

Лазерная очистка ультрадисперсного алмаза в водном растворе

С.И.Долгаев, Н.А.Кириченко, Л.А.Кулевский, Е.Н.Лубнин, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

Исследовано воздействие импульсного излучения гольмиевого лазера (YSGG: Cr³⁺: Yb³⁺: Ho³⁺, длина волны $\lambda = 2.92$ мкм, длительность импульса $\tau = 130$ нс) и лазера на парах меди ($\lambda = 510$ нм, $\tau = 20$ нс) на водную суспензию ультрадисперсного алмаза. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов установлено, что после облучения суспензии гольмиевым лазером в ней уменьшается содержание примесного неалмазного углерода. Этот процесс обусловлен его растворением в сверхкритическом водном растворе, возникающем при поглощении излучения. Растворение неалмазной фракции может служить индикатором нахождения раствора в закритическом состоянии при лазерном облучении жидкостей. Рассмотренный процесс может использоваться как эффективный метод очистки ультрадисперсных алмазов.

Ключевые слова: ультрадисперсный алмаз, гольмиевый лазер, сверхкритический водный раствор.

1. Введение

Вода и водные растворы в сверхкритическом состоянии обладают особыми физико-химическими свойствами, например растворяют вещества, нерастворимые при нормальных условиях [1]. Это свойство используется для роста монокристаллов из водных растворов в автоклавах [1, 2]. В последнее время интерес к подобным процессам растворения заметно возрос в связи с проблемой утилизации радиоактивных отходов. Растворение в сверхкритических растворах удобно применять для очистки веществ в виде суспензий, что связано с их высокой удельной поверхностью.

Одной из актуальных в последние годы конверсионных проблем является очистка ультрадисперсных алмазов (УДА), полученных детонационным синтезом [3]. Они представляют собой наночастицы кристаллического алмаза, покрытые как неалмазной углеродной фазой, так и другими веществами, осаждающимися на них в процессе синтеза. Наличие оболочки вокруг алмазных наночастиц не позволяет в полной мере реализовать потенциальные преимущества этого материала для ряда возможных применений, например для создания алмазной керамики, которая должна обладать чрезвычайно высокой теплопроводностью. Кроме того, чистая поверхность УДА необходима для их металлизации при создании электрохимических электродов [4]. В этой связи очистка УДА – важная прикладная проблема.

Наиболее распространенным методом химической очистки является жидкофазное окисление при высоких

температуре и давлении в автоклавах. Большинство известных материалов растворимы в воде и водных растворах электролитов в условиях повышенных температуры и давления. Исключение составляют лишь алмаз и тефлон, поэтому применение автоклавной очистки УДА представляется вполне естественным решением этой проблемы: неалмазный углерод, составляющий до 10 % массы, получаемой взрывом алмазной шихты, может растворяться в воде, тогда как алмазные наночастицы в ней нерастворимы. Однако давления и температуры, реализуемые в автоклавах, относительно невелики, что связано с конечной механической прочностью конструкционных материалов и их низкой коррозионной стойкостью. С другой стороны, высокая температура и давление могут быть получены в жидкости при воздействии на нее лазерного излучения, длина волны которого попадает в ее полосу поглощения [5,6]. Давления и температуры, возникающие в этом случае, могут значительно превышать критические.

При достаточно большом энергокладе в жидкость её нагрев протекает на фоне образования в ней расширяющейся парогазовой полости [7–9] с одновременным развитием неустойчивости плоского фронта испарения [10]. Очевидно, что такой процесс является существенно нестационарным: температура и давление в полости остаются высокими лишь малое время, определяемое длительностью лазерного импульса и геометрией эксперимента. Прямые измерения в этой области затруднены сложностью методов определения температур и давлений с высоким пространственным и временным разрешением. Однако можно утверждать, что амплитуда импульса давления в жидкости лежит в области килобарных значений, а температура превышает критическую.

Несмотря на то что для водных растворов критическая точка смещена в сторону больших давлений и температур по сравнению с таковыми для воды ($T_{cr} = 647$ К, $p_{cr} = 22$ МПа [11]), лазерное облучение позволяет получать закритические параметры водных растворов при практически комнатной температуре всего сосуда, что

С.И.Долгаев, Н.А.Кириченко, Е.Н.Лубнин, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Л.А.Кулевский. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 25 декабря 2003 г., после доработки – 7 июля 2004 г.

заметно упрощает эксперимент. Та часть УДА, которая в момент импульса находится в парогазовой полости, может эффективно очищаться от примесей вследствие их растворения в сверхкритической воде. После окончания лазерного импульса температура и давление в жидкости быстро релаксируют, и растворенные загрязнения выделяются в раствор в виде взвеси в соответствии с их растворимостью при комнатной температуре либо переходят в газовую фазу. Смена раствора перед следующим лазерным импульсом происходит вследствие конвективного движения жидкости, вызванного её неоднородным нагревом.

Перевод воды и водных растворов в сверхкритическое состояние под действием лазерного излучения может осуществляться правильным выбором его длины волны и длительности лазерного импульса. Вода и другие жидкости, содержащие гидроксильные группы, сильно поглощают излучение ИК диапазона в области длин волн ~ 3 мкм, где их коэффициент поглощения составляет $\sim 10^4$ см $^{-1}$ [12]. В этой области существует ряд лазерных источников излучения, например лазеры на гранате, легированном эрбием или гольмием. Их генерация возможна как в режиме модуляции добротности, так и в свободном режиме. Необходимым условием для достижения сверхкритических параметров раствора является короткий (~ 100 нс) лазерный импульс, т. к. в режиме свободной генерации (длительность импульса 150–200 мс) сверхкритические параметры не достигаются. Об этом свидетельствуют результаты исследований лазерной абляции сапфира на его границе раздела с водными растворами при различной длительности лазерного импульса [13].

В настоящей работе исследуется воздействие излучения импульсного гольмиевого лазера на водную суспензию УДА. Методами электронной спектроскопии установлено, что в облучённой суспензии уменьшается доля неалмазного углерода, что связывается с достижением сверхкритических параметров суспензии в лазерном пучке. Эти результаты сопоставлены с данными по облучению той же суспензии УДА излучением импульсного лазера на парах меди в полосе прозрачности воды и очистке УДА в автоклаве.

2. Техника эксперимента

В качестве исходного материала в экспериментах использовалась водная суспензия УДА, полученного детонационным синтезом, с концентрацией около 1 г твёрдого вещества на 10 мл воды. Характерные размеры наночастиц составляли около 4 нм. Перед облучением в раствор добавлялась азотная кислота (около 1 мл на 10 мл раствора), которая при нормальных условиях не оказывала химического воздействия на шихту. Облучение проводилось в кювете с флюоритовым окном, через которое лазерный пучок фокусировался в жидкость. В экспериментах применялся гольмиевый лазер на иттрий-скандий-галлиевом гранате YSGG:Cr $^{3+}$:Yb $^{3+}$:Ho $^{3+}$ с длиной волны излучения $\lambda = 2.92$ мкм. Режим модуляции добротности осуществлялся с помощью затвора на LiNbO $_3$ [14]. Энергия в импульсе составляла 10 мДж, длительность импульса $\tau \sim 130$ нс, частота следования импульсов $f = 1$ Гц. Плотность энергии в фокусе пучка достигала 10 Дж/см 2 . Суспензия облучалась 30000 лазерных импульсов.

Для облучения суспензии использовался также лазер на парах меди ($\lambda = 510$ нм, $f = 10$ кГц, $\tau = 20$ нс). Плотность энергии в этом случае была равна 2–3 Дж/см 2 , число лазерных импульсов составляло около 300000. После облучения суспензию отстаивали до появления осадка. Затем жидкость декантировали, а осадок вновь промывали в дистиллированной воде. После многократной процедуры очистки и окончательной декантации жидкости осадок высушивали.

Известно, что наиболее широко применяемым на практике методом химической очистки УДА является их обработка в водных растворах азотной кислоты при критических температурах и давлениях [3]. Поэтому в качестве образца для сравнения использовался порошок УДА, очищенный в разбавленной азотной кислоте в автоклаве при 300 °С.

До и после обработки образцы исследовали методами рентгеноэлектронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, спектроскопии комбинационного рассеяния (Ag $^+$ -лазер, $\lambda = 514$ нм), а также рентгенографически. Для получения данных об электронной структуре образцов применяли методику обработки спектров из [15].

3. Экспериментальные результаты

При отсутствии облучения в нормальных условиях изменений в составе УДА в водном растворе азотной кислоты зафиксировано не было. После облучения гольмиевым лазером или обработки в автоклаве порошок УДА менял цвет: из тёмно-серого он становился светло-серым. После облучения суспензии лазером на парах меди изменения цвета не наблюдалось.

Типичная рентгенограмма исходного УДА представлена на рис.1. На диффузном фоне наблюдаются три характерных дифракционных максимума при $2\theta = 44^\circ$, 75° и 91.5° , соответствующих отражениям (111), (220) и (311) от решётки типа алмаза с параметром $a = 0.35$ нм. После облучения гольмиевым лазером и обработки в автоклаве значительно уменьшался диффузный фон по сравнению с фоном исходного образца. В спектрах комбинационного рассеяния как исходного, так и обработанного материала наблюдался широкий люминесцентный фон, на котором линии УДА (1320–1332 см $^{-1}$) были неразличимы.

Электронно-спектроскопические методы анализа выявляют типичный состав исходного порошка с преобладанием алмазной фракции углерода. Спектр характеристических потерь энергии электронов в образцах после лазерной обработки не изменялся, он оставался спектром, характерным для алмаза (рис.2).

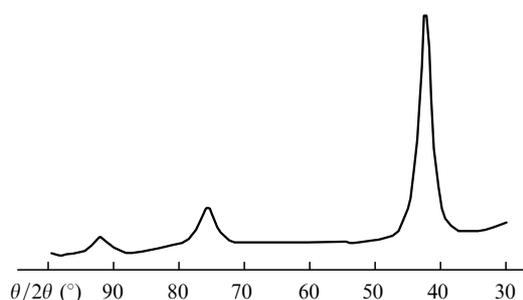


Рис.1. Дифрактограмма УДА.

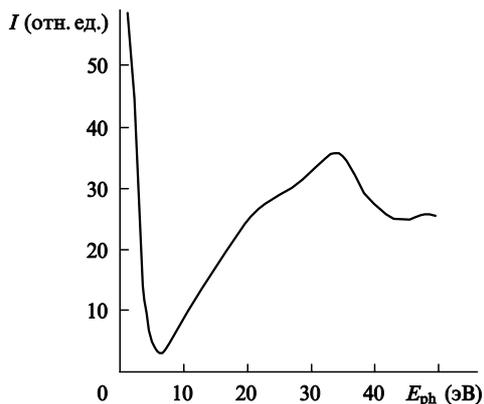


Рис.2. Спектр характеристических потерь энергии фотоэлектронов E_{ph} в УДА после лазерного облучения его суспензии.

Спектры рентгеновских фотоэлектронов УДА до и после лазерного облучения и обработки в автоклаве, разложенные на составляющие по энергиям связи, представлены на рис.3. Из рис.3,б видно, что облучение УДА лазером на парах меди приводит к росту пика графитоподобной фазы (sp^2 -связь), в то время как другие составляющие остаются неизменными. После облучения гольмиевым лазером (рис.3,в) наблюдается уменьшение

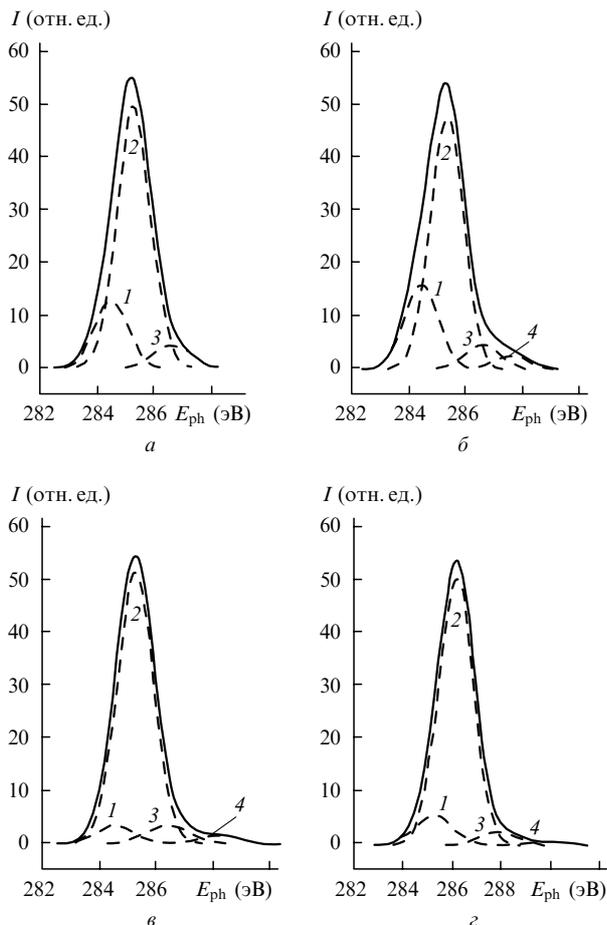


Рис.3. Распределение фотоэлектронов УДА C 1s по энергиям связи в исходном образце (а), после его облучения лазером на парах меди (б) и гольмиевым лазером (в), а также после обработки в автоклаве (г). Основной пик (сплошная линия) разложен на составляющие (штриховые линии), соответствующие графитоподобной (1) и алмазной (2) фазам, фазе с углерод-кислородной связью (3) и спутательному пику, связанному с асимметрией спектра (4).

высоты пиков, интенсивность которых связана с количеством неалмазного углерода. Наиболее сильно это проявляется для пика графитоподобной фазы, тогда как пик, ассоциированный с фазой, обладающей углерод-кислородными связями, уменьшается незначительно. Подобный спектр наблюдался после обработки УДА в автоклаве (рис.3,г). При этом интенсивность пика, связанного с алмазной фазой (sp^3 -связь), во всех случаях оставалась практически неизменной. Уменьшение соответствующих пиков можно связать с очисткой поверхности алмазных наночастиц от примесных фаз. При этом рост пика графитоподобной фазы в результате облучения лазером на парах меди может быть обусловлен процессом лазерной графитизации алмаза [16]. Отсутствие графитизации УДА в рассматриваемых условиях обусловлено прежде всего малым коэффициентом поглощения алмаза на лазерной длине волны 2.92 мкм. Необходимо отметить, что в пределах чувствительности измерений после лазерного облучения следы азота в УДА отсутствуют.

4. Обсуждение результатов

Идея очистки нанодисперсного алмаза в сверхкритической жидкости от примесного углерода основывается на существенных различиях в их растворимости в сверхкритических жидкостях. В эксперименте сверхкритическое состояние возникает в области лазерного нагрева сильно поглощающей жидкости, какой является водная суспензия УДА для лазерного излучения с $\lambda \approx 3$ мкм. Лазерный нагрев границы раздела прозрачное окно – поглощающая жидкость характеризуется сильно несимметричным относительно границы раздела температурным распределением, вызванным различием коэффициентов теплопроводности сред (около двух порядков величины) [17]. А именно, суспензия нагревается до высоких температур, в то время как прозрачное окно остаётся практически холодным.

На рис.4 представлено температурное распределение на границе раздела сред при импульсном лазерном нагреве, полученное решением уравнения теплопроводности [18]. Нагретую область можно рассматривать как ав-

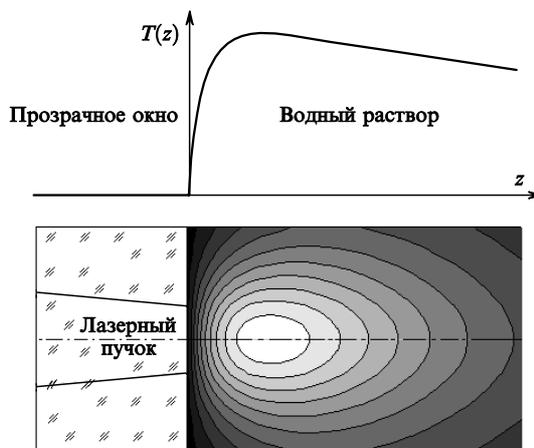


Рис.4. Характерное распределение температуры, возникающее в жидкости при импульсном лазерном воздействии на границу раздела прозрачное окно – водная суспензия УДА. Сплошные линии в водном растворе – изотермы. Градиент почернения условно передаёт распределение температуры (более светлый тон соответствует более высокой температуре).

токлав микроскопических размеров, образующийся в суспензии во время действия лазерного импульса. Микроскопический автоклав, располагающийся вблизи прозрачного окна, сквозь которое вводится излучение, не имеет теплового контакта с холодной подложкой, и его стенками служат холодные слои окружающей жидкости. В нём во время действия лазерного импульса происходит интенсивное растворение примесных углеродных фаз в сверхкритическом водном растворе. Известно, что растворимость в сверхкритических водных растворах существенно увеличивается при добавлении в них электролитов. В условиях настоящей работы растворителем является азотная кислота, которая растворяет и окисляет примесный углерод.

Проведём оценки температуры и давления, возникающих в таком автоклаве под действием импульса гольмиевого лазера с энергией 10 мДж. Коэффициент поглощения излучения водного раствора $\alpha \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, и излучение практически полностью поглощается в слое жидкости толщиной 1 мкм. Характерные поперечные размеры области облучения («микроавтоклава») составляют около 100 мкм. Однако продольный размер сверхкритической области нельзя принять равным глубине поглощения излучения α^{-1} . Слой жидкости такой толщины остается перегретым лишь на время, необходимое волне давления для его прохождения. В условиях настоящей работы это время на несколько порядков меньше длительности лазерного импульса. После окончания импульса температура воды остается по-прежнему высокой (в десятки раз превышающей температуру кипения при нормальном давлении), а давление становится близким к атмосферному. Это ведет к образованию паровой полости в жидкости, а поскольку лазерный импульс ещё продолжается, то испарение будет происходить именно с границы раздела полости с жидкостью.

Как показано в [7–9], воздействие лазерного импульса с $\lambda \simeq 3 \text{ мкм}$ на воду и другие гидроксилсодержащие жидкости сопровождается формированием в области облучения полости, распространяющейся вдоль оси лазерного пучка. Полость формируется под действием давления паров отдачи испарённой жидкости. Ясно, что скорость её формирования зависит от интенсивности лазерного пучка и не может превышать скорости звука в жидкости. Обоснованность такого предположения подтверждается данными работы [19], где наблюдалось прохождение излучения с $\lambda \simeq 3 \text{ мкм}$ и $\tau = 130 \text{ нс}$ сквозь слой воды толщиной 100 мкм. Связывая пропускание импульса с образованием в этом слое под действием лазерного пучка протяжённой полости (канала), можно оценить среднюю скорость её распространения как 10^3 м/с , т. е. порядка скорости звука в воде. Принимая за скорость распространения полости максимально возможную скорость, равную скорости звука в воде V_s , для длины полости, возникающей под действием лазерного импульса, получаем следующую оценку: $V_s \tau = 1.5 \times 10^3 \text{ м/с} \times 1.3 \times 10^{-7} \text{ с} \approx 2 \times 10^{-4} \text{ м}$ (200 мкм). Вода в полости с характерными размерами $100 \times 100 \times 200 \text{ мкм}$ нагревается импульсом с энергией 10^{-2} Дж . Пренебрегая теплотой испарения, получаем температуру в полости $T = 1500 \text{ К}$, что почти в два раза превышает критическую (для воды удельная теплоёмкость составляет $4.2 \text{ Дж} \times \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, плотность – 1 г/см^3). Очевидно, что учёт потерь на испарение жидкости приведет к более низким значениям температуры.

Оценка давления Δp , возникающего в суспензии, основывается на предположении, что причиной возникновения давления является тепловое расширение вещества. Воспользуемся формулой [5] $\Delta p = \Gamma E/V$, где E – энергия (10^{-2} Дж), вкладываемая в объём V ($100 \times 100 \times 200 \text{ мкм}$); Γ – коэффициент Грюнайзена (для воды – $0.09 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{Дж}^{-1}$). Давление Δp , возникающее в канале, достигает $5 \times 10^8 \text{ Па}$ (5 кбар) и более чем на порядок превышает критическое. Хотя оценки температуры и давления не учитывают фазового перехода вещества под действием излучения, они указывают на возможность достижения закритических условий в нагреваемой области.

Приведённые выше оценки хорошо согласуются с данными об изменении состава УДА при лазерном воздействии на его водную суспензию. Действительно, существенное изменение компонент пика углерода $\text{C } 1s$ после облучения суспензии свидетельствует о преимущественном растворении неалмазных компонентов УДА, что может быть связано именно с их растворением в сверхкритическом водном растворе. При этом не отмечается заметных изменений в алмазном компоненте, что также характерно для растворения в сверхкритической воде. Изменение состава УДА после облучения можно рассматривать как индикатор нахождения раствора в сверхкритическом состоянии. Отметим, что эффективность лазерной очистки весьма велика: формально общая длительность существования сверхкритических параметров суспензии (суммарная длительность всех лазерных импульсов) составляет порядка 10^{-2} с .

Отсутствие изменений в УДА при облучении его суспензии излучением лазера на парах меди говорит о том, что вода при таком воздействии не переходит в закритическое состояние. Действительно, сама вода прозрачна в видимой области спектра, а углеродная оболочка УДА поглощает слишком мало лазерной энергии, чтобы нагреть окружающую жидкость до критической температуры.

5. Заключение

Таким образом, экспериментально обнаружено уменьшение доли графитовой фракции УДА при облучении их суспензии в воде и водном растворе кислоты лазерным излучением, попадающим в полосу валентных колебаний воды. Это уменьшение связывается с возникновением области раствора, где существуют сверхкритические параметры воды. Получена реалистическая оценка температуры воды в области воздействия лазерного пучка (около 1500 К), хорошо согласующаяся с сохранением структуры УДА. Предыдущие оценки [14, 19] приводили к завышенным значениям температуры, при которых структура УДА полностью разрушается. Сам факт очистки УДА является индикатором достижения сверхкритического состояния жидкости. С точки зрения практического применения к преимуществам лазерного растворения относится высокая эффективность очистки, поскольку при лазерном воздействии реализуются закритические параметры вещества, недостижимые в стационарных условиях. При большой частоте следования лазерных импульсов процесс очистки УДА может быть весьма эффективным. Можно предположить, что рассмотренный в настоящей работе процесс найдёт применение для очистки, которую трудно провести традиционными методами.

Авторы выражают благодарность В.В.Воронову и Е.Д.Образцовой за анализ наноалмазов. Работа выполнена в рамках реализации грантов РФФИ № 04-02-81021 Бел2004-а, 03-02-17271 и 00-15-96636.

1. *Гидротермальный синтез кристаллов*. Под ред. А.Н.Лобачёва (М.: Наука, 1968).
2. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачёв А.Н. *Современная кристаллография. Т.III. Образование кристаллов* (М.: Наука, 1980).
3. Долматов В.Ю. *Успехи химии*, **70** (7), 1 (2001).
4. Montilla F. *Electrochimica Acta*, **48**, 3891 (2003).
5. Бункин Ф.В., Трибельский М.И. *УФН*, **130** (2), 193 (1980).
6. Бункин Ф.В., Карлов Н.В., Комиссаров В.М., Кузьмин Г.П. *Письма в ЖЭТФ*, **13**, 479 (1971).
7. Долгаев С.И., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **32** (5), 443 (2002).
8. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Phys. Vibrations*, **10** (1), 43 (2002).
9. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5121**, 56 (2003).
10. Анисимов С.И., Трибельский М.И., Эпельбаум Я.Г. *ЖЭТФ*, **78** (4), 1597 (1980).
11. *Физические величины. Справочник*. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).
12. Золотарёв В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. *Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник* (Л.: Химия, 1984).
13. Долгаев С.И., Карасёв М.Е., Кулевский Л.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **31** (7), 593 (2001).
14. Заварцев Ю.Д., Загуменный А.И., Кулевский Л.А., Лукашев А.В., Пашинин П.П., Студеникин П.А., Щербаков А.И., Умысков А.Ф. *Квантовая электроника*, **27** (1), 13 (1999).
15. Rey S., Antoni E., Prevot B., Fogarassy E., Arnauld J.C., Hommet J., Voher P. *Appl. Phys. A*, **71**, 433 (2000).
16. Shafeev G.A., Obratsova E.D., Pimenov S.M. *Appl. Phys. A*, **65**, 29 (1997).
17. Карлов Н.В., Лукьянчук Б.С., Сисакян Е.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **12** (4), 803 (1985).
18. Dolgaev S.I., Kirichenko N.A., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **138-139**, 449 (1999).
19. Водопьянов К.Л., Кулевский Л.А., Михалевич В.Г., Родин А.М. *ЖЭТФ*, **91**, 114 (1986).