

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

О.Б. Кудряшова^{1,2}, А.А. Жирнов², А.В. Балахнина¹, Е.А. Петров¹

¹Бийский технологический институт АлтГТУ, г. Бийск

²Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск

В работе рассматриваются оптические свойства промышленных наноалмазов детонационного синтеза (ДНА). Номенклатура промышленных наноалмазов весьма широка, продукция отличается процентным содержанием алмазной фазы, составом примесей, размерами монокристаллов и агрегатов и т.п. Среди возможных вариантов использования таких материалов находится приложения, использующие уникальные оптические свойства алмаза – высокий показатель преломления и низкое поглощение света в диапазоне видимого излучения. Отсутствие данных об оптических свойствах различных марок ДНА препятствует возможности их практического применения. Данная работа восполняет этот пробел. Можно ожидать, что оптические свойства наноалмазов детонационного синтеза отличаются от оптических свойств синтетических, и природных алмазов из-за наличия поверхностных примесей. Экспериментально получены спектры поглощения ДНА в составе водных суспензий и тонких слоев, ИК-спектры прессованных порошков для двух марок промышленных ДНА: УДА-С и УДАГ-С производства ФНПЦ «Алтай». Проведен анализ дисперсности порошков с помощью оптического анализатора (микроскопа) OLYMPUS OMES DC130. Порошки, полученные промышленным способом, не подвергались никакой дополнительной очистке или диспергированию частиц. Таким образом, результаты относятся именно к промышленным образцам порошков наноалмаза указанных марок. В ИК-спектрах наноалмазов обнаружены полосы, соответствующие колебательным спектрам атомов углерода, примесям и гидроксильным группам на поверхности. Оптические спектры поглощения в фиолетовой и ультрафиолетовой области не имеют полос поглощения; обнаружен максимум поглощения в области желтого цвета (длина волны около 590 нм), с некоторым снижением поглощения к инфракрасной области спектра.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, спектр поглощения, ИК-спектр, водная суспензия, тонкий слой.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологии получения относительно недорогих промышленных наноалмазов с помощью детонационного синтеза открыла широкие возможности для применения этого уникального материала [1-3]. Коммерческая доступность ДНА по сравнению с другими углеродными наноматериалами является очевидным, но далеко не единственным, преимуществом. Алмазы обладают высокой твердостью и прочностью, теплопроводностью, химической стойкостью и инертностью к агрессивным средам, самым высоким показателем преломления, прозрачностью в видимом диапазоне спектра. Ультрадисперсное состояние алмазов добавляет к этому (далеко не полностью) перечню ценных свойств высокую удельную поверхность частиц, размерные эффекты и новую физико-химию. Отсюда очевидна практическая значимость исследований таких материалов.

Можно ожидать, что оптические свойства наноалмаза будут отличаться от таковых у природного минерала. Для наноразмерных частиц поверхность по отношению к их объему существенно больше, чем для крупных кристаллов, поэтому проявляются физико-химические свойства поверхностных слоев [4, 5]. В работах [6, 7] показано, что на поверхности наноалмазов образуются углеродные димеры (цепочки Панди), изменяющие характер поглощения света в видимой области спектра. Другие поверхностные примеси частиц ДНА также влияют на их оптические свойства. При этом состав и структура примесной подсистемы

наноалмаза могут быть весьма разнообразными в зависимости от особенностей синтеза, очистки и последующей обработки [8, 9]. Элементный состав примесей может включать в себя водород, азот, кислород, различные металлы и неметаллы [10]. Состав примесей ДНА различных производителей и торговых марок отличается значительно, что приводит к большому разбросу свойств материала. Это, в свою очередь, влияет на возможности практического применения наночастиц алмаза.

Углеродные наноструктуры, в том числе, ДНА являются перспективными материалами в лазерной технике и наноэлектронике. Водные суспензии ДНА демонстрируют эффекты нелинейного рассеяния света при оптическом ограничении лазерного излучения наносекундной длительности [11], что открывает возможности некоторых практических приложений. Другие возможные приложения связаны с применением флуоресцентных свойств наноалмазов, например, в биологическом имиджинге [12].

Цель настоящей работы – исследование спектров поглощения излучения дисперсными средами на основе детонационного наноалмаза.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выступают детонационные наноалмазы марки УДА-С (<http://frpc.secna.ru/uda/marks1.php>) и УДАГ-С (<http://frpc.secna.ru/uda/marks3.php>) производства ФНПЦ «Алтай». Характеристики порошков, представленные производителем, приведены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики порошков ДНА

Свойства	УДА-С	УДАГ-С	Метод измерения
Размер первичных частиц, нм	4 - 6	4 - 20	Рентгено-фазовый анализ
Размер агрегатов, нм	20 - 2500	4 - 600	Сканирующий электронный микроскоп
Плотность, г/см ³	3,0±0,1	2,7±0,1	Пикнометрия
Удельная поверхность, м ² /г	280±60	440±30	Метод БЭТ
Содержание алмазной фазы, %, не менее	91,0	25,0 - 50,0	Химический анализ
Массовая доля несгораемых примесей в твердой фазе, %, не более	5,0	5,0	Метод сжигания
Химические примеси	O,N,H	O,N,H	Элементный анализ

Порошки в заводских упаковках, УДА-С имеет более высокую насыпную плотность, серо-коричневого цвета, УДАГ-С черного цвета. Проведен дисперсный анализ порошков с помощью микроскопа OLYMPUS OMEC DC130. Данные были проанализированы с помощью программного обеспечения OLYMPUS Particle Image Processor (PIP 9.0). На рис. 1 и 2 приведено распределение частиц по размерам детонационного наноалмаза.

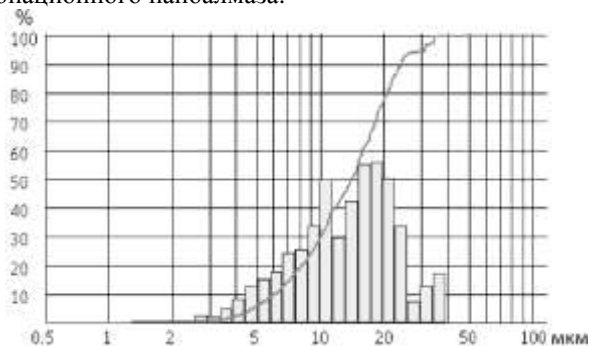


Рис. 1. Распределение частиц УДА-С по размерам по данным микроскопа OMEC DC130

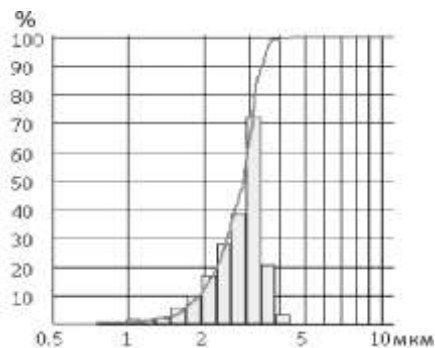


Рис. 2. Распределение частиц УДАГ-С по размерам по данным микроскопа OMEC DC130

Были приготовлены водные суспензии порошков ДНА без дополнительной обработки с целью деагло-

мерации и очистки поверхности частиц с массовым содержанием 0,01 масс. % для УДА-С, 0,008 масс. % для УДАГ-С.

Для получения тонкой пленки суспензия наносилась на поверхность оптического стекла БС4, прозрачного в области спектра от 400 до 1000 нм. Затем слой суспензии высушивался на воздухе.

Основным методом изучения оптических свойств является спектроскопия в УФ, видимой и ИК области. Проведены измерения спектральной зависимости оптической плотности суспензий ДНА в диапазоне 350÷1100 нм. Источник излучения – галогенная лампа, приемник излучения – спектрометр S125-2048/14 фирмы «Solar TP».

Для исследования оптических свойств частиц в инфракрасном диапазоне использовался ИК Фурье-спектрометр «ФТ-801» с приставкой МКФ, ООО НПФ «СИМЕКС» Проба готовилась в виде прессованной таблетки порошка ДНА в КВт.

На рис. 3 и 4 приведены ИК-спектры ДНА и природного алмаза.

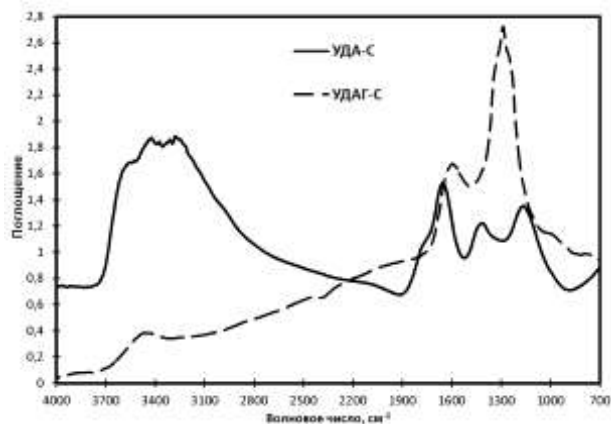


Рис. 3. ИК-спектр детонационных наноалмазов УДАГ-С (пунктирная линия) и УДА-С (сплошная линия)

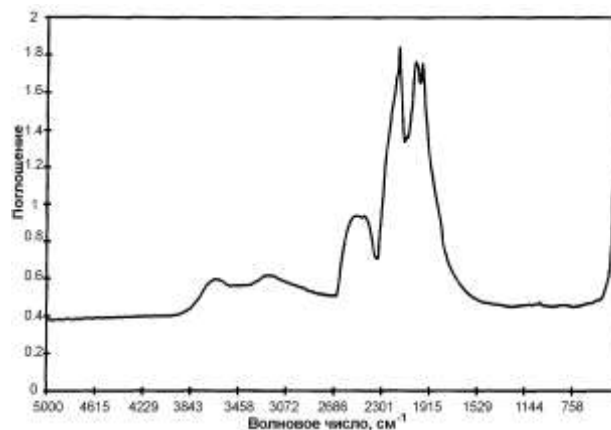


Рис. 4. ИК-спектр природного алмаза без примесей [13]

В чистом природном алмазе наблюдается только двухфонное поглощение (широкие полосы

около 2000 см^{-1}) проявляются в инфракрасной области [13], однако присутствие примесей, таких как азот, или дефектов кристаллической решетки, приводят к существенному изменению спектра, появлению новых полос и пиков поглощения. Большинство пиков ИК-спектров наноалмазов находится в области отпечатков пальцев ($2000\text{-}700\text{ см}^{-1}$), где возможно поглощение практически любых групп.

Анализ ИК спектров ультрадисперсных алмазов проводился в работах [14,15]. Полосы поглощения при 1630 и 3440 см^{-1} обусловлены колебаниями О–Н-групп. Это объясняется наличием молекул воды на поверхности частиц УДА [15,16]. Полосы поглощения воды имеются на всех ИК-спектрах УДА [14]. Мы также наблюдаем максимум при 3440 см^{-1} и в области более низких волновых чисел. В работе [14] этот максимум связывают с образованием монослоя воды с межмолекулярными водородными связями. Такая полоса поглощения в наших экспериментах более выражена у образца УДА-С.

На рис. 5 и 6 приведены спектры оптической плотности ДНА в суспензии (рис. 5) и в тонкой пленке (рис. 6).

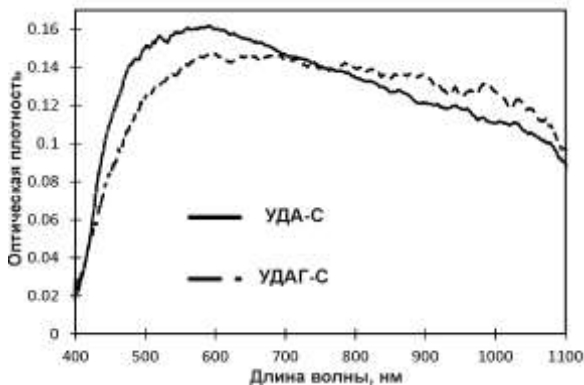


Рис. 5. Спектры оптической плотности ДНА в области видимого света для суспензий: УДА-С — сплошная линия, УДАГ-С — пунктирная линия

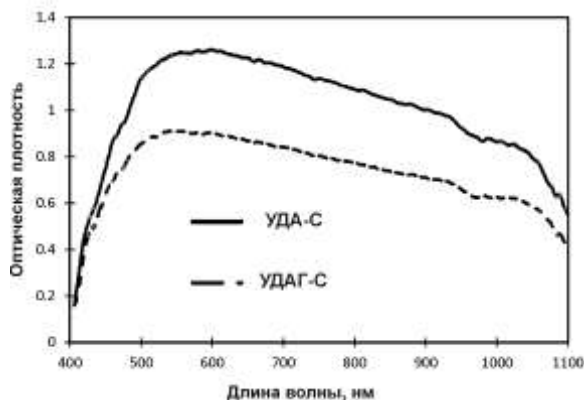


Рис. 6. Спектры оптической плотности ДНА в области видимого света для тонких пленок: УДА-С — сплошная линия, УДАГ-С — пунктирная линия

Как в суспензиях, так и в тонких пленках, образцы ДНА демонстрируют максимальное поглощение света

в области желтого цвета ($\sim 590\text{ нм}$). В ультрафиолетовой области спектра суспензии и тонкие дисперсные слои наноалмаза исследуемых образцов, практически, прозрачны. Оптическая плотность плавно снижается к инфракрасной области спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы оптических свойств наноалмазов детонационного синтеза двух образцов промышленного производства (производитель ФНПЦ «Алтай», марки УДА-С, УДАГ-С). Определены размеры частиц порошков. Получены ИК-спектры образцов, спектры пропускания в видимом диапазоне света для водных суспензий и тонких слоев порошков. Материал образцов не подвергался ни дополнительному измельчению, ни очистке; таким образом, полученные результаты соответствуют именно оптическим свойствам промышленных порошков. В ИК-спектрах наноалмазов наблюдаются полосы, соответствующие колебательным спектрам атомов углерода, примесям и гидроксильным группам поверхности. Спектры поглощения в видимой области как для суспензий, так и в тонких слоях показывают, что данные образцы в фиолетовой и ультрафиолетовой области, практически, прозрачны, имеют максимум поглощения в области желтого цвета (длина волны около 590 нм), с некоторым снижением поглощения к инфракрасной области спектра.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-19070 мк.

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Петров, Е.А. Детонационный синтез наноматериалов. Наноалмазы и нанотехнологии [Текст] / Е.А. Петров. – Бийск: АлтГТУ, 2015. – 259 с.
- The properties and applications of nanodiamonds / V. N. Mochalin [et al.] // Nature nanotechnology. – 2012. – V. 7, №. 1. – P. 11.
- Growth, electronic properties and applications of nanodiamond / O. A. Williams [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2008. – V. 17, №. 7-10. – P. 1080-1088.
- Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds / L. Rondin [et al.] // Physical Review B. – 2010. – V. 82, №. 11. – P. 115449.
- Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond / M. V. Hauf [et al.] // Physical Review B. – 2011. – V. 83, №. 8. – P. 081304.
- Оптические свойства суспензий наноалмазов [Текст] / К. В. Рейх // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 94, №. 1. – С. 23-27.
- Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов [Текст] / А. Е. Алексенский [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, №. 3. – С. 541-548.
- Volkov, D.S. Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy [Text] / D.S. Volkov, M.A. Proskurnin, M.V. Korobov // Carbon. – 2014. – V. 74. – P. 1-13.
- Примесная подсистема детонационного наноалмаза / В. А. Плотников [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10, №. 4. – С. 487-492.

10. Кулакова, И.И. Химия поверхности наноалмазов [Текст] / И.И. Кулакова // ФТТ. – 2004. – Т.46, №4. – С. 621-628.

11. Нелинейное рассеяние света в гидрозоль наноалмазов / Г. М. Михеев [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2010. – Т. 36, №. 8. – С. 23-32.

12. Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds / Y.-R. Chang [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2008. – V. 3(5). – P. 284–288.

13. Ferrer, N. Characterisation study of cut gem diamond by IR spectroscopy [Text] / N. Ferrer, J. M. Nogues-Carulla // Diamond and Related Materials. – 1996. – V. 5, № 6-8. – P. 598-602.

14. Spectral analysis of the structure of ultradispersed diamonds / V.V. Uglov [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2008. – V. 75(4). – P. 546-549.

15. Сакович, Г. В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства / Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, Е.А. Петров // Сверхтвердые материалы. – 2002. – Т. 3. – С. 3-18.

16. Mironov, E. V. From analysis of the structure of ultrafine diamond to the problem of its formation kinetics / E.V. Mironov, E.A. Petrov, A.Y. Korets // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2004. – V. 40(4). – P. 473-476.

Кудряшова Ольга Борисовна – д. ф.-м.н., доцент, профессор кафедры РДВУАС БТИ АлтГТУ, старший научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии взрывчатых веществ, ИПХЭТ СО РАН, тел. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.

Жирнов Анатолий Алексеевич – к.т.н., научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии взрывчатых веществ, ИПХЭТ СО РАН, тел. +79237227445, e-mail: toluol_88@mail.ru.

Балахнина Анастасия Владимировна – к.т.н., доцент кафедры ХТЭМИ БТИ АлтГТУ, тел. +79609437847, e-mail: balahkinaav@mail.ru

Петров Евгений Анатольевич – д.т.н., профессор, декан инженерного факультета БТИ АлтГТУ, тел. +79132415107, e-mail: htemi@bti.secna.ru

OPTICAL PROPERTIES OF NANODIAMONDS OF DETONATION SYNTHESIS

O.B. Kudryashova^{1,2}, A.A. Zhirnov², A.V. Balakhnina¹, E.A. Petrov¹

¹BTI AltGTU, Biysk

²IPCET SB RAS, Biysk

Abstract – In work the optical properties of industrial nanodiamonds of detonation synthesis (DND) are considered. The nomenclature of industrial nanodiamonds is very wide, the products differ in the percentage of a diamond phase, composition of impurity, the sizes of monocrystals and aggregates, etc. Among possible options of use of such materials is the applications using unique optical properties of diamond, such as a high refraction index and low absorption of light in the range of visible radiation. The lack of data on optical properties of the DND of various brands prevent a possibility of their practical application. This work eliminates this lack. We could expect that optical properties of nanodiamonds of detonation synthesis differ from optical properties of synthetic, and natural diamonds because of availability of surface impurity. Ranges of absorption of the DND as a part of water suspensions and thin layers, IR spectrums of the pressed powders for two brands industrial DND are experimentally obtained: UDD-S and UDDG-S of production of FRPC "Altay". The analysis of dispersion of powders by means of the optical analyzer (microscope) OLYMPUS OMEC DC130 is carried out. The powders manufactured by the industrial way were not exposed to any additional cleaning or dispersion of particles. Thus, results belong to industrial samples of powders of nanodiamond of the specified brands. In IR spectrums of nanodiamonds the strips corresponding to oscillatory ranges of atoms of carbon, impurity and hydroxyl groups on a surface are found. Optical spectra of absorption in violet and ultra-violet area have no absorption strips; the absorption maximum in the field of yellow color (wavelength about 590 nanometers), with some decrease in absorption to infrared area of a range is found.

Index terms: detonation nanodiamond, absorption range, IR spectrum, water suspension, thin layer.

REFERENCES

1. Petrov, E.A. *Detonation synthesis of nanomaterials. Nanodiamonds and nanotechnologies*. Biysk: AltGTU, 2015.
2. Mochalin, V. N., Shenderova, O., Ho, D., and Gogotsi, Y. "The properties and applications of nanodiamonds," *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 1, pp. 11, Jan. 2012.
3. Williams, O. A., Nesladek, M., Daenen, M., Michaelson, S., Hoffman, A., Osawa, E., and Jackman, R. B. "Growth, electronic properties and applications of nanodiamond," *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no. 7-10, pp. 1080-1088, Dec. 2008.
4. Rondin, L., Dantelle, G., Slablab, A., Grosshans, F., Treussart, F., Bergonzo, P., and Jacques, V. "Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds," *Physical Review B*, vol. 82, no. 11, pp. 115449, Nov. 2010.
5. Hauf, M. V., Grotz, B., Naydenov, B., Dankerl, M., Pezzagna, S., Meijer, J., and Garrido, J. A. "Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond," *Physical Review B*, vol. 83, no. 8, pp. 081304, Aug. 2011.
6. Reich, K. V. "Optical properties of nanodiamond suspensions," *JETP letters*, vol. 94, no. 1, pp. 23-27, Jan. 2011.
7. Aleksenskiy, A. E., Vul, A. Y., Konyakhin, S. V., Reich, K. V., Sharonova, L. V and Eydelman, E. D. "Absorption and scattering of light in nanodiamond hydrosols," *Diamond and Related Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 279-284, Mar. 2012.
8. Volkov, D.S., Proskurnin, M.A., Korobov, M.V. "Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy," *Carbon*, vol.74, pp. 1-13, Jan. 2014.
9. Plotnikov, V. A., Makarov, S. V., Bogdanov, D. G., and Bogdanov, A. S. "The structure of detonation nanodiamond particles," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1785, no. 1, pp. 040045, Aug. 2016.
10. Kulakova, I.I. "Chemistry of a surface of nanodiamonds," *Physics of the Solid State*, vol.46, no. 4, pp. 621-628, Apr. 2004.
11. Vanyukov, V., Mogileva, T., Mikheev, G., Puzir, A., Bondar, V., and Svirko, Y. "Size effect on the optical limiting in suspensions of detonation nanodiamond clusters," *Applied optics*, vol. 52, no. 18, pp. 4123-4130, Aug. 2013.
12. Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, and Wu.n Fann. "Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds," *Nature Nanotechnology*, vol. 3(5), pp. 284-288, Mar. 2008.
13. Ferrer, N., Nogues-Carulla, J. M. "Characterisation study of cut gem diamond by IR spectroscopy," *Diamond and Related Materials*, vol. 5, no. 6-8, pp. 598-602, May 1996.
14. Uglov, V. V., Shimanski, V. I., Rusalsky, D. P., and Samtsov, M. P. "Spectral analysis of the structure of ultradispersed diamonds," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 75, no. 4, pp. 446-549, Apr. 2008.
15. Sakovich, G.V., Komarov V.F., Petrov E.A. "Synthesis, properties, application and production of nanodimensional synthetic diamonds. Part 1. Synthesis and properties," *Journal of Superhard Materials*, vol. 3, pp. 3-18, Mar. 2002.
16. Mironov, E. V., Petrov, E. A., and Korets, A. Y. (2004). "From analysis of the structure of ultrafine diamond to the problem of its formation kinetics," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 40, no. 4, pp. 473-476, Apr. 2004.

Kudryashova Olga Borisovna – doctor of sciences, associate professor, professor of BTI AltGTU, senior researcher of the laboratory of physics of transformation of energy of explosives, IPCET SB RAS, tel. +79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.

Zhirnov Anatoly Alekseevich – PHD, researcher of laboratory of physics of transformation of energy of explosives, IPCET SB RAS, tel. +79237227445, e-mail: toluol_88@mail.ru.

Balakhnina Anastasia Vladimirovna – PHD, associate professor of of BTI AltGTU, tel.+79609437847, e-mail: balahninaav@mail.ru

Petrov Eugeny Anatol'evich – doctor of sciences, professor, head of department of Engineering SpecFaculty of BTI AltGTU, tel.+79132415107, e-mail: htemi@bti.secna.ru