

УДК 539.1.074

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ МЕТОДОМ РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

© 2019 г. В. В. Сохорева¹, В. М. Малютин^{1, *}, Е. Б. Кашкаров¹, С. И. Кузнецов¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050 Томск, Россия

*E-mail: mvmt@tpu.ru

Поступила в редакцию 08.12.2018 г.

После доработки 10.02.2019 г.

Принята к публикации 14.02.2019 г.

Методом резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He определено содержание примесей в поверхностной области природных алмазных кристаллов. Для уменьшения влияния люминесценции от поверхности алмазов, рассеянные ионы регистрировались кольцевым детектором. Использование в качестве регистрирующего устройства кольцевого детектора позволило уменьшить статистическую погрешность и повысить точность измерений, при этом предел обнаружения примесей составил 10^{14} ат./см² для легких и 10^{12} ат./см² для тяжелых примесей.

Ключевые слова: поверхностная область, примеси, природные алмазы, энергетическое разрешение, кольцевой детектор, ускоритель, ионы гелия, пенная флотация, липкостной способ.

DOI: 10.1134/S0207352819080171

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря исключительной химической устойчивости и инертности к агрессивным средам, кристаллы алмаза широко применяются в различных отраслях промышленности и современной технике как инструментальный и конструкционный материал. Трудности, возникающие в процессе выращивания монокристаллов и эпитаксиальных пленок алмазов, заставляют вновь обратить внимание на природные кристаллы алмазов.

Как известно, природные алмазы добываются из кимберлитовых трубок вместе с породой. Затем, используя различные способы разделения, кристаллы отделяют от пустой породы. Известны несколько способов обнаружения алмазов, используемых в технологических процессах для их сепарации от вмещающих пород. Самый простой и широко применяемый “липкостной способ” [1] заключается в следующем: на стол, куда поступает вместе с водой порода, наносят жировой слой, к которому и прилипают алмазы, а использованная руда увлекается потоком воды. Такая сепарация происходит, благодаря принципу гидрофобного взаимодействия – притяжению гидрофобных веществ в воде. Алмазы, состоящие из атомов углерода, являются относительно неполярными и естественно гидрофобными. Соответственно, кристаллы алмазов могут прилипать к жировой смазке и к воздушным пузырькам, так как и смазка, и пузырьки воздуха являются неполярными и гидрофобными, что позволяет осуществить отделение алмазов от породы. На этом основана технология отделения кристаллов от породы [2–4].

В алмазоносных трубках скапливается много подземных минерализованных вод, алмазы долго находятся в этой воде, называемой “рассолом”. В воде присутствуют различные примеси, например, Ni, O, Cl, Si, Mg, Ca, Mo и другие, они сорбируются на поверхности алмазов, образуя пленки, причем состав пленок может отличаться для разных алмазоносных трубок. Для очистки поверхности алмазов породу с кристаллами сначала дробят, затем кипятят в растворах кислот для очистки от примесей. При этом важно знать состав примесей для выбора раствора кислот и растворения этих примесей. Определение состава и концентрации примесей позволит ускорить технологический процесс разделения и очистки природных алмазов.

Для анализа элементного состава и исследования свойств поверхности твердых тел применяются ядерно-физические методы, основанные на взаимодействии быстрых ионов с исследуемой поверхностью [5]. Среди них наиболее точный результат в определении поверхностных примесей можно получить при использовании в качестве анализирующего инструмента метод нейтронно-активационного анализа [6]. Однако, введенная при этом радиоактивность в кристаллах сохраняется довольно долго, что может затруднить дальнейшие работы.

Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов ^4He [7–11] наиболее пригоден для решения данной задачи: он является экспрессным, неразрушающим, при этом не требуется большого времени на обработку результатов анализов.

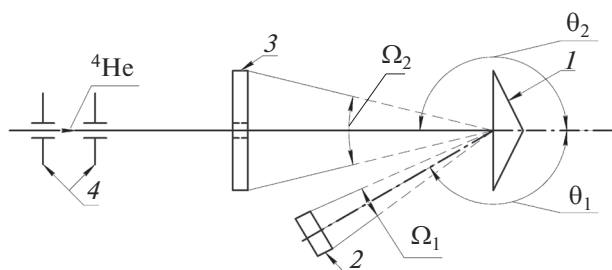


Рис. 1. Схема экспериментальной установки резерфордовского обратного рассеяния. 1 – исследуемый образец, 2 – ППД-детектор, 3 – кольцевой детектор, 4 – коллиматоры.

В настоящей работе показаны возможности использования метода РОР для исследования поверхностного слоя природных алмазов после извлечения их из алмазосодержащих трубок (Якутия), а также перед процессом отделения от пустой породы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования методом РОР проводились на ускорителе ЭСГ-2.5 Томского политехнического университета. Образцы естественных алмазов размещались в экспериментальной камере рассеяния на специальном держателе (линейке), которая могла перемещаться перпендикулярно пучку без нарушения вакуума. Измерения проводились при остаточном вакууме в системе 1.5×10^{-6} Па. Ионы ${}^4\text{He}$ с начальной энергией $E_0 = 1860$ кэВ рассеивались от мишени (кристалла алмаза) на угол $\theta = 170^\circ$ и регистрировались кремниевыми поверхностно-барьерными детекторами ППД-сД. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Энергетическое разрешение ΔE спектрометрического тракта составляет 15 кэВ, а телесный угол детектора $\Omega_1 = 0.005$ ср; для кольцевого $\Delta E = 27$ кэВ и $\Omega_2 = 0.66$ ср. Шкала каналов анализатора преобразовывалась в шкалу энергий и $\delta E = 4$ кэВ/канал. Ток ионов пучка ускорителя контролировался по внутреннему монитору [9]. Размер пятна пучка ионов, падающих на исследуемый образец, ограничивался коллиматорами на выходе из ионопровода ускорителя до 1.3 мм в диаметре.

Так как кристалл алмаза является диэлектриком, элементный анализ РОР имеет некоторые методические особенности из-за искажения формы энергетического спектра за счет люминесценции и поверхностного заряда образца. На энергетическое разрешение спектрометра с ППД-сД заметно влияет люминесценция кристаллов, возникающая под действием ионов ${}^4\text{He}$, что является причиной искажения и наложения пиков. Для исключения влияния данного фактора приходилось увеличивать время облучения образцов в процессе анализа.

Длительное облучение кристаллов алмазов ионами приводит к изменению их цвета и прозрачности, а также уменьшает их люминесценцию [12]. Для уменьшения времени воздействия ионами ${}^4\text{He}$, а также для повышения экспрессности анализа был применен в спектроскопии РОР кольцевой детектор.

Был изготовлен и использован в экспериментах кольцевой детектор с рабочей площадью $S = 12.5$ см² (внешний диаметр входного окна 4 см, диаметр внутреннего отверстия 3.5 мм). Это позволило уменьшить ток пучка и исключить влияние люминесценции за счет уменьшения времени набора спектра и увеличения телесного угла почти в 130 раз.

При анализе РОР ионы ${}^4\text{He}$ взаимодействуют с поверхностью исследуемого кристалла и обратно рассеиваются на угол θ близкий к 180° . Информацию об элементном составе извлекали из энергетических спектров с использованием известной формулы, полученной из законов сохранения энергии и импульса при столкновении налетающей частицы с атомом мишени [13]:

$$E_1 = KE_0 = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 E_0, \quad (1)$$

где E_1 – энергия регистрации; K – кинематический фактор определяющий долю энергии переданной исследуемому образцу; E_0 – энергия налетающих ионов; M_1 и M_2 – массы налетающих ионов и атомов мишени; θ – угол рассеяния.

Для получения модельных спектров от эталонной мишени применялась программа математического моделирования SIMNRA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность идентификации элементов и определение состава многокомпонентного образца, имитирующего состав кристалла алмаза, апробированы на эталонном образце. Образец представлял собой спрессованную таблетку из мелкодисперсных порошков оксидов металлов. Предварительно создавалась модель для этой мишени определенного элементного состава. На рис. 2 представлен модельный спектр РОР для очень тонкого исследуемого образца. В этом случае пики элементов в спектре практически дискретны и хорошо идентифицируются.

На рис. 3 представлен энергетический спектр для эталонной мишени, где указано количество каждого элемента в %-ах по отношению к общей массе эталона.

В спектре РОР наблюдается ряд ступенек, соответствующих примесям в составе эталона. Относительный атомный состав (атомные %) рассчитан в предположении равномерного распределения элементов по поверхности и глубине образца. Если элементы находятся в кристалле в виде примеси в тонком поверхностном слое, то

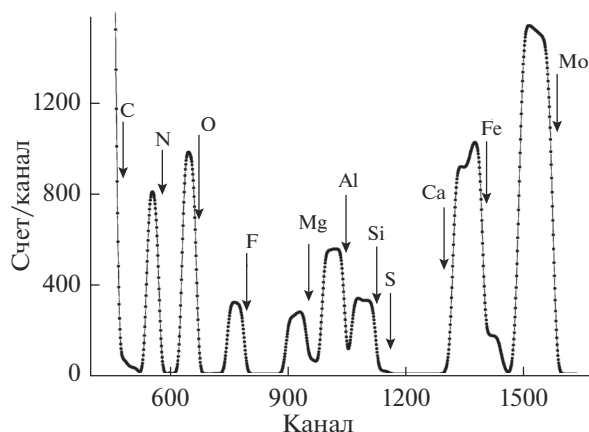


Рис. 2. Модельный спектр POP-ионов ^4He , обратно рассеянных от тонкого эталонного образца.

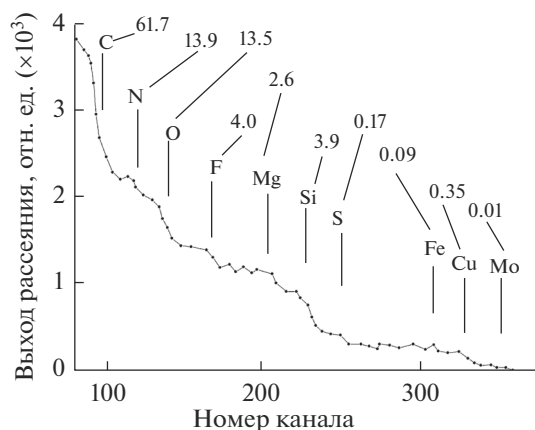


Рис. 3. Энергетический спектр ионов ^4He , отраженных от эталонного образца.

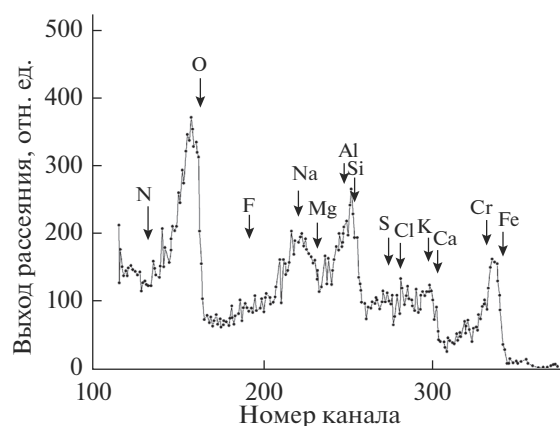


Рис. 4. Энергетический спектр ионов ^4He , рассеянных от поверхности кристалла (алмазоносная трубка № 1).

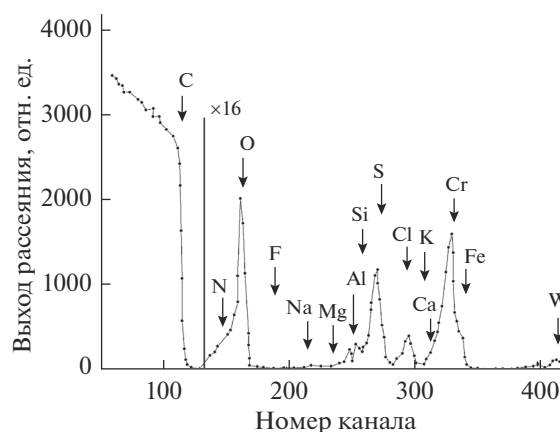


Рис. 5. Энергетический спектр ионов ^4He , рассеянных от поверхности кристалла алмаза (алмазоносная трубка № 2).

спектры обратного рассеяния ионов от этих примесей будут выглядеть в виде отдельных изолированных пиков, как показано на рис. 2.

Методом POP были исследованы две партии кристаллов алмазов из различных алмазных трубок. Для извлечения алмазов руда обрабатывалась по специальной технологии без использования физико-химических процессов, а затем подвергалась тщательной промывке. Было сделано предположение, что такая обработка не удалит сорбированные примеси на поверхности алмазов и исследования подтвердили это предположение.

На рис. 4 представлен энергетический спектр обратно рассеянных ионов ^4He от поверхности кристалла алмаза из месторождения № 1 (алмазоносная трубка № 1). В спектре наблюдаются узкие изолированные пики отдельных примесных элементов.

В приповерхностной области кристалла алмаза толщиной 30 нм были определены примесные элементы в следующих количествах: азот $(1-3) \times 10^{15}$ ат./см², кислород $(1-3) \times 10^{15}$ ат./см², кремний $(1-3) \times 10^{15}$ ат./см², сера $(1-3) \times 10^{15}$ ат./см², а также несколько групп элементов с массами 23–

52 а. е. м. в количестве $(0.11-1.6) \times 10^{13}$ ат./см², что в несколько раз больше предела обнаружения. Высокий фон в энергетическом спектре вызван увеличением поверхностных токов утечки детектора за счет попадания на его поверхность рассеянного света от грани алмаза, источником которого является люминесценция под действием пучка ионов. Для устранения этой причины в спектрометрическом тракте стандартный ППД-детектор заменили на кольцевой детектор.

На рис. 5 представлен энергетический спектр ионов, рассеянных от кристалла алмаза (алмазоносная трубка № 2). В процессе измерений коллимированный пучок ионов гелия попадал через отверстие в кольцевом детекторе на исследуемый образец, далее обратно рассеянные назад ионы гелия детектировались с большей эффективностью за счет увеличения телесного угла, стягиваемого детектором. Это позволило также уменьшить время набора спектра в пять раз и устранить искажения пиков в спектрах.

На рис. 5 показан спектр POP, полученный при регистрации рассеянных ионов кольцевым детектором. Пики в спектре хорошо разделяются,

нет наложений пиков и отсутствует фон (в отличие от спектра, представленного на рис. 4), также появился небольшой пик от вольфрама.

Примеси осаждаются на кристаллы из минерализованной воды при поверхностной добыче руды [1], поэтому их состав может быть различен для алмазов из разных алмазоносных трубок. Так в энергетическом спектре кристалла алмаза (трубка № 2) наблюдается некоторое количество примесей Na, K, W, а в спектре алмаза из трубки № 1 этих примесей нет. В кристаллах с наиболее развитой поверхностью и слоистостью граней обнаружено более высокое содержание примесей. Для образцов, не прошедших операцию предварительной промывки, наблюдались участки широких пиков, которые, вероятно, соответствуют включениям в виде мелкодисперсных частичек алмазной руды. Результаты анализов РОР могут использоваться при выборе компонентов кислотных растворов для очистки поверхности алмазов перед отделением их от породы.

Почти полное отсутствие в энергетических спектрах фоновых импульсов на рис. 5 можно объяснить использованием в качестве регистрирующего устройства кольцевого детектора. Регистрации рассеянных ионов в геометрии 4л позволили уменьшить статистическую погрешность и повысить точность измерений.

Более чем на порядок изменился предел обнаружения примесей и составил для эксперимента с кольцевым детектором 10^{14} ат./см² для легких примесей и 10^{12} ат./см² для тяжелых примесей. Кинематический разброс при среднем угле рассеяния $\theta = 175^\circ$ и угле раствора детектора 10° для легких примесей не превышал 5 кэВ, а для тяжелых не более 1 кэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования методом РОР и определен элементный состав поверхностных примесей кристаллов алмазов для двух алмазоносных трубок месторождения Якутии. Рассмотрено влия-

ние эффекта люминесценции алмазов, на спектрометрию РОР. Экспериментально подтверждено, что спектроскопия РОР с кольцевым детектором, имеющим большой телесный угол ($\Omega = 0.66$ ср), способствовала увеличению эффективности регистрации ионов и уменьшению времени набора энергетического спектра более чем в пять раз, что позволило устранить искажение и наложение пиков в энергетических спектрах РОР и повысить точность анализов.

Проведенные исследования показали перспективность применения анализа РОР для контроля процессов очистки алмазов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верхотурова В.А., Елишин И.В., Немиров А.А.* // Вестник ИрГТУ. 2014. № 899(1). С. 56.
2. *Епифанов В.И., Песина А.Я., Зыков Л.В.* Технология обработки алмазов в бриллианты. М.: Высшая школа, 1987. С. 14.
3. *Клемин С., Кузнецов Ю., Филатов Л.* // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. № 8. 2007. С. 80.
4. Патент RU 2412901. Способ выделения алмазов из жильных минералов./ Минерал Энд Коул Текнолоджиз, Инк.(US). *Юн Рое-Хоан, Кузнецов Д.* // Бюл. 2011. № 6. 26 с.
5. *Беспалова О.В.* // Прикладная физика. № 3. 2008. С. 23.
6. *Girardi F.* Radioactivation analysis. // J. Radio-anal. Chem. 1982. V. 69. № 2–1. P. 15.
7. *Заводчиков В.М., Кобзев А.П., Крючков Ю.Ю. и др.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 1. С. 7.
8. *Sokhoreva V.V., Golovkov V.M.* // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. P. 397.
9. *Кобзев А.П., Махайдик Д., Шандрик Р. и др.* // Сообщение ОИЯИ. P14–91–94. Дубна. 1991. 12 с.
10. *Kaplin V.V., Uglov S.R., Sokhoreva V.V., Bulaev O.F., Voronin A.A., Piestrup M., Gary C., Fuller M.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009. T. 267. № 5. С. 777.
11. *Dyusembekova A.A., Sokhoreva V.V.* // Key Engineering Materials. 2017. V. 743. P. 297.
12. *Журба Е.А., Иванова Л.А.* // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле РАЕН. № 2(37). 2010. С. 188.
13. *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. С. 26.

Analysis of Natural Diamonds by Rutherford Backscattering

V. V. Sokhoreva, V. M. Malutin, E. B. Kashkarov, S. I. Kuznetsov

The paper studies the possibility of using Rutherford backscattering (RBS) in the quantitative determination of the impurity content in the near-surface region of natural diamond crystals. The annular detector is shown to be optimal and reliable for the analysis of dielectric samples and can be used for analyzes that do not require very high energy resolution of the spectrometric path. The experiments are performed using an electrostatic accelerator EG-2 with the energy of accelerated ⁴He ions of 1860 keV. The annular detector developed and manufactured by us as a recording device with an operating area of 450 mm² reduces the statistical error and improves the accuracy of measurements. The detection limit of impurities changed by more than an order of magnitude and was 10^{14} ат./см² for light and 10^{12} ат./см² for heavy impurities in the experiment with the annular detector.

Keywords: near-surface region, impurities, natural diamonds, energy resolution, annular detector, rutherford backscattering.