

Водородные дефекты в алмазах: исследование и определение содержания N3VH с использованием масс-спектрометрии вторичных ионов и инфракрасной спектроскопии

© С.Н. Шилобреева¹, Р.А. Хмельницкий², Б.Я. Бер³, Д.Ю. Казанцев³, В.А. Дравин²,
В.Ю. Прокофьев⁴, С.А. Тарелкин⁵, М.В. Токарев³

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

² Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,
Москва, Россия

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва, Россия

⁵ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов НИЦ „Курчатовский институт“,
Троицк, Россия

e-mail: shilobre@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2025 г.

В окончательной редакции 30.04.2025 г.

Принята к публикации 04.06.2025 г.

Концентрация водорода и дефектов N3VH в природных алмазах определены с помощью методов масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Предложена методика определения концентрации водорода за счёт создания образцов сравнения непосредственно в исследуемых образцах путём прямой имплантации водорода. Установлена линейная зависимость между поглощением ИК излучения линии колебательной моды 3107 см^{-1} и определённой по МСВИ концентрацией водорода: $C_H = S_{N3VH}^* I_{3107}$, где $S_{N3VH}^* = (2.15 \pm 1.44) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-1}$. Описаны основные содержащие водород дефекты в алмазах.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов, алмаз, водород, дефекты N3VH.

DOI: 10.61011/OS.2025.06.60914.7571-25

Введение

Среди всех примесей в алмазе первое место по значимости, по влиянию на его свойства занимает азот, а второе — водород. Исследования примесного состава показывают, что в природных алмазах концентрация водорода может достигать 1 % [1]. Описывают так называемые „hydrogen-rich“ алмазы [2–4]. Это неудивительно, учитывая, что природный алмаз растёт в среде с высоким содержанием водорода. При этом значительное количество водорода и почти весь кислород находятся во флюидных включениях в объёме алмазов в виде соединений H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O , C_2H_4 и даже C_2H_5OH [5,6]. Эти флюиды могут также окаймлять твердофазные включения [7]. В работе [8] утверждается, что в совершенных природных алмазах ювелирного качества типа Ia без включений водород содержится в концентрации 500–3600 ppm, а в малоазотных кристаллах типа IIa его меньше — до 50 ppm [9,10], что говорит о возможной связи примесей водорода и азота.

Непосредственно в кристаллической структуре алмаза водород может также декорировать дислокации, особенно краевые, в которых атомы водорода стремятся

насыщать оборванные связи [11,12]. В дислокациях связи C–H имеют дипольный момент и должны поглощать инфракрасное (ИК) излучение, хотя до сих пор водород в дислокациях в алмазе не идентифицирован. Оптически активный водород в алмазе проявляется в виде набора узких линий, в основном в ИК диапазоне [13]. Благодаря малой массе атомов водорода частоты валентных колебаний приходится на диапазон высоких частот — более 2700 см^{-1} , где невелико собственное поглощение алмаза и поглощение другими примесно-дефектными комплексами [2,14,15]. В природных алмазах сильные линии поглощения (локальные колебательные моды — ЛКМ) наблюдаются на частотах 2787, 3107, 3154, 3237, 4497, а также 1405 см^{-1} . Из них самой интенсивной является линия 3107 см^{-1} (ширина линии около 3 см^{-1}) [3]. В синтетических алмазах и алмазных плёнках наблюдается более сотни водородных ЛКМ в диапазоне от 1384 до 6474 см^{-1} [16,17]. Самые высокочастотные линии чаще всего являются обертонами или комбинациями резонансных частот валентных и деформационных колебаний связей C–H и N–H. Также имеются линии поглощения на переходах между возбуждёнными электронно-

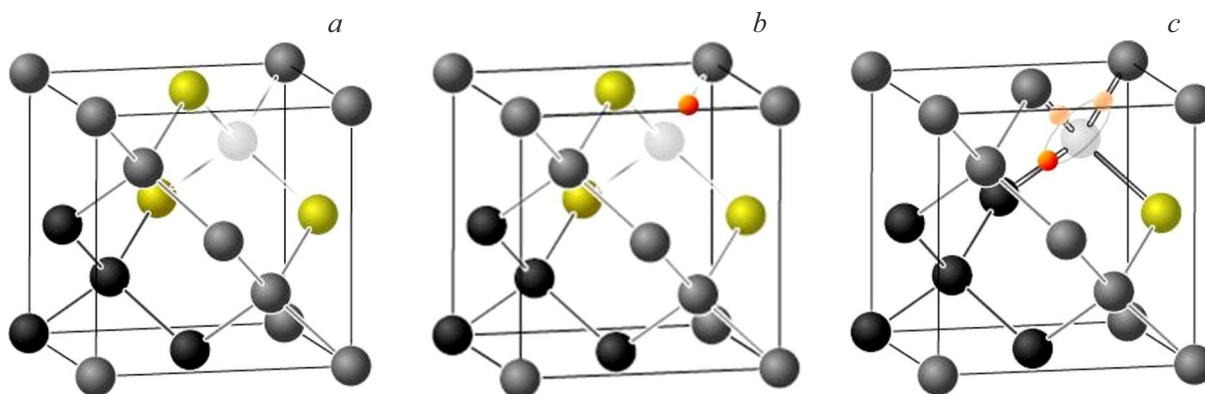


Рис. 1. Атомные структуры дефектов N_3V , N_3VH^0 и NVH^- . Атомы углерода показаны серым цветом, атомы азота — жёлтым, атомы водорода — красным, вакансии углерода — светло-серым. (a) Структура дефекта N_3V , (b) структура дефекта N_3VH^0 , (c) структура дефекта NVH^- . Атом водорода перемещается между связями с тремя соседними атомами углерода.

колебательными уровнями. В природных кристаллах с высокой концентрацией водорода обнаружено множество линий и полос поглощения в видимой и ближней ИК областях [2–4]. Большое количество ЛКМ отражает (но не исчерпывающим образом) большое разнообразие форм водорода в синтетических и природных алмазах. Однако со временем пришло понимание, что в природных и синтетических алмазах значительная часть водорода может находиться в оптически неактивном состоянии [11,18].

Широкий спектр точечных дефектов в кристаллической решётке природных и синтетических алмазов образуется с участием атомов водорода, азота и вакансий (V). Основной набор точечных дефектов в алмазе описан в [19]: N, N_2 , V, NV, N_2V , N_3V , N_4V , N_4V_2 , VH, NVH, N_2VH , N_3VH , VH_2 , NVH_2 , N_2VH_2 , VH_3 , NVH_3 , VH_4 . Эти дефекты в разных зарядовых состояниях дают центры, проявляющиеся в спектрах ЭПР, в оптическом и ИК поглощении, а некоторые также в люминесценции. При этом в обширном списке ЭПР-центров природных алмазов [20] нет ни одного, содержащего водород. Конфигурация N_4VH энергетически не выгодна и не встречается в алмазах. При выращивании алмаза, обогащённого изотопом ^{15}N , как оказалось, частоты ИК поглощения дефектов ряда N_nVH ($n = 1 - 3$) не меняются. Учитывая также данные измерений в синтетических кристаллах с увеличенным содержанием изотопа ^{13}C , можно полагать, что атом водорода во всех этих дефектах располагается на связи C-H [19,21].

Среди перечисленных дефектов особое место занимает дефект N_3VH . Его структура установлена в работах [22,23] (рис. 1, a), в том числе путём анализа результатов выращивания алмазов с разными изотопами углерода, азота, водорода [24]. Именно он, находясь в нейтральном зарядовом состоянии, демонстрирует поглощение ИК излучения при 3107 см^{-1} (мода валентных колебаний) и 1405 см^{-1} (мода деформационных колебаний). Этот дефект оказывается конечным и са-

мым стабильным членом ряда VH, NVH, N_2VH , N_3VH и поэтому является результатом высокотемпературного отжига синтетических алмазов [25] и длительного естественного отжига природных алмазов. С другой стороны, дефект N_3VH родственен известному дефекту N_3V (рис. 1, a). Дефект N_3V в нейтральном зарядовом состоянии даёт очень важный в алмазе оптический центр N3 с бесфононной линией (БФЛ) 415 nm. Этот оптический центр (совместно с его вибронной репликой N2 с БФЛ 478 nm) обеспечивает основное оптическое поглощение в природных кристаллах типа Ia, придающее им жёлтый оттенок, называемый „Cape Yellow“. Кроме того, оптический центр N3 даёт очень яркую люминесценцию с БФЛ 415 nm и обнаруживается во всех без исключения природных алмазах, даже в малоазотных типа IIa. При этом считается, что из-за низкой концентрации он не проявляется в ИК спектре [10]. В дефекте N_3V один атом углерода имеет ненасыщенную связь. При её насыщении атомом водорода образуется дефект N_3VH [19,25], у которого все связи оказываются завершёнными (рис. 1, b). Он имеет симметрию C_{3v} , электрически не заряжен, не может выступать в качестве акцептора, его электронные уровни не попадают в запрещённую зону, его спин равен нулю. Поэтому для него не характерны оптическое поглощение и люминесценция, он неактивен в ЭПР. Таким образом, дефекты N_3V и N_3VH являются родственными и в природных кристаллах (подвергавшихся длительному отжигу в недрах Земли при температурах 1000–1300 °C) представляют собой стабильные конфигурации азотно-вакансионных и азотно-вакансионно-водородных дефектов соответственно. Дефект N_3VH (рис. 1, b) образуется при отжиге выше 2100 °C в синтетических кристаллах HPHT и CVD [10]. Установлено, что в природных алмазах концентрация N_3VH дефектов лимитируется концентрацией основных азотных дефектов типа A и B [25]. В кристаллах CVD, выращенных в атмосфере водорода, учитывая малый размер атома водорода и

его высокую подвижность, следует ожидать высокое содержание примесного водорода. Определённые ядерно-физическими методами, оно достигает десятых долей процента, но основным местоположением примесного водорода объявлены дислокации [26]. В содержащих азот облучённых и отожжённых кристаллах CVD наблюдается образование дефектов NVH, в нейтральном зарядовом состоянии дающих в ИК спектре узкую линию при 3123 см^{-1} [27]. В результате отжига вакансии и атомы водорода связываются с одиночными атомами азота, образуя дефект NVH, атомная структура которого показана на рис. 1, с. Однако не ясно, в какой форме водород находился в кристаллической решётке кристаллов CVD до отжига.

В кристаллах CVD с дефектами NVH также всегда имеются доминирующие по концентрации одиночные атомы азота в замещающем положении — это дефекты типа C. В таком положении в алмазной кристаллической решётке азот является глубоким донором — его энергия активации составляет 1.7 eV. При освещении такого кристалла светом с большей энергией кванта или в результате высокотемпературного отжига донорный азот отдаёт электрон в зону проводимости. Такие электроны эффективно захватываются дефектом NVH, переводя его в отрицательное зарядовое состояние NVH^- . Дефект NVH^- в основном состоянии имеет спин 1/2 и при температурах выше 10 K идентифицируется как ЭПР-центр с неожиданной симметрией C_{3v} [28], которая объясняется быстрым перемещением атома водорода между тремя атомами углерода (рис. 1, с).

Методом ЭПР можно измерить абсолютное количество парамагнитных центров (в данном случае равное содержанию дефектов NVH^-) в кристалле. В освещаемых или отожжённых синтетических алмазах благодаря увеличению концентрации дефектов NVH^- сигнал ЭПР нарастает, а поглощение линии 3123 см^{-1} (концентрация NVH^0 дефектов) уменьшается. Сравнение одновременных и разнонаправленных изменений интенсивности линий в ИК спектре и сигналов ЭПР позволило получить калибровочную зависимость концентрации дефектов NVH^0 S_{NVH} по поглощению ИК излучения при 3123 см^{-1} [29]:

$$C_{\text{NVH}}^0 = S_{\text{NVH}} I_{3123}. \quad (1)$$

Здесь C_{NVH}^0 — концентрация NVH^0 дефектов (в единицах ppb), I_{3123} — площадь под линией поглощения 3123 см^{-1} (в единицах см^{-2}). При комнатной температуре и невысокой концентрации дефектов NVH^0 линия 3123 см^{-1} (так же, как и другие линии ЛКМ) имеет лоренцеву форму с полной шириной на половине высоты (ПШВП) примерно 3 см^{-1} . В диссертациях 2009–2010 гг. аспирантов из Университета Уорвика (University of Warwick) [23,30] приведено значение $S_{\text{NVH}} = (330 \pm 30)\text{ ppb cm}^2$. Однако в диссертации 2014 г. той же школы [28] (причём со ссылкой на диссертацию [23]) приведена другая калибровка:

$S_{\text{NVH}} = (200 \pm 15)\text{ ppb cm}^2$. Эта же калибровка указана в работе 2020 г. сотрудников той же научной группы [31]. В работе [28] утверждается, что калибровочные коэффициенты для дефекта N_3VH^0 ($S_{\text{N}_3\text{VH}}$) и дефекта NVH^0 (S_{NVH}) должны быть близки. Обоснованием этого является то, что связи C-H и атомные окружения в этих дефектах похожи, частоты колебаний отличаются мало. Однако, по нашему мнению, имеются отличия: в дефекте NVH атом водорода быстро перемещается между тремя атомами углерода и в отличие от дефекта N_3VH не проявляется деформационная мода его колебаний.

До недавнего времени прямая калибровка для оценки концентрации дефектов N_3VH по поглощению ИК излучения отсутствовала. В фундаментальной работе [31] методом pump-probe на трёх алмазах (один — CVD, два — природные) исследованы спектральные и временные характеристики этого дефекта, благодаря чему выстроена картина его электронно-колебательной структуры и механизмов релаксации возбуждения. В частности, помимо электронно-колебательного перехода с основного (главное квантовое число $n=0$) на первый возбуждённый уровень ($n=1$) с частотой 3107 см^{-1} выявлен переход с первого возбуждённого ($n=1$) на второй возбуждённый уровень ($n=2$) с частотой 2963 см^{-1} . Уменьшение частоты связано с нелинейностью зависимости потенциальной энергии дефекта $V(r)$ от координаты r (в данном случае r — это длина связи C-H). Для описания перехода в работах [31,32] применён принятый в молекулярной спектроскопии простой двухпараметрический потенциал Морзе (Morse): $V(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$. Он позволяет рассчитать энергии основного и возбуждённых (1, 2 и т.д.) состояний при колебаниях относительно равновесного положения r_e . Значения частот переходов 3107 и 2963 см^{-1} позволили определить параметры модельного потенциала Морзе N_3VH дефекта: $D_e = 4.56\text{ eV}$ и $a = 2 \cdot 10^8\text{ см}^{-1}$ [31]. Потенциал Морзе удобен тем, что даёт возможность в явном виде рассчитать матричный элемент перехода при поглощении электромагнитного излучения, в частности, для линии 3107 см^{-1} , а значит, рассчитать сечение оптического поглощения и, следовательно, получить калибровку концентрации для дефектов N_3VH по поглощению ИК излучения. В работах [31,32] приведено значение калибровочного коэффициента $S_{\text{N}_3\text{VH}} = (110 \pm 10)\text{ ppb cm}^2 = (1.94 \pm 0.18) \cdot 10^{16}\text{ см}^{-1}$, что в два раза меньше полученного в тех же работах значения S_{NVH} . Отметим, что $S_{\text{N}_3\text{VH}} = (110 \pm 10)\text{ ppb cm}^2$ — это небольшая величина, иными словами, вполне реальной концентрации N_3VH дефектов $C_{\text{N}_3\text{VH}} \sim 100\text{ ppm}$ соответствует не наблюдаемое на практике поглощение ИК излучения $I_{3123} \sim 1000\text{ см}^{-2}$.

Таким образом, комплекс N_3VH — главный наблюдаемый водородсодержащий дефект в совершенных природных алмазах. Цель настоящей работы — эксперимен-

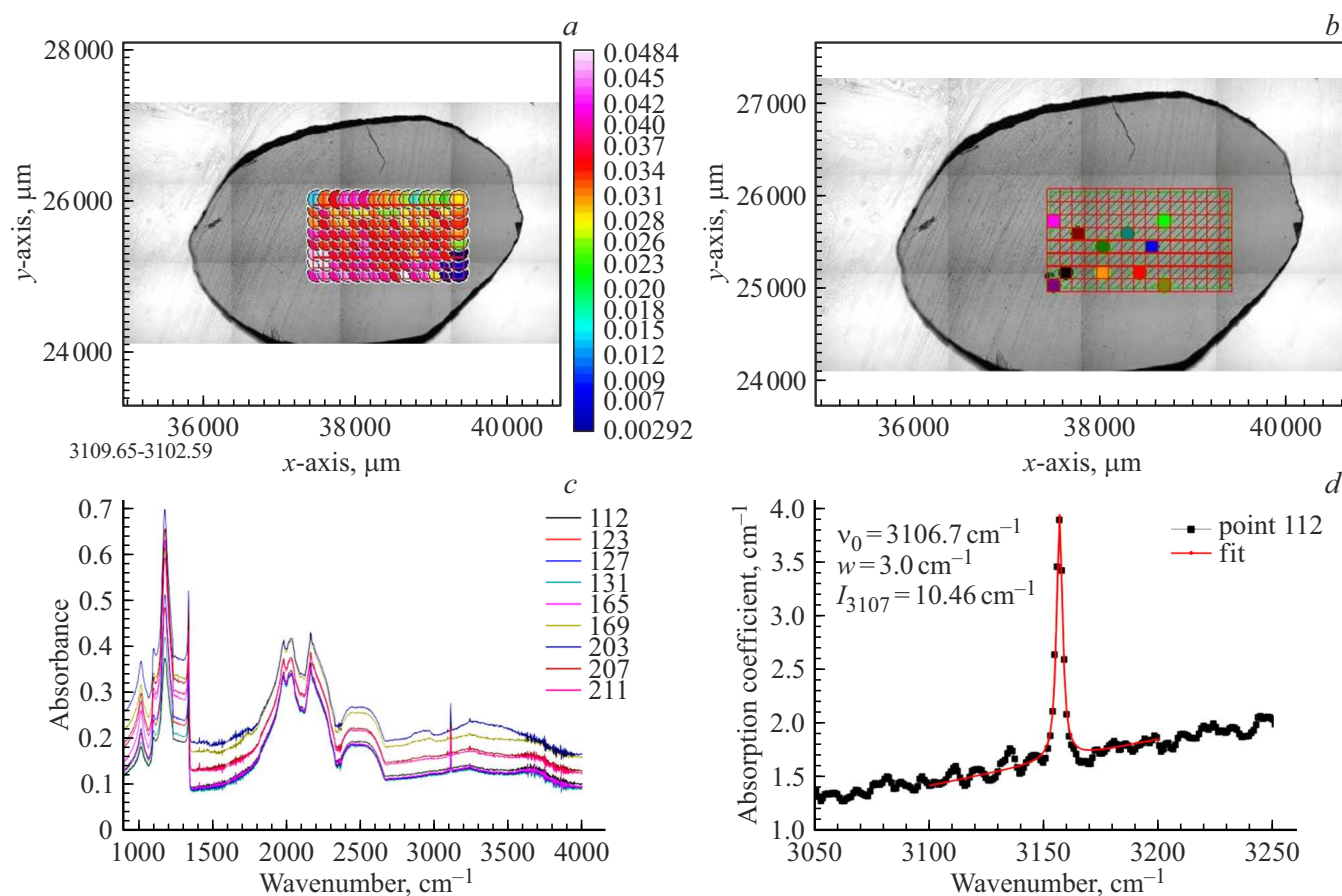


Рис. 2. (a) Вид одной из пластинок (T219) с указанием отобранной на втором этапе ИК измерений области однородного распределения ИК поглощения (цветом показано интегральное оптическое поглощение на линии 3107 cm^{-1} за вычетом базовой линии в диапазоне $3050\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$); (b) места измерений с высоким отношением сигнал/шум на третьем этапе ИК измерений (разными цветами отмечены отдельные места измерений); (c) ИК спектры поглощения в выделенных на третьем этапе местах измерения с указанием номеров точек измерения; (d) лоренцево представление ЛКМ 3107 cm^{-1} , погрешность определения коэффициента поглощения 0.1 cm^{-1} .

тальное изучение соотношения концентрации дефектов N_3VH по измерениям поглощения ИК излучения в ЛКМ 3107 cm^{-1} в сравнении с концентрацией водорода, определённой методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ). В целом работа следует подходу, описанному ранее [32,33], и методологически дополняет его.

Эксперимент с использованием ИК спектроскопии

Использовались тонкие (толщиной $150\text{--}650\text{ }\mu\text{m}$), вырезанные из природных алмазов, полированные, плоскопараллельные пластинки с ориентацией, близкой к $\{110\}$. Линейные размеры пластинок $3\text{--}5\text{ mm}$. Использовались природные алмазы, поскольку набор водородных дефектов в них гораздо уже, чем в синтетических, благодаря длительному отжигу при средних температурах в недрах Земли, и дефект N_3VH является конечным членом последовательности агрегации азотно-водородных

дефектов [34]. Синтетические алмазы НРПТ отличаются огромной неоднородностью распределения примесей и дефектов по объёму (особенно в разных ростовых секторах). А для кристаллов CVD характерна очень высокая плотность дислокаций (типично $10^6\text{--}10^8\text{ cm}^{-2}$), которые могут содержать много водорода. На первом этапе в разных местах пластинок с помощью спектрометра Bruker70v измеряли ИК поглощение в диапазоне $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ с круглыми диафрагмами диаметром 2 и 1 mm. Это позволило предварительно оценить среднее поглощение на линии 3107 cm^{-1} . Из исследованных 27 пластинок отобрали 6 образцов, удовлетворяющих следующим критериям.

1. Содержат только дефекты N_3VH (ЛКМ 3107 и 1405 cm^{-1}) по данным ИК спектроскопии.
2. Амплитуда линии при 3107 cm^{-1} не превышает интенсивность собственного двухфонного поглощения в диапазоне $1400\text{--}2660\text{ cm}^{-1}$ ($< 12\text{ cm}^{-1}$). Это исключает из исследования так называемые „hydrogen-rich“ кристаллы.

3. В пластинках на просвет в оптическом микроскопе не обнаруживаются минеральные и флюидные включения, а плотность дислокаций по результатам анализа двулучепреломления не превышает 10^4 см^{-2} ;

4. Разброс интенсивности линии при 3107 см^{-1} в разных местах образца при измерении с диафрагмой 1 мм не превышает двух раз. Как показано в работе [35], распределение основных дефектов (в том числе дефекта N_3VN) по объёму природных кристаллов может быть очень неоднородным;

5. Измерения ИК поглощения выполняются на просвет сквозь весь образец, а измерения МСВИ затрагивают только приповерхностный слой толщиной не более 10 мкм . Нет гарантии, что концентрации изучаемых дефектов вблизи поверхности и в глубине образца совпадают. Чтобы минимизировать это расхождение, следует использовать как можно более тонкие пластинки.

В таблице описаны отобранные для исследования образцы.

Последующие измерения ИК поглощения выполняли на сканирующем ИК фурье-микроскопе LUMOS (Bruker) в диапазоне $1000\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Использовали квадратную измерительную диафрагму $120 \times 120 \text{ мкм}$. С ней на втором этапе ИК измерений по всей поверхности каждого образца при последовательном 2D-сканировании выполняли быстрые (1 скан) измерения ИК поглощения (в диапазоне $800\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) для выбора мест с наиболее однородным распределением I_{3107} . Часть такой карты для одного из образцов в виде прямоугольной области представлена на рис. 2, а. Справа от карты дана шкала интеграла оптического поглощения I_{3107} в ЛКМ 3107 см^{-1} после удаления базовой линии. Из рис. 2, а видно, что область образца с максимально однородным распределением I_{3107} находится в нижней левой части прямоугольной области. На третьем этапе измерений именно в этой области выбрали точки измерения ИК спектров поглощения с высоким отношением сигнал/шум (по 10 сканов). Эти точки отмечены разными цветами на рис. 2, б, на рис. 2, в приведены измеренные в этих точках ИК спектры, на рис. 2, д — один из спектров в окрестности ЛКМ 3107 см^{-1} . Инфракрасные спектры поглощения обрабатывали путем численной аппроксимации пика ИК поглощения при 3107 см^{-1} по методу наименьших квадратов. Для аппроксимации использовали сумму линейной функции фонового поглощения и функции Лоренца:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 + k\nu + \frac{2I_{3107}w}{\pi(4(\nu - \nu_0)^2 + w^2)}, \quad (2)$$

где ν — волновое число, см^{-1} ; $\alpha(\nu)$ — оптическое поглощение, см^{-1} ; α_0 и k — параметры линейной функции аппроксимации фона; ν_0 — положение максимума пика на шкале волновых чисел, см^{-1} ; I_{3107} — интегральная интенсивность лоренцева пика, см^{-2} ; w — ПШПВ лоренцева пика, см^{-1} . Аппроксимацию проводили в области значений волновых чисел от 3050 до

3150 см^{-1} . Амплитуду лоренцева пика (см^{-1}) можно рассчитать из параметров аппроксимации по формуле $A_{3107} = 2I_{3107}/\pi w$.

Эксперимент с использованием МСВИ

Для выбранных таким образом областей максимально однородного распределения I_{3107} на четвертом этапе выполняли измерения методом МСВИ. С каждой стороны образца провели не менее пяти измерений профилей концентрации водорода по глубине (итого не менее 10 на каждую пластинку), расположенных в выделенных на третьем этапе областях ИК измерений. В методе МСВИ-профилирования с помощью сфокусированного пучка первичных ионов, сканирующего поверхность мишени, последовательно удаляются слои исследуемого материала и одновременно масс-спектрометрически анализируется элементный состав вторичных ионов, эмитируемых с дна кратера ионного травления при распылении мишени. Таким способом регистрируется интенсивность выходов различных ионов (положительных или отрицательных, одноатомных или многоатомных) в зависимости от времени ионного травления мишени. Полученная информация позволяет, во-первых, пересчитать время ионного травления в текущую глубину положения дна кратера травления, с которого в данный момент эмитировались определяемые ионы, и, во-вторых, при использовании необходимых калибровок определять в данный момент времени травления (т.е. на данной глубине) по совокупности интенсивностей токов вторичных (аналитических) ионов концентрации (содержания) примесей. Совокупность данных вида *концентрация примеси-глубина ионного травления* и представляет МСВИ-профиль распределения примесей по глубине однородной по основному (матричному) составу мишени [36].

Как правило, калибровки для проведения количественного МСВИ-анализа примесного состава образца получают с использованием внешнего образца сравнения, не содержащего или содержащего малую концентрацию определяемой примеси, в который вводят известное количество этой примеси обычно методом ионной имплантации [32,33]. При таком подходе найденные значения калибровок (коэффициентов относительной чувствительности, КОЧ) можно использовать при анализе исследуемых образцов лишь в том случае, когда все тонкие настройки первичной и вторичной ионной оптики МСВИ-инструмента, геометрия расположения мишени в аналитической камере и другие параметры точно воспроизводят условия, при которых предварительно определяли КОЧ. Это весьма трудоемкая и не всегда полностью решаемая задача. В связи с этим в данной работе перед МСВИ-профилированием в каждый из исследуемых образцов на обеих его сторонах провели ионную имплантацию ионов примеси $^1\text{H}^+$ в количестве (дозе) 10^{15} см^{-2} при энергии 100 keV . Для проведения

Характеристика изученных алмазов

Номер образца	Ориентация	Полировка	Толщина, μm	Интегральный коэффициент поглощения в ЛКМ 3107 cm^{-1} , cm^{-2}	Тип по содержанию азота
T210	(110)	Полирован	401 ± 5	3.5 ± 0.9	IIa–IaB
T216	(110)	Полирован	414 ± 9	$14, 7 \pm 3.8$	IaB
T219	(110)	Полирован	112 ± 25 , клиновидный	13.3 ± 3.0	IaB
T221	(100)	Полирован	219 ± 6	15.3 ± 2.7	IaB
T284	(111)	Не полирован, с областью плоского скола	625 ± 17	1.7 ± 0.5	IaAB
T286	(110)	Полирован	260 ± 10	2.9 ± 0.9	IIa

Примечание: В таблице приняты следующие обозначения: IIa — малоазотный алмаз без однофоновнного ИК поглощения; IaB — однофоновнное поглощение ($400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) на азотных дефектах (в данном случае В-дефекты (N_4V)) больше, чем собственное двухфоновнное поглощение ($1400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$); IIa–IaB — меньше; IaAB — содержит дефекты А и В.

ионной имплантации использовали ионный имплантер фирмы „High Voltage Engineering Europe B.V.“ (Нидерланды). Это привело к формированию в образце алмаза под его поверхностью колоколообразного распределения концентрации водорода с характерной глубиной залегания (проективный пробег ионов в мишени, R_p) около 500 nm и известным количеством атомов водорода в нем (рис. 3). Концентрация водорода в таком образце на глубине более чем $2 - 3 R_p$, где структура алмаза практически не искажена процессами ионной имплантации и радиационно-стимулированной диффузии [37,38] при комнатной температуре, соответствует концентрации водорода в алмазе, подлежащей определению.

В процессе измерений давление в аналитической камере МСВИ-инструмента составляло $2 \cdot 10^{-10}\text{ Torr}$. Но даже при этих условиях при исследовании содержания в твердотельных мишенях таких „летучих“ примесей, какими являются водород, углерод, кислород и азот, существенно усложняет измерения то обстоятельство, что эти элементы входят в молекулы, составляющие остаточную атмосферу сверхвысоковакуумной аналитической камеры МСВИ-инструмента и, следовательно, непрерывно адсорбируются на поверхности исследуемого образца, а затем, под влиянием ионного травления, эмитируются в виде ионов. В результате ток аналитических ионов, содержащих определяемые элементы, формируется не только из соответствующих атомов, содержащихся в образце, определение концентрации которых является предметом исследования, но и из аналогичных атомов, поступающих из остаточной атмосферы инструмента. Первое слагаемое пропорционально скорости ионного травления, т.е. плотности тока первичного пучка. Второе слагаемое не зависит от скорости травления. Поэтому можно снижать относительный вклад второго слагаемого, увеличивая скорость ионного

травления до предельной, которую позволяют реализовать технические параметры инструмента. В данном исследовании увеличение плотности тока первичного пучка достигнуто путём уменьшения размера раstra. Скорость травления при этом увеличивалась на финальном этапе МСВИ-профилирования за счёт уменьшения исходного размера раstra первичных ионов [39] с первоначального, равного $70 \times 70\text{ }\mu\text{m}$, до финального, равного $30 \times 30\text{ }\mu\text{m}$, когда скорость ионного травления увеличивалась в несколько раз.

При проведении МСВИ-профилирований на каждой из двух сторон каждого образца выполнено не менее пяти измерений профиля концентрации водорода по глубине (итого не менее 10 на каждую пластинку). Области, где проводилось профилирование, располагались в выделенных на третьем этапе областях ИК измерений.

Для исключения загрязнения поверхности перед измерением образцы обезжиривали в кипящем спирте. В связи с необходимостью исследовать образцы с двух сторон их закрепляли на носителе с помощью специального сверхвысоковакуумного скотча. Алмаз является изолятором, поверхность которого при бомбардировке первичными ионами заряжается, что делает невозможными измерения методом МСВИ. Для подавления эффекта зарядки образцов на их поверхность предварительно наносили слой золота толщиной $\sim 20\text{ nm}$, затем в процессе измерения образец непрерывно облучали пучком медленных электронов. Эти меры позволили в ходе измерения поддерживать потенциал поверхности образца на уровне 0 V .

Для МСВИ-измерений использовали вторично-ионный микрозонд CAMECA IMS-7F (Франция), представляющий собой масс-спектрометр вторичных ионов с магнитно-секторным масс-анализатором с двойной фокусировкой. Для ионного распыления

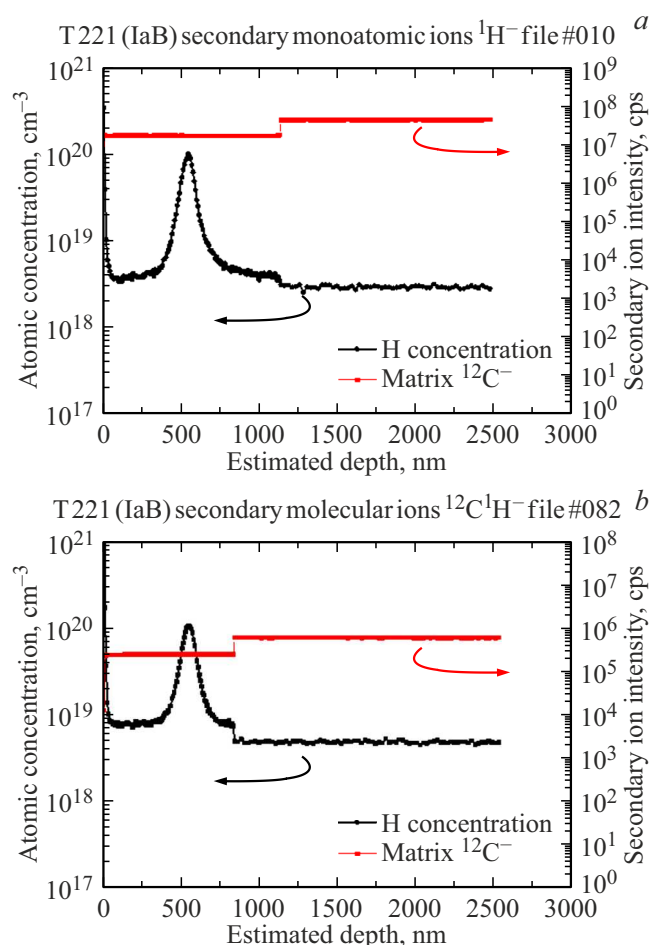


Рис. 3. МСВИ-профиль распределения по глубине примеси водорода в алмазе, ионно-имплантированным ионами $^1\text{H}^+$ (доза $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, энергия 100 keV). Пояснения см. в тексте.

использовали первичные ионы $^{133}\text{Cs}^+$ с кинетической энергией удара о мишень 15 keV, сфокусированный пучок которых разворачивался на поверхности образца в растр с первоначальным размером $70 \times 70 \mu\text{m}$ на этапе профилирования имплантированных атомов водорода (т.е. до глубин не менее $1000 \mu\text{m}$), а затем в растр размером $30 \times 30 \mu\text{m}$, т.е. при увеличенной скорости ионного распыления, на этапе профилирования содержания водорода в образце.

В качестве аналитических вторичных ионов использованы пары ион, содержащий атом примеси — ион, содержащий атом основного вещества (матрицы) вида $^1\text{H}^- - ^{12}\text{C}^-$ либо $^1\text{H}^{12}\text{C}^- - ^{13}\text{C}^-$. Шкалу глубин МСВИ-профиля определяли из данных о зависимости токов вторичных ионов от времени путем измерения глубины кратера травления алмаза при использовании раstra первичных ионов размером $70 \times 70 \mu\text{m}$ с помощью профилометра AMBios XP-1 (США) и из данных для участков профиля, измеренных при меньшем размере раstra. Глубину оценивали с учётом увеличения

плотности тока первичного пучка и соответственно увеличения скорости ионного травления.

Содержание примеси водорода определяли по стандартной процедуре определения КОЧ для ионно-имплантированных образцов [40,41] на участке профиля, представляющем собой колоколообразную кривую, с использованием приписанной им дозы имплантированного водорода (доза 1015 cm^{-2}). Определенное таким образом значение КОЧ использовали для расчета профиля распределения по глубине алмаза примеси водорода для всего профиля, включая и его финальную часть, концентрацию водорода в которой принимали за оценку верхней границы содержания водорода в данной области алмазного образца.

В процессе измерений оказалось, что значительная (не менее 50 %) доля профилей имела аномальный и нерегулярный вид. Возможно, в этих случаях при ионном профилировании встречались содержащие водород микроскопические включения (вероятнее всего, флюидные), обнаруженные также в [33]. Эти включения настолько малы, что невидимы в микроскоп и сигнал ИК поглощения от содержащихся в них веществ оказывается ниже чувствительности ИК спектроскопии [35]. Однако если бы причиной были посторонние включения, то нерегулярности должны были бы наблюдаться на разных глубинах, а мы наблюдали их в основном в приповерхностном слое. Существует и другое объяснение. В работе [40] обнаружено, что в отдельных местах приповерхностный слой алмаза содержит какие-то неизвестные протяжённые дефекты, по которым имплантированные атомы могут диффундировать к поверхности. Результаты МСВИ-профилирования, демонстрирующие такие аномальные профили, исключали из рассмотрения и проводили новое МСВИ-профилирование на соседнем участке образца, демонстрирующее ожидаемое распределение примеси в виде сигнала от колоколообразного профиля имплантированного водорода, наложенного на постоянный сигнал от водорода, находящегося в алмазе, и водорода, происходящего из адсорбирующихся на поверхность образца газов аналитической камеры. Типичный профиль содержания водорода в образцах приведен на рис. 3. Изломы на профилях на глубинах более 1000 nm отвечают моменту изменения размера раstra первичного пучка с $70 \times 70 \mu\text{m}$ на $30 \times 30 \mu\text{m}$, после которого скорость ионного травления и, следовательно, ток вторичных ионов изотопов углерода увеличиваются в несколько раз. На рис. 4 для двух образцов приведены в качестве примера результаты расчёта концентраций примесного водорода на двух сторонах пластинок — на каждой из сторон по пять точек проведения МСВИ-анализа. Также приведены усреднённые по всем измерениям значения концентраций водорода.

Среди шести исследованных образцов на одном из них (с наибольшей толщиной T284) по данным МСВИ разные стороны пластинки сильно различались по значениям концентрации водорода (рис. 4, b). Этот образец

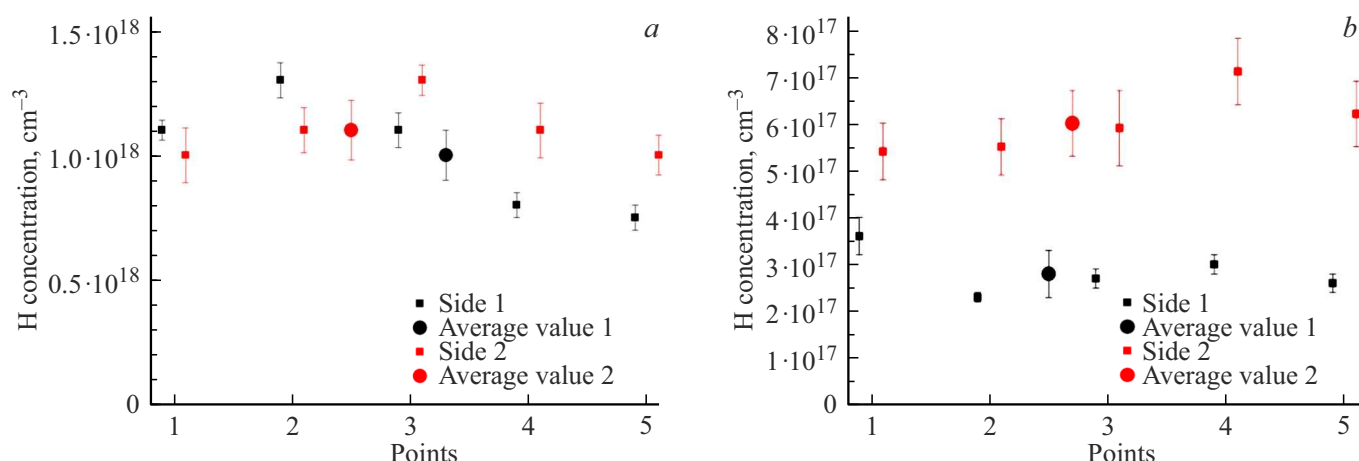


Рис. 4. Результаты расчёта концентраций водорода по данным измерений МСВИ в разных точках выбранных областей измерений и на двух сторонах пластинок: (а) образец с близкими концентрациями водорода на двух сторонах (T210), (b) образец с сильно отличающимися концентрациями водорода на двух сторонах (T284).

исключили из рассмотрения. Для остальных пяти образцов (рис. 4, а) в пределах погрешности измерений, а также в рамках статистического разброса значения концентрации водорода на двух сторонах пластинок и в разных точках выбранных областей анализа оказались пригодными для статистического анализа. Если с двух сторон тонкой пластинки концентрации примеси близки, то есть основания считать её концентрацию примерно постоянной по всей толщине пластинки в области измерений.

Как видно на рис. 4, определённые методом МСВИ значения концентрации водорода в разных местах выбранной области анализа могут различаться на десятки процентов. Для того чтобы увеличить представительность и точность данных, на пятом этапе исследования на спектрометре Bruker70v с диафрагмой $200 \times 200 \mu\text{m}$ измерили поглощение ИК излучения в местах расположения кратеров от МСВИ-профилирования. Таким образом, на каждый из образцов пришлось не менее чем по 10 измерений.

Результаты и обсуждение

Для пяти исследованных образцов на рис. 5 представлены результаты измерения поглощения ИК излучения ЛКМ 3107 cm^{-1} в местах выполнения МСВИ-анализов в сопоставлении с определёнными методом МСВИ концентрациями водорода.

Как видно, между поглощением ИК излучения ЛКМ 3107 cm^{-1} и определённой методом МСВИ концентрацией водорода наблюдается зависимость. Главной причиной заметного разброса данных мы считаем описанную выше несогласованность экспериментальных методик — поглощение ИК излучения измеряли на просвет, через всю толщу образца, а МСВИ-измерения затрагивают

только приповерхностный слой. Эту зависимость можно аппроксимировать соотношением

$$C_{\text{H}} = S_{\text{N}_3\text{VH}}^* \times I_{3107},$$

где $S_{\text{N}_3\text{VH}}^* = (2.15 \pm 1.44) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-1} = (1.2 \pm 0.8) \text{ ppm cm}^2$. Было бы удобно использовать эту корреляцию в качестве нормировки для определения концентрации дефектов N₃VH по данным ИК спектроскопии в ЛМК 3107 cm^{-1} . Однако значение $S_{\text{N}_3\text{VH}}^* = (2.15 \pm 0.65) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ сильно отличается от полученной в работе нормировки $S_{\text{N}_3\text{VH}} = (1.94 \pm 0.18) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-1}$. В диссертации [19] концентрация водорода в пластинках из природных алмазов измерена ядерно-физическим методом протон-протонных столкновений. На пяти образцах (один сомнительный образец с включениями исключили из рассмотрения) получено значение $S_{\text{N}_3\text{VH}}^* = (2.3 \pm 0.15) \text{ ppm cm}^2 = (3.9 \pm 0.26) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-1}$. В работе [33] на четырех образцах (одно измерение на образец) из пяти (один образец сильно выбивается из корреляции) получено значение $S_{\text{N}_3\text{VH}}^* = (0.68 \pm 0.11) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-1}$. Такой большой разброс данных в разных исследованиях вновь ставит вопрос о формах вхождения водорода в алмаз, не проявляющихся в ЭПР и оптических методах анализа, в том числе в ИК спектроскопии [37]. В работе [38] показано, что имплантированный в высокой дозе водород (слой толщиной $1.8 \mu\text{m}$ с концентрацией имплантированного водорода $1.6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) в алмазе также находится в оптически неактивном состоянии вплоть до температуры отжига 1400°C — либо вообще не реагирует на ИК излучение, либо очень слабо поглощает. Тем не менее водород в алмазе присутствует, потому что после отжига при температуре выше 1400°C большая часть его собирается в макроскопические блистеры.

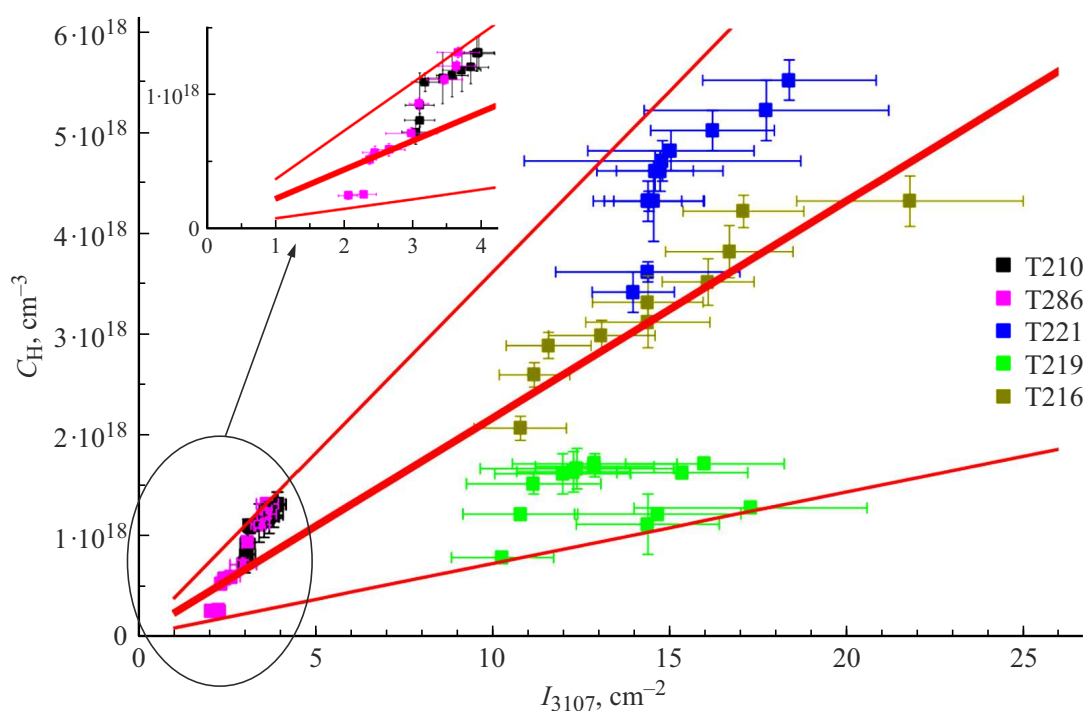


Рис. 5. Соотношение поглощения ИК излучения ЛКМ 3107 см^{-1} и концентрации водорода, определённой методом МСВИ для пяти образцов, обозначенных разными цветами. Красными прямыми показана линейная аппроксимация и границы её погрешности.

Теоретически рассмотрено и рассчитано несколько вариантов расположения атомов водорода в кристаллической решётке алмаза [23], однако почти при любом варианте должно наблюдаться поглощение ИК излучения из-за наличия дипольного момента. На сегодняшний день предложен только один вариант скрытой формы примеси водорода — псевдомолекула H_2^* [42], в которой два атома водорода находятся в соседних междоузельных положениях и образуют между собой неполярную химическую связь с очень низким поглощением ИК излучения. Подобные псевдомолекулы H_2^* обнаружены в кремнии [43]. В сочетании с отсутствием электрической активности и низкой подвижностью этот дефект может представлять собой электрически, магнитно и оптически неактивный резервуар водорода в алмазе.

Заключение

Применены две методики экспериментального исследования водорода и дефектов N_3VH в природных алмазах — МСВИ и измерение ИК поглощения. Анализы методом МСВИ выполнены в областях кристаллов с максимально однородным распределением величины I_{3107} . Применён способ учёта вклада адсорбированного водорода в МСВИ-сигнал. Приведены также суммарные профили водорода по глубине анализа. Теоретические расчёты предлагают несколько вариантов нахождения атомов водорода в кристаллической структуре алмаза,

но большинство из них должны приводить к заметному ИК поглощению, что не согласуется с экспериментальными наблюдениями и не обнаруживается стандартными методами анализа.

Анализ литературы показал, что помимо известных форм водорода в алмазе могут существовать и другие более „скрытые“ конфигурации, которые не проявляются в стандартных методах анализа. Дальнейшие исследования в этом направлении могут пролить свет на природу этих форм и их влияние на свойства алмаза. Для решения загадки „скрытого“ водорода в алмазе, возможно, нужно применить метод ЯМР.

Благодарности

Исследования методом МСВИ проводились с использованием вторично-ионного микрозонда IMS7f (CAMECA, Франция) Центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика для перспективных технологий“ (базовое учреждение — ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Финансирование работы

Работа выполнялась в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), а также при финансовой поддержке Российского научного фонда в

рамках научных проектов № 24-22-00385 и 23-22-00453. С.Н. Шиловреева выполняла работу в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН. Р.А. Хмельницкий выполнял работу в рамках проекта 23-22-00453) (<https://rscf.ru/en/project/23-22-00453/>) Российского научного фонда. Работа В.Ю. Прокофьева выполнена по Госзаданию ИГЕМ РАН. С.А. Тарелкин выполнял работу при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта №24-22-00385. Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев и М.В. Токарев выполняли работу в рамках государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.R.W. Hudson, I.S.T. Tsong. *J. Mater. Sci.*, **12**, 2389 (1977). DOI: 10.1007/BF00553924
- [2] B. Rondeau, E. Fritsch, M. Guiraud, J.-P. Chalaïn, F. Notari. *Diam. Relat. Mater.*, **13**, 1658, (2004). DOI: 10.1016/j.diamond.2004.02.002
- [3] C.H. van der Bogert, C.P. Smith, T. Hainschwang, S.F. McClure. *GemsGemol.*, **45** (1), 20 (2009). DOI: 10.5741/GEMS.45.1.20
- [4] W. Huang, P. Ni, T. Shui, G. Shi, G. Luth. *GemsGemol.*, **55**, 398 (2019). DOI: 10.5741/GEMS.55.3.398
- [5] T. Stachel, R.W. Luth. *Lithos*, 220 (2015). DOI: 10.1016/j.lithos.2015.01.028
- [6] C.E. Melton, A.A. Giardini. *Am. Miner.*, **59**, 775 (1974).
- [7] E.M. Smith In: *Fluid and Melt Inclusions: Applications to Geologic Processes*, ed. by P. LecumberriSanchez, M. Steele-MacInnis, D. Kontak (Mineralogical Association of Canada, 2020). V. 49. P. 1. DOI: 10.3749/9780921294719.ch05
- [8] E.M. Smith, M.Y. Krebs, P.-T. Genzel, F.E. Brenker. *Rev. Miner. Geochem.*, **88**, 451 (2022). DOI: 10.2138/rmg.2022.88.08
- [9] J.P.E. Sellschop, S.H. Connell, C.C.P. Madiba, E. Sideras-Haddad, M.C. Stemmet, K. Bharuth-Ram, H. Appel, W. Kundig, B. Patterson, E. Holzschuh. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, **68**, 133 (1992). DOI: 10.1016/0168-583X(92)96064-6
- [10] B.I. Green, A.T. Collins, C.M. Breeding. *Rev. Miner. Geochem.*, **88**, 637 (2022). DOI: 10.2138/rmg.2022.88.12
- [11] A.A. Shiryayev, D. Grambole, A. Rivera, F. Herrmann. *Diam. Relat. Mater.*, **16**, 1479 (2007). DOI: 10.1016/j.diamond.2006.12.005
- [12] C. Haug, H. Gartner, J. Portmann, R. Samlenski, C. Wild, R. Brenn. *Diam. Relat. Mater.*, **10**, 411 (2001). DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00372-1
- [13] M.I. Heggie, S. Jenkins, C.P. Ewels, P. Jemmer, R. Jones, P.R. Briddon. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **12**, 10263 (2000). DOI: 10.1088/0953-8984/12/49/327
- [14] M.C. Day, M.C. Jollands, D. Novella, F. Nestola, R. Dovesi, M.G. Pamato. *Diam. Relat. Mater.*, **143**, 110866 (2024). DOI: 10.1016/j.diamond.2024.110866
- [15] G. Woods, A.T. Collins. *J. Phys. Chem. Solids*, **44**, 471 (1983). DOI: 10.1016/0022-3697(83)90078-1
- [16] W.A. Runciman, T. Carter. *Solid State Commun.*, **9**, 315 (1971). DOI: 10.1016/00381098(71)90001-9
- [17] E. Fritsch, T. Hainschwang, L. Massi, B. Rondeau. *New Diam. Front. Carbon Technol.*, **17**, 63 (2007).
- [18] F. Fuchs, C. Wild, K. Schwarz, W. Muller-Sebert, P. Koidl. *Appl. Phys. Lett.*, **66** (2), 177 (1995). DOI: 10.1063/1.113126
- [19] J.O. Wood. *An Elusive Impurity: Studying Hydrogen in Natural Diamonds*. Thesis. (The University of Bristol, 2020).
- [20] M.N.R. Ashfold, L.P. Goss, B.L. Green, P.W. May, M.E. Newton, C.V. Peaker. *Chem. Rev.*, **12**, 1010 (2020).
- [21] In: *Impurities and defects in group IV elements, IV–IV and III–V compounds. Part a: Group IV elements*. Ed. by O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (Landolt-Börnstein — Group III Cond. Matt. book series, 2002). V. 41A2a. P. 211.
- [22] S. Liggins. *Identification of point defects in treated single crystal diamond*. PhD thesis (The University of Warwick, 2010).
- [23] J.P. Goss. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R551 (2003). DOI: 10.1088/0953-8984/15/17/201
- [24] J.P. Goss, P.R. Briddon, V. Hill, R. Jones, M.J. Rayson. *J. Phys.: Condens. Matter*, **26**, 145801 (2014). DOI: 10.1088/0953-8984/26/14/145801
- [25] I. Kiflawi, D. Fisher, H. Kanda. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 1516–1518 (1996). DOI: 10.1016/S09259635(96)00568-7
- [26] C. Haug, H. Gartner, J. Portmann, R. Samlenski, C. Wild, R. Brenn. *Diam. Relat. Mater.*, **10**, 411 (2001). DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00372-1
- [27] C.B. Hartland. *A Study of Point Defects in CVD Diamond Using Electron Paramagnetic Resonance and Optical Spectroscopy*. Thesis (The University of Warwick, 2014).
- [28] C. Glover, M.E. Newton, P.M. Martineau, S. Quinn, D.J. Twitchen. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 185507 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.185507
- [29] B.L. Cann. *Magnetic resonance studies of point defects in diamond*. Thesis (University of Warwick, 2009).
- [30] D.J.L. Coxon, M. Staniforth, B.G.E. Greenough, J.P. Goss, M. Monti, J.L. Hughes, V.G. Stavros, M.E. Newton. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 6677 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c01806
- [31] D.J.L. Coxon. *A study of the relaxation dynamics of local vibrational modes associated with hydrogen in diamond*. Thesis (University of Warwick, 2022).
- [32] Ф.В. Каминский, С.Н. Шиловреева, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев. Доклады РАН. Науки о Земле, **494** (1), 43 (2020). DOI: 10.31857/S2686739720090091
- [33] F.V. Kaminsky, V.B. Polyakov, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, G.K. Khachatryan, S.N. Shilobreeva. *Chem. Geol.*, **661**, 122185 (2024). DOI: 10.1016/j.chemgeo.2024.122185
- [34] F. De Weerd, A.T. Collins. *Diam. Relat. Mater.*, **15**, 593 (2006). DOI: 10.1016/j.diamond.2006.01.005
- [35] В.Т. Черепин. *Ионный микроскопический анализ* (Наукова думка, Киев, 1992).
- [36] D. Howell, C.J. O'Neill, K.J. Grant, W.L. Griffin, N.J. Pearson, S.Y. O'Reilly. *Diam. Relat. Mater.*, **29**, 29 (2012). DOI: 10.1016/j.diamond.2012.06.003
- [37] C. Saguy, C. Cytermann, B. Fizegeer, V. Richter, Y. Avigal, N. Moriya, R. Kalish, B. Mathieu, A. Deneuville. *Diam. Relat. Mater.*, **12**, 623 (2003). DOI: 10.1016/S0925-9635(02)00403-X
- [38] R.A. Khmelnskiy, E.A. Zavedeev, A.V. Khomich, A.V. Gooskov, A.A. Gippius. *Vacuum*, **78**, 273 (2005). DOI: 10.1016/j.vacuum.2005.01.038

- [39] F.A. Stevie. *Secondary Ion Mass Spectrometry: Applications for Depth Profiling and Surface Characterization* (Momentum Press, N.Y., 2016).
- [40] R.G. Wilson, F.A. Stevie, C.W. Magee. *Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis* (Wiley, N.Y., 1989).
- [41] International Standard ISO 18114:2003(E). *Surface Chemical Analysis — Secondary-Ion Mass Spectrometry — Determination of Relative Sensitivity Factors from Ion Implanted Reference Materials* (2003).
- [42] J.P. Goss, R. Jones, M.I. Heggie, C.P. Ewels, P.R. Briddon, S. Oberg. *Phys. Rev. B*, **65**, 115207 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.115207
- [43] E.E. Chen, M. Stavola, W.B. Fowler, J.A. Zhou. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 245503 (2002). DOI: 10.1557/PROC-813-H6.1