

GYÉMÁNTOK A VILÁGŪRBEN

Gucsik Arnold – MTA Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, KTM Csillagászati Intézet
Bartók Ádám – Debreceni Egyetem, Ásvány- és Földtani Tanszék

A katódlumineszcens mikroszkópia és spektroszkópia segítségével olyan gyémántmintákat vizsgáltunk, amelyek széles skálán mozognak a laboratóriumi asztróásványtan területén és így kiváló lehetőséget nyújtanak ahhoz, hogy jobban megérthessük a Világűrben lejárló kristályosodási folyamatokat is. A *katódlumineszcens emissziós csúcsok* 77 K hőmérsékleten, 540 nm körüli hullámhossznál csoportosultak, és ezt a trendet – amely a nitrogén atomok átrendeződésének köszönhető – az összes kiválasztott gyémántos minta esetében meg lehetett figyelni. A 77 K hőmérsékleten vizsgált minták csúcsintenzitásai összességében növekedtek a szobahőmérsékleten, 298 K-en mértékéhez képest. Az eredmények igen erős hőmérsékletfüggést mutatnak a gyémántok spektroszkópi tulajdonságaiban. Ez is mutatja, hogy e módszer mennyire hasznos és hatékony eszköze lehet az asztrófizikának, ahol például a planetáris ködökben található szénmódosulatokat, vagy éppen a kiterjedt vörös emissziót kutatjuk. Írásunk ezt a tudományterületet vizsgálja, és közben feltárja a fent említett módszertan további alkalmazási területét is.

Természetes és mesterséges úton növesztett gyémántok

A gyémántok fontos szerepet játszanak nemcsak az anyagtudományok, hanem az űrtudományok esetében is. A szupernóva-robbanás során keletkezett nanogyémántok a primitív meteoritok legfontosabb összetevői lehetnek. A gyémántok emissziós színeit már többben is vizsgálták az elmúlt években. *Tizie* és *Kociak* 2012-ben közzétett publikációja szerint ezek pontszerű zavarok, amelyeket a helyettesítő vagy közbelső atomok, illetve a térűresség különféle konfigurációi okoznak [1]. Az emissziós központok katódlumineszcenciás vizsgálata sokkal nagyobb térbeli felbontást eredményez a többi vizsgálati módszernél. Ezt a technikát a szintetikus gyémántok vizsgálatánál sokkal sűrűbben használják, mint például a kémiaiilag előállított pára lecsapata során, a magas nyomáson és magas hőmérsékleten (HTHP), illetve a robbanás hatására keletkezett ultradiszperz gyémántok esetében. A gyémántokat négy csoportra (1. típus: Ia és Ib, valamint 2. típus IIa és IIb) oszthatjuk a szénrácsban lévő szennyezők alapján. Ezek a következők:

A leggyakoribb az 1. típusú, amelynek nitrogénkoncentrációja 0,1% körüli. Optikai abszorpciójuk és lumineszcens tulajdonságaik alapján, az 1. típusú gyémántok tovább oszthatóak Ia és Ib típusú gyémántokra. Szinte mindegyik természetes eredetű gyémánt az Ia típusba tartozik, ahol a nitrogénszennyezők a szénatomok kristályrácsa körül csoportosulnak.

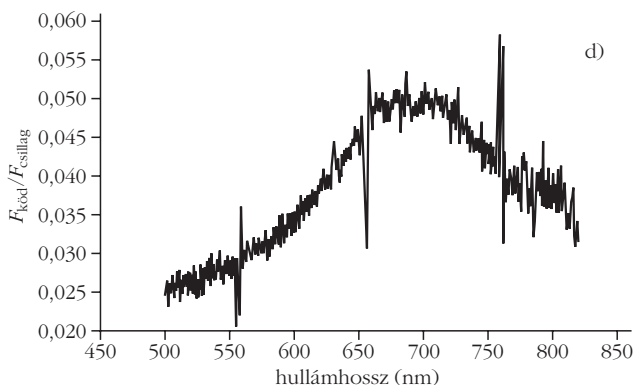
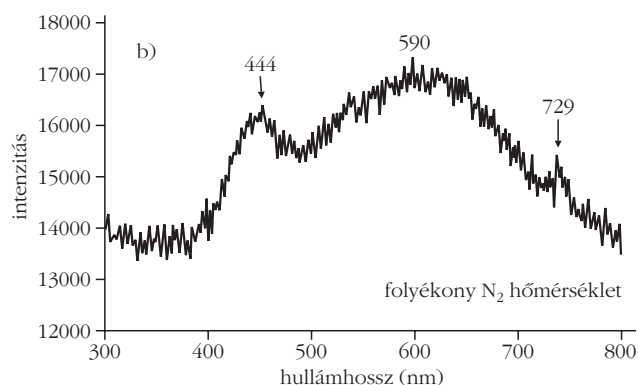
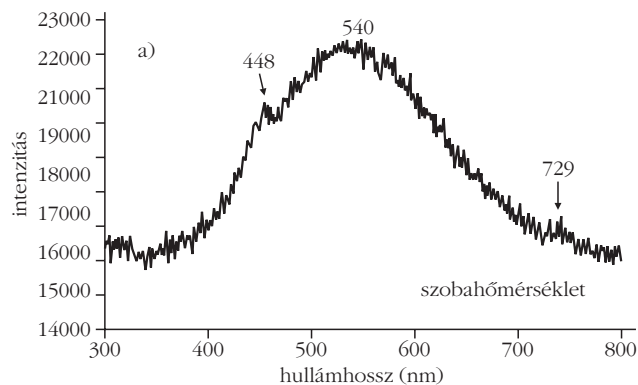
Ezen típusú gyémántok a kék fényt nyelik el és a 415 nm hullámhossznál jelentős, keskeny sávot produkálnak, amelyet az N3-as központhoz rendelhetünk (ahol a gyémántok három nitrogén atomcsoportosulást tartalmaznak). Viszonylag halvány vonal jelenik meg a 478 nm hullámhossznál, amely az N2 központtal van összefüggésben (kék fluoreszkálás). A zöld sávot, amely 504 nm-nél jelenik meg (H3 központ), gyakran kísérik úgynevezett gyenge vállú vagy széles sávú csúcsok 537 és 495 nm hullámhossznál (H4 központ, amely négy helyettesítő nitrogénatomot és két rác süreledést tartalmaz). Mindezek barna, zöld, illetőleg sárga gyémántokban fordulnak elő [2, 3]. A szintetikus gyémántok majdnem mindegyike az Ia típusba tartozik és hidrogén-, illetve nitrogénatomokat, továbbá rácsszennyezőket tartalmaznak. Színük eredete azonban még mindig bizonytalan [2, 3]. Viszonylag kevés nitrogént tartalmaznak (0,1%) és ez is nagyrészt a kristályszerkezetbe van zárva.

A 2. típusú gyémántok, amelyek magas nyomás alatt jöttek létre, nem tartalmaznak nitrogénszennyezőket és nem mutatnak abszorpciós vonalakat az elektromágneses spektrum láthatófénytartományában. A IIa típusú gyémántok szintelenségét azok szerkezeti tökéletlenségeinek tudhatjuk be, amelyek magas nyomás és hőmérsékleti viszonyok között jöttek létre. A IIb típusú gyémántok bórszennyezőket tartalmaznak, amelyeknek köszönhetően jellegzetesen zöld, kék és vörös színűek [2, 3].

A gyémántoknak igen fontos szerepük van a csillagközi térben. Az utóbbi évtizedekben sok közlemény számolt be olyan modellekről, amelyek a csillagközi anyag alapját képező poranyagot állították középpontba. A csillagközi ködöknek van egy fontos tulajdonságuk, a kiterjedt vörös emisszió, amelyet úgy értelmeznek, mint a poranyag fotolumineszcenciáját. Az emisszió forrását *Duley* írta le először 1985-ben [4]. Az ő modelljében minden egyes porrészecske szén-szemcséket tartalmaz, amelyek hidrogénben dúsak és ultraibolya sugárzás alatt lumineszkálásra képesek. Gyakran szobahőmérsékleten (298 K) végzik el ezeket a kísérleteket, azonban a valóságban ez teljesen más körülmények között játszódik le.

Mikro- és nanogyémántok SEM-CL vizsgálata 298, illetve 77 K hőmérsékleten

A vulkanikus kőzetből származó, magas nyomáson és hőmérsékleten keletkezett természetes gyémánt pásztázó elektronmikroszkópiás katódlumineszcenciás spektroszkópia (SEM-CL) vizsgálatával felvett spektruman jelentős széles sávú centrum jelent meg 541 nm hullámhosszon, 298 K és 77 K hőmérsékleten. A szobahőmérsékleten kapott katódlumineszcenciás spekt-



1. *ábra.* Magas hőmérsékleten és magas nyomáson növesztett mikrogyémántok szobahőmérsékleten és folyékony nitrogén hőmérsékleten készített katódlumineszcens spektrumai – a) és b) adatai [7] alapján – hasonlóságot mutatnak a (c) NGC 7023 nyílthalmaz és reflexiókód (d) csillagászati spektrális sajátosságával (*Adolph Witt*, University of Toledo, USA adatai alapján). Ezek az adatok is megerősítik azt a feltételezést, hogy a kiterjedt vörös emisszió forrása alacsony hőmérsékletű gyémánt is lehet.

rumot összehasonlítva a folyékony nitrogén hőmérsékleti (77 K) spektrummal, megjelenik egy gyenge vállú emissziós központ 488 nm hullámhossznál. Ezen minták mérete tipikusan néhány száz mikrométer. A laboratóriumi körülmények között létrehozott gyémántok katódlumineszcenciás spektrumát szobahőmérsékleten vizsgálva 540 nm hullámhossznál tapasztalunk egy széles sávú kiemelkedést. Mindezt 77 K hőmérsékleten vizsgálva 590 nm hullámhossznál mutat széles sávú kiemelkedést. Mindkét katódlumineszcenciás spektrumnak 445 nm hullámhossznál vannak sávjai (448 nm szobahőmérsékleten és 444 nm folyékony nitrogén hőmérsékleten), valamint 729 nm hullámhossznál, amelyek sokkal látványosabbak 77 K hőmérsékleten. A fentebb említett 448 nm és 444 nm hullámhossznál bekövetkezett csúcsváltások okai még nem igazán ismertek.

A kémiaiag létrehozott pára lecsapása során létrejött gyémántok mintái szobahőmérsékleten (298 K) igen zajos, széles sávú spektrumot rajzolnak 370 és 400 nm hullámhosszak közt, a spektrum többi részén pedig alig látszik változás. 77 K hőmérsékleten nézve a mintánk katódlumineszcenciás spektrumát, 509 nm hullámhossznál jelenik meg a széles sávú kiemelkedés és emellett még 489 nm hullámhossznál egy vállcsúcs is feltűnik. Mintánk szemcséinek nagysága 250 mikrométer. Az ultradiszperz, detonáció következtében létrejött nanogyémántok erős, grafitartalmú robbanásos szintézis hatására jöttek létre. A minták méretei 3 és 9 nm közt vannak. A szobahőmérsékleten

(298 K) vizsgált katódlumineszcenciás spektrum két széles sávú kiemelkedést mutat 388 nm és 422 nm hullámhosszon. A 77 K hőmérsékleten vizsgált spektrum 550 nm hullámhosszon mutat széles sávú központot, amely három vállcsúcsból áll, 448 nm, 476 nm és 590 nm hullámhosszaknál. A Boroskino, a Mihgei-típusú szénkondritok egyike, amely viszonylag nagy mértékben tartalmaz finomszemcsés mátrixot és jelentős hidratált ásványfázist. A kémiai gőz lecsapása során keletkezett boroskinói nanogyémántok katódlumineszcens spektruma 540 nm hullámhossznál mutat kiemelkedést (szobahőmérsékleten, 298 K), ellentétben a kémiai gőz lecsapása során keletkezett nanogyémántokkal, amely minták spektrumai 77 K hőmérsékleten vizsgálva eléggé zajosak és majdnem csúcstalanok.

A Világűr

Kanda és Jia 2001-ben kiadott tanulmánya szerint a 390 nm hullámhossznál megjelenő kiemelkedéseket elsősorban a kémiaiag létrehozott pára leválasztásakor és a magas nyomáson és hőmérsékleten (HTHP) keletkezett gyémántok esetében figyelték meg [5]. 451 nm hullámhossznál úgyszintén megjelenik egy csúcs, amely a kristályszerkezet változásával függ össze: rombos vagy tetragonális rendszer alakul ki, amelyeket a természetes barna gyémántoknál írtak le először [3]. Az 540 nm hullámhossznál megjelenő emissziós

sávok kijelölése nem mindig egyértelmű, de kijelenthető, hogy ezek megfelelnek a diszlokációs központoknak, ahol nitrogénatomok vannak jelen.

A katódlumineszcenciás spektrum alapján a gyémántokban igen alacsony a nitrogénkoncentráció. Ennek ellenére a 20 ppm-nél kisebb nitrogénkoncentráció lehetővé teszi a lumineszkálást, főleg a II. típusú gyémántok esetében [3]. A robbanásos eljárással, laboratóriumi körülmények között létrehozott gyémántok mintáiban, 550 nm hullámhossznál kirajzolódó széles sávú kiemelkedés és az 590 nm hullámhossznál megfigyelhető vállcsúcsok a rácsszerkezetben megjelenő diszlokációkkal magyarázhatók [3].

Asztroásványtani szempontból a meteoritokból származó poranyagnak két lehetséges forrása lehet:

- A kőzettestek geológiai fejlődését a naprendszeri anyagból származtatják,
- A gravitációs összeomlás során a naprendszeri anyagba behatolt a csillagközi anyag.

Így a naprendszeri és a csillagközi nanogyémántok mind fizikai, mind pedig kémiai paramétereikben különböznek egymástól. A lehetséges különbségek a következők:

- izotópos összetétel,
- szennyezők előfordulása,
- kristályrác/szerkezet.

Duley 1988-ban írta le először a protoplanetáris környezetben lévő nanogyémántok jelenlétét [6]. Előszörban azt vette figyelembe, hogy a szilárd anyagok katód- és fotolumineszcenciája fizikailag nagyon hasonló jelenség. Laboratóriumi vizsgálataink eredményeit (1.a és 1.b ábrák) a kiterjedt vörös emisszió forrásaként értelmezhetjük, például az NGC 7023 nyílthalmaz és reflexiós köd esetében is (1.c és 1.d ábrák). Arra a következtetésre jutottunk, hogy a nanogyémántok katódlumineszcenciás spektruma és profilja igen erős korrelációt mutat a kiterjedt vörös emissziós (angol: Extended Red Emission) spektrum tulajdonságaival. Ez azt jelenti, hogy egy viszonylag alacsony hőmérsékletű nanogyémánt is lehet a kiterjedt vörös emisszió forrása.

A meteoritokból származó nanogyémántok keletkezési folyamatairól két forgatókönyv létezik, amelyek a következők:

- kémiaileg létrehozott pára lecsapódása,
- sokkhatás.

A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok azt mutatják, hogy a kémiaileg létrehozott pára lecsapódása során sokkal gyakrabban keletkeznek gyémántok.

Következtetés

A szintetikus (kémiaileg létrehozott pára lecsapódása és robbanásos folyamat által, laboratóriumi körülmények között létrehozott) mikro- és nanogyémántok pásztázó elektronmikroszkópi, katódlumineszcenciás spektroszkópiai tulajdonságait szobahőmérsékleten (298 K) és folyékony nitrogén hőmérsékletén (77 K) is megvizsgáltuk. Ugyanezen paraméterek mellett a természetben előforduló gyémántok magas nyomáson és magas hőmérsékleten (HPHT) keletkezett, illetve meteoritokból származó mintáit is áttanulmányoztuk, különös hangsúlyt fektetve asztrofizikai alkalmazásukra. A tanulmány előzetes eredményei alapján elmondható, hogy ez az asztrofizika igen hasznos és hatékony eszköze, amit már más anyagokon (például forszterit) is sikerült igazolni. A kiválasztott mintákon további vizsgálatokra van szükségünk ahhoz, hogy pontosabban tudjuk azonosítani a diszlokációs központokat, felhasználva mindehhez az elektronspinrezonanciát, kombinálva az infravörös spektroszkópiával.

Irodalom

1. L. H. G. Tizei, M. Kociak: Spectrally and spatially resolved cathodoluminescence of nanodiamonds: Local variations of the NV0 emission properties. *Nanotechnology* 23 (2012) 175702.
2. J. Walker: Optical absorption and luminescence in diamond. *Rep. Prog. Phys.* 42 (1979) 1605–1659.
3. A. M. Zaitsev: *Optical Properties of Diamond*. p. 507. Springer, Berlin, 2001.
4. W. W. Duley: Evidence for hydrogenated amorphous carbon in the red rectangle. *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.* 215 (1985) 259–263.
5. H. Kanda, X. Jia: Change of luminescence character of Ib diamonds with HPHT treatment. *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1665–1669.
6. W. W. Duley: Sharp emission lines from diamond dust in the red rectangle? *Astrophys. Space Sci.* 150 (1988) 387–390.
7. A. Gucsik, H. Nishido, K. Ninagawa, U. Ott, A. Tsuchiyama, M. Kayama, I. Simonia, J-P. Boudou: Cathodoluminescence Microscopy and Spectroscopy of Micro- and Nanodiamonds: An Implication for Laboratory Astrophysics. *Microsc. Microanal.* 18 (2012) 1285–1291.

Jobb egy mentőötlet mint öt mentő egylet

– írta Karinthy Frigyes az egyletistápolás margójára.

Most Társulatunk kér egyletmentő ötleteket!



Ezek az ötletek nem vesznek el,

ha a <http://forum.elft.hu>

linken, az ELFT stratégiai vitafórumán adjuk elő.

