

ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В АЛМАЗАХ**Ширяев А.А.** (ИК РАН), **Grambole D., Herrmann F.** (FZ Rossendorf, Dresden),**Rivera A.** (TU Delft, The Netherlands)*Shiryaev@ns.crys.ras.ru*; Факс: (495) 135-10-11; Тел. (495) 135-54-50

Водород является одной из наиболее важных примесей в природных и синтетических алмазах. Исследования с помощью ядерно-физических методов показали, что его концентрация может достигать 7000 at.ppm. Сравнение спектроскопических и ядерно-физических данных показывает, что лишь часть водорода присутствует в оптически-активной форме. Оптически-неактивный водород, по всей видимости, входит в состав микроскопических включений ростовой среды и/или его положение в решетке кристалла препятствует обнаружению спектроскопическими методами. Диффузия водорода в алмазах также остается недостаточно хорошо изученной. Предполагается образование комплексов водород-вакансия. Эти комплексы могут влиять на диффузию другой важной примеси – азота, поскольку азот диффундирует по вакансионному механизму.

В предыдущих экспериментальных исследованиях диффузии водорода в алмазах для введения водорода преимущественно использовалась плазма. Однако применимость полученных результатов к поведению водорода при росте и отжиге природных и синтетических алмазов весьма ограничена. Основной целью настоящего исследования являлось изучение взаимодействия водорода с примесным азотом. Нами проведено исследование диффузии водорода из газовой фазы при давлениях и температурах, близких к условиям роста и отжига природных и синтетических кристаллов. Ядерно-физические методы исследования (Nuclear Reaction Analysis (NRA) и Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) использованы для получения профиля распределения водорода по глубине и изучения пространственных неоднородностей по сечению кристаллов. Термодесорбция водорода позволяет получить энергию связи водорода в различных положениях. В экспериментах были использованы кристаллы алмазов с различными типами и концентрацией азотных дефектов. Кристаллы отжигались в атмосфере водорода (продолжительность отжига от 1.5 до 113 часов) при температурах между 700 and 900°C. Некоторые образцы изучены в исходном виде (без насыщения водородом).

Результаты

Взаимодействие водорода с поверхностью алмаза весьма сильное, что приводит к образованию поверхностных состояний с различными энергиями связей. Конфигурация и разнообразие поверхностных состояний сильно зависит от кристаллографической ориентации поверхностей и степени ее совершенства. Показано, что диффузия водорода в алмазе в молекулярной форме является очень медленным процессом. Согласно теоретическим моделям наиболее стабильной позицией для водорода является середина C-C связи. Однако образование такого дефекта из молекулярного водорода требует диссоциации, что энергетически невыгодно.

Азотные дефекты в значительной степени влияют на диффузию водорода. Наиболее сильным является взаимодействие с одиночным замещающим атомом азота, так называемым C-дефектом. Этот дефект значительно тормозит диффузию водорода, что вероятнее всего объясняется высокой эффективностью захвата протона. Скорость потери водорода из-за облучения в кристаллах типа Ib довольно низка, что указывает на большую энергию связи. Наиболее вероятным структурным положением протона представляется удлиненная связь C-N. Азотный A дефект влияет на диффузию в меньшей степени. Энергия связи протона с A-дефектом незначительна, что следует из больших потерь при ионной имплантации. По всей видимости, влияние B-дефекта незначительно. Значительная глубина проникновения водорода в сильно деформированных кристаллах указывает на то, что дислокации могут способствовать диффузии.

Одним из наиболее интересных наблюдений сделанным в данной работе является обнаружение значительной разницы в содержании водорода между секторами роста в некоторых синтетических кристаллах. Концентрация водорода, как в глубине кристалла, так и в приповерхностном слое в октаэдрическом секторе выше, чем в кубических секторах.

Спектры термодесорбции природных не обработанных алмазов характеризуются большим пиком при высоких температурах (1400-1600°K). Известно, что при температурах превышающих 1350°K алмазные поверхности свободны от водорода. Таким образом, наблюдаемая нами полоса отвечает выделению водорода из объема образца. Большая полуширина (~150 K) полосы может объясняться присутствием набора структурных позиций с близкими энергиями связи протон-дефект. Комплексы типа VH_n являются возможными кандидатами. Другим объяснением, не противоречащим первому, является выделение водорода вследствие разрушения микровключений. Эти микровключения могут содержать метан и/или воду захваченные в процессе роста кристаллов. Таким образом, наша работа показывает, что жидкие включения и/или комплексы водород-вакансия являются важными резервуарами водорода в алмазах.

Работа поддержана фондом им. Гумбольдта (ААШ)

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-16.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,

ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна