

# РОССИЙСКИЕ АЛМАЗЫ В ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРИИ

Т.Ежевская, к.т.н. А.Бубликов, НПФ "СИМЕКС", ИФП СО РАН  
Ю.Пальянов, д.г.-м.н. А.Хохряков, д.г.-м.н., ИГМ СО РАН  
tania@simex-ftir.ru

**Н**аучно-производственная фирма "СИМЕКС" (Новосибирск) выпустила приставку НПВО-А (нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным элементом) для инфракрасного фурье-спектрометра ФТ-801. В приставке впервые использованы российские монокристаллы синтетического алмаза, выращенные в ИГМ СО РАН на установках высокого давления БАРС. Обсуждаются результаты экспериментов по устранению азотных центров в алмазах с применением геттеров для уменьшения примесного поглощения в ИК-области, приведены фотографии выращенных алмазов и полученных из них элементов НПВО.

## ЗАЧЕМ НУЖНЫ АЛМАЗЫ В ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ?

Практически все ИК-фурье-спектрометры ФТ-801 производства НПФ "СИМЕКС", которыми сегодня оснащены более 270 организаций, укомплектованы приставками НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) изготовленными из монокристаллов селенида цинка (ZnSe CVD). Приставки позволяют успешно проводить неразрушающие экспресс-исследования волокон, полимерных частиц, фрагментов лакокрасочных покрытий, фармпрепаратов, наркотических средств, а также различных жидкостей и пастообразных образцов.

Многолетняя практика показала, что существует достаточно много объектов, для исследования которых требуется более высокая твердость и/или химическая стойкость, чем у селенида цинка. К таким объектам можно отнести твердые порошки, некоторые разновидности фрагментов лакокрасочных покрытий (ЛКП), твердые пластики, неорганические вещества, химически активные жидкости и сильно пачкающие вещества, которые требуют тщательной очистки кристаллического элемента. Такие "агрессивные" образцы сокращают срок службы оптических элементов из селенида цинка, поскольку, даже при аккуратном обращении, рабо-

чая поверхность кристалла повреждается. Случайное использование объектов с рН, выходящим за рамки оптимального для селенида цинка диапазона 5–9, приводит к необходимости замены монокристаллического элемента.

Научно-производственная фирма "СИМЕКС" разработала, организовала серийное производство и в 2014 году впервые выпустила на рынок аналитического оборудования приставки НПВО с алмазами, выращенными и обработанными в России. Приставки имеют дополнительно вкладыш для исследования зеркально-диффузного отражения и встроенную систему визуализации. По цене такие приставки в 3–5 раз дешевле импортных аналогов.

Приставка НПВО с алмазом (рис.1) имеет встроенную видеокамеру с экраном для визуализации объекта исследования и специальное устройство для прижима образца к рабочей грани кристалла, которое обеспечивает хороший контакт между поверхностями. Благодаря этому можно получать хорошие спектры очень твердых объектов с выраженным микрорельефом поверхности без риска привести монокристаллический элемент в негодность. Конструкция прижима и оптическая схема системы визуализации приставки НПВО-А адаптированы под кристалл алмаза.



Рис.1. ИК-фурье-спектрометр ФТ-801 с приставкой НПВО-А

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ АЛМАЗОВ ДЛЯ НПВО

Идея создания приставки НПВО-А зрела много лет. Конечно, Россия всегда была богата природными алмазами, но все упиралось в трудность обработки, небольшие размеры кристаллов и достаточно большое примесное поглощение в ИК-области. Но вот уже более 10 лет в России выращивают достаточно крупные монокристаллы синтетического алмаза, более подходящие для технических целей. В Академгородке Новосибирска в лаборатории экспериментальной минералогии Института геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН высококачественные монокристаллы алмаза выращивают в разработанных в институте установках высокого давления БАРС (Беспредельный Аппарат Разрезная Сфера) (рис.2). Для высокотехнологических применений особенно важно то, что эти кристаллы хорошего качества, однородны и имеют воспроизводимые свойства.

Установки БАРС в комплексе с разработанными методами выращивания алмаза позволяют получать кристаллы с заданными свойствами массой до 6 карат. Рост алмаза осуществляется по методу температурного градиента, традиционному для роста крупных кристаллов алмаза, при давлениях 5,5–6,0 ГПа, температурах 1350–1600°C и длительности ростового цикла до 300 часов.

Наиболее важными для алмаза, используемого в качестве элементов НПВО, являются его спектральные характеристики в инфракрасном диапазоне длин волн. Собственное поглощение

алмазной решетки (широкие полосы в диапазоне 1600–2600  $\text{см}^{-1}$ ) при оптической длине хода в НПВО-элементе менее 3 мм не мешает использованию алмаза в качестве кристалла НПВО. Другие полосы поглощения, обусловленные разнообразными дефектно-примесными центрами, в первую очередь, полосы поглощения азотных дефектов в диапазоне 1000–1400  $\text{см}^{-1}$ , могут быть устранены или значительно минимизированы в процессе выращивания алмаза при высоких давлении и температуре в присутствии геттеров – веществ, которые соединяются с азотом (титан, алюминий, цирконий). Трансформации азотных центров можно достичь при высокотемпературном отжиге под давлением с помощью тех же установок БАРС.

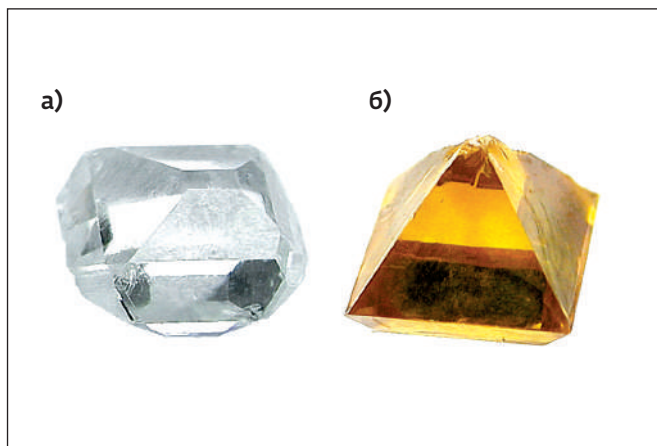
Для НПВО-элементов были выращены монокристаллы алмаза с наименьшим поглощением в ИК-области, подбирался состав растворителя-катализатора, тип и концентрация геттера, а также температура кристаллизации [1, 2]. В результате отобраны монокристаллы, свойства которых удовлетворили требованиям к элементам НПВО-А, два из них приведены на рис.3 (а, б).

Бесцветные алмазы были получены в системе  $\text{Fe}_{0,97}\text{Al}_{0,03}\text{-C}$ , измеренные спектры не обнаружили какого-либо поглощения вплоть до фундаментального края алмаза (225 нм). Такие кристаллы содержат примесь азота в концентрации ~ 0,1 ppm.

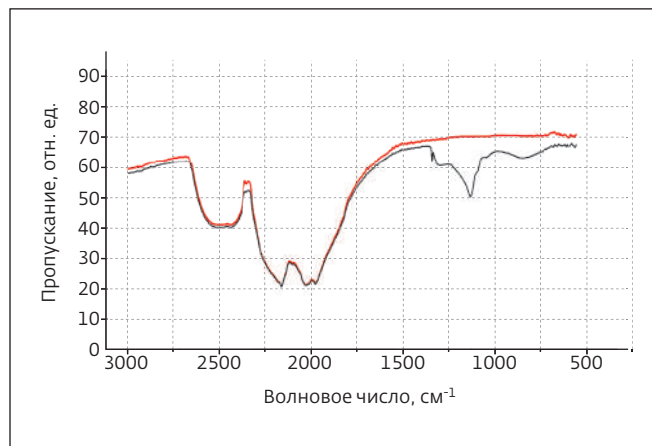
Светло-желтые и зеленовато-желтые кристаллы (малоазотные) выращены в системе  $\text{Co}_{0,40}\text{Fe}_{0,60}\text{-C}$ . В видимом диапазоне длин волн, в зависимости от концентрации примеси азота



Рис.2. Установка высокого давления БАРС для выращивания кристаллов алмаза



**Рис.3.** Кристаллы синтетического алмаза: (а) безазотный кристалл алмаза (тип IIa) массой 1,96 карат; (б) малоазотный кристалл (типа Ib) алмаза массой 2,23 карат



**Рис.5.** Спектры пропускания элементов НПВО из выращенных кристаллов алмаза: 1 – светло-желтый кристалл, 2 – бесцветный кристалл

в форме одиночных атомов, наблюдается непрерывное поглощение, начинающееся примерно от 450 нм и возрастающее в области более коротких длин волн. Остаточное поглощение азотных примесей в ИК-области позволяет использовать малоазотные кристаллы для НПВО-элементов.

На рис.4 показаны элементы, изготовленные из монокристаллов синтетического алмаза, а на рис.5 – их спектры пропускания в ИК-области.

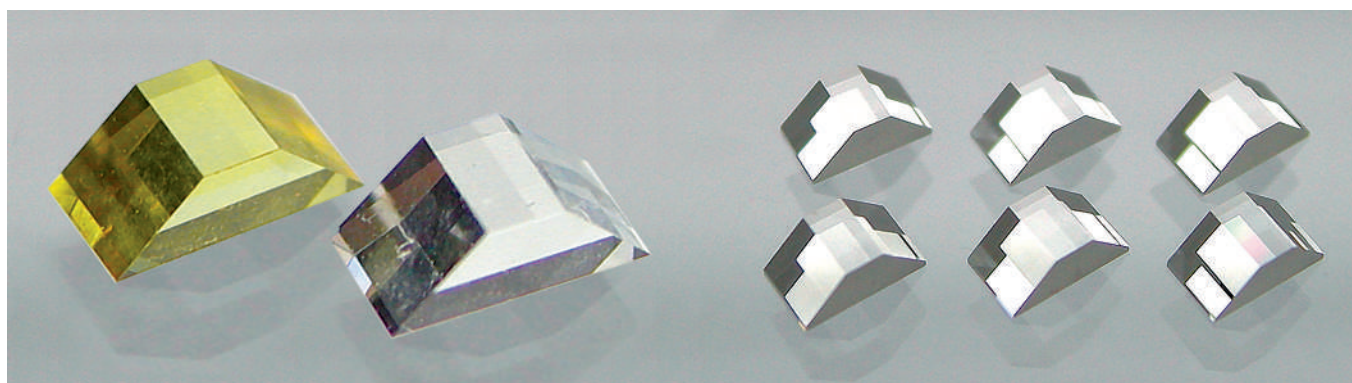
### ХАРАКТЕРИСТИКИ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ПРИСТАВКИ НПВО-А

Приставка предназначена для измерения методом нарушенного полного внутреннего отражения с одновременной визуализацией микрообъекта на встроенном и внешнем мониторе, а также методом зеркально-диффузного отражения с углом падения 45° при верхнем расположении образца. Регистрируются спектры однократного НПВО: жидкостей любой степени вязкости (растворов, суспензий,

масел и т.д.), в том числе в микроколичествах (от 0,03 мл); твердых эластичных образцов (полимерных фрагментов произвольной формы, фрагментов лакокрасочных покрытий, частиц пластика и т.д.); порошкообразных образцов (наркотиков, фармпрепаратов, взрывчатых веществ); образцов в виде тонких пленок; проб в виде волокон.

Максимальная твердость и химическая стойкость алмаза существенно расширяют возможности метода; нет необходимости в периодической замене кристалла.

Приставка позволяет регистрировать спектры без трудоемкой пробоподготовки, а система визуального контроля исследуемой поверхности с встроенным мини-монитором высокой четкости повышает эффективность при работе с малоразмерными образцами – фрагментами тонких волокон, микрочастицами и т.п. Встроенный монитор имеет функции цифрового 10× увеличения ZOOM), инвертирования и пр. Изображение может быть



**Рис.4.** Элементы НПВО из выращенных алмазов



также выведено на экран компьютера (используется USB-интерфейс) с последующим сохранением в виде файла. Съемный фланец с элементом НПВО обеспечивает быструю и удобную смену образцов и очистку поверхности кристалла. Высокое качество и повторяемость результатов достигается благодаря отсутствию влияния толщины слоя вещества на форму спектра и интенсивность полос поглощения. Образец сохраняет исходные физико-химические свойства и, при необходимости, может быть в дальнейшем исследован другими методами.

Универсальный прижим приставки оснащен прецизионным рычажным механизмом для быстрого опускания наконечника и микрометрическим винтом, позволяющим предварительно устанавливать оптимальную степень давления – это обеспечивает быстроту смены проб и повторяемость результатов при измерениях. Для удобства при работе с жидкими и пастообразными образцами, а также в режиме ЗДО, предусмотрена возможность поворота консоли прижима на 180°. Приставка укомплектована двумя сменными наконечниками – со сферической рабочей частью и с плоской шарнирной головкой.

Для регистрации спектров зеркального и диффузного отражения применяется сменный столик. Образец располагается на предметной плоскости исследуемой поверхностью вниз. Метод использу-



Рис.6. Мини-пресс в разобранном виде

ется для определения спектральных характеристик оптических деталей, кристаллов, тонких пленок на поверхности, а также при регистрации спектров поглощения крупных цельных объектов. Использование мини-пресса (рис.6) позволяет подготавливать образцы в виде тонкого слоя, раскатанного по зеркальной пластине из легированной стали (излучение дважды проходит сквозь слой вещества, отражаясь от зеркальной поверхности).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алмаз – самый удивительный и таинственный минерал. Он всегда привлекал внимание ученых и постепенно раскрывал свои тайны. Комплексные

#### Технические характеристики приставки НПВО-А

|  |                 |
|--|-----------------|
| • Пропускание в рабочем диапазоне спектра, % от входного сигнала.....                | не менее 25     |
| • Рекомендуемое число сканов при регистрации спектров .....                          | 25              |
| • Время регистрации спектра при 25 сканах (разрешение 4 см <sup>-1</sup> ), сек..... | 30              |
| • Глубина проникновения излучения в образец, мкм .....                               | 5–15            |
| • Минимальная площадь твердого образца, мм .....                                     | 0,5 × 0,5       |
| • Минимальный объем исследуемой жидкости, мл.....                                    | 0,03            |
| • Минимальные размеры образца волокна: диаметр сечения/длина, мм.....                | 0,3/1           |
| • Материал кристалла-подложки.....   | Алмаз           |
| • Диаметр пятна фокусировки, мм .....  | 1,5             |
| • Угол падения излучения (центральный луч) на образец в режиме ЗДО .....             | 45°             |
| • Увеличение микрообъектива .....  | 4 <sup>x</sup>  |
| • Общее увеличение визуального канала .....  | 75 <sup>x</sup> |
| • Поле зрения оптической системы, мм .....   | 1 × 2           |
| • Разрешение цифровой видеокамеры .....  | 2 MPix          |
| • Габаритные размеры, мм .....   | 145 × 125 × 240 |
| • Масса, кг.....   | 2               |

исследования процессов роста кристаллов алмаза в лабораторных условиях и изучение структуры и свойств выращенных алмазов сегодня позволяют не только воспроизвести основные типы кристаллов, существующие в природе, но и получить алмазы с новыми свойствами, аналогов которым в природе не существует.

Управлять свойствами алмаза можно не только в процессе роста. Разработаны методы термобарической обработки алмазов, которые могут изменять структуру и физические свойства как синтетических, так и природных алмазов. Так отжиг при рекордных параметрах – давлении 80 тысяч атмосфер и температуре до 2500°C – влияет не только на трансформацию дефектно-примесной структуры алмаза (агрегацию одиночных атомов азота в пары и другие более сложные центры), но и на аннигиляцию более крупных неоднородностей структуры (например, дефектов упаковки). Теперь в алмазной радуге есть все цвета: морской волны и пурпурно-красный, фиолетовый и зеленый, появляются все новые данные о составе микро и даже нановключений в природных алмазах.

Сегодня на многих предприятиях используются алмазные порошки и наковальни, в радиологии и медицине применяются алмазные элементы для регистрации рентгеновского и гамма-излуче-

ния. Однако, электроника по-прежнему нуждается в полупроводниковых алмазах, а аналитическое приборостроение – в алмазных комплектующих сложной формы, а значит, в высокоточной обработке алмазов. Уникальные свойства алмаза – высокая теплопроводность, прозрачность во многих диапазонах длин волн, низкий коэффициент термического расширения, твердость и химическая устойчивость, возможность легирования и получения полупроводниковых алмазов – будут находить все большее применение в высокотехнологичных областях науки и техники.

\*\*\*

Исследования по выращиванию кристаллов синтетического алмаза, удовлетворяющих требованиям к элементам НПВО-А, выполнены на средства гранта Российского научного фонда (проект № 14-27-00054).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пальянов Ю.Н. Где растут алмазы? – Наука из первых рук, 2008, № 1, с. 12–31.
2. Palyanov Y., Kupriyanov I., Khokhryakov A., Ralchenko V. Crystal Growth of Diamond, in: P. Rudolph (Ed.) Handbook of Crystal Growth (Second Edition). Volume 2a. Elsevier, 2015, pp. 671–713. doi:10.1016/B978-0-444-63303-3.00017-1.

## НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"



### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ: АППАРАТУРА, ТОЛКОВАНИЕ И ПРИЛОЖЕНИЯ

Экман Р., Зильберинг Е.,  
Вестман-Бринкмальм Э., Край А.

Цена: 1090 р.

Написанная при участии видных экспертов из Европы и Северной Америки, книга познакомит читателей с миром масс-спектрометрии, а также перспективами ее использования в различных областях науки. В книге представлена история метода, обсуждение приборов, теории и основных приложений. Особое внимание уделяется применению масс-спектрометрии в таких сферах, как органическая и неорганическая химия, судебная медицина, биотехнологии.

Книга призвана дать широкому кругу читателей фундаментальные знания по масс-спектрометрии, ставшей важной частью академического образования в области аналитической химии.

Москва: Техносфера, 2013. –  
368 с.+ 16 с. цв. вкл.,  
ISBN 978-5-94836-364-6

#### КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319 Москва, а/я 594; ☎ (495) 956-3346, 234-0110; knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru