uhle θ a skladá sa z Lorentzovho a polarizačného faktoru. Tento člen súvisí so zmenami polarizácie a intenzity spôsobeného odrazom od vzorky a inštrumentálnou stavbou prístroja.

Posledný člen y_{bi} vyjadruje intenzitu pozadia.

Rietveldova metóda porovnáva modelovú intenzitu s experimentálnou a pomocou metódy najmenších štvorcov fituje parametre spojené s látkou pre dosiahnutie čo najlepšieho výsledku. Typicky môžeme fitovať mriežkové parametre, frakčné súradnice atómov, okupancie atómov, veľkosti a rozdelenie koherentne difraktujúcich oblastí, mikrodeformácie, prípadne vrstevné chyby a tepelné kmity.

Pomocou práškovej difrakcie môžeme overiť prítomnosť nanodiamantov vo vzorke, určiť ich priemernú veľkosť, odhaliť kryštálické nečistoty (prevažne grafický uhlík) a detekovať prítomnosť amorfných nečistôt.

1.4.2 Malouhlový rozptyl röntgenového žiarenia (SAXS)

Röntgenová difrakcia do malých uhlov patrí do rodiny röntgenových difrakčných metód, avšak jej veľkou výhodou je, že nepotrebuje prítomnosť kryštálických štruktúr (difrakcia prebieha na samotných časticiach). SAXS (z anglického "Small Angle X-ray Scattering") sa môže použiť na zistenie veľkostnej distribúcie nanočastíc, ich tvaru a vlastností ich povrchu, výskum proteínov, nukleových kyslín, polymérov a ďalších (12).

Röntgenové žiarenie interaguje dominantne s elektrónmi, preto pri difrakcii je pre nás dôležitá elektrónová hustota v častici. Ak by častica bola umiestnená v roztoku, tak pri rtg rozptyle sa uplatní len rozdiel elektrónových hustôt v častici a v roztoku. Tento poznatok sa dá efektívne využiť napríklad pri štúdiu zmesi viacerých častíc, kde vhodným roztokom môžeme nejaké častice odtieniť. Interakcia žiarenia s elektrónovou hustotou vedie k záveru, že výstupný model bude závisieť na viacerých faktoroch ako napríklad tvar častíc, veľkosť a hmotnosť. Modelové funkcie intenzít sú podstatne citlivé aj na jemné zmeny v predpokladoch modelu. Modelové funkcie vieme spočítať (jedná sa o Fourierovú transformáciu tvarovej funkcie častice) alebo pre základné tvary sú uvedené v atlasoch modelových funkcií. Po nájdení vhodného modelu, môžeme fitovať experimentálne dáta a určiť napríklad distribúciu veľkostí častíc (12; 13).

Intenzita záznamu malouhlového rozptylu $\Delta I_{abs}(q)$ sa dá vyjadriť nasledovne (13):

$$\Delta I_{abs}(q) = K \Delta \rho^2 P(q) S(q)$$

Prvá časť je tvorená konštantami K a $\Delta \rho^2$, ktoré obsahujú hlavne informácie o kontraste nanočastíc a okolia (kvadrát rozdielu príslušných elektrónových hustôt spomínaných vyššie), ich hmotnosť, koncentráciu a podobne. Presné určenie tejto konštanty je dôležité najmä pri kvantitatívnej analýze.

Druhá časť je tvorená formfaktorom (tzv. tvarovým faktorom) $P(q)$, ktorý závisí na dĺžke difrakčného vektoru q (funkcia difrakčného uhla θ) a ide o fourierovský obraz elektrónovej hustoty nanočastíc. Pre guľovú časticu platí nasledujúci vzťah (13):

$$P(q) = (3V \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3})^2$$

kde r je polomer gule a V je jej objem.

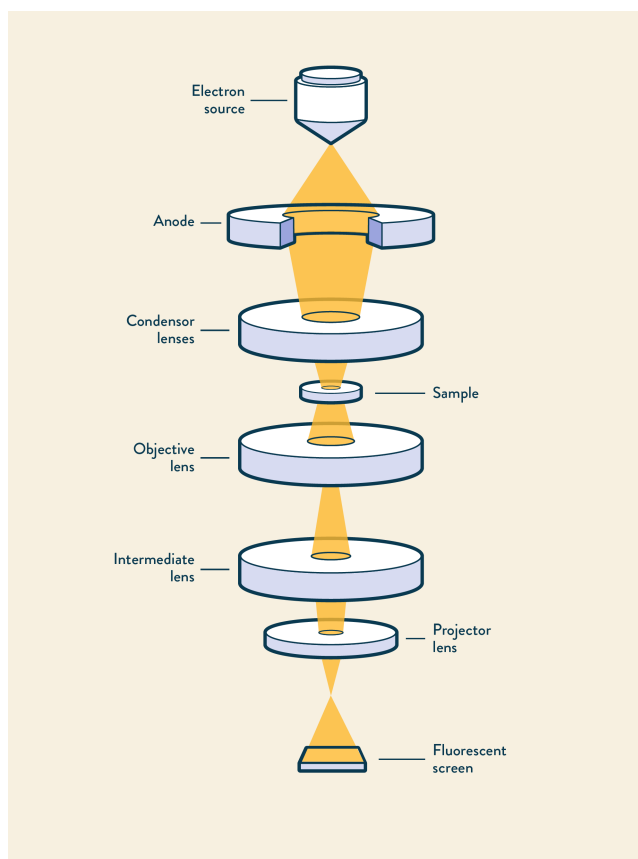
Posledná časť je tvorená štruktúrnym faktorom $S(q)$, ktorý nesie informáciu o interakciách medzi jednotlivými časticami (napríklad vzdialenosti medzi časticami, stupeň usporiadania a podobne). Rôzne druhy aglomerácií môžu ovplyvňovať štruktúrny faktor.

Záznam zo SAXSu sa dá rozdeliť do troch oblastí: Guinierovej, centrálnej a Porodovej. Každá oblasť nesie rozdielnu informáciu o vzorke. V Guinierovej oblasti sa nachádzajú informácie o prípadných aglomeráciách častíc. Centrálna oblasť nesie informáciu o veľkosti a tvare nanočastíc. Porodová oblasť obsahuje informácie hlavne o povrchu a vnútri nanočastice.

Pomocou metódy SAXS vieme určiť distribúciu veľkostí DND (v tomto prípade ide o celú časticu a nie len diamantové jadro) a ich aglomerátov. Pre zostavenie správneho modelu nám pomôžu snímky z TEMu.

1.4.3 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)

Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM) je jedna z mála priamych metód, ktoré môžeme použiť k štúdiu nanoštruktúr. Princiipiálne je podobná klasickej optickej, hlavné rozdiely sú v technickom prevedení. TEM používa namiesto svetla urýchlené elektróny, ktoré prejavujú svoj vlnovo-časticový charakter a prejavujú sa ako vlna. Vďaka malej vlnovej dĺžke elektrónovej vlny môže TEM dosiahnuť až



Obr. 1.4: Schematické znázornenie TEM. Prevzaté z (14)

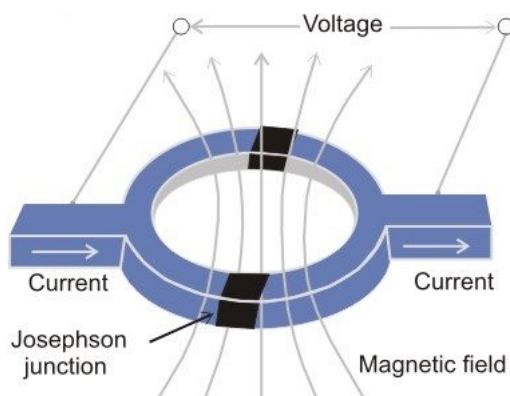
atómových rozlišovacích schopností, čím sa môže použiť pri štúdiu molekulárnych, bunkových a kryštalických štruktúr a ich defektov (14).

Na Obr. 1.4 je schematicky znázornené experimentálne usporiadanie pre metódu TEM. Základom mikroskopu je zdroj elektrónov (Electron source), emitované elektróny sú následne urýchľované elektrickým poľom ku anóde. Elektróny počas urýchlenia získajú energiu až niekoľko stoviek keV. Za anódou nasleduje séria elektromagnetických šošoviek (lens), ktoré fokusujú a upravujú elektrónový zväzok. Elektromagnetické šošovky sú ekvivalentom optických šošoviek v klasických mikroskopoch a využíva sa v nich interakcia elektromagnetického poľa s nabitými časticami, ktorá je popísaná Lorentzovou silou. Medzi elektromagnetickými šošovkami sa nachádza aj priestor pre vzorku (sample), ktorá musí byť dostatočne tenká (rádovo desiatky nm), aby ňou dokázal elektrónový lúč prejsť. Na zobrazenie obrazu sa potom používa fluorescenčné tienidlo alebo elektronický čip, ktorý obraz digitalizuje pre ďalšiu analýzu.

Pre nás je TEM metóda, ktorú môžeme použiť k štúdiu morfológie, tvaru a distribúcie veľkostí DND. Informácie o morfológii a tvare nanočastíc nám pomôžu vytvoriť model pre analýzu SAXS.

1.4.4 SQUIDová magnetometria (SQUID)

SQUIDová magnetometria je jedna z najcitlivejších metód používaných pri meraní magnetometrických a magneticko-gradiometrických vlastností materiálov. Na detekciu magnetického poľa sa dá použiť viacero metód, napríklad me-



Obr. 1.5: Schematické znázornenie detekčnej cievky SQUIDu s Josephsonovými prechodmi. Prevzaté z (15)

dené cievky. Väčšina takýchto metód postráda potrebnú citlivosť, ktorú SQUID dokáže dosiahnuť vďaka použitiu Josephsonových prechodov (jedného pri RF SQUIDE a dvoch pri DC SQUIDE), ktoré fungujú na základe Josephsonového javu. Takto dosiahnutá presnosť merania magnetických polí a zmien má široké uplatnenie v biomedicíne, geológii a výskume nanočastíc (15).

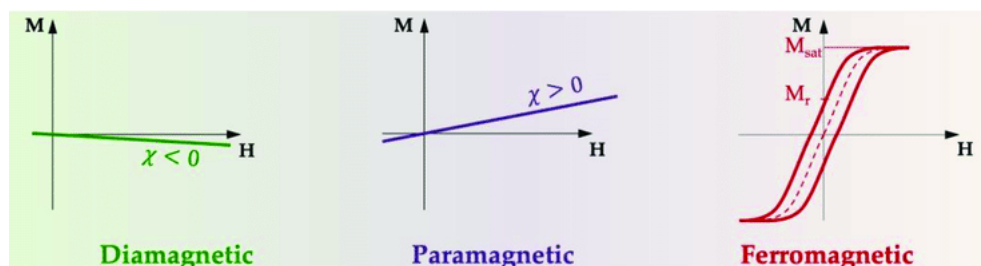
Josephsonov prechod pozostáva z vloženia dielektrika o vhodnej hrúbke medzi dva supravodiče. Po schladení dochádza k tunelovaniu Copperových elektrónových párov cez vrstvu dielektrika, čo vedie k vzniku prúdu pod nulovým napätím. Existuje maximálna hodnota prúdu, ktorý môže tiecť cez Josephsonov prechod (kritický prúd pre daný Josephsonov prechod). Hodnotu kritického prúdu ovplyvňuje stavba samotného prechodu (použité supravodiče...), teplota a externé magnetické pole (15).

Na Obr. 1.5 je zobrazená detekčná cievka, ktorá sa v strede rozdeľuje na dve paralelné časti obsahujúce Josephsonov prechod. Prúd privedený do ľavého vodiča sa rozdelí do oboch vetiev a po prechode Josephsonovými prechodmi sa fázovo posunie (fázový posun závisí od veľkosti magnetického poľa). V podstate sme veľkosť magnetického poľa odmerali pomocou inej veličiny (prúdu, ale vo väčšine sa ľahšie určuje napätie). Zjednodušene je SQUID zariadenie, ktoré dokáže konvertovať malé zmeny v magnetickom toku na napätie (15).

Interakcia látky s magnetickým poľom

Existuje viacero druhov magnetizácie látky, medzi najzákladnejšie patrí diamagnetizmus, paramagnetizmus a feromagnetizmus. To či pôjde o paramagnetizmus alebo diamagnetizmus, závisí na počte nespárovaných elektrónov v danej látke. Feromagnetické usporiadanie potom vzniká v dôsledku výmennej interakcie medzi magnetickými momentami atómov v látke. Práce Faradaya ukázali, že každá látka dokáže byť zmagnetizovaná pri prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa. Miera magnetizácie látky M v závislosti od intenzity magnetického poľa H je daná susceptibilitou χ . Diamagnetické a paramagnetické látky majú lineárny vzťah medzi magnetizáciou M a intenzitou magnetického poľa H , ktorá sa dá popísať nasledovne:

$$M = \chi H$$



Obr. 1.6: Grafické znázornenie magnetizácie látok od intenzity vonkajšieho poľa (tzv. magnetizačné krivky). Prevzaté z (16)

Veľkosť susceptibility určí, o akú látku pôjde. Ak $-1 < \chi < 0$, tak ide o diamagnetickú látku (pôsobí proti poľu, odpudzuje sa od zdroja vid. Obr. 1.6) a ak $0 < \chi < 10^{-2}$ tak ide o paramagnetickú látku (pôsobí s poľom, priťahuje sa ku zdroju, vid. Obr. 1.6)(16). Po odstránení externého magnetického poľa diamagnetické a paramagnetické látky stratia magnetizáciu. Diamant je diamagnetická látka (nie sú prítomné nespárované elektróny).

Feromagnetické látky už majú nelineárny vzťah medzi magnetizáciou M a intenzitou magnetického poľa H . Tento vzťah popisuje tenzorová veličina magnetickej susceptibility. Pre feromagnetické látky platí $\chi > 10^{-2}$ a na rozdiel od diamagnetických a paramagnetických látok vedú dosiahnuť saturovanú hodnotu magnetizácie, nad ktorú magnetizácia nerastie ani po ďalšom zvýšení intenzity magnetického poľa (vid. Obr. 1.6). Po odstránení externého poľa zostane feromagnetickým látkam zbytková magnetizácia. Medzi feromagnetické látky napríklad patrí: Fe, Co, Ni a ich zlúčeniny.

1.4.5 Vibračné spektroskopie

Do tejto skupiny patrí Ramanova a infračervená spektroskopia. Obidve metódy sa navzájom dopĺňajú a spočívajú v interakcii elektromagnetického žiarenia s vibračnými a rotačnými stavmi molekúl. Ramanova spektroskopia je citlivejšia na vibrácie molekúl, pri ktorých dochádza k zmene polarizovateľnosti väzby molekuly (napríklad sp^2 väzby medzi uhlíkmi) a infračervená spektroskopia zase citlivejšia na zmenu dipólového momentu molekuly (napríklad väzby C–O a C–H na povrchu nanočastice) (17).

Ramanova spektroskopia je založená na princípe Ramanovho javu. Zjednodušene sa dá popísať ako energetický prechod molekuly medzi vibračnými stavmi. Na excitáciu sa používa zdroj fotónov (väčšinou laser) a po excitácii nastane následná deexcitácia, ktorá má tri možnosti priebehu. Molekula sa môže deexcitovať na pôvodnú vibračnú hladinu a vyžiari fotón s rovnakou energiou (jedná sa o tzv. elastický - Rayleighov rozptyl). Tento prípad je najpravdepodobnejší a nie je analyticky zaujímavý. Ďalšie dve možnosti zahŕňajú deexcitáciu na vyššiu alebo nižšiu vibračnú hladinu oproti pôvodnej, pri ktorej sa vyžiari fotón s inou energiou, ktorý už nesie analytickú informáciu o molekule. Posledné dva javy sa spolu označujú ako Ramanov jav.

V Ramanovom spektre DND očakávame najmä píky sp^2 a sp^3 uhlíku. Takzvaný diamantový pík sa očakáva pri 1332 cm^{-1} a grafitový pík pri 1580 cm^{-1} . Skúmaním jemnej štruktúry v širokom pásme od 1400 cm^{-1} do 1800 cm^{-1} je možné

zistiť metódu prípravy vzorky. Ramanova spektroskopia je necitlivá na rôzne zakončenia povrchu DND (hlavne pre väzby C-H_x a C-OH hoci sa tieto skupiny vyskytujú na približne každom desiatom atóme uhlíku) (17).

Pri skúmaní Ramanovho spektra DND môžeme naraziť na viacero problémov, ktoré ovplyvnia výsledné spektrum. Medzi takéto efekty patrí napríklad: fluorescencia (dá sa vyriešiť zmenou vlnovej dĺžky použitého lasera), prehrievanie vzorky (čiastočne sa odstráni znížením výkonu lasera) alebo možná modifikácia funkčných skupín na povrchu DND pri použití excitácie v UV oblasti spektra (dá sa obmedziť zmenšením výkonu lasera, prípadne odsatím atmosféry)(17).

2. Metodológia a príprava vzoriek

2.1 Popis a označovanie vzoriek

V tejto práci budeme pracovať so 14 vzorkami. Tri vzorky pochádzajú z OZM Research s.r.o. a máme ich k dispozícii v prečistenej aj surovej forme. Ďalších 6 vzoriek sme pripravili rôznymi metódami čistenia zo surových vzoriek od OZM Research s.r.o.. Posledné dve vzorky pochádzajú od firmy Sigma-Aldrich, jedna z nich bola vyrobená v USA a druhá v Číne.

Vzorky budeme označovať kódom, ktorý bude mať nasledujúci formát: **XY-ZZ-ZZ**. Prvé miesto **X** bude hovoriť o spôsobe prípravy a pôvode vzorky. Vzorky s OZM Research s.r.o. budú označené **A**, **B** a **C**. Vzorka od Sigma-Aldrich vyrobená v USA bude označená **U** a vzorka vyrobená v Číne ako **CH**.

Druhé miesto **Y** bude hovoriť o tom, či vzorka bola čistená alebo nie. Ak vzorka nebola čistená, bude označená ako **S**, ak bola čistená, tak bude označená ako **D**.

Na posledných miestach **ZZ-ZZ** sa bude uvádzať spôsob čistenia vzorky. Ak vzorka nebola ešte čistená, alebo bola čistená priemyselne pri výrobe, bude označená **00-00**, pre skrátenie zápisu nemusíme uvádzať ďalšie dvojice núl za prvou dvojicou a zápis uviesť len ako **00**. Naše laboratórne čistenia potom budú číslované a popísané nižšie. Pre prípad viacnásobného čistenia sa v zápise bude postupovať zľava (prvá metóda čistenia) doprava (posledná metóda čistenia).

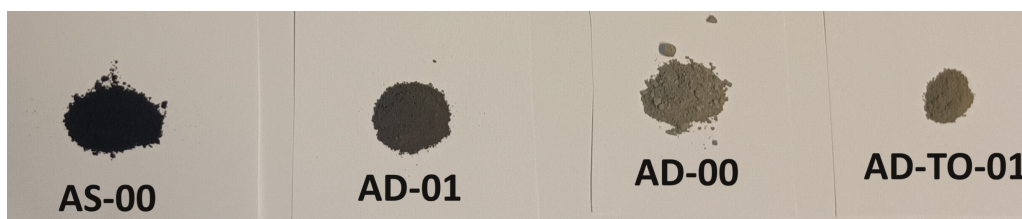
Na záver si uvedme niekoľko príkladov zápisu. Označenie AS-00 znamená nečistenú, surovú vzorku A, označenie AD-01-02 znamená, že surovú vzorku A sme čistili najskôr metódou 01 a potom metódou 02. Označenie BD-00-03 znamená, že vzorka B bola najskôr vyčistená priemyselne a potom sme ju ešte vyčistili v laboratóriu metódou 03.

2.2 Syntéza a vlastnosti vzoriek

Vzorky A, B a C boli vyrobené v OZM Research. Vzorky A a B boli pripravené v roku 2022 a vzorka C v roku 2023. Vzorky boli vytvorené odpálením nálože v špeciálnej detonačnej komore a následne boli prečistené hrubým magnetickým filtrovaním. Vzorky A, B a C boli pripravené detonáciou zmesi TNT a RDX v rôznych pomeroch. Firma OZM Research bližšie špecifikovala len pomer zmesi TNT ku RDX na 1:1 pre vzorku A, nižší obsah dusíku pre vzorku B a menšie častice pre vzorku C. Všetky vzorky boli primárne čistené magnetickou filtráciou a následným chemickým čistením. Všetky surové vzorky majú čiernu farbu. Vyčistené verzie vzoriek B a C majú svetlo sivú farbu, vzorka A má tmavší odtieň sivej oproti vzorkám B a C viď. Obr. 2.1 a 2.2.

Prvá vzorka od firmy Sigma Aldrich bola vyrobená v USA a nesie označenie UD-00. Dá sa nájsť pod výrobným číslom 636444, šarža MKBV3040V. Ide o sivý prášok s veľkosťou častíc do 10 nm (stanovené pomocou TEM). Prvková analýza vykazuje prítomnosť najmä Fe a Mn, v menšej miere aj napríklad W, Mo, Cu, Na, Ti, Zr a iných kovov. Výrobca neuvádza spôsob prípravy a čistenia.

Druhá vzorka od firmy Sigma Aldrich bola vyrobená v Číne a nesie označenie



Obr. 2.1: Farebné zmeny medzi surovou vzorkou a vzorkami po čistení v sérii vzoriek A



Obr. 2.2: Farebné zmeny medzi surovou vzorkou a vzorkami po čistení v sérii vzoriek B

CHD-00. Dá sa nájsť pod výrobným číslom 636428, šarža MKBV7283V. Ide o sivý prášok s veľkosťou častíc do 10 nm (stanovené pomocou TEM). Prvková analýza vykazuje prítomnosť najmä Fe a Mn, v menšej miere aj napríklad Al, Ca, Na, Ti, Zn, Zr a iných kovov. Celkový obsah kovových nečistôt uvádza výrobca ako nižší oproti UD-00. Výrobca neuvádza spôsob prípravy a čistenia.

2.3 Čistenie vzoriek

Vzhľadom k potenciálnemu komerčnému využitiu metód čistenia firmou OZM Research neuvádzame bližšie podrobnosti o metódach čistenia vzoriek.

Termálna oxidácia sa používala ako prvá metóda čistenia. Kyslá oxidácia sa používala buď ako prvá metóda čistenia, alebo ako druhý stupeň čistenia po termálnej oxidácii.

2.3.1 Metódy čistenia

Metóda TO

Termálna oxidácia vzoriek prebiehala v laboratórnej piecke za prítomnosti vzduchu. Optimálna teplota aj potrebné trvanie termálnej oxidácie bolo pre každú vzorku individuálne.

Metóda 01

Pri kyslej oxidácii sme na čistenie použili zmes koncentrovaných kyselín H_2SO_4 a $HClO_4$ s V_2O_5 ako katalyzátorom. Reakcia prebiehala 72 h pri teplote $160^\circ C$. Po ukončení reakcie sme vzorku premyli a usušili.

2.3.2 Premývanie a sušenie

Premývanie vzoriek tvorí finálnu časť procesu čistenia. Pri premývaní sa odstraňujú rozpustné nečistoty, ktoré vznikli v predchádzajúcom chemickom čistení. Najskôr sa zmes odstredí v centrifúge pri 6000 rpm po dobu 30 min (v prípade veľmi malých častíc 60 min). Po odstredení sme dekantovali, doplnili vodou na ďalšie premytie, rozptýlili častice v suspenzii pomocou ultrazvukovej vane ELMA-SONIC rady P a opäť odstredili. Tento proces sme opakovali päťkrát.

Po poslednom dekantovaní sme vzorky umiestnili do piecky a sušili. Sušenie prebiehalo 12 h pri teplote 70 °C.

2.4 Experimentálne metódy

2.4.1 Prášková röntgenová difrakcia (XRD)

Práškovú difrakciu sme merali na difraktometre Rigaku SmartLab v Bragg-Brentanovej konfigurácii. Použili sme medenú röntgenku s vlnovými dĺžkami $K_{\alpha_1} = 1,540562 \text{ \AA}$ a $K_{\alpha_2} = 1,544390 \text{ \AA}$ s pomerom intenzít 2 : 1. Vzorku sme naniesli na kremíkovú doštičku a 2Θ sme merali od 10 ° do 150 ° s veľkosťou kroku 0,0052° a rýchlosťou 2,5°/min. Merali sme s variabilnými štrbinami, potlačením fluorescencie a K_{β} filtrom.

Namerané dáta sme prešhálovali s dĺžkou kroku 0,05° a následne spracovali Rietveldovou metódou pomocou programu FullProf v5.10. Pri spracovávaní sme uvažovali dva modely: s jednou dominantnou veľkosťou nanočastíc a s dvomi dominantnými veľkosťami nanočastíc. Pri každej vzorke bol využitý model, ktorý lepšie vystihoval namerané dáta. Okrem diamantovej štruktúry sme v surových vzorkách uvažovali aj štruktúru grafitu a podľa potreby použili databázu HighScore Plus na identifikáciu iných fází.

2.4.2 Malouhlový rozptyl röntgenového žiarenia (SAXS)

Malouhlový rozptyl sme merali na prístroji Xenocs Xeuss 2.0 na Molybdénovom žiarení s vlnovou dĺžkou 0,71078 Å. Vzorky boli uchytené na Kaptonovej fólii a boli merané s korekciou na samotnú fóliu.

Dáta boli spracované pomocou programu SasView 5.0.6. Uvažovali sme 2 rôzne modely, prvým bol model poréznej gule (ang. "fuzzy sphere"), druhým bol model elipsoidu (pri oboch modeloch sme uvažovali polydisperzitu častíc s lognormálnym rozdelením). Prvý model vystihoval dobre len niektoré dáta, preto sme sa rozhodli použiť primárne model elipsoidu. Po fitovaní sme dáta ďalej spracovali pomocou programu Origin v. 10.1.0.178.

Pomocou SasView sme určili distribúciu rovníkového polomeru r_r a polárneho polomeru r_p , distribúcie sme následne vyniesli v Origine. Zo stredných hodnôt obidvoch polomerov sme odhadli stredný priemer častice d pomocou vzťahu:

$$d = 2\sqrt[3]{r_p \cdot r_r^2}$$

2.4.3 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)

Transmisnú elektrónovú mikroskopiю sme uskutočnili pomocou mikroskopu JEM-2100Plus s ultravysokým rozlíšením, ktorý je inštalovaný na Ústave fyzikálnej chémie JH AVČR. Vzorky boli nanosené na zobrazovacie siete Lacey carbon. Meralo sa pri ultravysokom vákuu pri urýchľovacom napätí 200 keV. Pri pozorovaní sme spravili približne 50 snímok z každej vzorky.

Snímky z TEM sme následne graficky spracovali pomocou programu ImageJ v1.54j a pomocou programu Origin v. 10.1.0.178 zostrojili histogram a preložili ho lognormálnym rozdelením. Z parametrov fitu sme určili strednú veľkosť nanočastíc. Počet analyzovaných častíc sa pohyboval od 200 do 450.

2.4.4 SQUIDová magnetometria (SQUID)

Na meranie magnetických vlastností vzoriek sme použili prístroj MPMS XL 7T Quantum Design. Teplota vzoriek sa udržiavala na 300 K a merali sme v rozsahu 0 T až 7 T. Vzorky sme zašili do plastových slamiek.

Namerané dáta sme spracovali v programe Origin v. 10.1.0.178. Odmerali sme aj prázdnu ampulku a od nameraných dát sme odčítali jej signál. Za účelom oddelenia feromagnetickej a paramagneticko-diamagnetickej zložky sme preložili namerané dáta lineárnou funkciou. Následne sme od nameraných dát odčítali lineárnu funkciu so smernicou z predchádzajúceho fitu, čím sme odseparovali paramagneticko-diamagnetickú zložku od feromagnetickej zložky. Odseparovanú feromagnetickú zložku magnetizácie vzoriek sme preložili konštantnou funkciou, čím sme určili saturovanú hodnotu špecifickej magnetizácie. Zo saturovanej hodnoty špecifickej magnetizácie feromagnetickej zložky odhadneme množstvo kovových prímiesí vo vzorke. Keďže nevieme, o akú konkrétnu formu kovových nečistôt sa jedná, tak na spodný odhad použijeme elementárne železo so saturovanou hodnotou špecifickej magnetizácie $217,6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (18) a ako horný odhad hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) so saturovanou hodnotou špecifickej magnetizácie $2 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (18; 19). Podľa (19) sa hodnoty saturovanej špecifickej magnetizácie magnetitu (Fe_3O_4) a zmiešaných oxidov Fe s Ni, Co a Mg pohybujú medzi hranicami, ktoré sme stanovili vyššie.

2.4.5 Ramanova spektroskopia

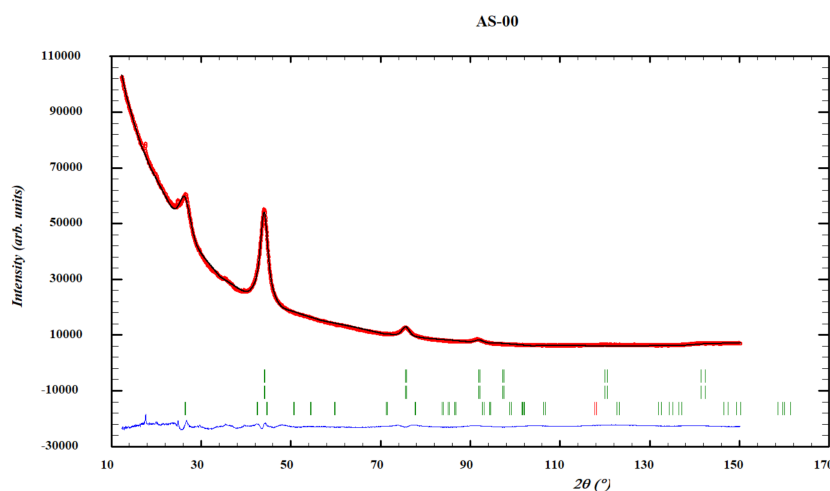
Ramanovu spektroskopiю sme merali na prístroji WITec alpha 300 R pri zväčšení 100 x s mriežkou, ktorá má 1200 vrypov na mm. Merali sme s laserom s vlnovou dĺžkou 532 nm. Namerané spektrá sme následne vyniesli v programe Origin v. 10.1.0.178 a kvalitatívne zanalyzovali.

3. Výsledky merania a diskusia

3.1 Prášková röntgenová difrakcia (XRD)

Nižšie sú uvedené difraktogramy študovaných vzoriek. Vo všetkých difraktogramoch predstavuje červená krivka experimentálne dáta, čierna krivka model naitovaný Rietveldovou metódou a modrá krivka vykresluje rozdiel medzi experimentálnymi dátami a modelom.

Na Obr. 3.1 je uvedený príklad spracovaného difraktogramu surovej vzorky AS-00. Difraktogramy ostatných surových vzoriek (BS-00 a CS-00) sú uvedené v prílohe 1. Pri všetkých 3 vzorkách bol pri analýze difraktogramu použitý model s diamantom a grafitom.



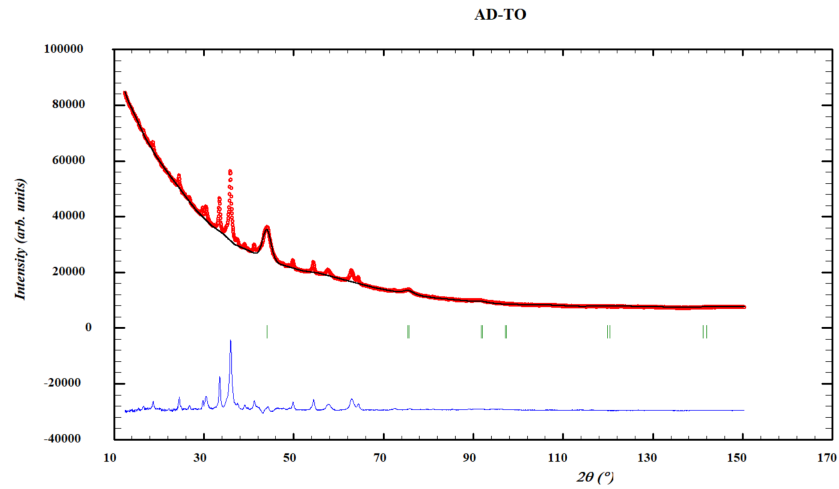
Obr. 3.1: Spracovaný difraktogram surovej vzorky AS-00

Difraktogramy surových vzoriek vykazujú prítomnosť grafitu, čo je v súlade s predpokladmi z teoretického úvodu. Žiadne iné píky s výraznejšou intenzitou nepozorujeme.

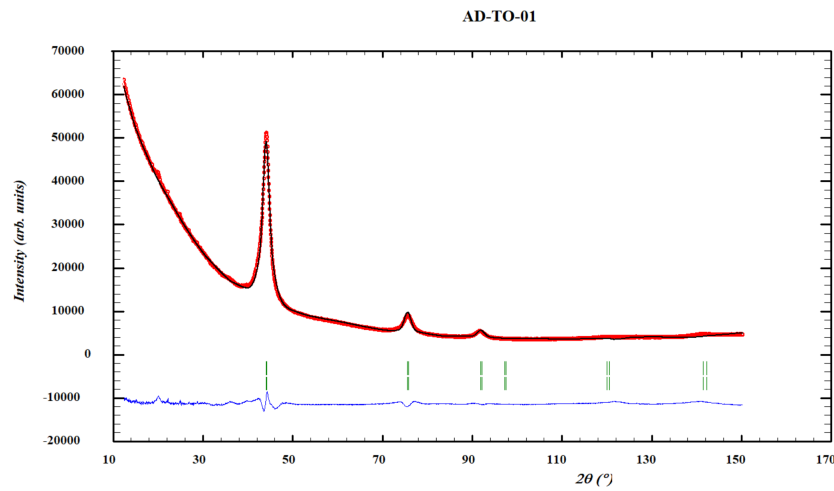
Na Obr 3.2 je uvedený difraktogram vzorky AS-00 po termálnej oxidácii. Difraktogram vzorky BD-TO je uvedený v prílohe 1. Použili sme model diamantu, nakoľko grafitové píky po termálnej oxidácii zanikli.

Z difraktogramu na Obr. 3.2 je zjavné, že termálna oxidácia úspešne odstránila väčšinu prítomného grafitu v surovej vzorke. Na druhú stranu, tento proces pripravil v našej vzorke nové nečistoty. Analýza difraktogramov vzoriek AD-TO a BD-TO pomocou databáze HighScore Plus ukazuje na prítomnosť zmesi oxidov železa, hlavne Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Zmesi oxidov kovov sú druhou najbežnejšou nečistotou v detonačných nanodiamantoch a dajú sa dobre odstrániť napríklad kyslou oxidáciou. Železo pochádza z detonačnej komory, kde sa pri detonácii odtrhne a rozptýli časť materiálu plášta, ktorý je typicky vyrobený z ocele.

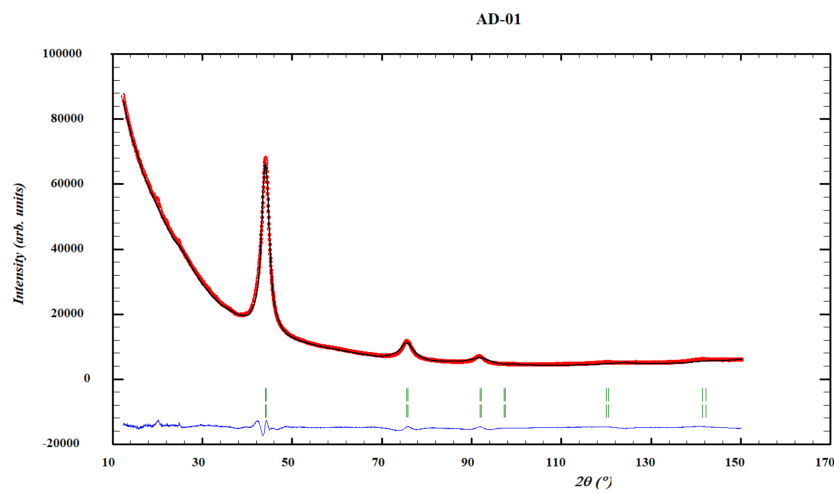
Na Obr. 3.3 je uvedený difraktogram vzorky AD-TO po kyslej oxidácii. Pre porovnanie na Obr. 3.4 je difraktogram vzorky AS-00 po kyslej oxidácii a na Obr. 3.5 je difraktogram industriálne vyčistenej tej istej vzorky. Difraktogramy ostatných vzoriek sú uvedené v prílohe 1. Použili sme model diamantu, pretože ostatné píky majú príliš malú intenzitu oproti diamantovým píkom.



Obr. 3.2: Spracovaný difraktogram vzorky AD-TO

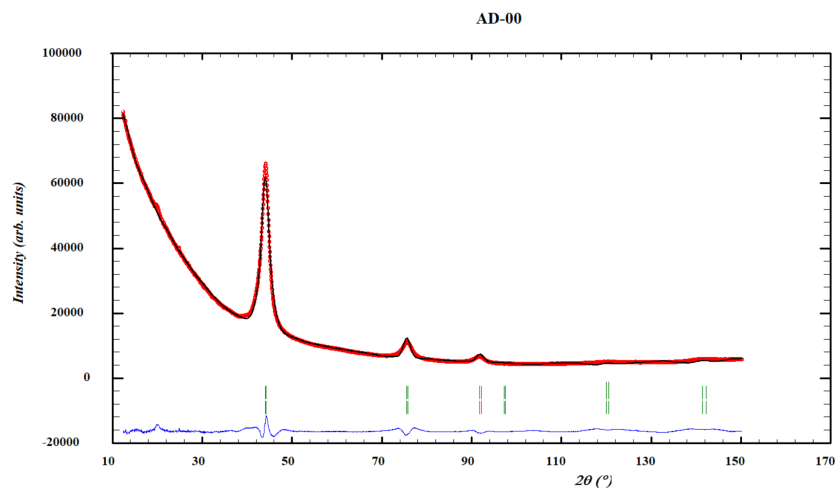


Obr. 3.3: Spracovaný difraktogram vzorky AD-TO-01



Obr. 3.4: Spracovaný difraktogram vzorky AD-01

Na prvý pohľad sú difraktogramy na Obr. 3.3, 3.4 a 3.5 zhodné a nevieme určiť, ktorá vzorka bola čistená akou metódou. Napriek tomu, že východisková



Obr. 3.5: Spracovaný difraktogram vzorky AD-00

vzorka bola pri všetkých čisteniach rovnaká a zhodujú sa aj difraktogramy, tak sa vzorky stále medzi sebou odlišujú, napríklad farebne.

Porovnaním záznamov na Obr. 3.2 a 3.3 môžeme usúdiť, že kyslá oxidácia je dobrou metódou odstraňovania kovových oxidov.

Porovnaním záznamov na Obr. 3.1 a 3.4 môžeme vidieť, že kyslá oxidácia odstránila aj grafitický uhlík.

V tabuľke 3.1 sú uvedené súhrné výsledky mriežkových parametrov a diamantovej štruktúry a priemery d_1 a d_2 veľkostí nanočastíc získané na základe analýzy difraktogramov pomocou Rietveldovej metódy. Ak pri dvojfázových modeloch predpokladáme existenciu častíc v obidvoch rozmeroch, tak na základe výsledkov v tabuľke 3.1 môžeme povedať, že vzorka C naozaj obsahuje menšie častice. Súčasne sme overili, že všetky metódy čistenia odstránili grafitický uhlík.

Vzorka	a (Å)	d_1 (nm)	d_2 (nm)
AD-TO	$3,6 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	-
AD-TO-01	$3,6 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,3$
AS-00	$3,6 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,3$
AD-01	$3,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,3$
AD-00	$3,6 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,3$
BD-00	$3,6 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,3$
BS-00	$3,6 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,3$
BD-TO-01	$3,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,2$
BD-TO	$3,6 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	-
CS-00	$3,5 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,1$	-
CD-00	$3,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	-
CD-01	$3,6 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	-
CHD-00	$3,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,3$
UD-00	$3,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,3$

Pozn: Ak model s jednou dominantou veľkosťou nanočastíc lepšie vystihoval namerané dáta, tak veľkosť priemeru d_2 je označená ako "-", v opačnom prípade sú uvedené obidve dominantné veľkosti nanočastíc.

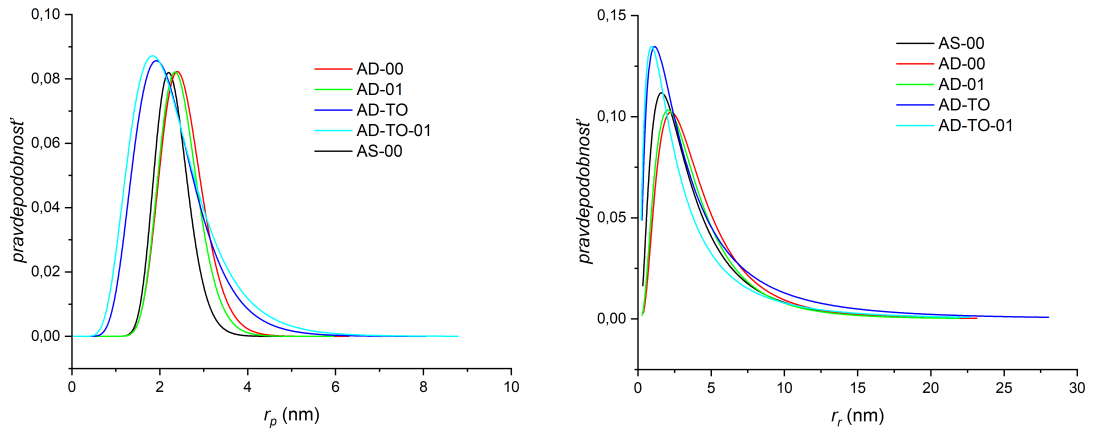
Tabuľka 3.1: Stanovený mriežkový parameter a diamantových nanokryštálov a veľkosti priemerov d_1 resp. d_2 nanočastíc pre naše vzorky, získané analyzovaním difraktogramov

3.2 Malouhlový rozptyl röntgenového žiarenia (SAXS)

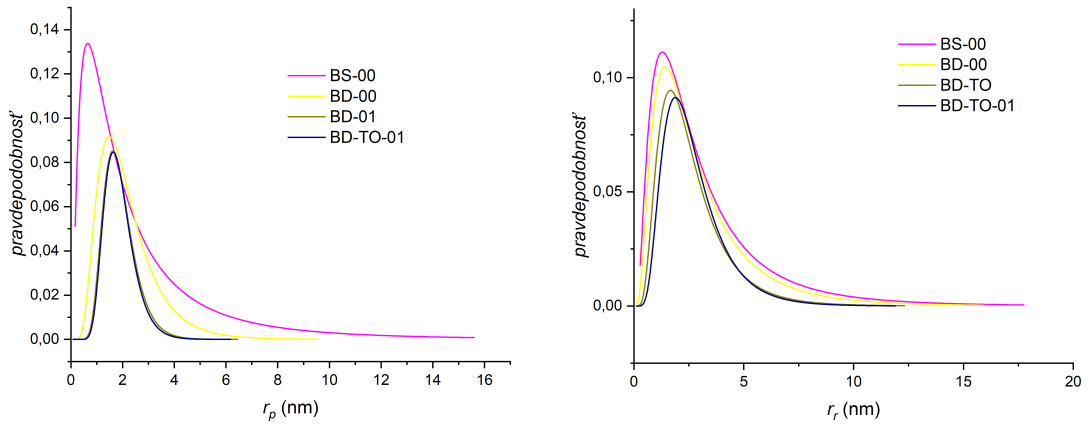
Na Obr. 3.6, 3.7, 3.8 a 3.9 sú uvedené distribúcie polárnych r_p a radiálnych polomerov r_r pre naše vzorky. Príklady spracovaných dát zo SAXSu sú uvedené v prílohe 2.

V tabuľke 3.2 sú uvedené stredné hodnoty polárnych r_p a rovníkových r_r polomerov a odhad stredných priemerov d veľkostí nanočastíc.

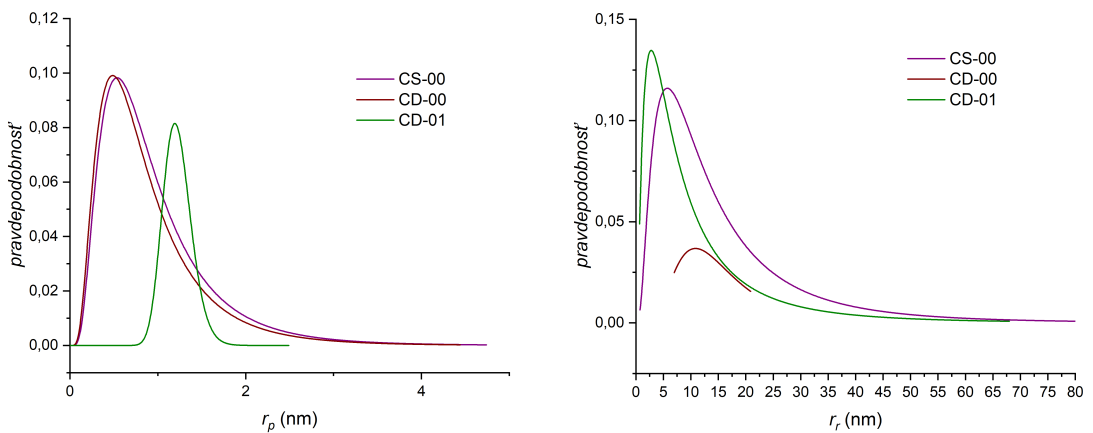
V tabuľke 3.2 si môžeme všimnúť, že pre sériu vzoriek A, B a vzorky UD-00 a CHD-00 sú stanovené veľkosti obidvoch polomerov nanočastíc približne rovnaké (čo zodpovedá približne guľovému tvaru nanočastíc). Oproti tomu pri sérii vzoriek C, sú medzi hodnotami polárnych a rovníkových polomerov nanočastíc rádové rozdiely (čím vzniká elipsoid, ktorý je v rozpore s pozorovaním na snímkach z TEM). Navyše, odhadnuté priemery nanočastíc stanovené metódou SAXS nezodpovedajú výsledkom z XRD a TEM. Na základe tohto môžeme predpokladať, že daný model elipsoidu prestáva dobre vystihovať malé častice a je potreba nájsť nový model.



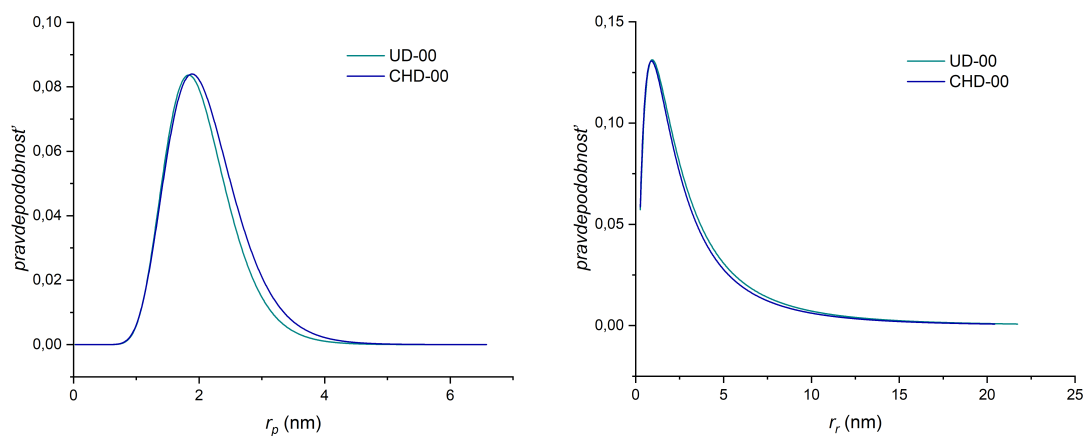
Obr. 3.6: Distribúcia polárneho r_p a radiálneho polomeru r_r pre sériu vzoriek A, stanovené metódou SAXS



Obr. 3.7: Distribúcia polárneho r_p a radiálneho polomeru r_r pre sériu vzoriek B, stanovené metódou SAXS



Obr. 3.8: Distribúcia polárneho r_p a radiálneho polomeru r_r pre sériu vzoriek C, stanovené metódou SAXS



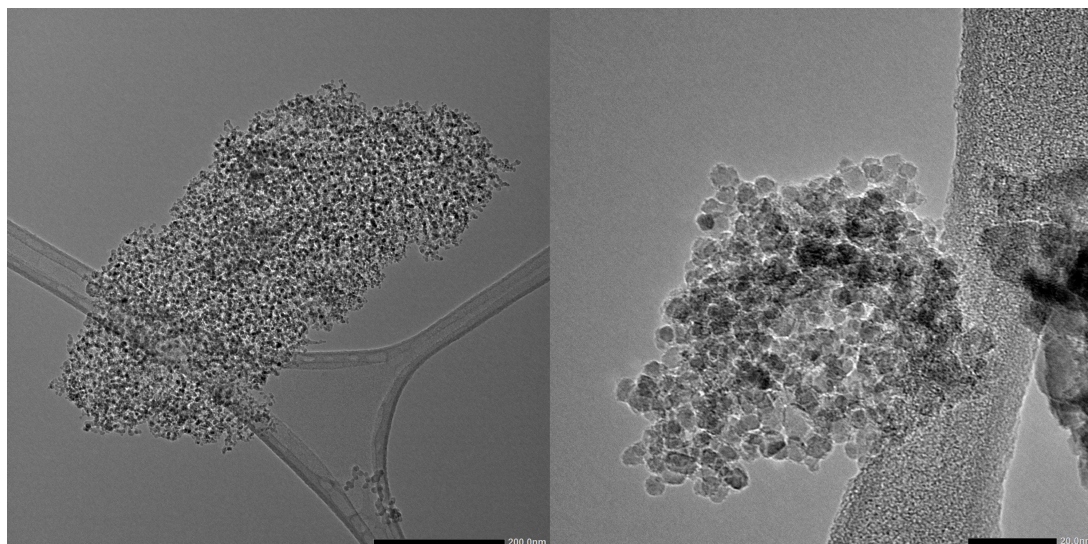
Obr. 3.9: Distribúcia polárneho r_p a radiálneho polomeru r_r pre vzorky UD-00 a UCH-00, stanovené metódou SAXS

Vzorka	r_p (nm)	r_r (nm)	d (nm)
AD-TO	$2,2 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$
AD-TO-01	$2,1 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,2$
AS-00	$2,3 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,2$
AD-01	$2,4 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,2$
AD-00	$2,5 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$
BD-00	$1,9 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$
BS-00	$1,7 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$
BD-TO-01	$1,8 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$
BD-TO	$1,8 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$
CS-00	$0,79 \pm 0,04$	$11,5 \pm 0,5$	$9,4 \pm 0,4$
CD-00	$0,72 \pm 0,04$	$14,0 \pm 0,6$	$10,4 \pm 0,4$
CD-01	$1,21 \pm 0,06$	$7,6 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,3$
CHD-00	$2,0 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,2$
UD-00	$2,0 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$

Tabuľka 3.2: Stanovené stredné hodnoty polárneho r_p a rovníkového r_r polomeru. Odhadnuté stredné hodnoty priemeru d nanočastíc analyzovaním dát zo SAXSu.

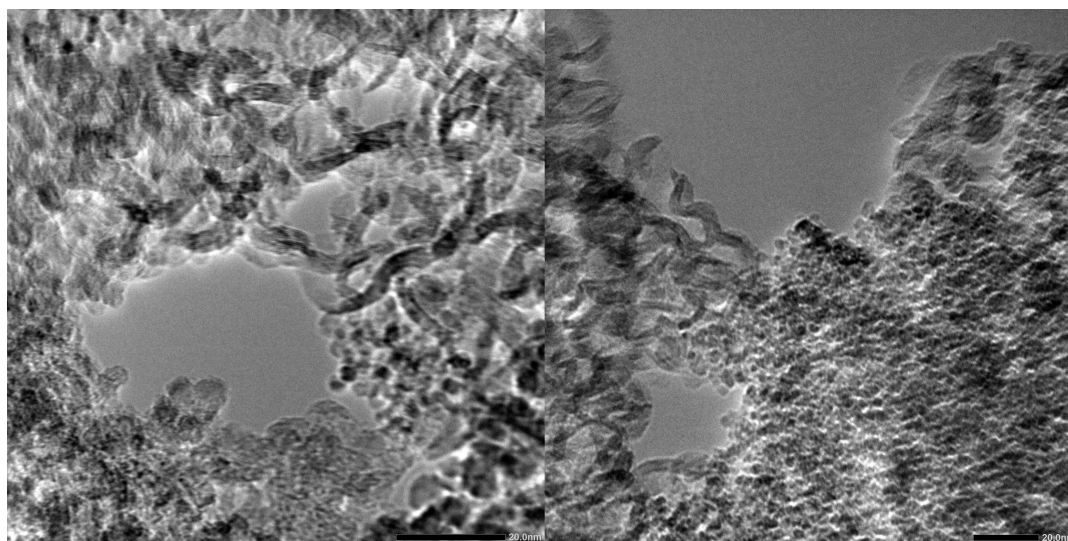
3.3 Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)

Morfológia vzorkov bola študovaná pomocou TEM. Snímky z TEM potvrdzujú prítomnosť aglomerácií nanodiamantov. Vzniknuté klastre mali rôzne rozmery, príklady klastrov sú uvedené na Obr. 3.10. Môžeme tiež dobre pozorovať približne kruhový, prípadne jemne oválny tvar jednotlivých nanodiamantov.



Obr. 3.10: Ukážka aglomerácií DND na vzorkách AD-00 (vľavo) a BD-00 (vpravo)

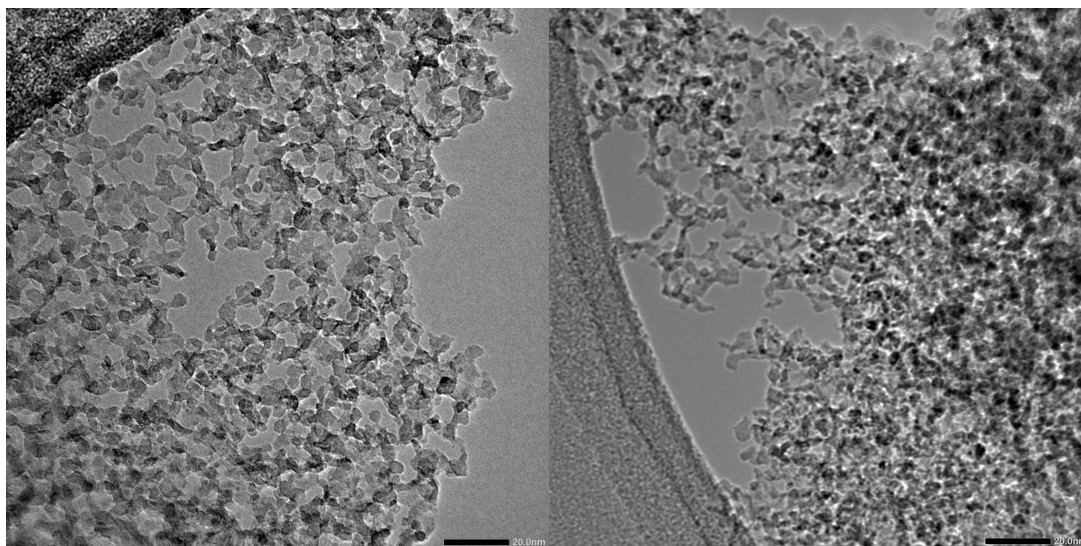
Pozorované boli aj morfológické zmeny pred a po čistení vzoriek. Pred čistením, prípadne po nedokonalom čistení sa na niektorých snímkach nachádzajú útvary, ktoré môžeme považovať za nečistoty (majú výrazne odlišný tvar a veľkosť od DND). Ukážky nečistôt sú uvedené na Obr 3.11.



Obr. 3.11: Ukážka nečistôt po nedokonalom vyčistení vzorky AD-01 (vľavo) a surovej vzorky CS-00

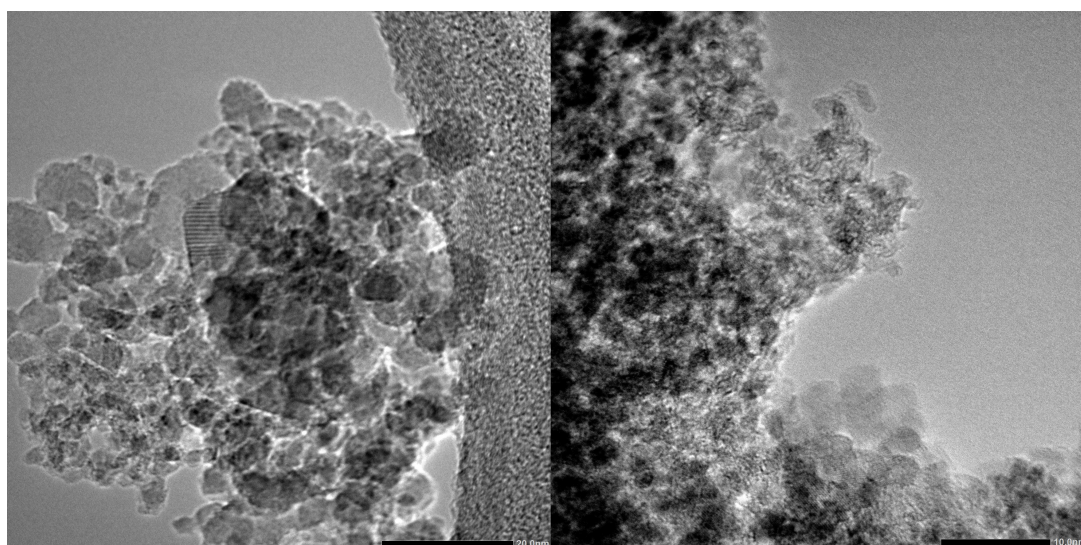
Morfologické zmeny na vzorkách spôsobila aj metóda čistenia pomocou termálnej oxidácie. Niektoré aglomeráty vzoriek po termálnej oxidácii boli viac porézne, tento efekt bol ešte lepšie pozorovaný po ďalšej kvapalnej oxidácii. Príklady

prevzdušnených aglomerátov sú uvedené na Obr. 3.12. Tieto aglomeráty vykazujú zmeny v porovnaní s aglomerátmi na Obr. 3.10 a 3.11.



Obr. 3.12: Prevzdušnené aglomeráty na vzorkách BD-TO-01 (vľavo) a AD-TO-01 (vpravo) po termálnych a kvapalných oxidáciách

Na niektorých snímkach sa nám podarilo pozorovať medziatómové roviny v nanočasticiach diamantov. Ukážky atómových rovín sú uvedené na Obr. 3.13.

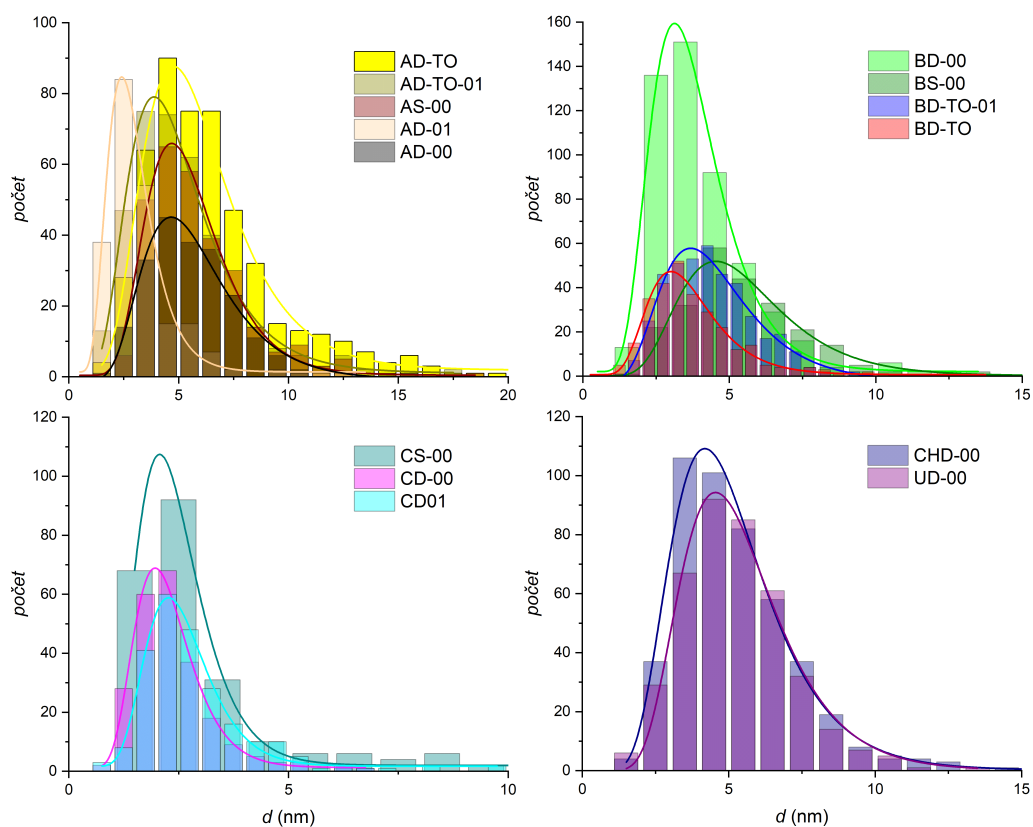


Obr. 3.13: Pozorované medziatómové roviny na vzorkách CHD-00 (vľavo) a CD-00 (vpravo)

Medzi vzorkami sme jasne vedeli pozorovať rozdiely na základe rôznych metód prípravy a spôsobov čistenia.

Na Obr. 3.14 sú znázornené histogramy priemerov d nanočastíc pre rôzne vzorky. V tabuľke 3.3 sú uvedené stredné hodnoty priemerov d nanočastíc pre každú vzorku.

Môžeme si všimnúť, že vzorka C má menšie častice oproti vzorkám A a B, čím sme potvrdili predpoklad výrobcu o menších rozmeroch nanočastíc.



Obr. 3.14: Histogramy priemeru d nanočastíc vzoriek získaných spracovaním TEM snímok

Vzorka	d (nm)
AD-TO	$5,7 \pm 0,3$
AD-TO-01	$4,8 \pm 0,2$
AS-00	$5,3 \pm 0,3$
AD-01	$2,8 \pm 0,1$
AD-00	$5,5 \pm 0,3$
BD-00	$3,6 \pm 0,2$
BS-00	$5,3 \pm 0,3$
BD-TO-01	$4,4 \pm 0,2$
BD-TO	$3,5 \pm 0,2$
CS-00	$2,4 \pm 0,1$
CD-00	$2,2 \pm 0,1$
CD-01	$2,5 \pm 0,1$
CHD-00	$4,9 \pm 0,2$
UD-00	$5,2 \pm 0,3$

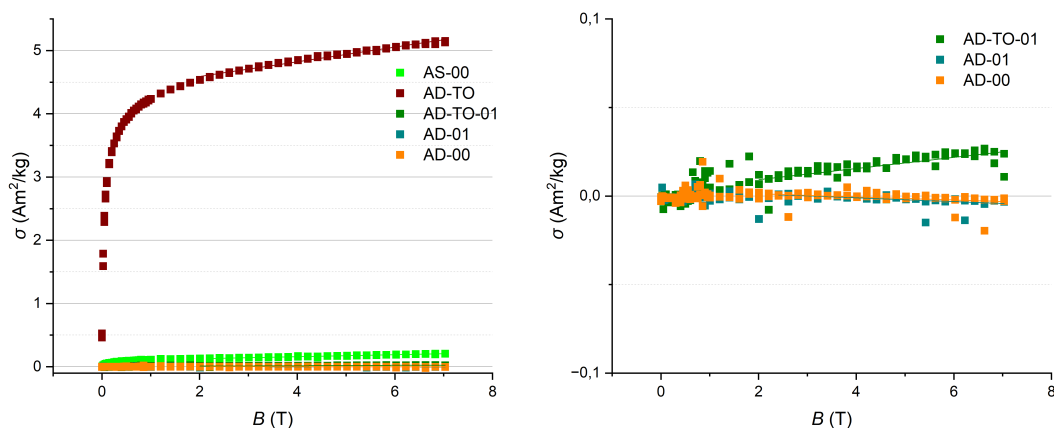
Tabuľka 3.3: Stanovené stredné hodnoty priemerov nanočastíc d analyzovaním TEM snímok

Výrobca udáva veľkosť nanočastíc pri vzorkách UD-00 a CHD-00 do 10 nm,

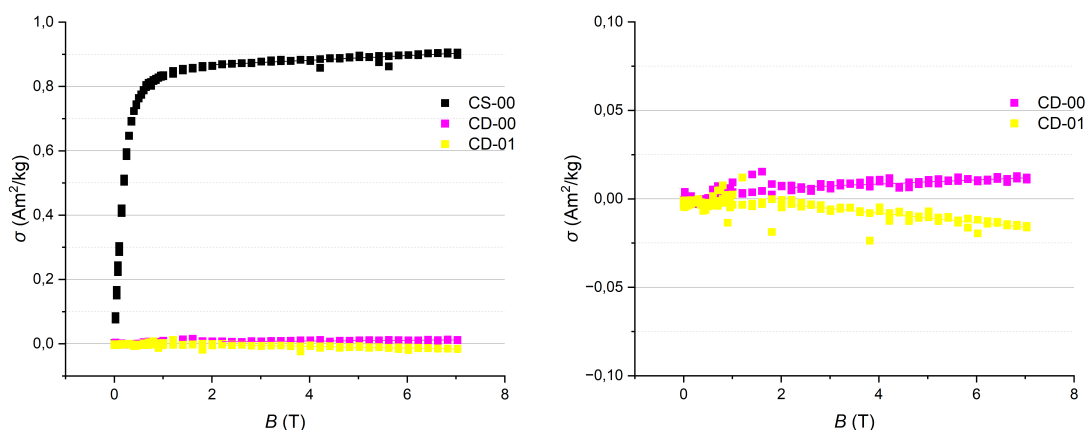
čo zodpovedá našim výsledkom z TEM.

3.4 SQUIDová magnetometria (SQUID)

Výsledky merania zo SQUIDovej magnetometrie sú uvedené vo forme špecifickej magnetizácie, t.z. s prepočítaním nameranej magnetizácie na známu hmotnosť vzorky. Na Obr. 3.15 a 3.16 sú uvedené magnetizačné krivky pre sériu vzoriek A a C. Magnetizačné krivky pre ostatné vzorky sú uvedené v prílohe 3.



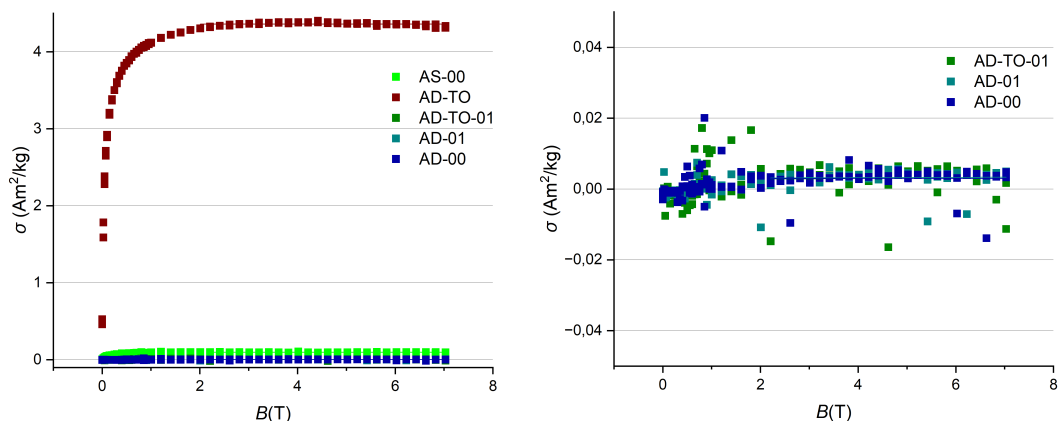
Obr. 3.15: Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B pre vzorky A. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi



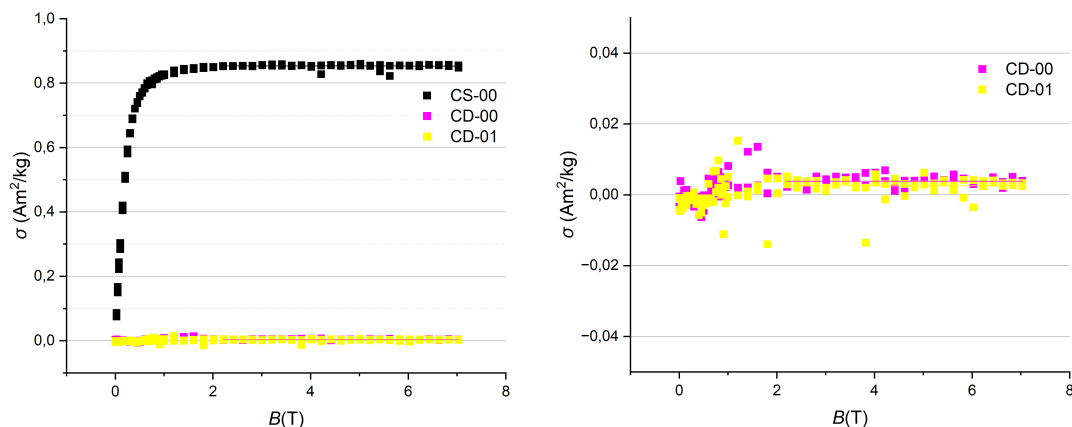
Obr. 3.16: Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B pre vzorky C. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi

Na Obr. 3.17 a 3.18 sú uvedené výsledné magnetizačné krivky, ktoré sme dostali po odčítaní paramagnetickej/diamagnetickej časti od pôvodných záznamov pre série vzoriek A a C. Magnetizačné krivky pre ostatné vzorky sú uvedené v prílohe 3.

V tabuľke 3.4 sú uvedené stanovené saturované hodnoty špecifickej magnetizácie σ_{sat} , spolu s dolnými a hornými odhadmi kovových prímiesí vo vzorkách.



Obr. 3.17: Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B , po odčítaní paramagnetickej/diamagnetickej zložky pre vzorky A. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi



Obr. 3.18: Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B , po odčítaní paramagnetickej/diamagnetickej zložky pre vzorky C. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi

Bližšie informácie o spôsobe odhadnutia dolnej a hornej hranice obsahu kovových prímiesí v tabuľke 3.4 sa nachádzajú v kapitole 2.2.4.

V tabuľke 3.4 môžeme vidieť, že po termálnej oxidácii vo vzorkách výrazne narástol podiel kovových nečistôt. Tento efekt je očakávateľný, nakoľko termálna oxidácia dokáže odstrániť grafitický a amorfný uhlík ale nedokáže odstrániť kovové nečistoty, čím narastie ich relatívny podiel po procedúre.

Všetky vzorky po finálnom čistení vykazujú nízky podiel kovových prímiesí, rovnako tak si môžeme všimnúť, že množstvo kovových nečistôt v surovej vzorke výrazne neovplyvňuje množstvo kovových nečistôt v čistených vzorkách. Vzorky BD-00, AD-TO-01 a UD-00 môžu vrámci chyby neobsahovať žiadne kovové nečistoty.

Surové vzorky obsahujú kovové nečistoty rádovo v jednotkách hmotnostných percent, v čistených vzorkách kovové nečistoty poklesnú až o dva rády.

Treba podotknúť, že signál dobre vyčistených vzoriek bol veľmi slabý, čo mohlo ovplyvniť výsledky merania, pretože uchytienie vzorky vykazuje porovnateľne veľký signál ako samotné vzorky. To sa môže prejaviť ako náhodné fluktuácie

Vzorka	σ_{sat} (Am ² /kg)	Dolný odhad(%)	Horný odhad(%)
AD-TO	4,36 ± 0,01	2,004 ± 0,005	100
AD-TO-01	0,003 ± 0,002	0,0014 ± 0,0009	0,2 ± 0,1
AS-00	0,097 ± 0,002	0,0446 ± 0,0009	4,9 ± 0,1
AD-01	0,003 ± 0,1	0,0014 ± 0,0009	0,15 ± 0,05
AD-00	0,003 ± 0,1	0,0014 ± 0,0009	0,15 ± 0,05
BD-00	0,001 ± 0,002	0,0005 ± 0,0009	0,1 ± 0,1
BS-00	0,129 ± 0,002	0,0593 ± 0,0009	6,5 ± 0,1
BD-TO-01	0,000 ± 0,003	0,000 ± 0,001	0,0 ± 0,1
BD-TO	0,638 ± 0,005	0,293 ± 0,002	31,9 ± 0,3
CS-00	0,854 ± 0,003	0,392 ± 0,001	42,7 ± 0,2
CD-00	0,0038 ± 0,0006	0,0017 ± 0,0003	0,19 ± 0,03
CD-01	0,003 ± 0,001	0,0014 ± 0,0005	0,15 ± 0,05
CHD-00	0,005 ± 0,003	0,002 ± 0,001	0,3 ± 0,2
UD-00	0,003 ± 0,004	0,001 ± 0,002	0,2 ± 0,2

Pozn: Saturovaná hodnota špecifickej magnetizácie pre vzorku AD-TO je taká vysoká, že teoreticky by mohlo ísť len o zmes kovových oxidov.

Tabuľka 3.4: Saturované hodnoty špecifickej magnetizácie σ_{sat} , spolu s dolnými a hornými odhadmi kovových prímiesí vo vzorkách, získané analyzovaním dát zo SQUIDu.

v špecifickej magnetizácii, dobre pozorovateľné hlavne na detailoch záznamov na Obr. 3.17 alebo 3.18. Dobudúcna treba vyvinúť nový spôsob uchytenia vzoriek alebo použiť inú metódu.

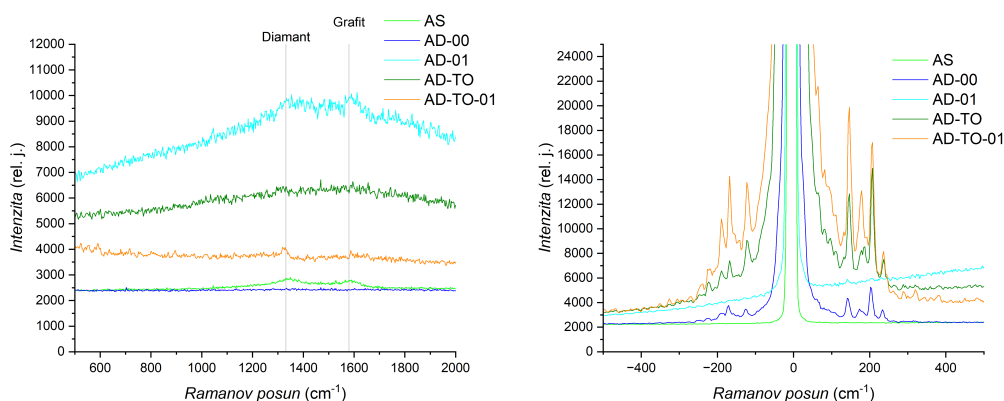
3.5 Ramanova spektroskopia

Na Obr. 3.19, 3.20, 3.21 a 3.22 sú uvedené Ramanove spektrá pre naše vzorky. Môžeme si všimnúť, že čistené vzorky majú silnú fluorescenciu (fluorescencia je spôsobená prítomnosťou samotného diamantu). Všetky čistené vzorky okrem vzoriek AD-01 a CD-01 vykazujú v spektre nečistoty okolo 0. Podľa (20) vykazujú nanočastice oxidov medi podobné píky, môžeme teda predpokladať, že v spomenutých vzorkách sa stále nachádzajú oxidy medi. Prítomnosť medi vo vzorkách je očakávateľná a pravdepodobne pochádza z rozbušky a prívodných káblov k nej.

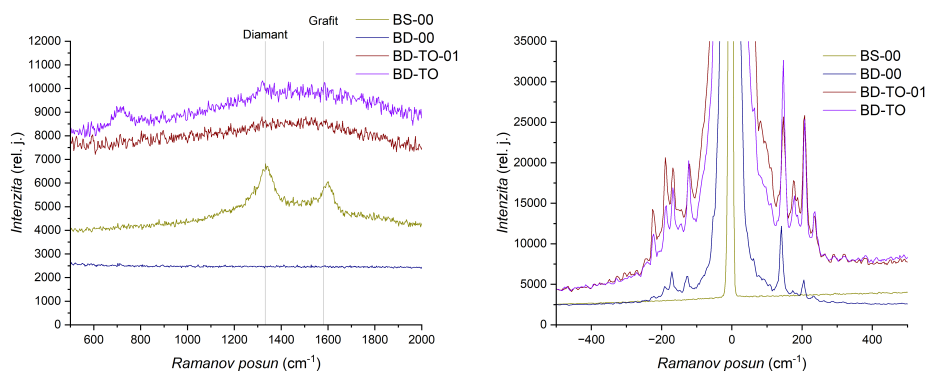
3.6 Diskusia

V tejto kapitole sa zameriame na diskusiu získaných výsledkov, hlavne na porovnanie veľkosti častíc detonačných nanodiamantov získaných pomocou rôznych metód a efektívnosť rôznych metód čistenia.

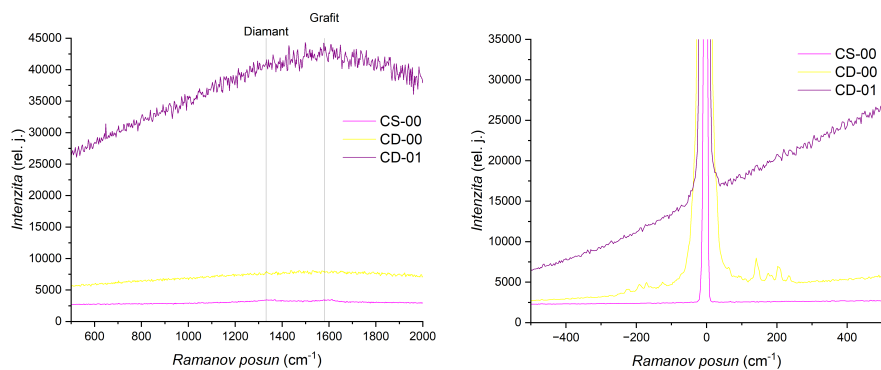
Stredné hodnoty veľkosti priemeru nanodiamantov určenými rôznymi metódami sa približne zhodujú, jedinou výnimkou sú hodnoty priemeru stanoveného



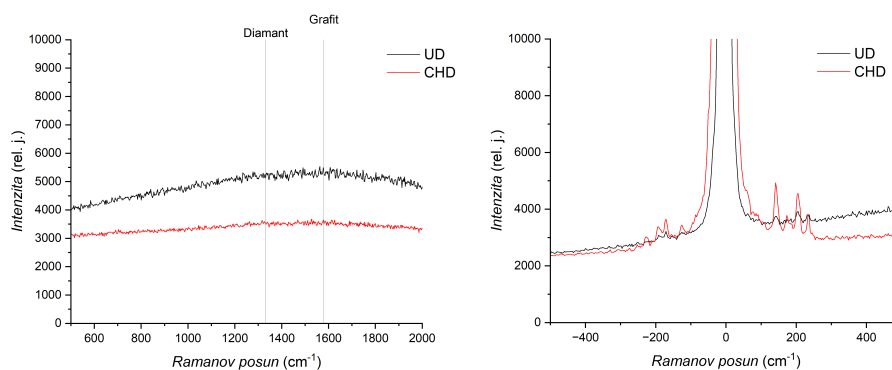
Obr. 3.19: Ramanove spektrum pre sériu vzoriek A. Vľavo je uvedený detail na diamantový a grafitový pík, vpravo detail na píky od nečistôt



Obr. 3.20: Ramanove spektrum pre sériu vzoriek B. Vľavo je uvedený detail na diamantový a grafitový pík, vpravo detail na píky od nečistôt



Obr. 3.21: Ramanove spektrum pre sériu vzoriek A. Vľavo je uvedený detail na diamantový a grafitový pík, vpravo detail na píky od nečistôt



Obr. 3.22: Ramanove spektrum pre vzorky UD-00 a UCH-00. Vľavo je uvedený detail na diamantový a grafitový pík, vpravo detail na píky od nečistôt

pomocou SAXSu pre sériu vzoriek C. Dôvodom môže byť aj fakt, že pri spracovávaní difraktogramov sérii vzoriek C sme použili len jednočasticový model oproti štandardnému dvojčasticovému pri ostatných vzorkách a pri spracovávaní záznamov zo SAXSu bol použitý ten istý model ako pri ostatných vzorkách. Stredná hodnota priemeru častíc určená pomocou TEM bola pri vzorke AD-01 stanovená na výrazne nižšiu hodnotu, ako pri ostatných metódach (v menšej miere je tento efekt pozorovateľný aj pri vzorkách BD-00 a BD-TO). Toto môže byť spôsobené buď nedostatočnou štatistikou pri spracovaní, nesprávnym nanosením vzorky na sieťku alebo morfológiou vzorky. Pri analyzovaní TEM obrázkov bolo možné spoľahlivo odmerať len častice na kraji aglomerátov, ak mali väčšie častice tendenciu nachádzať sa v strede aglomerátov, tak to mohlo ovplyvniť výsledky merania zmenšením stredného priemeru nanočastíc. Vo všeobecnosti ale môžeme tvrdiť, že výsledky zo SAXSu a TEMu sa dobre zhodujú.

Pri spracovaní dát z metódy SAXS sme okrem modelu elipsoidálneho tvaru nanočastíc otestovali aj model poréznej gule, príklady záznamu preloženého modelom poréznej gule sú uvedené v prílohe 4. Model poréznej gule vystihoval oproti modelu elipsoidu trochu lepšie záznam pri väčších hodnotách recipročných angstrémov (cca od $0,2 \text{ \AA}^{-1}$), no horšie pri menších a stredných hodnotách recipročných angstrémov (cca od $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ do $0,1 \text{ \AA}^{-1}$). Pre výstižnejší popis experimentálnych dát by bolo vhodné v budúcnosti otestovať aj model porézneho elipsoidu.

V tejto časti sa zameráme na diskusiu efektivity čistenia vzorkov pomocou rôznych metód využitých v práci.

Kyslá aj termálna oxidácia dokázala odstrániť grafitický uhlík zo vzoriek, no napriek tomu existuje farebný rozdiel medzi jednotlivými spôsobmi čistenia, čo môže vykazovať ešte prítomnosť amorfného uhlíku. V našom laboratórnom čistení nedostačovala samotná kyslá oxidácia na výraznejšiu zmenu farby vzorky z čiernej na sivú, viď Obr. 2.1. Kombinácia termálnej a kyslej oxidácie však zmenila farbu vzorky na porovnateľnú s priemyselne čistenými vzorkami, viď Obr. 2.1 a 2.2. Zníženie obsahu kovových prímies bolo úspešne pozorované pomocou metódy SQUIDovej magnetometrie. Podľa očakávaní, kovové prímiesy odstránila len kyslá oxidácia, ktorá dokázala znížiť obsah kovových prímies až o 2 rády hmotnostných percent.

Termálna oxidácia s následnou kyslou oxidáciou môže mať veľký potenciál v znížení nákladov a zvýšení ekologickosti procesu čistenia detonačných nanodia-

mantov. Industriálne vyčistené detonačné nanodiamanty kyslou oxidáciou vykazujú porovnateľné vlastnosti s tými, ktoré boli čistené kombináciou termálnej a kyslej oxidácie laboratórne. Ak odstránime väčšinu grafitického uhlíku pri termálnej oxidácii, tak na následné odstránenie zvyšných kovov v kyslej oxidácii bude stačiť menšie množstvo kyselín, čím znížime náklady aj vzniknutý odpad. Viacmenej tento proces vyžaduje ďalšiu optimalizáciu pre použitie v priemyselnej škále.

4. Záver

V tejto práci sme skúmali charakteristické vlastnosti detonačných nanodiamantov, ktoré boli pripravené za rôznych podmienok a čistené pomocou termálnej a kyslej oxidácie, prípadne ich kombináciou. Cieľom bolo zistiť vplyv podmienok prípravy a spôsobu čistenia na výslednú štruktúru, morfológiu, rozmery a obsah prímiesí vo vzorkách detonačných nanodiamantov.

Pre štúdium nanodiamantov sme využili rôznorodé experimentálne metódy, ktoré pozostávali z XRD, SAXS, TEM, SQUID a Ramanovej spektroskopie. Pomocou XRD a Ramanovej spektroskopie sme určili prítomnosť diamantu, grafitu a ďalších prímiesí vo vzorkách detonačných nanodiamantov. Z výsledkov XRD, SAXS a TEM sme určili distribúciu veľkostí a veľkosť priemeru nanočastíc. Z XRD sme určili aj mriežkový parameter diamantu v nanočasticiach. Pozorovanie pomocou TEM poslúžilo aj na skúmanie morfologických vlastností vzoriek. Pomocou metódy SQUID sme merali magnetickú odozvu vzoriek a z výsledkov sme odhadli množstvo feromagnetických prímiesí vo vzorkách.

Na základe výsledkov z XRD a Ramanovej spektroskopie sme potvrdili prítomnosť nanodiamantu vo všetkých vzorkách, grafitu v surových vzorkách, železných oxidov vo vzorkách po termálnej oxidácii a oxidov medi v niektorých vyčistených vzorkách. Zistili sme, že jedna séria vzoriek mala výrazne menšie častice oproti ostatným, čím sme potvrdili predpoklad výrobcu o menších časticiach. Zistili sme, že určenie veľkosti častíc metódami XRD, SAXS a TEM dáva porovnateľné výsledky. Nezistili sme vplyv žiadnej metódy čistenia na veľkosť výsledných nanočastíc. Viacmenej sme pozorovali morfologické zmeny po čistení, hlavne po termálnej oxidácii, ktorá viedla ku vzniku poréznych aglomerátov detonačných nanodiamantov. Z výsledkov získaných zo SQUIDu je patrné, že kyslá oxidácia vyčistila feromagnetické prímiesy zo všetkých vzoriek na približno rovnakú hladinu, pôvodný obsah kovov vo vzorke nehral rolu na výsledok po čistení. Experimentálne výsledky dávajú podobné výsledky pre množstvo nečistôt pri porovnaní vzoriek, ktoré boli čistené kombináciou termálnej a kyslej oxidácie a vzoriek, ktoré boli čistené len kyslou oxidáciou. Viacmenej farebná zmena vzoriek po čistení môže slúžiť ako orientačná metóda k posúdeniu množstva nečistôt, najmä amorfného uhlíku. Surové vzorky majú typicky čiernu farbu, ktorá čistením prechádza do odtieňov sivej. Vzorky ktoré boli čistené kombináciou termálnej a kyslej oxidácie mali svetleší odtieň sivej, oproti vzorkám, ktoré boli čistené len kyslou oxidáciou. Tento odtieň bol porovnateľný s odtieňom sivej pozorovanej pri industriálne vyčistených nanodiamantoch.

Získané výsledky sú významné pre prípravu vysokočistého nanodiamantu aj v industriálnej škále, a preto budeme ďalej spolupracovať s OZM Research pri výskume detonačných nanodiamantov. Z hľadiska charakterizácie detonačných nanodiamantov je v pláne využitie zložitejších modelov pre XRD a SAXS, napríklad pre stanovenie porúch v kryštálovej mriežke detonačných nanodiamantov. Väčšiu pozornosť si vyžadujú aj morfologické zmeny vzoriek po čistení, ktoré sme pozorovali na pomerne malom súbore dát. Ďalej je žiadúce zmeniť postup čistenia tak, aby bolo dosiahnuté aj odstránenie oxidov medi.

Literatúra

- [1] DOLMATOV V. Y. *Detonation synthesis ultradispersed diamond: properties and applications*, Online. Russ. Chem. Rev. **70** 607. Dostupné z: <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n07ABEH000665>, [citované 2024-03-05].
- [2] BASSO L., CAZZANELLI M., ODLANDI M. a MIOTELLO A. *Nanodiamonds: Synthesis and Application in Sensing, Catalysis, and the Possible Connection with Some Processes Occurring in Space*, Online. Applied Sciences. 10. 4094. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.3390/app10124094>, [citované 2024-03-14].
- [3] STEHLIK S., VARGA M., LEDINSKY M., MILIAIEVA D., KOZAK H. a ďalší *High-yield fabrication and properties of 1,4 nm nanodiamonds with narrow size distribution*, Online. Sci Rep **6**, 38419 (2016). Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/srep38419>, [citované 2024-03-13].
- [4] NASSAU K. a NASSAU J. *The history and present status of synthetic diamond*, Online. Journal of Crystal Growth. 1979. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024879900526>, [citované 2024-03-03].
- [5] Britannica, The editors of Encyclopaedia *synthetic diamond*, Online. Encyclopaedia Britannica. Aktualizované 25.1.2024. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/synthetic-diamond>, [citované 2024-03-01].
- [6] STEHLIK S., VARGA M., LEDINSKY M., JIRASEK V., ARTEMENKO A. a ďalší *Size and Purity Control of HPHT Nanodiamonds down to 1 nm*, Online. J. Phys. Chem. 4.8.2015. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b05259>, [citované 2024-03-04].
- [7] STAVER A. M., GUBAREVA N. V., LYAMKIN A. I. a PETROV E. A. *Ultrafine diamond powders made by the use of explosion energy*, Plenum Publishing Corporation, preložené z Fizika Goreniya i Vzryva. Originálna publikácia dňa 13.5.1983.
- [8] PICHOT V., COMET M., FOUSSON E., BARAS C., SENGER A. a ďalší *An efficient purification method for detonation nanodiamonds*, Online. Diamond and Related Materials, Volume 17, Issue 1, 2008. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.09.011>, [citované 2024-03-13].
- [9] DOLMATOV V. a MYLLYMÄKI V. *Detonation nanodiamond material purification method and product thereof*, Online. Google Patents. 19.9.2013. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/W02013135305A1/en#legalEvents>, [citované 2024-03-17].
- [10] PLOTNIKOV V. A., MAKAROV S. V., BOGDANOV D. G. a BOGDANOV A. S. *The structure of detonation nanodiamond particles*, Online. AIP Conference Proceedings 1785, 18.11.2016. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4967102>, [citované 2024-03-05].

- [11] VALVODA V., POLCAROVÁ M. a LUKÁČ P. *Základy štruktúrnej analýzy*. 1. vydanie. Praha: vydavateľstvo Karolinum, 1992. ISBN 80-7066-648-x
- [12] GLATER O. a KRATKY O. *Small Angle X-ray Scattering*. Londín: ACADEMIC PRESS, 1982. ISBN 0-12-286280-5
- [13] SCHNABLER H. a SINGH Y. *The SAXS Guide*. 5. vydanie. Graz: Anton Paar, 2023. ISBN 18012013
- [14] GLEICHMANN N. *SEM vs TEM*, Online. Technology Networks, 25.2.2020. Dostupné z: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>, [citované 2024-04-02]
- [15] PRANAV S. A. *SQUID Magnetometer - A Study*, Online. ResearchGate, 29.10.2021. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/355756397_SQUID_Magnetometer_-_A_Study, [citované 2024-04-11]
- [16] FRENEA-ROBIN M. a MARCHALOT J. *Basic Principles and Recent Advances in Magnetic Cell Separation*, Online. MDPI, 14.1.2022. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.3390/magnetochemistry8010011>, [citované 2024-04-17]
- [17] MERMOUX M., CHANG S., GIRARD H. A. a ARNAULT J. CH. *Raman spectroscopy study of detonation nanodiamond*, Online. Diamond and Related Materials, 6.6.2018. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.06.001>, [citované 2024-03-17]
- [18] CRANGE J. a GOODMAN G. M. *The magnetization of pure iron and nickel*, Online. THE ROYAL SOCIETY, 9.3.1971. Dostupné z: <https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0044>, [citované 2024-04-17]
- [19] NGUYEN M. D., TRAN H., XU S. a LEE T. R. *Fe₃O₄ Nanoparticles: Structure, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications*, Online. MDPI, 29.11.2021. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/app112311301>, [citované 2024-04-17]
- [20] VALVO M., THYR J a EDVINSSON T. *Defect-Induced Raman Scattering in Cu₂O Nanostructures and Their Photocatalytic Performance*, Online. Chemistry Europe, 19.10.2023. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/celc.202300376>, [citované 2024-07-14]

Zoznam obrázkov

1.1	Fázový diagram uhlíku. Prevzaté z (2)	5
1.2	Mechanizmus rastu diamantového zrna pri CVD. Prevzaté z (2)	7
1.3	Schéma nanočastice diamantu s polomerom R_d , ktorá je obklopená grafitom s hrúbkou R_g (vľavo) a snímka klastru DND zaznamenaná na TEM (vpravo). Prevzaté z (8)	8
1.4	Schematické znázornenie TEM. Prevzaté z (14)	13
1.5	Schematické znázornenie detekčnej cievky SQUIDu s Josephsonovými prechodmi. Prevzaté z (15)	14
1.6	Grafické znázornenie magnetizácie látok od intenzity vonkajšieho poľa (tzv. magnetizačné krivky). Prevzaté z (16)	15
2.1	Farebné zmeny medzi surovou vzorkou a vzorkami po čistení v sérii vzoriek A	18
2.2	Farebné zmeny medzi surovou vzorkou a vzorkami po čistení v sérii vzoriek B	18
3.1	Spracovaný difraktogram surovej vzorky AS-00	21
3.2	Spracovaný difraktogram vzorky AD-TO	22
3.3	Spracovaný difraktogram vzorky AD-TO-01	22
3.4	Spracovaný difraktogram vzorky AD-01	22
3.5	Spracovaný difraktogram vzorky AD-00	23
3.6	Distribúcia polárneho r_p a radiálneho polomeru r_r pre sériu vzoriek A, stanovené metódou SAXS	25
3.7	Distribúcia polárneho r_p a radiálneho polomeru r_r pre sériu vzoriek B, stanovené metódou SAXS	25
3.8	Distribúcia polárneho r_p a radiálneho polomeru r_r pre sériu vzoriek C, stanovené metódou SAXS	25
3.9	Distribúcia polárneho r_p a radiálneho polomeru r_r pre vzorky UD-00 a UCH-00, stanovené metódou SAXS	26
3.10	Ukážka aglomerácií DND na vzorkách AD-00 (vľavo) a BD-00 (vpravo)	27
3.11	Ukážka nečistôt po nedokonalom vyčistení vzorky AD-01 (vľavo) a surovej vzorky CS-00	27
3.12	Prevzdušnené aglomeráty na vzorkách BD-TO-01 (vľavo) a AD-TO-01 (vpravo) po termálnych a kvapalných oxidáciách	28
3.13	Pozorované medziatómové roviny na vzorkách CHD-00 (vľavo) a CD-00 (vpravo)	28
3.14	Histogramy priemeru d nanočastíc vzoriek získaných spracovaním TEM snímok	29
3.15	Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B pre vzorky A. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi	30
3.16	Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B pre vzorky C. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi	30

3.17	Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B , po odčítaní paramagnetickej/diamagnetickej zložky pre vzorky A. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi	31
3.18	Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B , po odčítaní paramagnetickej/diamagnetickej zložky pre vzorky C. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi	31
3.19	Ramanove spektrum pre sériu vzoriek A. Vľavo je uvedený detail na diamantový a grafitový pík, vpravo detail na píky od nečistôt .	33
3.20	Ramanove spektrum pre sériu vzoriek B. Vľavo je uvedený detail na diamantový a grafitový pík, vpravo detail na píky od nečistôt .	33
3.21	Ramanove spektrum pre sériu vzoriek A. Vľavo je uvedený detail na diamantový a grafitový pík, vpravo detail na píky od nečistôt .	33
3.22	Ramanove spektrum pre vzorky UD-00 a UCH-00. Vľavo je uvedený detail na diamantový a grafitový pík, vpravo detail na píky od nečistôt	34
A.1	Spracovaný difraktogram vzorky BS-00	43
A.2	Spracovaný difraktogram vzorky CS-00	44
A.3	Spracovaný difraktogram vzorky BD-TO	44
A.4	Spracovaný difraktogram vzorky BD-TO-01	44
A.5	Spracovaný difraktogram vzorky BD-00	45
A.6	Spracovaný difraktogram vzorky CD-00	45
A.7	Spracovaný difraktogram vzorky CD-01	45
A.8	Spracovaný difraktogram vzorky CHD-00	46
A.9	Spracovaný difraktogram vzorky UD-00	46
A.10	Spracovaný záznam SAXSu vzorky AD-00 s modelom elipsoidu . .	47
A.11	Spracovaný záznam SAXSu vzorky AS-00 s modelom elipsoidu . .	47
A.12	Spracovaný záznam SAXSu vzorky AD-01 s modelom elipsoidu . .	48
A.13	Spracovaný záznam SAXSu vzorky AD-TO s modelom elipsoidu .	48
A.14	Spracovaný záznam SAXSu vzorky AD-TO-01 s modelom elipsoidu	49
A.15	Spracovaný záznam SAXSu vzorky BD-00 s modelom elipsoidu . .	49
A.16	Spracovaný záznam SAXSu vzorky BS-00 s modelom elipsoidu . .	50
A.17	Spracovaný záznam SAXSu vzorky BD-TO s modelom elipsoidu .	50
A.18	Spracovaný záznam SAXSu vzorky BD-TO-01 s modelom elipsoidu	51
A.19	Spracovaný záznam SAXSu vzorky CD-00 s modelom elipsoidu . .	51
A.20	Spracovaný záznam SAXSu vzorky CS-00 s modelom elipsoidu . .	52
A.21	Spracovaný záznam SAXSu vzorky CD-01 s modelom elipsoidu . .	52
A.22	Spracovaný záznam SAXSu vzorky UD-00 s modelom elipsoidu . .	53
A.23	Spracovaný záznam SAXSu vzorky CHD-00 s modelom elipsoidu .	53
A.24	Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B pre vzorky B. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi	54
A.25	Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B pre vzorky UD-00 a CHD-00. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi	54

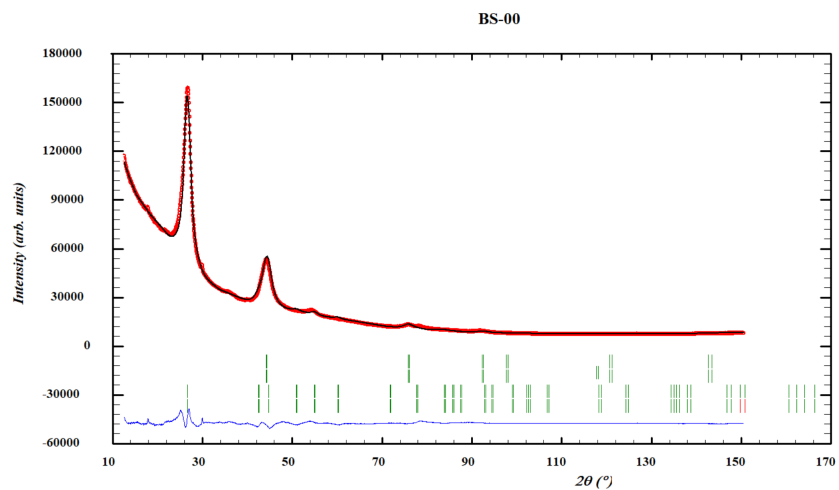
A.26	Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B , po odčítaní paramagnetickej/diamagnetickej zložky pre vzorky B. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi	55
A.27	Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B , po odčítaní paramagnetickej/diamagnetickej zložky pre vzorky UD-00 a CHD-00. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi	55
A.28	Príklad spracovaného záznamu SAXSu vzorky AS-00 s modelom poréznej gule	56
A.29	Príklad spracovaného záznamu SAXSu vzorky BD-00 s modelom poréznej gule	56
A.30	Príklad spracovaného záznamu SAXSu vzorky BS-00 s modelom poréznej gule	57

Zoznam tabuliek

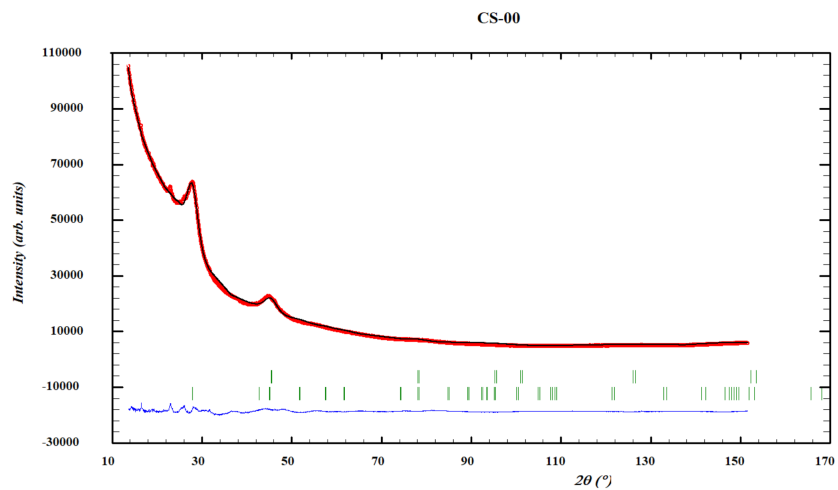
3.1	Stanovený mriežkový parameter a diamantových nanokryštálov a veľkosti priemerov d_1 resp. d_2 nanočastíc pre naše vzorky, získané analyzovaním difraktogramov	24
3.2	Stanovené stredné hodnoty polárneho r_p a rovníkového r_r polomeru. Odhadnuté stredné hodnoty priemeru d nanočastíc analyzovaním dát zo SAXSu.	26
3.3	Stanovené stredné hodnoty priemerov nanočastíc d analyzovaním TEM snímok	29
3.4	Saturované hodnoty špecifickej magnetizácie σ_{sat} , spolu s dolnými a hornými odhadmi kovových prímiesí vo vzorkách, získané analyzovaním dát zo SQUIDu.	32

A. Prílohy

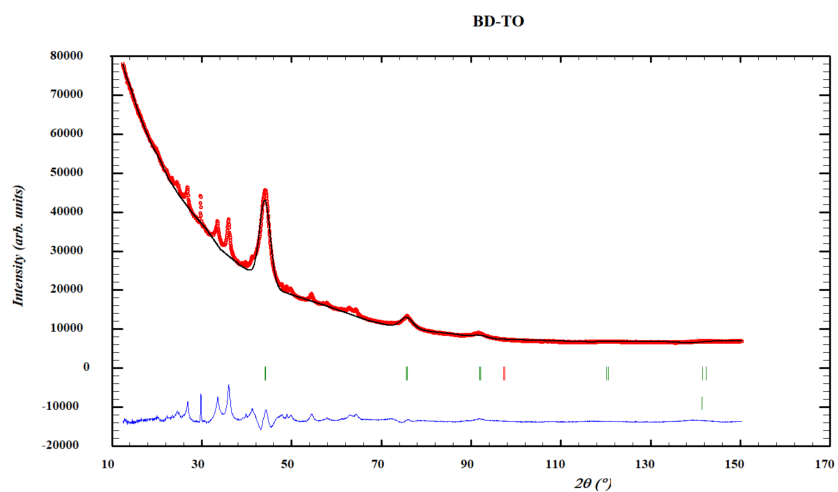
A.1 Prvá príloha - difraktogramy ostatných vzoriek



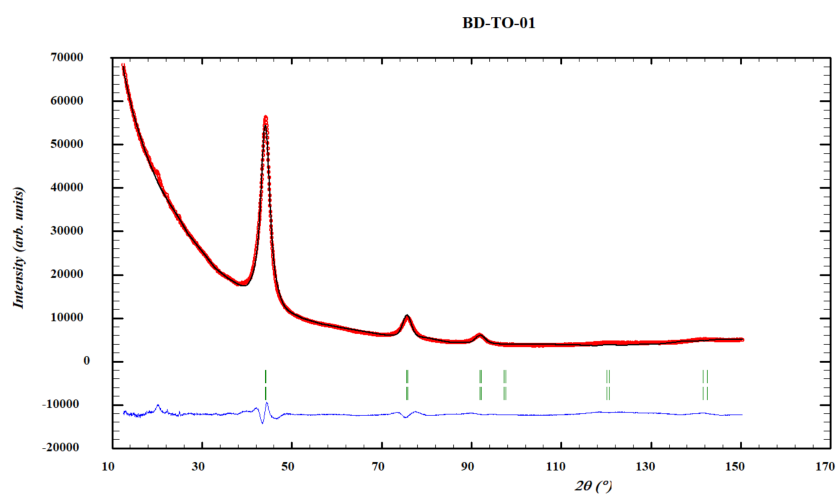
Obr. A.1: Spracovaný difraktogram vzorky BS-00



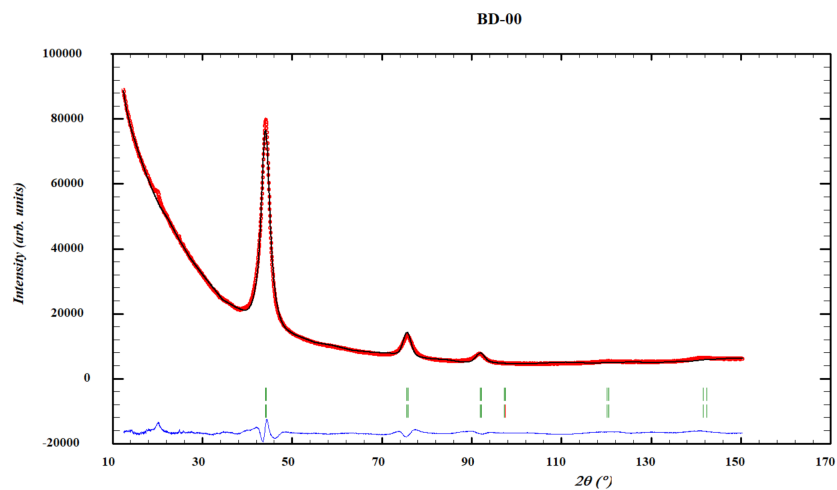
Obr. A.2: Spracovaný difraktogram vzorky CS-00



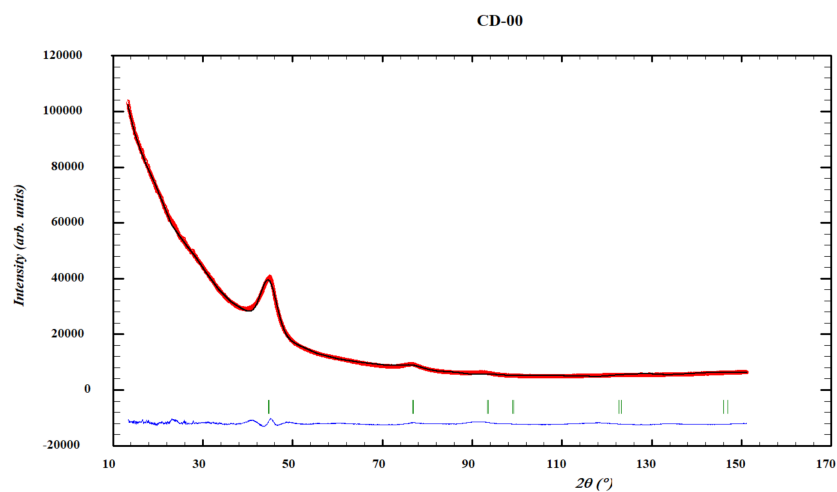
Obr. A.3: Spracovaný difraktogram vzorky BD-TO



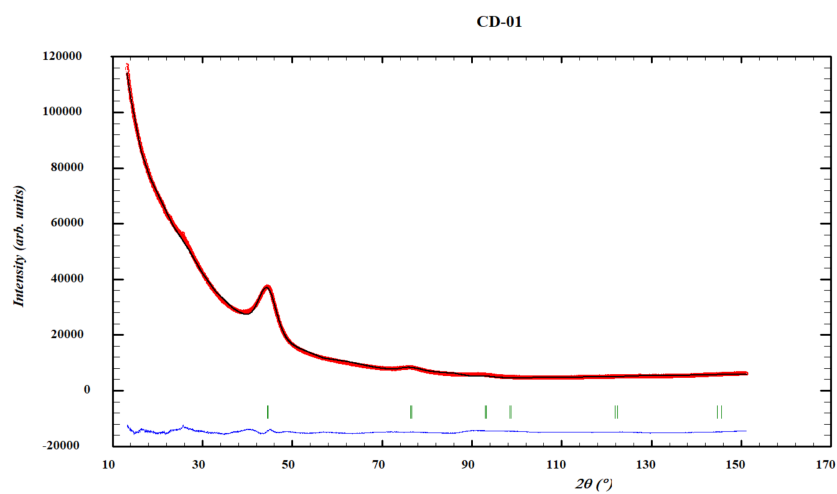
Obr. A.4: Spracovaný difraktogram vzorky BD-TO-01



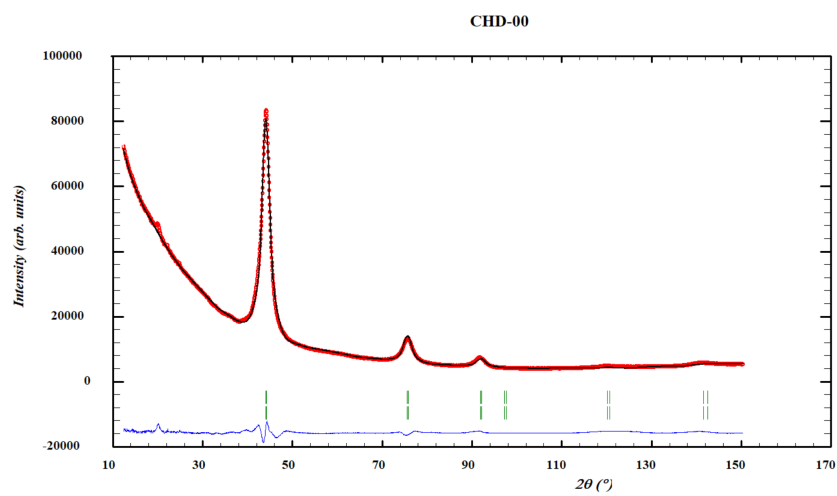
Obr. A.5: Spracovaný difraktogram vzorky BD-00



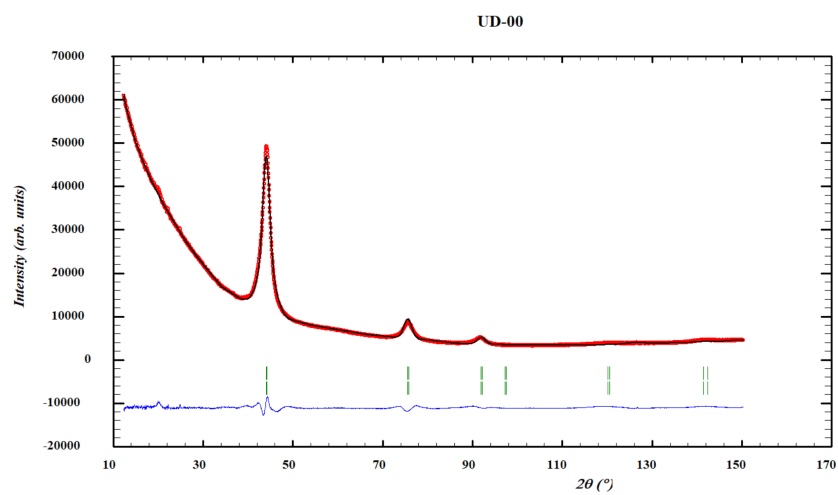
Obr. A.6: Spracovaný difraktogram vzorky CD-00



Obr. A.7: Spracovaný difraktogram vzorky CD-01

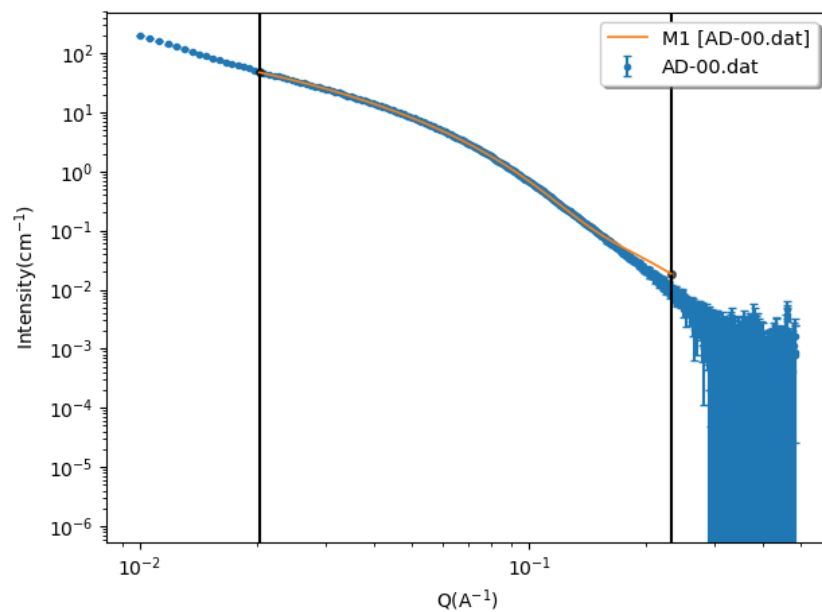


Obr. A.8: Spracovaný difraktogram vzorky CHD-00

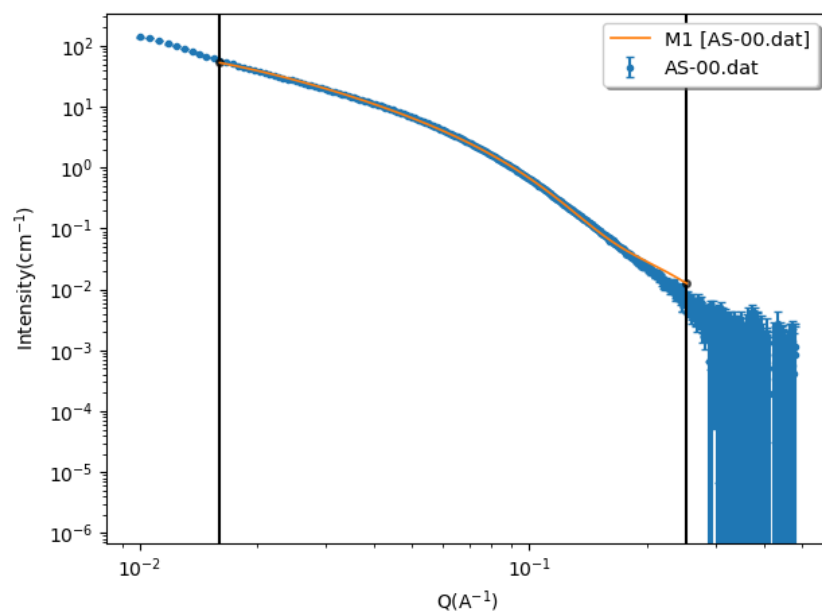


Obr. A.9: Spracovaný difraktogram vzorky UD-00

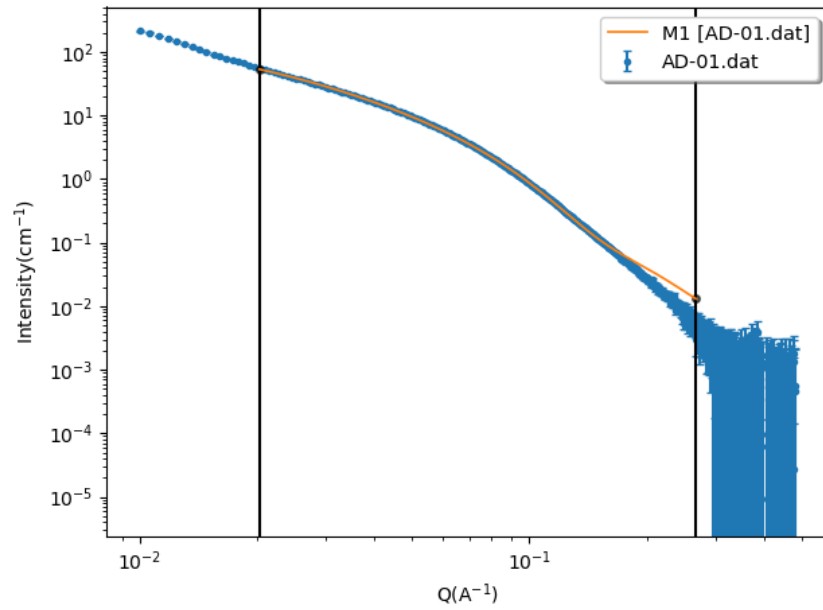
A.2 Druhá príloha - Spracované záznamy zo SAXSu



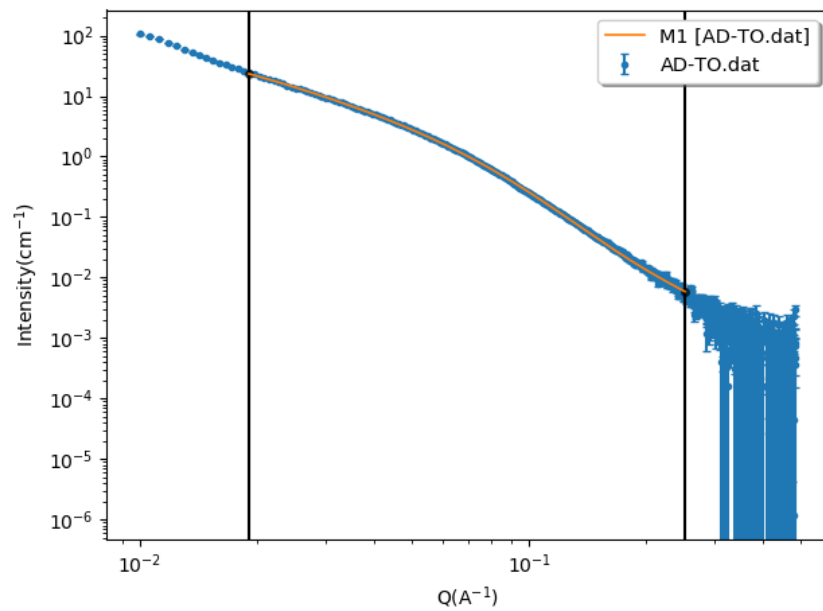
Obr. A.10: Spracovaný záznam SAXSu vzorky AD-00 s modelom elipsoidu



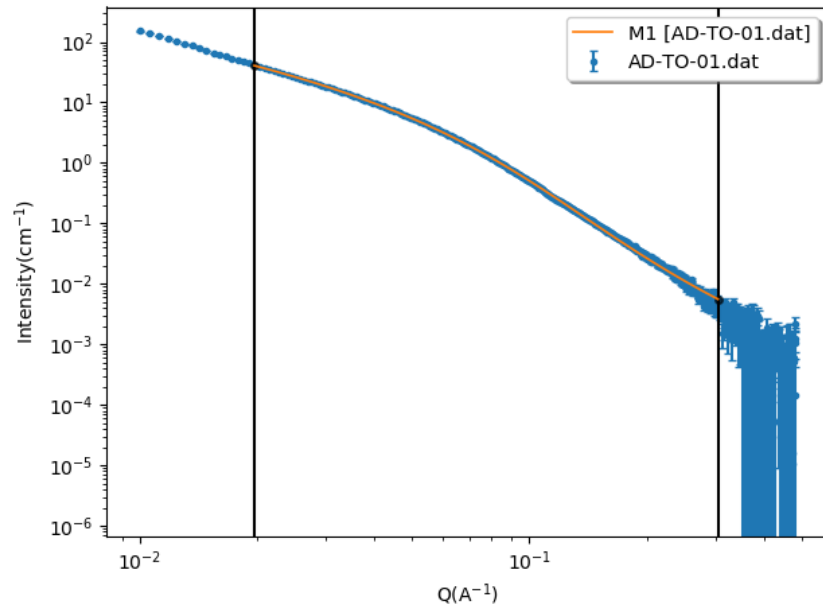
Obr. A.11: Spracovaný záznam SAXSu vzorky AS-00 s modelom elipsoidu



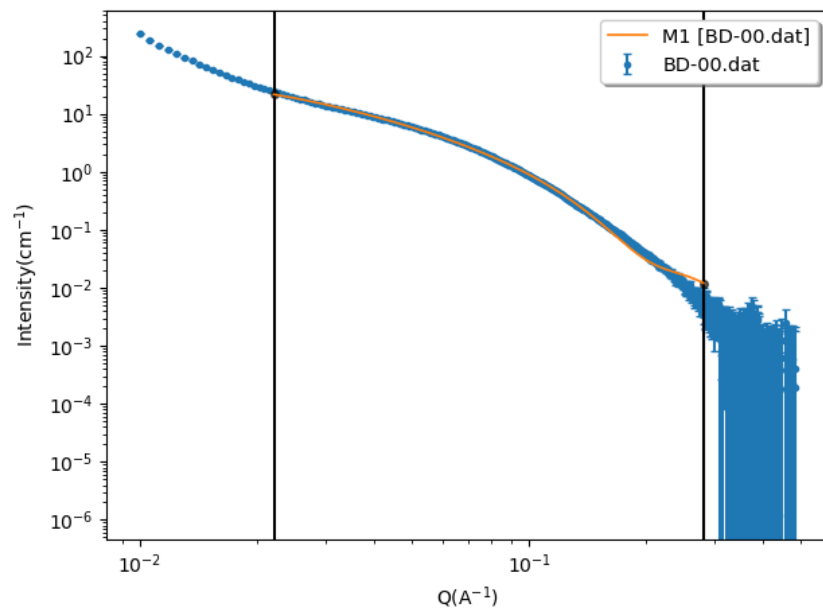
Obr. A.12: Spracovaný záznam SAXSu vzorky AD-01 s modelom elipsoidu



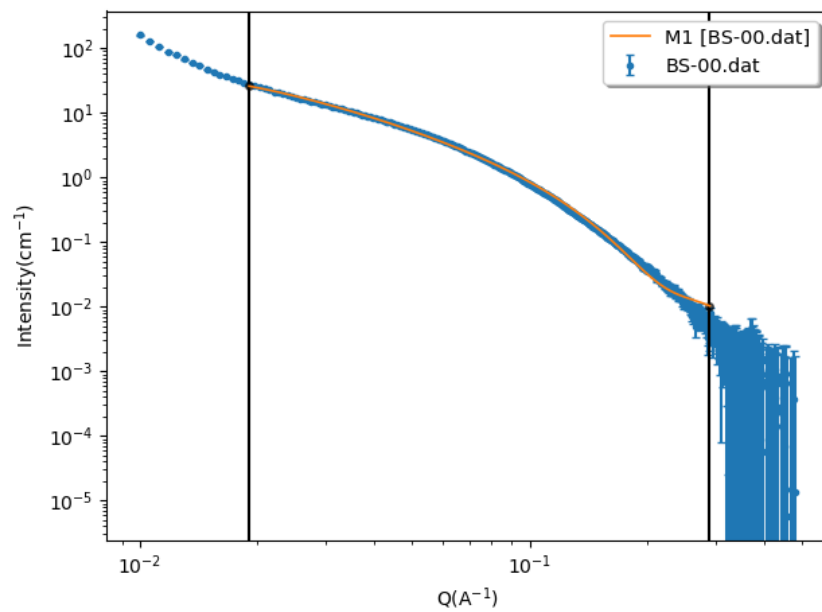
Obr. A.13: Spracovaný záznam SAXSu vzorky AD-TO s modelom elipsoidu



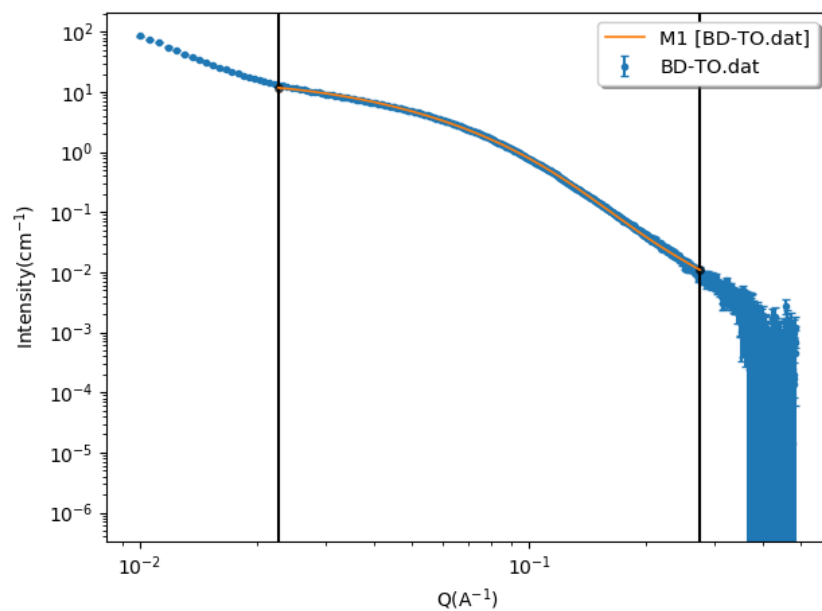
Obr. A.14: Spracovaný záznam SAXSu vzorky AD-TO-01 s modelom elipsoidu



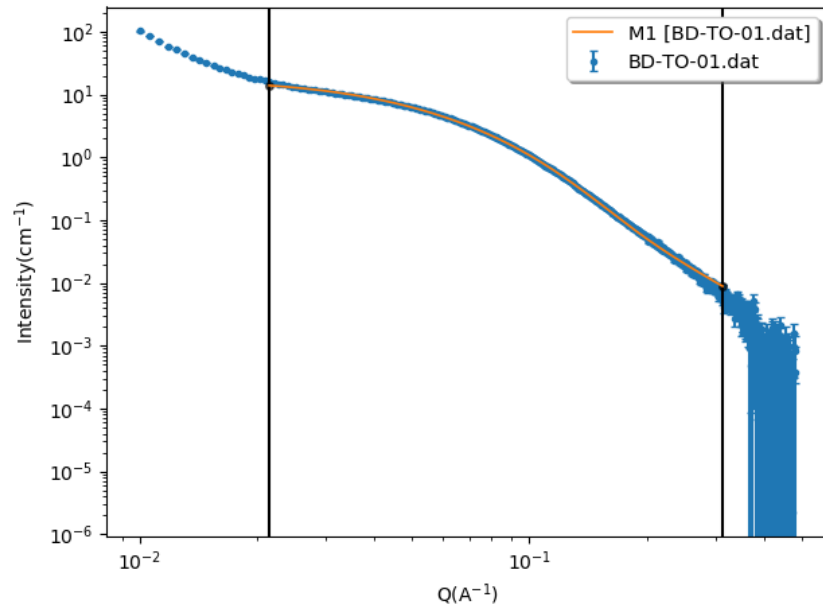
Obr. A.15: Spracovaný záznam SAXSu vzorky BD-00 s modelom elipsoidu



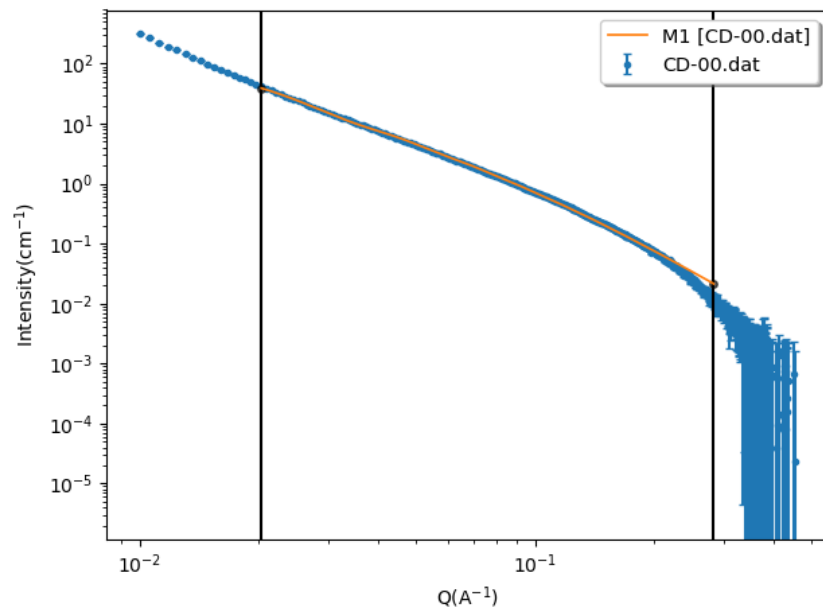
Obr. A.16: Spracovaný záznam SAXSu vzorky BS-00 s modelom elipsoidu



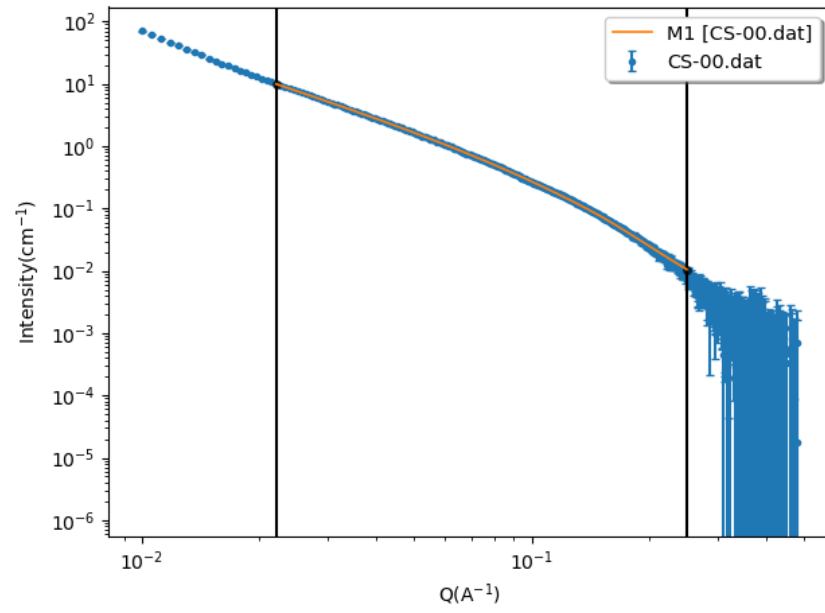
Obr. A.17: Spracovaný záznam SAXSu vzorky BD-TO s modelom elipsoidu



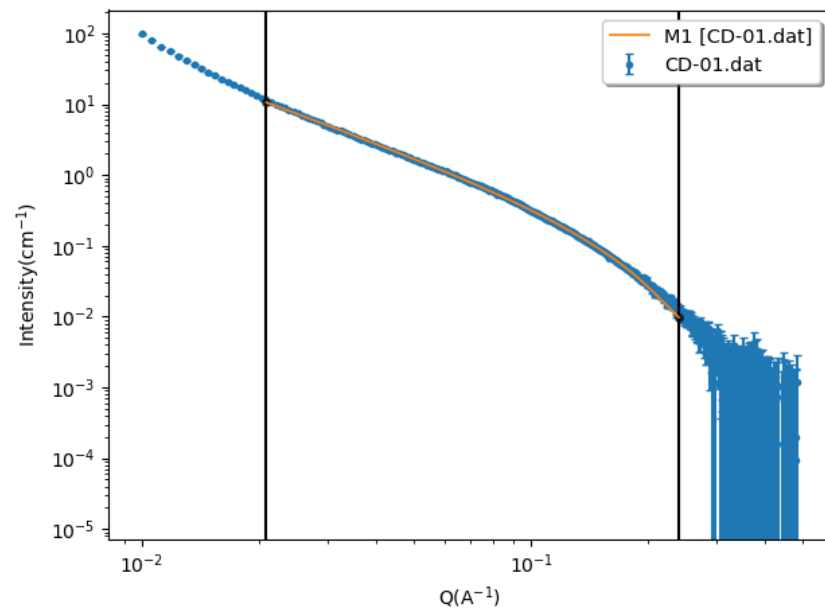
Obr. A.18: Spracovaný záznam SAXSu vzorky BD-TO-01 s modelom elipsoidu



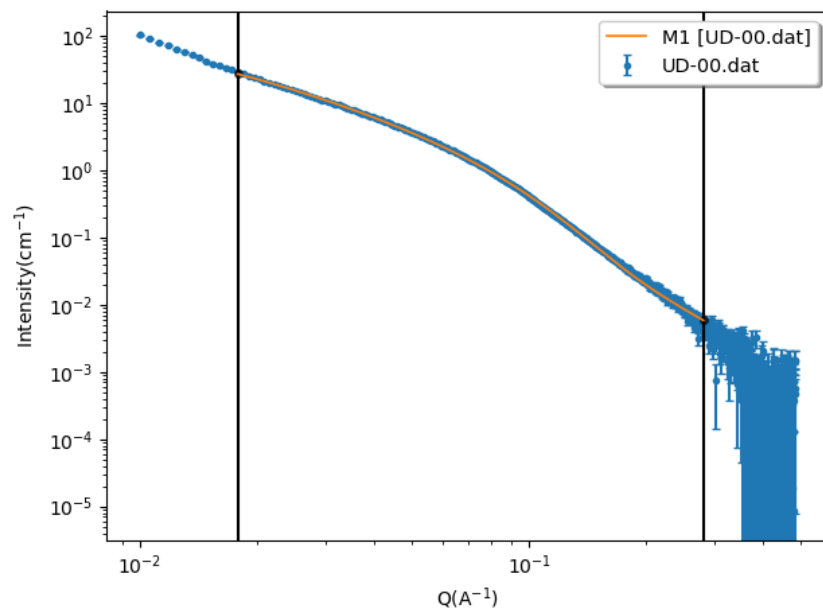
Obr. A.19: Spracovaný záznam SAXSu vzorky CD-00 s modelom elipsoidu



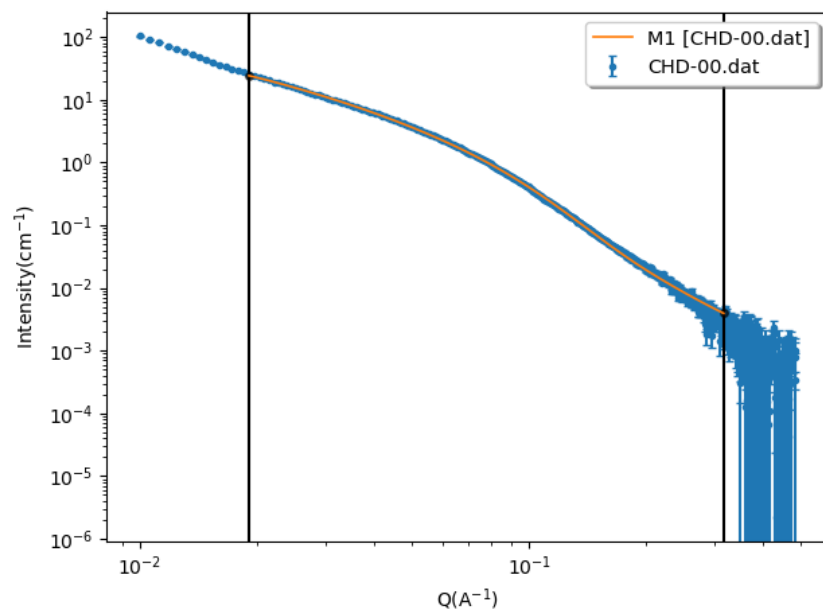
Obr. A.20: Spracovaný záznam SAXSu vzorky CS-00 s modelom elipsoidu



Obr. A.21: Spracovaný záznam SAXSu vzorky CD-01 s modelom elipsoidu

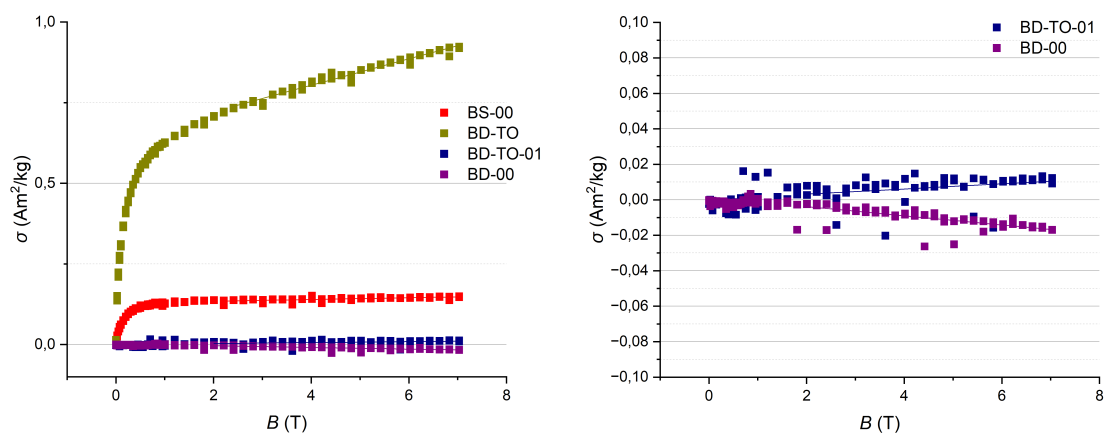


Obr. A.22: Spracovaný záznam SAXSu vzorky UD-00 s modelom elipsoidu

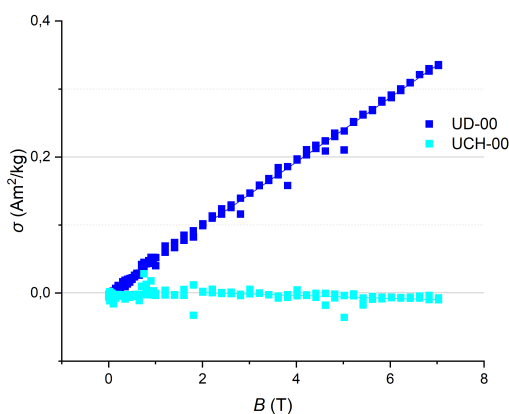


Obr. A.23: Spracovaný záznam SAXSu vzorky CHD-00 s modelom elipsoidu

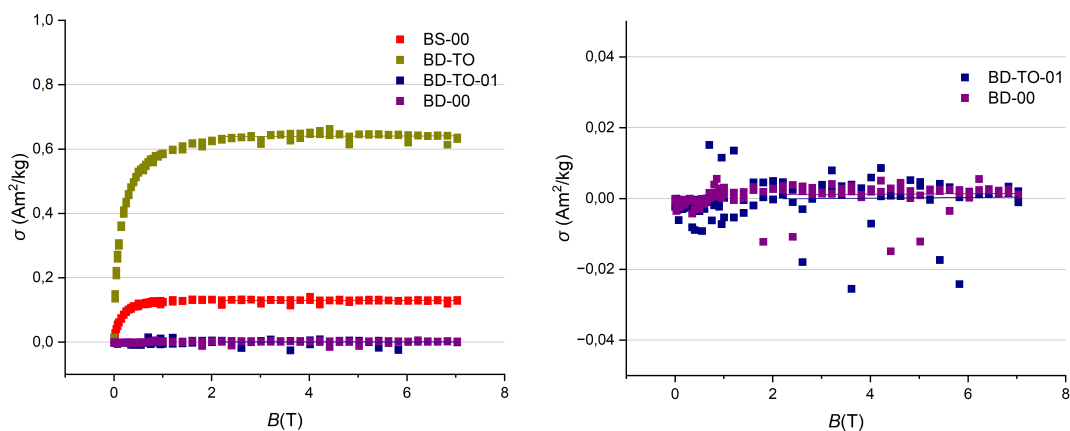
A.3 Tretia príloha - magnetizačné krivky ostatných vzoriek



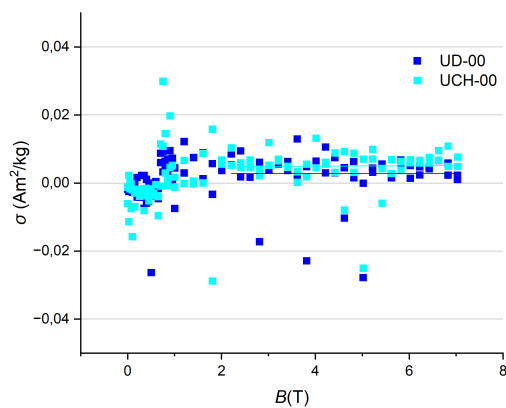
Obr. A.24: Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B pre vzorky B. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi



Obr. A.25: Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B pre vzorky UD-00 a CHD-00. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi

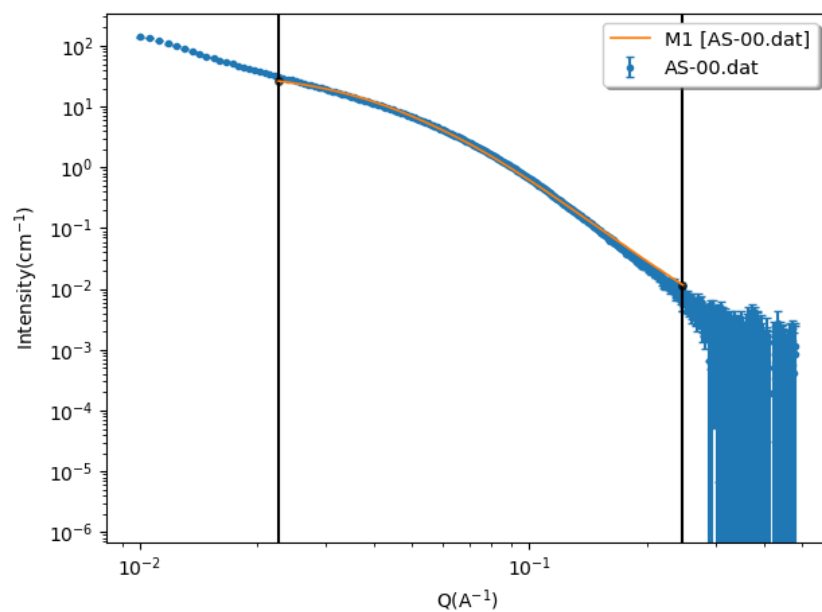


Obr. A.26: Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B , po odčítaní paramagnetickej/diamagnetickej zložky pre vzorky B. Vpravo je uvedený detail záznamu na vyčistené vzorky. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi

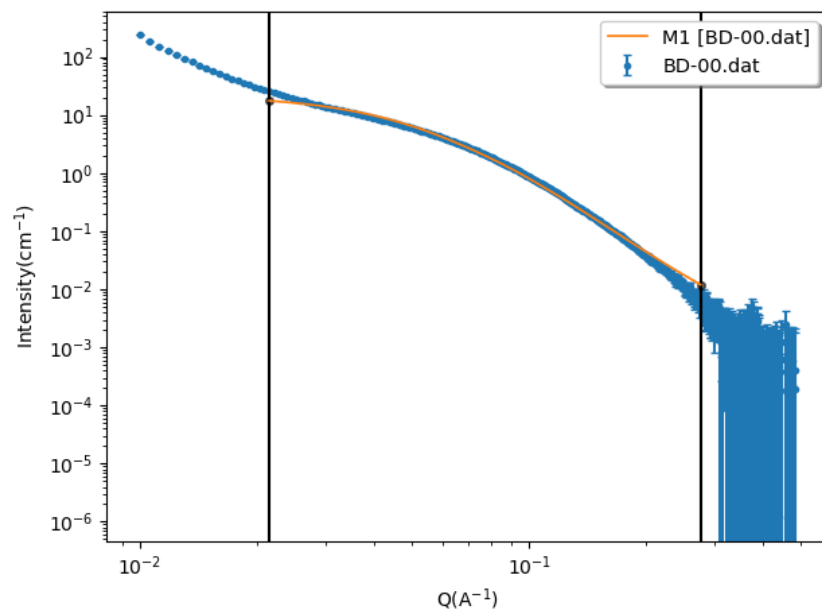


Obr. A.27: Závislosť špecifickej magnetizácie σ od intenzity magnetického poľa B , po odčítaní paramagnetickej/diamagnetickej zložky pre vzorky UD-00 a CHD-00. Chybové úsečky sú prekryté symbolmi

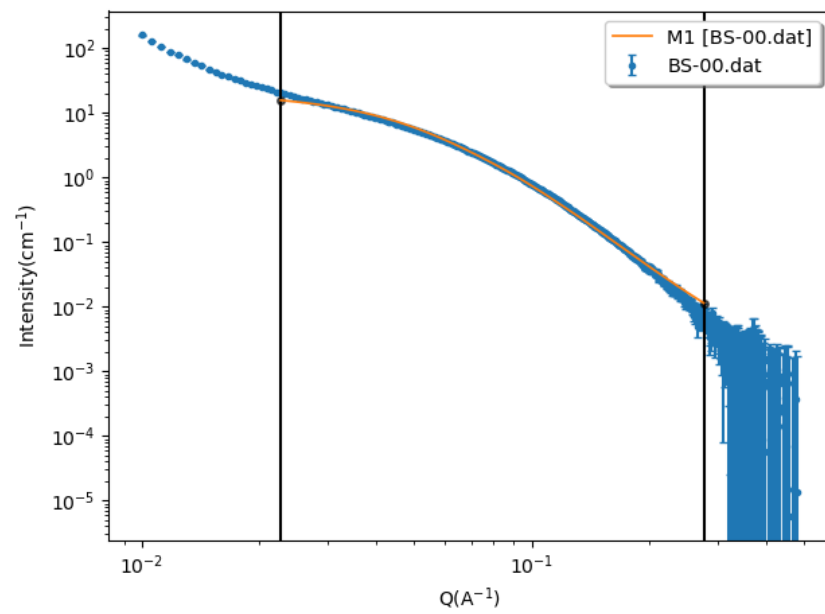
A.4 Príloha 4 - Model poréznej gule pre SAXS



Obr. A.28: Príklad spracovaného záznamu SAXSu vzorky AS-00 s modelom poréznej gule



Obr. A.29: Príklad spracovaného záznamu SAXSu vzorky BD-00 s modelom poréznej gule



Obr. A.30: Príklad spracovaného záznamu SAXSu vzorky BS-00 s modelom poréznej gule