ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2020, том 494, № 1, с. 43–48

МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 540.42

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРИРОДНОМ АЛМАЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ (SIMS)

© 2020 г. Член-корреспондент РАН Ф. В. Каминский[1,*], С. Н. Шилобреева[1], Б. Я. Бер[2], Д. Ю. Казанцев[2]

Поступило 09.05.2020 г.
После доработки 02.07.2020 г.
Принято к публикации 06.07.2020 г.

Методом масс-спектрометрии вторичных ионов с использованием имплантации водорода во внешний образец сравнения (с дозой 1 × 16 ат/см^2 и энергией 120 КэВ) впервые надежно определено объемное содержание водорода в двух бразильских алмазах с заметно различающимися интенсивностями ИК-активного водорода, от 0 до 1.5 см$^{-1}$, согласно анализам их ИК-спектров. Результаты выполненных исследований показывают, что в обоих исследованных образцах объемное содержание водорода не превышает достигнутого предела чувствительности (1–2) × 10^{18} ат/см^3, или 1.7–3.3 ат. ppm, т.е. на порядок ниже, чем в ранних определениях химическим методами на 2–3 порядка ниже, чем в определениях ионно-лучевым спектрохимическим, ядерно-физическими и ERDA-методами. Лишь часть этого водорода находится в кристаллах алмаза в оптически-активной форме и может быть определена спектральными методами.

Ключевые слова: алмаз, водород, масс-спектрометрия вторичных ионов

DOI: 10.31857/S2686739720090091

Водород вместе с азотом является одной из основных примесей в алмазе. Его присутствие влияет на оптические и электрические свойства алмаза. В геохимическом отношении изучение этого элемента в алмазе из кимберлитов имеет большое значение, поскольку благодаря быстрому выходу кимберлитов на поверхность содержащийся в алмазах водород сохраняет свои мантийные свойства. Следует учитывать при этом, что согласно последним исследованиям трансформации водорода и его соединений в мантии являются одной из главных причин проходящих в ней магматических и геодинамических процессов. Более того, водород играл основную роль в добиологической эволюции ранней Земли. Это определяет важность исследования геохимии водорода в Глубинной Земле.

Между тем не только формы вхождения водорода, но даже его содержание в природном алмазе до сих пор изучены недостаточно, и данные исследований в этих областях весьма противоречивы. В ранних работах, использовавших химический анализ газов, полученных в результате сжигания природных алмазов, концентрации водорода оценивались в несколько десятых, до 0.5 мас. % (что соответствует более 5 ат. % и являются явно нереальными). Для определения общей концентрации водородных примесей в природных алмазах различных физических типов (Ia, Ib и IIa) был применен ионно-лучевой спектрохимический анализ (IBSCA), использующий бомбардировку потоком ускоренных ионов аргона Ar^+ [1]. Полученные результаты показали значительно меньшие, чем в ранних химических анализах, но все же весьма высокие содержания водорода во всех типах алмазов, около 1 ат. %. Использование анализа упругого отражения ионов отдачи (ERDA) для определения водорода в южноафриканских алмазах показало меньшие содержания, 500–4000 ат. ppm (0.05–0.4 ат. %) [2]. В то же время прецизионные химические анализы дали значительно более низкие концентрации водорода в природном алмазе, приблизительно в несколько единиц 10^{19} ат/см^3, т.е. порядка 50 ат. ppm [3].

В алмазах, синтезированных с помощью метода химического осаждения из газовой фазы (CVD), содержание водорода определялось различными методами (ERDA, SIMS) и показало

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия*
[2]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*
**E-mail: kaminsky@geokhi.ru*

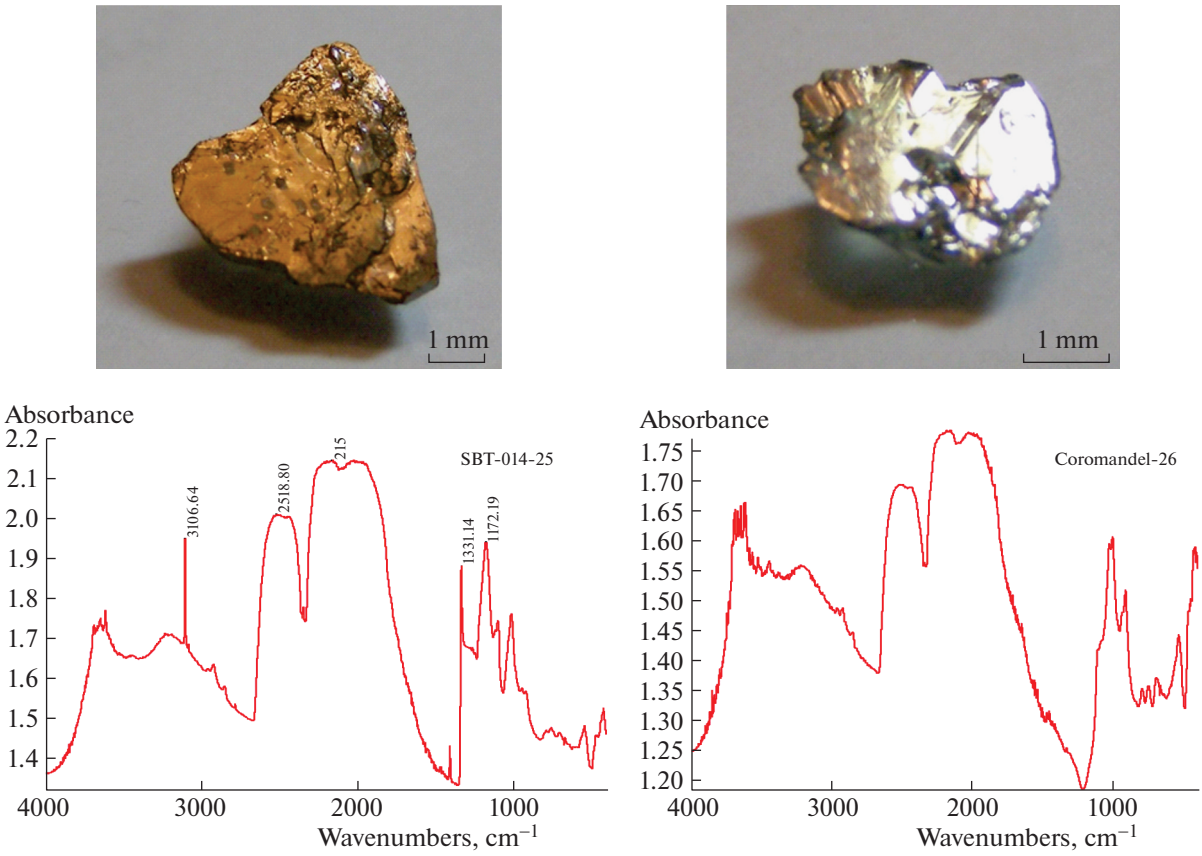

Рис. 1. Проанализированные алмазы из Бразилии и их ИК-спектры. Слева – образец Pandrea-2-SBT-014-25 из трубки Пандреа-2 в районе Джуина, штат Мато Гроссо (258 мг); справа – образец Coromandel-26 из россыпи района Коромандель в штате Минас-Жераис (68 мг). Для первого виден хорошо выраженный, интенсивный пик поглощения при 3106.64 см$^{-1}$, отвечающий примеси структурного водорода и отсутствующий у второго алмаза.

очень широкий (около трех порядков) разброс данных: от 10 ат. ppm до нескольких атомных процентов [4]. Поскольку синтез алмазов методом CVD обычно осуществляется в присутствии водородной плазмы, высокое содержание водорода в CVD-алмазах можно полагать искусственно созданным пределом насыщения алмаза водородом, ионы которого “залечивают” электрически активные дефекты в структуре кристалла. Это не позволяет использовать данные по водороду в синтетических алмазах и алмазоподобных пленках для изучения природных процессов.

Все определения водорода как в природных, так и в синтетических алмазах относятся к общему содержанию водорода. Лишь часть примеси водорода отражается в оптических свойствах алмаза, в первую очередь, в ИК-спектрах.

Водород может образовывать различные примесные центры в алмазе [5, 6]. Расчеты показали, что водород может присутствовать в алмазе в виде одноатомных центров (иногда образующих кластеры до четырех атомов), стабильных дефектов H_2^*, парных центров N–H, B–H, P–H и S–H, а также концентрироваться в ядрах дислокаций, формируя C–H связи (Goss et al., 2002). Некоторая доля водорода в алмазе проявляется в серии валентных (3100–4000 см$^{-1}$) и деформационных (1340–1700 см$^{-1}$) колебаний в ИК-спектре алмаза. При этом, хотя около 90 узких абсорбционных линий в ИК-спектре связывались с водородом [6], единственным водородным центром, для которого есть относительно достоверная модель, является дефект VN_3H, выражающийся пиками поглощения при 3107 и 1407 см$^{-1}$ [7, 8]. Последние исследования показывают возможность модификаций этого центра в рамках системы VN_xH_y, где V – вакансия, $x = 1–3$, а $y = 1–4$ [9].

В целом следует признать, что представления о моделях водородсодержащих центров в алмазе в настоящее время далеки от завершения. Можно ожидать, что для них, в результате высокотемпературной диффузии, существуют, аналогично азотным центрам, процессы трансформации одних центров в другие. При этом в результате высоких скоростей диффузии водорода в алмазе [10]

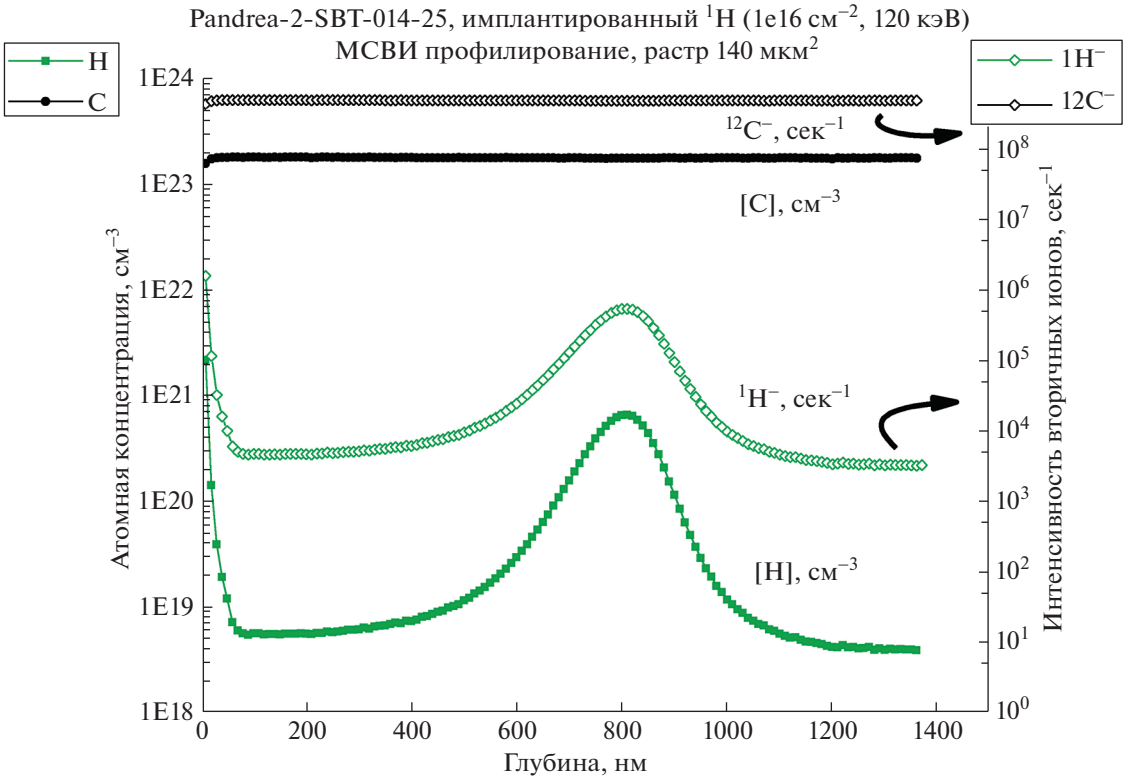

Рис. 2. Профиль распределения содержания водорода по глубине в образце алмаза, подвергнутого ионной имплантации. Размер растра первичного ионного пучка постоянный 140 × 140 мкм^{2}. Приведены атомные концентрации элементов [H], [C] и интенсивности аналитических сигналов ^{1}H^{-}, ^{12}C^{-}.

возможна десорбция водорода из кристаллов алмаза.

На протяжении последних десятилетий для определения содержаний водорода в алмазе привлекались различные ядерно-физические методы (метод спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния RBS, нейтронно-активационный анализ NAA и методы ядерных реакций NRA), анализ упругого отражения ионов отдачи (ERDA), метод протонной микроскопии).

Наиболее распространенным методом, который способен изучать распределение и определять содержания элементов-примесей, в том числе водорода, в природных алмазах является метод масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS). В этом методе поверхность анализируемых твердых образцов облучают первичными ионами (обычно ^{133}Cs^{+}), что приводит к эмиссии мишенью как нейтральных, так и заряженных атомов и молекул, с последующим их масс-спектрометрическим измерением. Преимуществами метода SIMS для определения водорода является высокая чувствительность, необходимая для высокоточных измерений с очень низкими пределами обнаружения, и возможность проведения *in situ* анализа любой плоской отполированной поверхности образца [11, 12]. В то же время одним из ограничений количественного анализа методом SIMS является необходимость использования образца сравнения. Наряду с электрической зарядкой алмаза при его облучении пучком первичных ионов, серьезной проблемой при определении водорода является то обстоятельство, что водород является основным газом, образующим так называемую остаточную атмосферу в вакуумных камерах. Вследствие этого значительное количество водорода непрерывно адсорбируется на поверхности образца и, будучи распыленным первичным ионным пучком, повышает фон аналитического сигнала. Это определяет аномально высокий для метода SIMS предел обнаружения объемного водорода методом SIMS даже при давлении в камере масс-спектрометра порядка 10^{-10} мбар.

Несмотря на это, в последние десятилетия метод SIMS широко используется для решения многих задач геохимии и космохимии, в частности для определения концентраций водорода в различных фазах (стекла, расплавные включения), а также для изучения диффузии водорода [12].

В данной работе в качестве образцов для анализа методом SIMS были выбраны два бразильских алмаза с заметно различающимися интен-

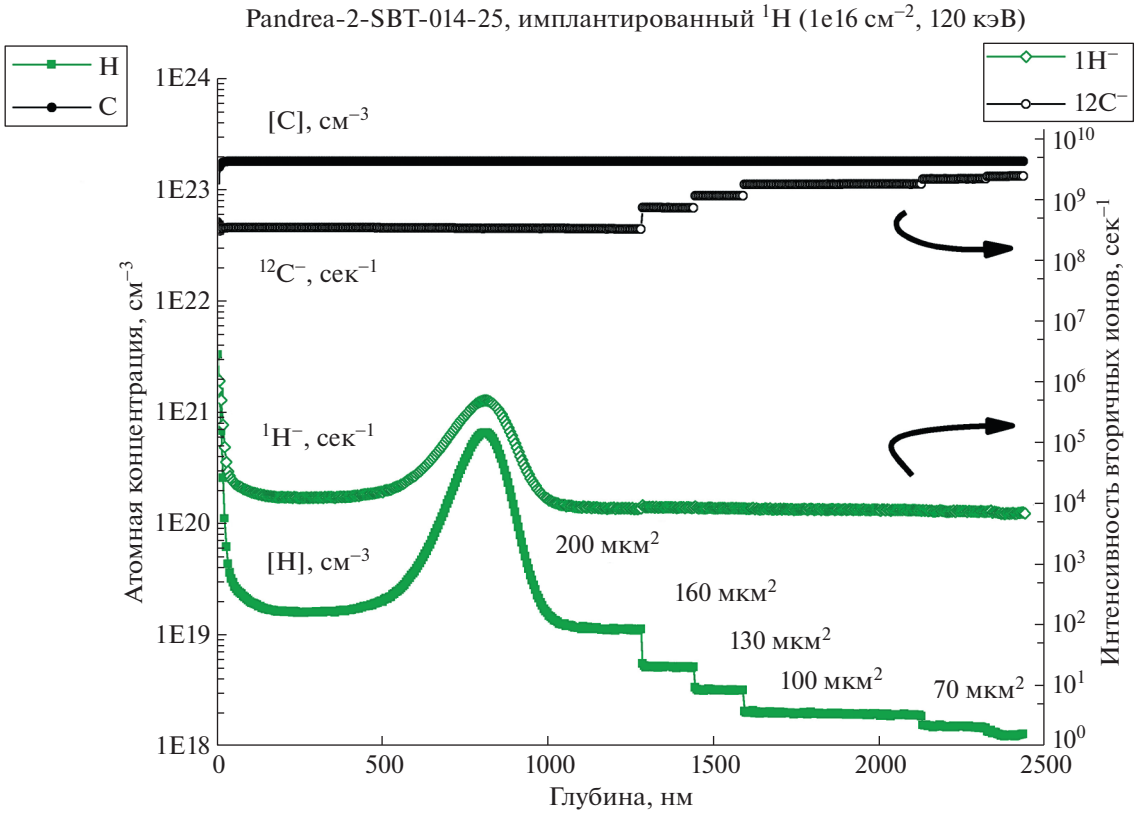

Рис. 3. Определение объемного содержания водорода [H] при поэтапно изменяющемся размере растра первичного ионного пучка от 200 до 70 мкм^2. Приведены атомные концентрации элементов [H], [C] и интенсивности аналитических сигналов ^{1}H$^-$, ^{12}C$^-$.

сивностями ИК-активного водорода, от 0 (образец Coromandel-26; масса 68 мг) до 1.5 см$^{-1}$ (образец Pandrea-2-SBT-014-25; масса 258 мг), согласно анализам их ИК-спектров, выполненных на FTIR-спектрометре Nicolet 380 (рис. 1).

Определение содержания водорода в алмазах проводилось с использованием магнито-секторного вторично-ионного микрозонда CAMECA IMS 7f. Для частичного подавления эффекта зарядки образца на его естественную, неполированную поверхность (амплитуда неровности до 2.5 мкм) предварительно наносился слой золота толщиной приблизительно 20 нм. (SIMS-анализ водорода в алмазе не требует использования так называемого высокого массового разрешения. Достаточно использования типичного массового разрешения M/ΔM = 400. В этом случае для проведения анализа объемного содержания примеси глубина фокуса вторично-ионной оптики достаточно велика, чтобы шероховатости поверхности образца величиной в несколько микрометров не оказывали существенного влияния на эффективность сбора вторичных ионов, т.е. на результаты количественного анализа.) С этой же целью в процессе проведения измерений образец непрерывно облучался пучком электронов с помощью электронной пушки нормального падения NEG. Содержание водорода определялось при бомбардировке образца пучком первичных ионов ^{133}Cs$^+$ с энергией удара о мишень 14.5 кэВ. В качестве вторичных аналитических ионов использовались ионы ^{1}H$^-$. В связи с отсутствием масс-интерференции и для увеличения чувствительности измерений масс-спектрометр был настроен на массовое разрешение M/ΔM = 400. С целью уменьшения вклада в аналитический сигнал вторичных ионов водорода, адсорбирующихся на поверхности мишени из остаточной атмосферы аналитической камеры масс-спектрометра, была использована методика, состоящая в использовании пучка первичных ионов с максимально возможным постоянным значением тока и поэтапном увеличении скорости ионного травления мишени вплоть до максимально возможного, что достигалось путем периодического уменьшения размера растра первичного пучка на дне кратера мишени вплоть до значений приблизительно 70 × 70 мкм^2 [13].

Количественный SIMS-анализ содержания водорода в природных алмазах проводился в соответствии с общепринятыми методиками, ис-

пользующими для калибровки имплантированные образцы сравнения [11, 13–15], что обеспечивало его надежность.

С целью проведения количественного SIMS-анализа был приготовлен внешний образец сравнения, представляющий алмаз, в который была проведена ионная имплантация водорода с дозой 1 × 16 ат/см^2 и энергией 120 КэВ. Профиль распределения содержания водорода по глубине в таком ионно-имплантированном алмазе, образце Pandrea-2-SBT-014-25, приведен на рис. 2. Видно, что при использованных режимах ионного травления предел обнаружения водорода в алмазе составляет (1–2) × 10^{18} ат/см^3, или 1.7–3.3 ат. ppm. Количественный анализ содержания водорода в алмазе проводился с использованием фактора относительной чувствительности [11], предварительно определенного при SIMS-профилировании водорода в данном образце сравнения.

Анализ объемного содержания водорода в образце проводился на финальном этапе ионного травления и реализации упомянутого выше предела обнаружения водорода, что достигалось при использовании максимальной скорости распыления образца на глубинах 2–15 мкм. Типичный результат измерений приведен на рис. 3. При таких измерениях скорость ионного травления непостоянна, и приведенная шкала глубин является ориентировочной.

Результаты выполненных исследований показывают, что в обоих исследованных образцах объемное содержание водорода не превышает достигнутого методом SIMS-предела чувствительности (1–2) × 10^{18} ат/см^3, или 1.7–3.3 ат. ppm, т.е. на порядок меньше, чем в определениях химическим методом [6] и на 2–3 порядка меньше, чем в определениях ионно-лучевым спектрохимическим, ядерно-физическими и ERDA-методами [1, 2]. Таким образом, впервые за последние десятилетия выполнено надежное определение концентрации водорода в природном алмазе.

Лишь часть водорода находится в кристаллах алмаза в оптически-активной форме и может быть определена спектральными методами. Дальнейшие работы по исследованию водорода в природных алмазах должны быть направлены на экспериментальные определения его структурных форм в кристаллах, повышение аналитической чувствительности аналитических методов, изучение водорода в представительных коллекциях алмаза из различных его источников и его распределения в объеме кристаллов алмаза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Г.К. Хачатрян за выполнение ИК-спектрального анализа алмазов, Л.Н. Когарко, В.С. Севастьянову и А.А. Ширяеву за обсуждение результатов и высказанные полезные советы, а также двум анонимным рецензентам, замечания которых способствовали улучшению текста и рисунков статьи.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования методом SIMS проводились с использованием оборудования ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), поддерживаемом Министерством науки и высшего образования РФ (уникальный идентификатор проекта – RFMEFI62119X0021). Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ 2020-1902-01-258.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hudson P.R.W. Tsong I.S.T.* Hydrogen Impurity in Natural Gem Diamond // Journal of Materials Science. 1977. V. 12. P. 2389–2395.
2. *Sweeney R.J., Prozesky V.M., Viljoen K.S., Connell S.* The Sensitive Determination of H in Diamond by Infrared (FTIR) Spectroscopy and Micro-elastic-recoil (l-ERDA) Techniques // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1999. V. B158. P. 582–587.
3. *Runciman W.A., Carter T.* High-resolution Infra-red Spectra of Diamond // Solid State Communications. 1971. V. 9 (5). P. 315–317. https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90001-9
4. *Reichart P., Datzmann G., Hauptner A., Hertenberger R., Wild C., Dollinger G.* Three-dimensional Hydrogen Microscopy in Diamond // Science. 2004. V. 306. P. 1537–1540. https://doi.org/10.1126/science.1102910
5. *Goss J.P., Jones R., Heggie M.I., Ewels C.P., Briddon P.R., Öberg S.* Theory of Hydrogen in Diamond // Physical Review. 2002. V. B 65 (11). P. 115–207. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.115207
6. *Fritsch E., Hainschwang T., Massi L., Rondeau B.* Hydrogen-related Optical Centers in Natural Diamond: An Update // New Diamond and Frontier Carbon Technology. 2007. V. 17 (2). P. 63–89.
7. *Kaminsky F.V., Khachatryan G.K.* Characteristics of Nitrogen and Other Impurities in Diamond, as Revealed by Infrared Absorption Data // Canadian Mineralogist. 2001. V. 39 (6). P. 1733–1745. https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.6.1733
8. *Goss J.P., Briddon P.R., Hill V., Jones R., Rayson M.J.* Identification of the Structure of the 3107 cm^{-1} H-related Defect in Diamond // Journal of Physics: Condensed Matter. 2014. V. 26. 145801. https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/14/145801
9. *Salustro S., Gentile F.S., Erba A., Carbonniére P., El-Kelany K.E., Dovesi R.* The Characterization of the VN_xH_y Defects in Diamond through the Infrared Vibrational Spectrum. A Quantum Mechanical Investigation // Carbon. 2018. V. 132. P. 210–219. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.045

10. *Cherniak D.J. Watson E.B., Meunier V., Kharche N.* Diffusion of Helium, Hydrogen and Deuterium in Diamond: Experiment, Theory and Geochemical Applications // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2018. V. 232. P. 206–224. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.029
11. *Wilson R.G., Stevie F.A., Magee C.W.* Secondary Ion Mass Spectrometry. Wiley: New York, 1989. 384 p.
12. *Shilobreeva S.N.* Secondary Ion Mass Spectrometry in Geochemistry and Cosmochemistry: Determination and Distribution of Carbon and Hydrogen in Silicate Samples // Journal of Analytical Chemistry. 2017. V. 72 (14). P. 1–14.
13. *Stevie F.A.* Secondary Ion Mass Spectrometry. Applications for Depth Profiling and Surface Characterization. Momentum Press: New York, 2016. 286 p.
14. International Standard 18114. First edition 2003-04-01. Surface chemical analysis – Secondary-ion mass spectrometry – Determination of relative sensitivity factors from ion-implanted reference materials. Reference number ISO 18114:2003(E).
15. ASTM E 1505–92 (Reapproved 2001). Standard Guide for Determining SIMS Relative Sensitivity Factors from Ion Implanted External Standards.

QUANTITATIVE DETERMINATION OF HYDROGEN IN NATURAL DIAMOND BY SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY (SIMS)

Corresponding Member of the RAS F. V. Kaminsky[a,#], S. N. Shilobreeva[a], B. Ya. Ber[b], and D. Yu. Kazantsev[b]

[a] *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[b] *Ioffe Physico-chemical Institute, Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russian Federation*

[#] *E-mail: kaminsky@geokhi.ru*

The volumetric concentration of hydrogen in two Brazilian diamonds is determined with the utilization of secondary ion mass spectrometry and implantation of hydrogen into a standard sample (with a dose of 1×16 at/cm^2 and energy of 120 KeV). The studied diamonds differ in their intensity of IR hydrogen absorption at 3107 cm^{-1} from 0 to 1.5 cm^{-1} (arbitrary units). The results demonstrate that the hydrogen concentration, for the both studied samples, does not exceed the sensitivity level of $(1–2) \times 10^{18}$ at/cm^3, or 1.7–3.3 at. ppm. This data is one order of magnitude lower than in the early chemical analyses, and 2–3 orders of magnitude lower than the results of the IBSE, NRA, and ERDA analyses. Only a part of the determined hydrogen forms optically active structural impurities in diamond and may be determined by spectral analyses.

Keywords: diamond, hydrogen, secondary ion mass spectrometry