

УДК 539.107.6: 550.89: 553.81

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА В АЛМАЗАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В КАРБОНАТ-УГЛЕРОДНЫХ РАСПЛАВАХ

С. Н. Шилобреева¹, А. В. Спивак², А. М. Казанцев³, Ю. А. Литвин⁴, Ж. П. Гальен⁵

Методом ядерных реакций $^{14}\text{N}(d, p_0)^{15}\text{N}$ с применением микрозонда изучено распределение азота в кристаллах алмазов, синтезированных из расплавов карбонат-углеродной системы. Показано неравномерное распределение азота до глубин 7.5 мкм, обусловленное температурным градиентом во время роста кристаллов.

Азот является главной структурной примесью в алмазе и определяет существенное разнообразие электронных и оптических свойств. В алмазе азот образует около 20 видов различных примесных центров с характерными спектрами ИК-поглощения в однофоновом диапазоне и создает базу для физической классификации алмазов. Исследование содержания и состояния примесного азота является одной из главных проблем физики и материаловедения природных и синтетических алмазов для электронной техники.

В большинстве природных алмазов содержание азота довольно велико – до 0.5 ат.%. С исследованием содержания азота в алмазах, его изотопного состава, примесных изотопных дефектов связаны важные проблемы геохимии. В число этих проблем входят вопросы происхождения природных алмазов, изменение физического состояния природных алмазов при временном дрейфе физических параметров (давление, температура,

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН.

²Институт экспериментальной минералогии РАН, геологический факультет МГУ.

³Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности ГИРЕДМЕТ.

⁴Институт экспериментальной минералогии РАН.

⁵Лаборатория Пьера Сю, Сакле, Франция.

окислительно-восстановительный потенциал) в процессах вещественной эволюции Земли, а также временные оценки глобальной конвекции глубинного вещества Земли.

Таким образом, изучение распределения азота и определение его содержания в алмазах находятся в рамках общего интереса современной физики твердого тела и геохимических наук.

При росте алмаза азот может встраиваться в решётку как замещающий атом, а также образовывать агрегаты. Образование агрегатов в природных алмазах может отражать диффузионный механизм в течение определенного геологического времени и являться геохронометром. К основным типам азотных дефектов относятся: атом азота в узле алмазной решетки – парамагнитный центр (1*b*), пара ионов азота $N - N^{2-}$ со спариванием электронных спинов (1*aA*), многоатомный парамагнитный дефект в плоскости октаэдра (111) (1*aB*₁), пластинчатые сегрегации азота – “плейтелетсы” – в плоскости куба (100) (1*a*). Синтетические алмазы, выращенные в металл-углеродных расплавах (“металл-синтетические алмазы”), относятся к типу 1*b* (с атомами азота в диспергированном виде и характерным спектром ЭПР) или промежуточному типу 1*ba* (с диспергированным азотом и спаренными азотными центрами). В синтетических алмазах могут быть получены концентрации парамагнитного азота в широких пределах, $5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Для определения азота в природных алмазах используются такие широко распространенные методы как масс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия, вторичная ионная масс-спектрометрия. Описанию методики определения азота в алмазах с помощью ядерной реакции $^{14}\text{N}(\alpha, n)^{17}\text{F}$ посвящена глава в монографии [1]. Однако некоторые из этих методов не позволяют судить о распределении азота по глубине кристалла.

В данной работе мы применили метод ядерных реакций для изучения распределения азота в синтетических алмазах, синтезированных из расплавов карбонат-углеродной системы (новый алмазный материал – “карбонат-синтетические алмазы”) [2, 3]. Для синтеза алмазов впервые использован многокомпонентный карбонат-углеродный расплав – раствор системы $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3 - \text{C}$.

Метод ядерных реакций с использованием ядерного микрозонда является неразрушающим методом локального анализа. Этот метод основан на облучении анализируемого образца потоком ускоренных ($\sim 1 - 3 \text{ МэВ}$) ионов изотопов водорода или гелия при одновременной регистрации мгновенных продуктов ядерных реакций (протонов или ионов гелия). Измеряемый непрерывный энергетический спектр, образующийся вследствие потерь энергии бомбардирующих и регистрируемых частиц в тонком поверхностном слое

анализируемого образца (порядка 1–10 мкм), позволяет определять распределение элементов по глубине. Однако используемый метод не позволяет судить о структурном положении азота.

Метод ядерных реакций использовался для определения азота в аммоний-содержащих минералах [4], в минералах биогенного и абиогенного происхождения [5], в расплавных включениях в минералах земного и метеоритного происхождения [4, 6]. Ядерный микронзонд применяли для изучения распределения азота в металлах [7].

Современные исследования в области экспериментальной минералогии [2, 8] сделали возможным воспроизведение природных процессов алмазообразования в экспериментах с многокомпонентными карбонат-углеродными расплавами. Это позволяет перенести исследования “природных синтезов” алмаза в область экспериментальной химии сверхтвердых материалов и получить новый алмазный материал, по свойствам подобный природным алмазам. По химизму ростовой среды, новый алмазный материал целесообразно называть “карбонат-синтетическим” в отличие от “металл-синтетического”, который получают в расплавах металлов с растворенным углеродом и который обладает существенными отличиями от природных алмазов.

Исходным материалом служила однородная смесь карбонатов K, Na, Ca, Mg и Fe , а также спектрально-чистого графита. Состав смеси: K_2CO_3 – 27.21, Na_2CO_3 – 2.89, $CaCO_3$ – 26.91, $FeCO_3$ – 25.63, $MgCO_3$ – 17.35, масс.%. В условиях кристаллизации алмаза формировался многокомпонентный карбонатный расплав, в котором растворялся графит, возникали пересыщенные к алмазу растворы углерода, с концентрациями, которые обеспечивали спонтанную нуклеацию и рост множества монокристалликов алмаза с размерами 30 – 100 мкм. Эксперименты по синтезу алмаза при высоких давлениях и температурах были проведены с использованием аппарата типа “наковальня с лункой” [9] с трубчатым графитовым нагревателем диаметром 5 мм. Давление и температура в опытах варьировались в пределах 5.5 – 8.5 ГПа и 1100 – 2300°C и определялись с точностью ± 0.01 ГПа и $\pm 15^\circ C$, соответственно. Другие детали эксперимента изложены в работе [3].

Определение азота в синтезированных алмазах проводилось в лаборатории Пьера Сю (Сакле, Франция) с использованием ядерного микронзонда, т.е. электростатического ускорителя с квадрупольными линзами, позволяющими сфокусировать пучок ионов до микронных размеров.

В настоящей работе использовался пучок дейтронов размером 5×5 мкм² с энергией 1.9 МэВ и током 500 нА. Интегральная доза составляла 1 – 4 мкКл. Спектр про-

дуктов реакций измерялся с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора площадью 1500 мм^2 , расположенного под углом 170° относительно пучка дейтронов. Для поглощения обратнорассеянных частиц, поверхность детектора была закрыта майларовой пленкой толщиной 50 мкм . Энергетическое разрешение детектора (с учетом разброса энергий в поглотителе) составляло $\sim 25 \text{ кэВ}$.

Образцы алмаза с размером зерен не более 100 мкм были вмонтированы в эпоксидную смолу и покрыты тонкой (15 нм) золото-палладиевой пленкой для сбора заряда. Ток при облучении был ограничен величиной 500 нА во избежание радиационных повреждений образца, выхода из строя детектора вследствие "свечения" образца под пучком, а также "перегрузки" детектора за счет высокого выхода реакции $^{12}\text{C}(d, p_0)^{13}\text{C}$ от матрицы. Для точной идентификации областей энергетического спектра, соответствующих различным реакциям, использовался образец нитрида титана.

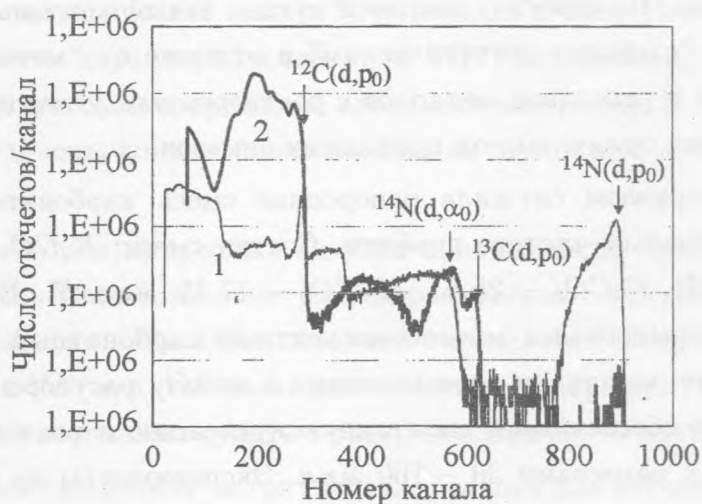


Рис. 1. Энергетические спектры нитрида титана (1) и алмаза CD1 (2). Стрелками отмечены верхние границы парциальных спектров ядерных реакций. Калибровка – 9.48 кэВ/канал .

Энергетические спектры одного из образцов алмаза (CD1) и нитрида титана приведены на рисунке. Как видно из спектров, единственная реакция, область которой свободна от помех – $^{14}\text{N}(d, p_0)^{15}\text{N}$. Следует отметить, что для определения азота в различных материалах обычно используют реакции $^{14}\text{N}(d, \alpha_0)^{12}\text{C}$ и $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$, имеющие больший выход и обеспечивающие лучшее разрешение по глубине (за счет больших потерь энергии гелионов). В случае алмаза, области этих реакций полностью перекрываются спектрами реакций $^{12}\text{C}(d, p_0)^{13}\text{C}$ и $^{13}\text{C}(d, p_0)^{14}\text{C}$.

Обработка спектров осуществлялась с помощью интегрированного пакета ВЕАМ EXPERT [10] для ядерного микроанализа, позволяющего определять профили концентрации элементов по глубине абсолютным методом (без использования образца сравнения) при известном дифференциальном сечении используемой ядерной реакции. В рассматриваемом случае, надежных данных для энергетического диапазона и угла вылета протона реакции $^{14}\text{N}(d, p_0)^{15}\text{N}$ нет. Поэтому использовался приближенный относительный метод с нитридом титана в качестве образца сравнения.

Полученные результаты приведены в таблице. Неблагоприятная (далекая от “плато”) форма спектра (кривой выхода) реакции $^{14}\text{N}(d, p_0)^{15}\text{N}$, а также высокая статистическая погрешность (от 100 до 400 отсчетов на весь спектр), не позволили провести обработку с числом слоев более чем три с шагом по глубине ~ 2.5 мкм. Тем не менее, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Т а б л и ц а

Распределение азота по глубине, $\times 10^{-2}$ масс%

Образец	Среднее по глубине 8 мкм	“Поверхность” 0 – 2.5 мкм	“Объем”		Погрешность % отн.
			2.5 – 5 мкм	5 – 7.5 мкм	
CD1	2.9	3.5	2.2	2.1	16
CD2	4.9	4.4	5.0	6.1	18
CD2B	4.5	4.3	4.8	5.4	9
CD3	6.4	6.4	6.5	6.6	10
CD4	5.8	5.9	5.7	5.5	9
CD5A	4.7	4.9	4.4	4.1	14
CD6	5.1	4.7	6.1	7.1	12
CD7	4.8	6.4	4.0	3.8	10

Содержание азота с глубиной возрастает в образцах: CD2, CD2B, CD6, не изменяется в образцах: CD3, CD4, CD5A, и убывает в образцах: CD1, CD7.

Встраивание атомов азота в решетку алмаза происходит при гранном росте алмаза, и наблюдаемая неоднородность распределения азота в объеме кристалла может отражать вариации его концентрации на поверхности растущих граней (111), исключительно которыми ограняются природные алмазы и карбонат-синтетические алмазы при

росте в карбонат-углеродных расплавах-растворах с природным химизмом. Предполагаемая неоднородность концентрационного распределения азота в ростовой карбонат-углеродной среде может быть обусловлена температурными градиентами в ростовой камере и участием конвективного механизма переноса растворенных углерода и азота наряду с диффузионным при росте кристаллов карбонат-синтетического алмаза.

Работа выполнена при поддержке программы "Ведущие научные школы" (проекты НШ-1508.2003.3 и НШ-1955.2003.5) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 04-05-64930 и 04-05-97220).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] The properties of natural and synthetic diamond. Ed. J. E. Field. San Diego, Academic Press, 1992.
- [2] Литвин Ю. А., Жариков В. А. Докл. АН, **367**, N 4, 529 (1999).
- [3] Spivak A. V., Litvin Yu. A. Diamond and Related Materials, **13**, 482 (2004).
- [4] Mosbah M., Bastoul A., Cuneu M., and Pironon J. Nucl. Instrum. Methods, **B77**, 450 (1993).
- [5] Gallien J.-P., Orberger B., Daudin L., and Pinti D. L. Nucl. Instrum. Methods, **B217**, 113 (2004).
- [6] Varella M. E., Mosbah M., Kurat G., and Gallien J.-P. Geochim. Cosmochim. Acta, **67**, N 6, 1247 (2003).
- [7] Olivier C., Mc Millan J. W., and Pierce T. B. Nucl. Instrum. Methods, **124**, 289 (1975).
- [8] Литвин Ю. А., Жариков В. А. Докл. АН, **372**, N 6, 808 (2000).
- [9] Litvin Yu. A., Chudinovskikh L. T., Saparin G. V., et al. Diamond and Related Materials, **8**, 267 (1999).
- [10] Kogan D. L., Kazantsev A. M., and Kuzmin L. E. Nucl. Instrum. Methods, **B88**, 495 (1994).

Институт ядерных исследований РАН

Поступила в редакцию 21 июля 2004 г.