

Синтез минералов



Синтез минералов

в трех томах

Том 3

издание второе,
переработанное и дополненное



Александров «ВНИИСИМС» 2000

Синтез минералов. В 3-х томах. Том 3.— Изд. второе, переработанное и дополненное.— Александров: ВНИИСИМС, 2000. 416 с., ил.

В книге показаны принципиальные особенности промышленного производства алмазов; описаны термодинамические основы и кинетика спонтанного процесса кристаллизации. Даны теоретические рекомендации по применению синтетических алмазов в промышленности. Приводятся методы извлечения алмазов из продуктов спекания.

Для специалистов, занимающихся синтезом монокристаллов и исследованием свойств, минералогов, кристаллографов, разработчиков электронных устройств.

Табл. 38, ил. 155, список лит.— 198 назв.

Редакционная коллегия:

Б. А. Дороговин, академик МАНПО (отв. редактор),
Е. В. Полянский, академик МАНПО, чл.-корр. РАЕН (зам. отв. редактора),
Ю. А. Белякова (отв. секретарь), *А. Б. Дубовский*, *В. А. Лантев*,
А. А. Марьин, *Н. Г. Санжарлинский*, *С. А. Смирнова*,
П. П. Шванский, *Е. Г. Яроцкая*.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий — третий — том монографии «Синтез минералов» второго дополненного издания посвящен алмазу, который без преувеличения можно назвать стратегическим материалом периода научно-технической революции. Действительно, современный технический прогресс немыслим без широкого применения алмазных материалов, ставших одним из определяющих факторов повышения производительности труда, обеспечения высокого качества, надежности, долговечности различных устройств и приборов.

Кроме того, уникальные физико-химические свойства алмаза, такие, как твердость, теплопроводность, теплоемкость, устойчивость к агрессивным средам и радиации, способность к легированию электрически активными примесями и др., позволяют использовать его не только традиционно в качестве абразивного материала, но и как перспективный полупроводник в электронике, атомной энергетике, биологии, медицине, приборостроении и т. д.

В этой связи содержание книги естественным образом разделяется на две части. К первой относятся результаты технологических разработок по получению монокристаллов алмаза, как сверхтвердого материала в условиях высоких давлений и температур в системе металл—графит (главы 1—3, 5, 6, 10, 11). Здесь же приведены результаты исследований процессов выращивания легированных монокристаллов алмаза, изучения электрофизических свойств и приборных эффектов на их основе, определения перспективных областей применения (главы 4, 7—9).

Вторая часть данного тома посвящена построению обобщенной кристаллографии алмазоподобных структур, способной адекватно отображать симметрию таких неклассических объектов, как фазы высокого давления, наноструктурированные материалы и особенно тонкие пленки, в которых частичный или полный отказ от монокристалльности и наличие напряжений программируются изначально. Необходимость создания такого аппарата выяснилась уже к середине XX века, но лишь замена евклидова базиса структурной кристаллографии на более общий базис алгебраической (проективной) геометрии позволила, в основном, решить эту задачу.

Несмотря на относительную математическую сложность изложенного в этой части тома аппарата, его практическое применение представляется вполне реальным. В частности, оно способно избавить материаловеда, химиков, физиков и ученых других специальностей от трудоемких и неэффективных эмпирико-интуитивных подходов и построений, применяемых в настоящее время при моделировании синтеза алмазоподобных структур.

ЧАСТЬ 1

СИНТЕЗ АЛМАЗА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

УДК 548.5 (666.233)

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЯМОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА В АЛМАЗ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО РАСТВОРА УГЛЕРОДА

М. И. Самойлович, Н. Г. Санжарлинский

В настоящее время практически все существующие способы получения алмаза относятся к кристаллизации его из растворов углерода в расплавах металлов и к прямому превращению из графита, поскольку обе фазы являются полиморфными модификациями углерода. Долгое время попытки наблюдения прямого перехода были безуспешны, пока уровень развития физики высоких давлений не позволил создать аппараты, развивающие сверхвысокие давления (15 ГПа и более). При статическом давлении прямое превращение графита в алмаз было осуществлено при $p = 13$ ГПа и $T = 3000$ К.

Проведенные термодинамические расчеты показали [1], что в использованном приближении не запрещено получение алмаза из графита и при более низких значениях давлений и температур, как, например, при кристаллизации в присутствии расплавленных металлов, хорошо растворяющих углерод. Однако при этом необходимо иметь в виду, что в первом случае мы имеем дело с двухфазовым равновесием, а во втором, по меньшей мере, с трехфазовым. Известно, что увеличение числа существующих фаз в значительной степени усложняет диаграмму состояния, в частности, могут изменяться ширина метастабильных областей, поверхностная энергия межфазных границ и т. п.

В основе классических методов определения линии равновесия алмаз—графит лежит предположение о возможности протекания данного фазового перехода в изотермо—изобарических условиях, т. е. при расчетах используются термодинамические потенциалы Гиббса графита и алмаза [1].

В работе [1] приводится один из возможных способов расчета областей термодинамической стабильности графита и алмаза. Изменение свободной энтальпии ΔG превращения графита в алмаз может быть представлено как

$$(\Delta G)_T^0 = (\Delta H)_T^0 + T (\Delta S)_T^0 + p (\Delta V)_T^0, \quad (1)$$

где $(\Delta H)_T^0 - T (\Delta S)_T^0 = (\Delta G)_T^0$ — изменение свободной энтальпии от температуры T при атмосферном давлении.

В то же время имеем:

$$(\Delta H)_T^0 = (\Delta H)_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta G_1 dT);$$

$$(\Delta S)_T^0 = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

где $(\Delta H)_T^0$ и $(\Delta S)_T^0$ — соответственно энтальпия и энтропия превращения графита в алмаз как функция температуры при атмосферном давлении.

Для вычисления мольных объемов графита и алмаза при всех давлениях и температурах можно воспользоваться приближенным соотношением

$$V_T^0 = V_{298}^0 (1 - \alpha p) [1 + \alpha (T - 298)],$$

где α — коэффициент сжимаемости; α — коэффициент термического расширения.

В этом случае формула примет вид:

$$(\Delta G)_T^0 = (\Delta G)_T^0 + \int_1^p (\Delta V)_T^0 dp.$$

Равновесное давление при всех температурах находится из условия $(\Delta G)_T^0 = 0$.

Как следует из приведенного расчета, энтальпия превращения графит—алмаз вычисляется на основании закона Гесса, который предполагает, что тепловой эффект химических реакций не зависит от промежуточных стадий, через которые она проходит, а определяется лишь природой исходных и конечных веществ. Другими словами, закон Гесса вполне справедлив лишь для процессов, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении. Рассмотрим применимость сделанных допущений для случая фазового равновесия графит—алмаз.

Формально требования изобаричности невыполнимы из-за существенно большей разности удельных объемов графита и алмаза. Но поскольку при переходе графит—алмаз величиной работы $\int p dV$ нельзя пренебречь и учитывая, что процессы кристаллизации не относятся к изоэнтропийным (из-за наличия, в частности, необра-

тимых потоков тепла и диффузии, т. е. источников энтропии), закон Гесса неприменим. Кроме того, переход графит—алмаз относится к монотропным, и в этом смысле необратимость процесса уже подразумевается.

При выращивании кристаллов важное значение также приобретает вопрос, касающийся ширины метастабильной области системы (особенно в данном случае, когда переход графит—алмаз характеризуется значительной структурной перестройкой). Существуют две термодинамические трактовки метастабильных состояний. В частности, разделяют два типа устойчивости гомогенных систем: устойчивость относительно непрерывных изменений данной фазы и устойчивость относительно образования новых фаз (в макроскопическом смысле). Согласно принципу равновесия Гиббса, условием устойчивости является

$$\Delta u > 0; \quad (2)$$

для состояния безразличного равновесия

$$\Delta u = 0; \quad (3)$$

и для состояния неустойчивого равновесия

$$\Delta u < 0,$$

где u — энергия системы.

Фазы, неустойчивые по отношению к бесконечно малым изменениям, не могут существовать. Поэтому под устойчивым состоянием понимают обычно состояние, устойчивое относительно непрерывных изменений. Но будучи вполне устойчивой относительно непрерывных изменений, фаза может оказаться неустойчивой по отношению к образованию из нее другой макроскопической фазы. В этом случае для некоторых конечных изменений неравенство (2) не выполняется. Если же условие (2) выполняется для любых конечных изменений, например, при внесении затравочного кристалла, фаза является вполне устойчивой. В первом случае говорят о метастабильном, во втором — о стабильном состояниях фазы.

При выполнении условия (3) возникает безразличное равновесие, отвечающее границе устойчивости относительно конечных изменений. Поскольку такие фазы могут существовать друг с другом, кривая двухфазного равновесия является той кривой, которая разграничивает стабильные и метастабильные состояния.

Таким образом, из термодинамики макроскопических фаз логически вытекает существование стабильных, метастабильных и неустойчивых состояний, устанавливается положение метастабильной области на диаграмме состояния системы и определяется относи-

тельная роль метастабильной и неустойчивой областей в окрестности критической точки, где границы этих областей пересекаются. Из этого следует, что последовательный термодинамический анализ предоставляет возможность изучить особенности как прямого перехода графита в алмаз, так и кристаллизации алмаза из пересыщенных растворов углерода в расплавах металлов.

Действительно, при термодинамическом описании равновесия и фазовых превращений I рода в твердом теле, сопровождающихся большим скачком мольных объемов, возникают определенные трудности, связанные с наличием гистерезиса в параметрах перехода при прямом и обратном превращениях, а также с необходимостью создания и, следовательно, учета конечного пересыщения для образования критического (жизнеспособного) зародыша новой фазы. Величина гистерезиса определяется наряду со скачком в объеме, а также различиями в модулях упругости фаз и кристаллографическими факторами, связанными со сложностью их структур. Поскольку характерной особенностью твердых тел является возникновение и развитие в них значительных градиентов напряжений, то становится понятным физический смысл монотропности многих типовых фазовых переходов I рода в твердом теле (например, графит—алмаз).

Зачастую при рассмотрении таких переходов линия равновесия формально рассматривается как линия равенств химических потенциалов ($\mu(p, T)$) обеих фаз. При этом чаще всего игнорируются условия механического равновесия фазовой границы и то, что функция $\mu(p, T)$ в области метастабильности (а эта область обязана существовать, поскольку фазовые переходы I рода могут реализовываться только через процесс образования зародыша новой фазы) не определена и ее нельзя рассматривать как аналитическое продолжение функции из области стабильности, отвечающей полностью равновесному состоянию вещества [2]. В данном случае образование зародыша конечных размеров, а следовательно, необходимость учета межфазной энергии и возникающих упругих полей в системе существенно меняют условия равновесия в системе, так что каждому метастабильному состоянию отвечает равновесие с зародышем новой фазы определенных размеров. При этом упругое поле, возникающее из-за контакта фаз с различными деформациями и мольными объемами, при определенных условиях оказывается пропорциональным не площади поверхности контакта, а объему фаз [3]. С учетом возникающей из-за гистерезиса необратимости процессов (понятие линии равновесия в известной мере теряет смысл) и невозможности трактовки термодинамического описания как предельного случая кинетического подхода при бесконечно

малом отклонении системы от равновесия, становится понятна ограниченность расчетов по термодинамическим функциям без учета деформации и зародышеобразования. Эти трудности будут подробнее обсуждены в рамках развитого в работах А. Л. Ройтбурда, Б. Я. Любова и др. представления о фазовом переходе как стохастическом процессе (характеризуемом параметром перехода ϕ), в ходе которого система эволюционирует через цепь метастабильных состояний. Для этого рассмотрим переход графит—алмаз с учетом упругих полей деформаций без конкретизации механизма такого превращения, поскольку имеющихся в настоящее время экспериментальных данных для этого недостаточно.

Как известно, для нахождения условий фазового равновесия зародыша определенного заданного размера необходимо учитывать разность свободных энергий графита и алмаза (ΔG_v), а также затраты энергии, обусловленные возникновением поверхности раздела фаз ΔG_s и упругих полей деформации $\Delta G_{\text{деф}}$:

$$\Delta G_{z-a} = -\Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_{\text{деф}}.$$

Само по себе понятие равновесия, как выше обсуждалось, может иметь различный физический смысл при фазовых превращениях, тем более протекающих в твердых телах. Действительно, поскольку деформационная составляющая зависит от степени когерентности межфазных границ и времени релаксации τ , а также от кристаллографических факторов обеих фаз, то в общем случае без дополнительных допущений нельзя его нормировать ни на объем (т. е. включить в ΔG_v), ни на площадь поверхности (т. е. включить в ΔG_s), поскольку при упругом взаимодействии происходит трансформация части межфазной энергии в объемную энергию фаз.

В применении к алмазу это иллюстрируется двумя различными методами получения алмаза из графита при прямом превращении. Так, в случае динамических методов превращения протекают с большими скоростями и при значительном отклонении от равновесия, когда малоподвижные структурные конфигурации, возникающие вследствие релаксации, неустойчивы и разрушаются в процессе движения границ. Иначе обстоит дело при статических методах, когда превращения идут с малой скоростью и, следовательно, больше подвержены действию релаксационных процессов. В этом случае возникает сильная температурная зависимость.

В случае твердого тела привычное условие равновесия $dG = 0$ или $\frac{dG}{dr} = 0$, где r — размер зародыша алмазной фазы, в известной мере теряет физический смысл в силу необратимости процесса,

обусловленного деформационным гистерезисом. Действительно, требование $\frac{dG}{dr} = 0$ будет давать разные значения r при прямом и обратном превращениях, причем в ряде случаев барьер для обратного перехода бесконечно велик, поскольку для прямого перехода требуется выполнение условия $\Delta G_V - \Delta G_S = \Delta G_{\text{деф}}$. Фактически уже необратимость процесса налагает запрет на условие $\Delta G = 0$, и в лучшем случае можно найти перевальные значения параметров (энергия, критический радиус и т. п.), а также температуры или давления, при которых энергии исходного и конечного состояния равны ($\Delta\mu = 0$). Если в процессе превращения когерентность сохраняется, то в $\Delta\mu$ можно при определенных условиях включить и упругие поля.

В случае же стационарных неравновесных систем производство энтропии, как известно [2], минимально, а требование $dS = 0$ сведется к требованию $d\mu = 0$ (т. е. нет изменения свободной или, точнее, внутренней энергии) и $dN = 0$ (нет изменения числа частиц в каждой фазе), что фактически означает наличие зародыша определенного размера в контакте с другой фазой (т. е. с обменом частицами). Эта ситуация в случае системы графит—алмаз усложняется тем, что для однокомпонентных систем [3] нет точки стабильного равновесия фаз, только метастабильное, так как к температуре равновесия изолированных фаз примыкает область, где двухфазная система термодинамически невыгодна из-за внутренних напряжений. В данной области превращения могут происходить при условии релаксации внутренних напряжений в основном за счет нарушения когерентности [3]. При этом повышается барьер превращения, хотя зарождение может происходить при малых отклонениях от равновесия. Таким образом, в случае твердотельных превращений требование равенства минимумов свободных энергий изолированных фаз еще ничего не означает, поскольку перехода, т. е. динамического равновесия, как такового, может и не быть.

Требование $\Delta G = 0$ фактически означает, как правило, равенство нулю всех трех членов и при твердотельных превращениях в общем случае является, очевидно, слишком сильным. В частности, оно может охарактеризовать границу и особенности превращения в каждую сторону (т. е. $\Delta G_{\text{деф}} = \Delta G_V - \Delta G_S$). Поэтому имеет смысл рассмотреть, что означает требование равенства нулю отдельных членов. Условие $\Delta G_{\text{деф}} = 0$ есть условие пренебрежимости деформационными эффектами и отсутствия соответствующего гистерезиса (в случае прямого перехода графит—алмаз не реализуется).

Равенство $\Delta G_V = 0$ или $\Delta G_V + \Delta G_S$ (при задании радиуса зародыша ΔG_S можно включить в ΔG_V) означает условие, когда граница устойчивости при заданном радиусе зародыша определяется деформационными полями (в случае статических методов прямого превращения графит—алмаз это условие имеет место при низких температурах, когда $\Delta G_{\text{деф}} \gg \Delta G_V, \Delta G_S$). Условие $\Delta G_S = 0$ фактически означает, что мы пренебрегаем процессами зародышеобразования (случай $\Delta G_V = 0, \Delta G_S = 0$ и $\Delta G_{\text{деф}} = 0$ сводится к $\Delta \mu = 0$).

Таким образом, все рассмотренные случаи характеризуют равновесие фаз, однако каждый раз в это надо вкладывать различный физический смысл. Рассмотрим это подробнее в применении к проблеме образования алмаза из графита (или другого углеродсодержащего материала).

В случае роста кристаллов важно рассмотреть именно динамику превращения одной фазы в другую, т. е. возможность обратимости (или пренебрежимо малых скачков) параметров превращения, так чтобы можно было найти барьер превращения и определенный параметр перехода ϕ , для которого $\left. \frac{dG}{d\phi} \right|_{\phi = \phi_1} = 0$ и $\left. \frac{dG}{d\phi} \right|_{\phi = \phi_2} = 0$, т. е.

значения ϕ_1 и ϕ_2 , при которых G минимально и $G(\phi_1) = G(\phi_2)$. Например, учитывая, что рост кристаллов из растворов относится к когерентным процессам, следует напомнить, что работа по переводу частицы (атома) из излома в среду (или обратно) равна разнице химических потенциалов среды и кристалла.

Равновесие (понимаемое как ростовая жизнеспособность) между зародышем алмаза определенного размера r и окружающей его исходной фазой будет иметь место при выполнении условия $\Delta G_{r-a} = 0$. Это осуществляется при равенстве нулю всех слагаемых или их суммы, что возможно при приложении к системе компенсирующего давления.

В изотропном приближении изменение свободной энергии при таком фазовом превращении для двух случаев: полного или частичного сохранения и полного нарушения когерентности границ — равно

$$\Delta G = -\Delta G_V(r^3) + \Delta G_{\text{деф}}(r^3) + \Delta G_S(r^2);$$

$$\Delta G = \Delta G_V(r^3) + \Delta G_S(r^2) + \Delta G_{\text{деф}}(r^2),$$

где r^3 и r^2 в скобках показывают пропорциональность объему и площади поверхности (для межфазной энергии — ΔF_S) зародыша новой фазы соответственно, ΔG_V — изменение свободной энергии в отсутствие упругих полей, $\Delta G_{\text{деф}}$ — энергия упругого поля на еди-

ницу объема и единицу поверхности в первой и второй формулах соответственно. При таком подходе используется «полевое» описание фазового превращения [3], когда предполагается, что одна фаза из другой может быть получена путем непрерывного изменения набора параметров (в данном случае параметров, описывающих упругое взаимодействие при заданном пространственном распределении фаз). В термодинамике необратимых процессов рассматриваются случаи, когда внутреннее состояние замкнутой системы может быть задано последовательностью внутренних переменных. В частности, если рассматривается превращение одного вещества в другое, причем потенциальный барьер, т. е. энергия на единицу объема по внутренней координате, значительно превышает разность потенциальных энергий этих веществ, то при равновесии обе фазы устойчивы. Ниже будет показано, что при температурах не очень высоких (< 1000 К) и в отсутствие растворителей, окислителей и др. графит и алмаз разделены таким высоким потенциальным барьером (ΔG_{def}), что они могут и должны считаться устойчивыми фазами. Другое дело, что для алмаза можно подобрать растворитель или окислитель (как и для каждого вещества), чтобы стимулировать его превращение в другие фазы, но это не имеет непосредственного отношения к расчету равновесия фаз графит—алмаз.

В классическом приближении ([1] и др.) определение равновесия графит—алмаз основано на расчете изменения свободной энергии (в предположении обратимости перехода, хотя он явно монотропен) без учета упругих полей и образования зародыша, фазовые переходы I рода идут только через образование зародыша, что приводит к значительным расхождениям между расчетными и экспериментальными p , T -параметрами для процесса прямого превращения. Дальше приводятся результаты расчета нижней границы пересыщения ΔG , а точнее, при заданных T , способствующих образованию зародышей алмаза в графитовой фазе при условии полного или частичного сохранения когерентности межфазных границ. Дело в том, что учесть возможные нарушения когерентности (наиболее эффективного способа уменьшения свободной энергии гетерофазной системы) невозможно, так как механизм и времена релаксаций упругих напряжений в алмазе и графите мало изучены. Поэтому не будем совместно рассматривать процессы фазового превращения и деформации, а ограничимся расчетом $\Delta G_V = \Delta G_{def}$. Следует подчеркнуть, что такой подход уже подразумевает необратимость процесса из-за наличия эффективного гистерезиса, обусловленного различиями в кристаллографических и упругих пара-

метрах преобразующих фаз. Существует еще и вторая трудность при подобном расчете — отсутствие данных о механизме прямого перехода графита в алмаз, поскольку есть все основания считать, что фазовый переход I рода с таким большим скачком мольных объемов должен включать образование промежуточных фаз как за счет фазовых переходов I рода, так и, возможно, II рода за счет закономерного изменения в целое число раз параметров решетки этих промежуточных фаз. Ясно, что различия в статистических и динамических методах нагрузки при твердотельных фазовых переходах сводятся к различиям в относительных скоростях образования зародышей и релаксации упругих напряжений, а также к различиям в механизмах сохранения, движения и распада межфазных границ. Хотя сделать детальный расчет упругих полей в настоящее время невозможно, однако можно рассмотреть этот механизм в следующем порядке. В данном случае упругая энергия на единицу объема зародыша равна приблизительно $\Delta G_{деф} \approx G(u_{ik}^0)^2 + K_V(u_{ii}^0)^2$, где коэффициенты u_{ik}^0 ($i \neq k$) характеризуют сдвиговые явления, т. е. изменение углов между соответствующими кристаллографическими плоскостями, u_{ii}^0 характеризуют относительное изменение объема, а G и K_V — модули сдвига и объемного сжатия (для графита и алмаза модули сдвига равны 480 и 440 ГПа, а модули объемного сжатия ≈ 440 и 34 ГПа, соответственно). При расчетах нижней границы превращения графита в алмаз использовались как близость обоих модулей сдвига, так и незначительная величина объемного модуля графита, т. е. данными слагаемыми в определенных случаях можно пренебречь, тогда как для обратного превращения ситуация иная, что и обуславливает монотропность превращения. Как показывают расчеты [3], для простейших структур (в том числе и для рассматриваемого типа) коэффициенты u_{ik}^0 с точностью до членов второго порядка малости пропорциональны относительному изменению мольных объемов $\frac{\Delta V}{V}$ (в общем виде это не так, и, по-видимому, речь может идти только о степенной асимптотике, например, типа $\Delta F_{деф} \approx \text{const} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^D$, где D несколько более 2. Поэтому для оценки ΔF использовалась формула $\Delta G_{деф} = KG \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2$, где коэффициент K оценивался как с точки зрения кристаллохимии (с учетом известной характерной преимущественной ориентации плоскостей {111} образующегося алмаза относительно плоскостей типа {0001} исходного графита), так и просто подгонкой (в зависимости от ис-

пользуемых опорных точек) расчетных значений. При этом использовались экспериментальные значения (при различных p , T -параметрах) мольных объемов графита и алмаза, а также их модулей сдвига.

Проведенные в таком приближении расчеты ΔG и оценка величины порогового давления, при котором начинается образование алмаза (значение коэффициента K изменяется от 0.62 до 0.65), показывают, что при учете упругих полей нет заметного расхождения между расчетными и экспериментальными данными по прямому превращению графита в алмаз.

Интересно отметить, что расчеты равновесия без учета упругих полей дают достаточно хорошие совпадения p , T -параметров синтеза при использовании расплавов некоторых металлов переходных групп. Хотя в данном случае речь должна идти не о фазовом превращении графита в алмаз, а о перекристаллизации графита в алмаз. Такое совпадение неудивительно, ведь в расплавах металлов, называемых обычно катализаторами-растворителями, $\Delta G_{\text{деф}}$ мало. В этом случае при росте кристаллов путем встраивания атомов (молекул) в изломы (за счет атомарной и кинетической шероховатости) химический потенциал частицы в кристалле равен ее химическому потенциалу в растворе. Поэтому при использовании графита в качестве шихты p , T -параметры области равновесия (индивидуальные для каждого типа расплава) должны быть близки к расчетным значениям в классическом приближении. Однако также хорошо известно, что при понижении температуры (и давления) ниже определенной величины ($< 1400-1300$ К) никакого совпадения в экспериментальных и расчетных данных не наблюдается, так как число зародышей резко уменьшается, и рост алмаза фактически прекращается. Несомненно, в этом случае начинают сказываться такие факторы, как химические и структурные характеристики расплава. О том, насколько важную роль играет структура расплава, свидетельствуют эксперименты по введению в систему роста металлов, слабо взаимодействующих с углеродом, Sb, Sn, Ge, Cu. На основании экспериментов можно сказать, что ни изменением относительных растворимостей графита и алмаза, ни изменением поверхностной межфазной энергии (ΔF_s) нельзя объяснить экспоненциальный рост порогового давления, начиная с определенных концентраций этих добавок. Ясно, что при расчете области равновесия графит-раствор углерода необходимо учитывать такие факторы, как относительные растворимости и межфазные энергии границ этих фаз, степень отклонения раствора в расплаве от идеаль-

ного, степень его упорядочения, коэффициенты активности и конфигурации активационных комплексов и др.

Следовательно, везде речь шла об условиях роста алмазной фазы, а не просто об образовании мелких кристаллов-зародышей, усов, пленки и т. д., что возможно при определенных условиях углеродвыделяющих реакций практически при любых p , T -параметрах. Ведь пропорциональность ΔG_s площади поверхности зародыша, а ΔG_v и $\Delta G_{деф}$ его объему при соответствующей малости r снимает формальный термодинамический запрет на образование алмаза.

Необходимо также помнить, что энергия упругого взаимодействия сильно зависит [3] от характера ориентировки межфазных границ: чем ближе мотивы сопрягаемых плоскостей, (т. е. максимальное количество наиболее прочных связей или с наибольшей плотностью упаковки) и других кристаллографических элементов контактирующих фаз, тем меньше эта энергия. Неудивительно, что при прямом превращении графита в алмаз такая взаимная ориентировка кристаллографических элементов имеет место. Упругие поля также могут быть уменьшены за счет полного или частичного нарушения сплошности (когерентности) межфазной границы, что также имеет место при прямых переходах. Часто такая взаимная ориентировка принимается за признак бездиффузионных переходов (типа мартенситных). Однако это далеко не всегда так, поскольку для подобных переходов должна иметь место слабая температурная зависимость и большая (порядка скорости звука) скорость превращения, что для перехода графит-алмаз при статическом нагружении не выполняется.

При рассмотрении прямого перехода графит-алмаз возникает проблема механизма этого превращения. В настоящее время имеется ряд гипотез, тем не менее ни одна из них не отвечает в полной мере накопившимся экспериментальным данным, касающимся структурных особенностей указанных фаз и кинетики данного процесса. В основе полевого описания (для рассматриваемого приближения) фазового превращения лежит предположение, что одна фаза может быть получена из другой путем непрерывного изменения набора параметров φ_i , а двухфазная система представляет собой поле $\varphi_i(r)$, в котором в соответствии с пространственным распределением сосуществующих фаз параметры φ_i изменяются от значений, отвечающих исходной фазе, до конечных. Свободная энергия единицы объема неоднородной системы в каждой точке r пространственных координат зависит от значений $\varphi_i(r)$ в этой точке, а также от взаимодействия выбранного объема с соседними, т. е. от значений параметров φ_i в соседних точках.

Вклад градиентных членов в свободную энергию гетерофазной системы наиболее ощутим в области резкого изменения параметров ϕ , т. е. вблизи межфазной границы, где параметры испытывают скачок. Наличие градиентного взаимодействия приводит к размытию скачка на некоторый переходный слой. Необходимо отметить, что «полевая модель» предполагает, что в кристалле изменение любого параметра ϕ , сопровождается смещением узлов решетки. Следовательно, плотность свободной энергии зависит от градиентов смещения — деформаций. Упругое поле, возникающее вследствие контакта фаз с различной собственной деформацией, простирается на глубину порядка радиуса поверхности контакта, и энергия упругого взаимодействия оказывается пропорциональной не площади поверхности контакта, а объему фаз. Это приводит к тому, что происходит частичная трансформация межфазной поверхности энергии в объемную энергию фаз, что может приводить как к смещению равновесия, так и к снижению барьера для зарождения. В случае превращения графита в алмаз, т. е. в однокомпонентной системе, образование более плотной модификации углерода сводится к изменению взаимного расположения узлов решетки и может быть описано как некоторая деформация. При этом деформация является единственным параметром превращения. К таким деформационным фазовым переходам относятся кооперативные (мартенситные) превращения, которые, возможно, и реализуются при динамических методах синтеза алмаза. Действительно, в этом случае создаются условия, характерные для больших отклонений рассматриваемой системы от равновесия, когда термодинамически выгодной становится двухфазная система. Однако при статическом нагружении прямой переход, вероятно, осуществляется через цепочку метастабильных, а возможно, и виртуальных фаз. При этом речь идет о том, что на линии равновесия, описывающей фазовый переход I рода (к ним относился бы и данный случай), могут существовать особые точки, принадлежащие к фазовым переходам II рода. Можно предполагать, что во всех случаях, когда при фазовых переходах I рода имеет место большой скачок объема, необходима такая цепочка переходов и состояний, которая позволила бы избежать значительных упругих напряжений. При этом толщина переходного слоя тем больше, чем значительнее градиентное взаимодействие в области межфазной границы объемов исходной и вновь образующейся фазы.

Таким образом, при прямом переходе графита в алмаз протекают как бы два процесса, обеспечивающие минимизацию свободной энергии на каждом этапе перехода в зависимости от размеров зародыша новой фазы: возможности образования промежуточных фаз,

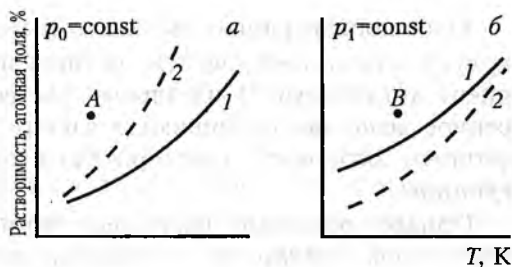
нарушения когерентности межфазных границ, релаксации упругих напряжений, а также регуляризации в расположении структурных элементов вплоть до образования макроансамблей кристаллов.

При обсуждении равновесия полиморфных модификаций в растворах часто предполагается, что термодинамические потенциалы атомов (молекул) в растворе и кристалле примерно равны. В общем случае это не так, поскольку игнорируется роль процесса зародышеобразования и соответственно вклад поверхностной межфазной энергии, а также ряда других факторов, которые будут ниже рассмотрены на примере системы графит—раствор углерода в расплаве металла—алмаз. Как правило, особенности перекристаллизации графита в алмаз рассматриваются приближенно, исходя из равенства химических потенциалов графита (или другого углеродсодержащего материала) и алмаза, хотя фазовый переход графит—алмаз как таковой в данном случае отсутствует. При таком подходе не учитывается (как уже выше отмечалось) тот факт, что функция $\mu(p, T)$ в области метастабильности, т. е. области, в которой система неустойчива по отношению к образованию в ней другой фазы, не определена и ее нельзя рассматривать просто как аналитическое продолжение функции из области стабильности системы. Последовательный учет процесса зародышеобразования достаточно сложен, но суть дела заключается в необходимости создания и учета определенного пересыщения ($\Delta\mu$) для преодоления при зародышеобразовании энергетических барьеров различной природы.

В случае использования расплавов металлов термодинамической предпосылкой перекристаллизации графита в алмаз является превышение химического потенциала различных модификаций углерода в системе расплав металла—графит. (Это обеспечивает графиту большую, чем алмазу, растворимость.) Так и создается пересыщение раствора углерода по отношению к фазе алмаза. Ранее проведенные исследования процессов алмазообразования в расплаве Ni—Mn с добавками таких металлов, как Cu, Sb, Sn, Ge, показали, что экспоненциальный рост критического давления, т. е. давления, при котором наблюдается зародышеобразование, начиная с некоторых концентраций этих добавок, невозможно объяснить только изменением растворимостей обеих фаз или возрастанием поверхностной межфазной энергии. Аналогично обстоит дело при понижении p, T -параметров расплавов ниже определенной границы.

По-видимому, существенную роль начинают играть такие факторы, как строение и структура расплава. С учетом того, что особенности зародышеобразования в системе графит—расплав металла были рассмотрены выше, в настоящем разделе основное внимание будет уделено зависимости химического потенциала от других фак-

Рис. 1. Растворимость графита (1) и алмаза (2) в области термодинамической стабильности графита (а) и алмаза (б).



торов: относительных растворимостей, химической активности, структуры и строения расплава.

В случае, когда растворимость компонентов растворителя в выращиваемом кристалле мала, удобно использовать построение кривой температурной зависимости растворимости выращиваемого кристалла в растворителе. Указанная кривая характеризует концентрацию насыщенного раствора, т. е. раствора, находящегося в равновесии с твердой фазой, в зависимости от температуры. Области, разграниченные данной кривой, отвечают пересыщенным и ненасыщенным растворам. Представляет интерес распространить указанный подход на случай, когда растворенное вещество при кристаллизации может образовывать при определенных условиях различные полиморфные модификации, например графит или алмаз. На рис. 1 показана возможная взаимосвязь между растворимостями полиморфных модификаций углерода — графита и алмаза. При составе и температуре раствора углерода, соответствующем точке А, возможна кристаллизация алмаза. Однако вероятность этого процесса будет незначительна по сравнению с кристаллизацией графита. Обратную ситуацию отражает положение точки В на рис. 1.

Практическая целесообразность приведенных кривых заключается еще и в том, что они позволяют оценить движущую силу того или иного процесса, которая характеризуется степенью отклонения фактической концентрации раствора C от ее равновесного значения C_0 при данной температуре, т. е. $C - C_0 = \Delta C$, где ΔC носит название абсолютного пересыщения.

Процесс растворения твердого вещества A_s представляет собой частичный случай химического равновесия, описываемого реакцией $A_s \rightleftharpoons A_{\text{раств}}$ с константой равновесия $K = [a]_{\text{раств}} / [a_s]_{\text{раств}}$, где $[a]_{\text{раств}}$ есть равновесная активность в условиях насыщения раствора; $[a_s]_{\text{раств}}$ — равновесная активность твердой фазы. Обычно выбирают стандартное состояние, чтобы активность твердого вещества равнялась единице; тогда $K = [a_s]_{\text{раств}}$.

Если концентрацию выражать в мольных долях, то активность компонента a_i представится соотношением $a_i = \gamma_i C_i$, где γ_i — коэффициент активности. В идеальных растворах растворитель и растворенное вещество подчиняются закону Рауля. В этом случае коэффициент активности растворителя и растворенного вещества равен единице.

Однако реальные растворы, применяемые для выращивания кристаллов, достаточно концентрированы, и расчеты, проводимые на основании предположения о слабом взаимодействии между частицами растворенного вещества, в большинстве случаев неправомерны.

В упомянутой классификации процессов выращивания многокомпонентный рост представляют как рост посредством химического взаимодействия. Однако принципиальной границы между выращиванием из раствора при сильном взаимодействии растворителя с растворенным веществом и выращиванием посредством химического взаимодействия нет. В этом случае роль растворителя считают фактически сводящейся к роли комплексообразователя по отношению к растворенному веществу, обеспечивающему образование комплексов (сольватов), переводящих данное вещество в раствор. Тем не менее рост из жидкой фазы даже при наличии сильного взаимодействия между растворителем и растворенным веществом принято трактовать как выращивание из раствора, если только рост не обусловлен явно необратимыми химическими реакциями [4].

Химический потенциал компонента в реальном растворе может быть представлен следующим соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^{CT} + RT \ln a_i, \quad (4)$$

где μ_i^{CT} — химический потенциал компонента в стандартном состоянии; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; a_i — активность компонента в растворе.

Выбор стандартного состояния в термодинамических расчетах в определенной степени условен и исходит из того, что для компонента, находящегося в чистом состоянии, $a_i = 1$. В этом случае сохраняются формы уравнений, характеризующих термодинамические свойства идеальных растворов.

Очевидно, что для нашей задачи в качестве μ следует выбрать химический потенциал графита и алмаза в твердом состоянии. Тогда уравнение (4) может быть представлено в следующем виде:

$$\mu_g^I = \mu_g^S + RT \ln a_g; \quad (5)$$

$$\mu_a^I = \mu_a^S + RT \ln a_a. \quad (6)$$

Отсюда

$$\Delta\mu'_{g-a} = \mu'_g - \mu'_a = \mu_g^s - \mu_a^s + RT (\ln a_g - \mu \ln a_a) = \mu_{g-a}^s + RT \ln \frac{a_g}{a_a}. \quad (7)$$

Анализ уравнения (7) показывает, что при $\Delta\mu_{g-a} = 0$ трехфазовая система, состоящая из раствора углерода, графита и алмаза, находится в равновесии, т. е. зависимости (5) и (6) имеют зону пересечения при определенных значениях p и T . При этом область, лежащая левее T_E , будет отвечать области стабильности алмаза, так как $\mu'_g > \mu'_a$. Рассмотрим влияние второго слагаемого на величину $\Delta\mu'_{g-a}$. Очевидно, что в зависимости от величины отношения a_g/a_a будет меняться знак $RT \ln \frac{a_g}{a_a}$. Если $a_g < a_a$, то второе слагаемое есть величина положительная, но при $a_g > a_a$ — отрицательная. Это указывает на то, что $\Delta\mu'_{g-a}$ зависит от природы выбранного металла-растворителя, так как последний может существенно изменять активность графита и алмаза при их взаимодействии с расплавленным металлом. Поскольку в рассматриваемом случае $a_g \gg a_a$, то возможны ситуации, когда $\Delta\mu'_{g-a} > 0$ при $\Delta\mu_g^s - \mu_a^s < 0$, что фактически и является определенным термодинамическим обоснованием возможности образования зародышей или пленок алмаза в области формальной термодинамической неустойчивости при условии растворимости неалмазной фазы (например в водороде), существенно большей, чем алмазной. Однако регулярный рост в этих условиях невозможен, так как неизбежное появление графитовой фазы изменяет системы и приводит (достаточно быстро) к $\Delta\mu'_{g-a} < 0$. Приведенная выше формула (4) также наглядно демонстрирует необходимость различия в растворимости алмазной и неалмазной фаз. Ясно также, что по мере отклонения раствора от идеального (за счет введения примесей, изменения p , T -параметров и др.) коэффициент активности уменьшается, и, следовательно, для получения определенных пересыщений ($\Delta\mu'_{g-a} > 0$) необходимы все большие избыточные критические давления по сравнению с формальной линией равновесия $\Delta\mu_{g-a}^s = 0$. Поэтому далеко не во всех растворах углерода в расплавах наблюдается алмазообразование, а тем более регулярный (поатомарный) рост. По-видимому, через коэффициент активности можно учесть не только такие факторы, как изменение относительных растворимостей графита и алмаза, но и степень отклонения раствора от идеального, коэффициенты активности и конфигурации активности комплексов.

На роли структуры и степени упорядочения расплава следует остановиться подробнее. Этот фактор связан с задачей учета упру-

гой энергии при рассмотрении химического потенциала атома в расплаве. Известно, что расплавы имеют вполне или частично упорядоченное строение и содержат области упорядочения — кластеры, доля которых зависит от многих факторов и в особенности от степени отклонения от p , T -параметров плавления. Для расплавов металлов переходных групп типично число атомов $n \approx 5 \cdot 10^3$. Эти кластеры имеют тенденцию к группировке вблизи твердых ядер, особенно вблизи поверхностей с кристаллическим строением, образуют поликластерные участки упорядочения. С этим связано наблюдаемое упорядочение расплава в области металлической пленки, примыкающей к растущим кристаллам алмаза.

Такой подход позволяет учесть вклад в химический потенциал упругой энергии, обусловленной изменением мольных объемов атомов углерода при переходе из расплава (кластеры или области упорядочения) в твердое тело. В рассматриваемом случае имеются две основные причины скачков мольных объемов: 1 — за счет изменения окружения и координации атомов в расплаве и твердом теле и за счет смены структуры кластеров при изменении их химического состава, например, когда имеет место массовая кристаллизация; вариант 2, по-видимому, может реализоваться вблизи параметров затвердевания расплава и, очевидно, сопровождается значительными изменениями в мольных объемах, приходящихся на один атом углерода. Нас будет интересовать в основном первый случай. Если число атомов в кластере n , то на его поверхности $n^{2/3}$ атомов. Тогда если коэффициент K , учитывает разность в мольных объемах углерода на поверхностях кластера и алмаза (можно учесть и объемные атомы), а коэффициент C — растворимость углерода, то с учетом формы кластеров (коэффициент $\gamma \approx 0.3$) относительный скачок объемов равен:

$$\Delta V_C = \frac{\Delta V}{V} \approx \gamma K C \frac{n^{2/3}}{n} = \frac{\gamma K C}{n^{1/3}}.$$

При $n = 5 \cdot 10^3$, $C = 3 \cdot 10^2$ и $K = 1$ получим $\Delta V_C \approx 10^{-3}$. Как известно, вклад упругой энергии для таких превращений равен

$\Delta \mu_{упр} \approx -E \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2$, где E — один из упругих модулей, например, модуль объемного сжатия. С учетом температурной зависимости модулей упругости для металлов можно рассчитать $\Delta \mu_{упр}$ в единицах необходимого «избыточного» критического давления для компенсации этой дополнительной работы. Тогда для $E \approx 150-200$ ГПа получим $\Delta p \approx 0.02$ ГПа. Это минимальное значение при самых благоприятных обстоятельствах ($K \approx 1$). Однако данная цифра может

возрасти на порядок и более. Например, для Mn при переходе от ГЦК к ОЦК структуре имеет место такой скачок мольного объема на единицу растворенного углерода, что $\Delta V_C \approx 5 \cdot 10^{-2}$ и соответственно $\Delta p \approx 1$ ГПа. Интересно отметить, что для включений в алмазе характерно присутствие таких фаз, как Ni_3C , Mn_3C , растворов Ni в Mn с различной степенью упорядочения, т. е. согласно рентгеноструктурным данным — с минимальным значением ΔV_C .

При таком подходе становится более понятной и роль такой важной при алмазообразовании примеси как азот. Хорошо известны факт влияния азота на степень упорядочения расплавов металлов переходных групп, а также роль азота как отрицательного фактора для процессов диффузии углерода и образования устойчивых карбидов. Неудивительно, что экспериментальные данные по p , T -параметрам алмазообразования при использовании металлов, обычно называемых катализаторами, дают величины, близкие к расчетной кривой равенства ($\mu_g^s = \mu_a^s$), химических потенциалов графита и алмаза (в определенном, разумеется, интервале температур и давлений). Однако ситуация изменяется, как только начинают использоваться расплавы, «неблагоприятные» по растворимости, активности углерода или строению расплава. Формально можно добавить в уравнение для химического потенциала данной фазы дополнительные члены $C_i(g_i)$, описывающие превращение по некоторой внутренней координате y_i . Например, $\Delta\mu_{yпр}$ представляет зависимость от параметра, описывающего упругое взаимодействие при заданном пространственном распределении фаз [3], следовательно, имеем:

$$\Delta\mu_{g-a}^I = \Delta\mu_{g-a}^s + RT \ln \frac{\gamma_g C_g}{\gamma_a C_a} + \Delta\mu_{yпр}.$$

Причем линию $\Delta\mu_{g-a}^I = 0$ (по отношению к соответствующей фазе) следует рассматривать как линию разграничения областей стабильных и метастабильных состояний системы (но не самих фаз, как это часто трактуется).

В настоящее время отсутствуют точные экспериментальные значения активностей различных модификаций углерода в расплавах различных металлических систем при высоких давлениях. Однако косвенные данные указывают, что в трехфазных системах в зависимости от выбранного металла-растворителя линия алмазообразования в p , T -координатах (понимается как граница области, отвечающая неустойчивому равновесию) может изменять свое положение.

Кроме того, величина $\Delta\mu_{g-a}^I$ влияет также и на скорости процесса зародышеобразования и кристаллизации. Например, в ряде работ отмечается, что степень активности компонентов раствора

проявляется в их способности смачивать сосуществующие фазы. Так, на основании экспериментальных данных по влиянию металлов, слабо взаимодействующих с углеродом (Sb, Sn, Ge, Cu и др.), получена зависимость межфазной энергии на границе алмаз—расплав от концентрации металла, слабо взаимодействующего с углеродом. То, что в расплавах можно получать как нормальные формы габитуса алмаза, так и игольчатые и пластинчатые, может свидетельствовать о сопоставимости (при определенных условиях) упругой и межфазной поверхностной энергии. Поэтому часто используемый в литературе термин «металл—катализатор» следует понимать как металл, в расплаве которого растворение (различное для графита и алмаза) углесодержащих веществ не сопровождается образованием устойчивых комплексов, активность углерода близка к единице, а структура расплава такова, что межфазная энергия на границе алмаза с расплавом невелика, и имеет место образование зародышей при давлениях, достаточно близких к условиям линии (границы) равновесия системы. В обратном случае возникнет ситуация, когда необходимое пересыщение не может быть создано из-за недостаточности критического давления, которое настолько смещает температуру плавления, что при заданных параметрах просто невозможно получить расплав данного состава.

Глава 2**АППАРАТУРА ДЛЯ СИНТЕЗА АЛМАЗА***М. И. Самойлович, Б. И. Заднепровский***Прессовые установки**

Базовыми элементами аппаратуры для синтеза алмаза являются гидравлические прессы и камеры высокого давления. В настоящее время для исследовательских целей и производственных задач, связанных с дальнейшим изучением и промышленным изготовлением алмазов и других сверхтвердых минералов, используются прессы специального назначения, разработанные Всесоюзным ордена Ленина научно-исследовательским и проектно-конструкторским институтом металлургического машиностроения (ВНИИМЕТМАШ).

Характерными особенностями прессов, предназначенных для синтеза алмаза, являются повышенная жесткость станины и малый рабочий ход гидравлического поршня, способного плавно развивать предельные усилия, передаваемые на устройство или камеру высокого давления. Описываемые прессы содержат один гидроцилиндр, расположенный в нижней части станины.

Одним из первых прессов серийного выпуска, предназначенных для синтеза алмаза, был пресс модели Д0.137А, развивающий усилие 5 МН (станина пресса литая). Прессы моделей Д0.043 усилием 20 МН и Д0.052 усилием 160 МН содержат оригинальное техническое решение.

Станина пресса модели Д0.043 состоит из нескольких отдельно изготавливаемых элементов. Две стойки прямоугольного сечения располагаются между верхней и нижней поперечинами, наружные поверхности которых выполнены в виде полуокружностей. На стойки и поперечины свободно надеваются два бандажа О-образной формы корытообразного сечения, в полостях которых расположена многослойная обмотка, выполненная с заданным натяжением из высокопрочной стальной ленты. После установки бандажей создают давление в гидроцилиндре и через монтажную вставку производят распор поперечин. Усилие, развиваемое гидроцилиндром, несколько превышает номинальное. В образовавшийся зазор между верхней поперечиной и верхними торцами стоек вставляют две мерные проставки, фиксирующие все элементы станины в напряженном состоянии. Поскольку рабочее усилие гидросистемы не-

Таблица 1
Основные технические данные процессов

Характеристика	Д0.137А	Д0.043	Д0.052
Усилие, МН	5	20	160
Ход подвижной траверсы, 10^{-3} м	25	75	400
Размеры стола, м	0.4×0.6	0.5×0.8	2.0×3.1
Открытая высота, м	0.4	0.6	3
Давление жидкости в приводе пресса, 10^5 Па	320	1200	800
Масса, 10^3 кг	4.55	10.6	499

сколько ниже монтажного, в процессе эксплуатации пресса постоянно обеспечивается стабильная жесткость системы станина пресса—камера высокого давления. Подобное исполнение придает повышенную жесткость несущим элементам пресса и позволяет использовать гидросиловую аппаратуру на высоких режимах работы.

Устройство станины пресса модели Д0.052 подобно устройству станины пресса модели Д0.043. Если пресс модели Д0.043 позволяет размещать в своем рабочем пространстве камеры высокого давления массой 100—200 кг, то в рабочем пространстве пресса модели Д0.052 возможно использование камер высокого давления массой в несколько тонн.

Пресс модели Д0.052 можно считать уникальным по максимальному рабочему усилию, равному 160 МН, по размерам выдвижного стола — 3×3.7 м и по высоте рабочего пространства — 3 м. Кроме того, гидропривод пресса, электрическая и электронная системы позволяют проводить весь цикл синтеза в автоматическом режиме, осуществляя в широких пределах заданную скорость подъема, выдержки и сброса давления. Уменьшенные габариты описанных прессов, незначительный вес на единицу развиваемого усилия, простота монтажа и демонтажа весьма выгодно отличают их от других конструктивных решений (табл. 1).

Аппаратура для нагрева реакционного объема, размещенного в камере высокого давления, состоит из силовой части, в которую входят понижающий трансформатор и токоввод. Кроме того, аппаратура оборудована приборами контроля электрической мощности, напряжения и тока, а также имеет систему терморегулирования теплового режима в процессе синтеза (рис. 2). Электрическая мощность силовой части определяется рабочими температурами синтеза алмаза, объемом зоны, в которой создается высокая температура,

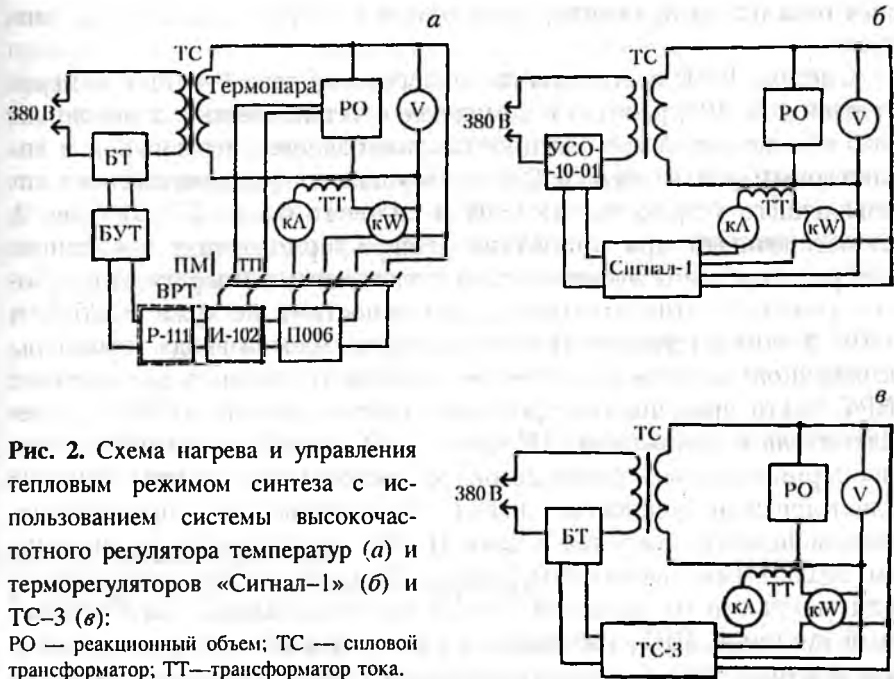


Рис. 2. Схема нагрева и управления тепловым режимом синтеза с использованием системы высокочастотного регулятора температур (а) и терморегуляторов «Сигнал-1» (б) и ТС-3 (в): РО — реакционный объем; ТС — силовой трансформатор; ТТ — трансформатор тока.

и способом нагрева реакционной зоны. В зависимости от сочетания этих факторов мощность нагрева оснастки указанных прессов может изменяться от сотен ватт до десятков киловатт.

Интенсивный теплообмен реакционного объема с материалом контейнера и деталями камеры и изменение его тепло- и электрофизических характеристик в процессе кристаллизации алмаза определяют тепловой режим синтеза. Поэтому важнейшими функциями системы терморегулирования являются эффективный контроль за температурным режимом в труднодоступной рабочей зоне и регулирование выбранного электрического параметра с высокой точностью посредством программного управления. Малая инерционность внутреннего электронагревателя камеры синтеза требует применения быстродействующих устройств, не содержащих подвижных и релейных элементов. Указанным требованиям отвечают как системы, использующиеся в качестве терморегулятора многоцелевого назначения, например, высокоточный регулятор температуры (ВРТ), так и специализированные устройства для управления режимом синтеза сверхтвердых материалов. При этом чаще всего в качестве регулируемого параметра выбирается электрическая мощность, однако в ряде случаев терморегулирование ведут по величине

нам тока или напряжения, подаваемого к нагревателю камеры синтеза.

Система ВРТ, состоящая из аналогового блока Р-111 и измерительного И-102, работая в комплексе с установленной в реакционном объеме задающей платино-платинородиевой термопарой и тиристорным усилителем У-252, состоящим из фазоимпульсного управляющего устройства БУТ-01 и силового блока БТ-01 (рис. 2, а) обеспечивает при отсутствии дрейфа термодатчика прецизионное регулирование электрической мощности и температуры в рабочем режиме с относительными погрешностями не хуже $+0.25\%$ и $+0.06\%$ соответственно. Вследствие трудоемкости ввода термопары в реакционный объем в качестве задающего элемента для системы ВРТ, часто применяется преобразователь мощности П006 — переключатель в положении ПМ (рис. 2, а), вырабатывающий сигнал, пропорциональный подводимой к нагревателю камеры синтеза электрической мощности. Сигнал с термопары или с преобразователя мощности, поступая в блок И-102, сравнивается со значением, задаваемым аналоговым блоком. При отклонении температуры или мощности от заданной сигнал рассогласования, вырабатываемый системой ВРТ, поступает в блок управления тиристорами и затем в блок тиристоров, управляющих током в первичной обмотке силового трансформатора.

Серия специализированных терморегуляторов «Импульс», «Сигнал», «Синтез» разработки Всесоюзного научно-исследовательского института абразивов и шлифования (ВНИИАШ) предназначена прежде всего для управления тепловым режимом синтеза алмазов в промышленных условиях. Указанные регуляторы, в частности «Сигнал-1», осуществляют управление нарастанием тока в цепи нагрева и стабилизацию заданного напряжения. На вход регулятора подаются два сигнала управления: напряжение нагревателя и напряжение, пропорциональное току нагрева, снимаемое с трансформатора тока (см. рис. 2, б). Регулятор работает в комплексе с магнитным усилителем типа УСО-10-01, нагруженным на первичную обмотку силового трансформатора. Погрешность поддержания заданного значения напряжения $\pm 1.5\%$. Кроме управления режимом, устройство оценивает состояние оснастки в процессе синтеза по изменению скорости нарастания тока и при аварийном ее состоянии выдает сигнал на прекращение процесса.

Специализированный для синтеза сверхтвердых материалов терморегулятор ТС-3 разработки Центрального конструкторского бюро (ЦКБ) АН БССР позволяет регулировать температурный режим как по электрической мощности нагрева, так и по напряжению. Погрешность регулирования по первому параметру не превы-

шает $\pm 1\%$, по второму — $\pm 0.5\%$. Терморегулятор, работающий по пропорционально-интегральному закону управления, построен по принципу статической замкнутой системы автоматического регулирования, отслеживаемым параметром которой является электрическая мощность или напряжение, подводимое к нагревателю камеры синтеза. Входными сигналами ТС-3 служат ток в обмотке трансформатора тока и напряжение на нагревателе (см. рис. 2, в). Выходной величиной терморегулятора является действующее значение напряжения на трансформаторе нагрева, регулируемое блоком тиристоров.

В целом описанные устройства обеспечивают эффективное регулирование как коротких, порядка нескольких минут, промышленных режимов синтеза алмазов мелких фракций, так и режимов длительностью в десятки часов, используемых при выращивании крупных кристаллов.

Камера высокого давления и средства создания давления и температуры

Из разнообразных конструкций камер высокого давления, которые используются для синтеза алмаза, наибольшее распространение как в промышленности, так и при научных исследованиях получила камера одноосного сжатия типа «наковальня с углублениями», особенность которой заключается в технологичности изготовления и эксплуатации.

Известен ряд модификаций наковален (матриц), отличающихся формой углублений (сфера; сфера, сопряженная с конусом) и рельефом торцов (тороид, елочка, ромашка и др.), не затрагивающих принципиальных особенностей конструкции. Наковальни с углублениями являются наиболее ответственными деталями камеры высокого давления, так как должны обладать наивысшим из всех других деталей пределом прочности на сжатие и способностью длительно выдерживать воздействие высоких температур. Наковальни в основном изготавливаются из твердого сплава (сплав карбида, вольфрама и кобальта), который обладает существенным недостатком: он хрупок при чистом сжатии. Для повышения работоспособности наковален они скреплены набором стальных колец, напрессованных друг на друга с натягом по конусу. Наиболее нагруженными участками наковален, испытывающими давление, превышающее давление в реакционном объеме, являются торцы наковален, обращенные друг к другу. Наивысшее давление на самих торцах возникает на кромках между углублениями и торцами. Характерной особенностью полости, образованной углублениями в на-

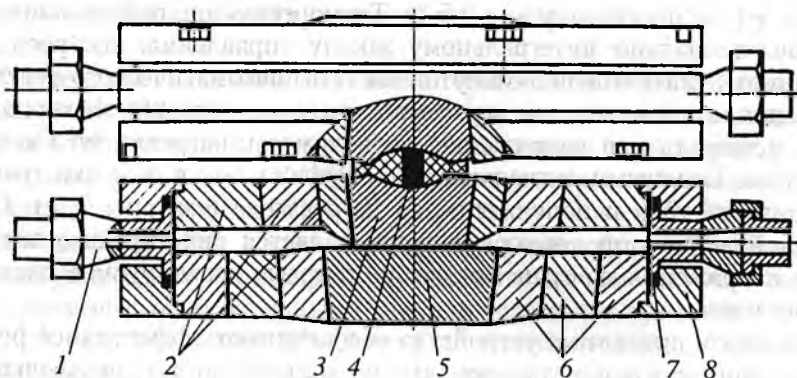


Рис. 3. Схема камеры высокого давления.

1 — штуцер системы охлаждения; 2 — кольца, поддерживающие наковальню; 3 — наковальня; 4 — реакционный объем; 5 — подставка; 6 — система поддержки подставки; 7 — уплотнение; 8 — корпус.

вальнях при их сближении, является соотношение $D > H$, где D — диаметр полости; H — высота полости.

При полной рабочей нагрузке между торцами наковален образуется запирающий слой, так называемый заусенец, из материала контейнера. Этот слой является наиболее деформированной и сжатой зоной материала в камере высокого давления, которая способствует созданию запирающего или тормозящего эффекта, предотвращающего вытекание основной массы контейнера из полостей, образованных углублениями в наковальнях.

Как показала практика, использование «рельефных торцов» наковален вместо «гладких» позволяет увеличить углубления в наковальнях, а в конечном счете и полезный реакционный объем без повышения усилия пресса.

Необходимость проведения синтеза алмаза при высоких давлениях и температурах в течение длительного времени требует интенсивного охлаждения наковален и камеры высокого давления в целом. Такая конструкция камеры высокого давления была разработана во ВНИИСИМС. В этой камере наковальни (рис. 3) с набором стальных колец (блок-матрица) опираются на твердосплавные опорные плиты, также скрепленные набором стальных колец (блок-подставка). Одна наковальня и подставка с наборами стальных колец представляют как бы два диска, между которыми образована кольцевая полость, замкнутая по периферии обечайкой. Обечайка соединяет диски и несет на себе два штуцера для подвода в полость охлаждающей жидкости и отвода ее в сливную магистраль.

Положительной особенностью камеры описанной конструкции является фиксированное положение наковальни относительно опорной плиты, что способствует приработке плоскостей наиболее ответственных и дорогостоящих деталей, повышая их взаимную стойкость.

Камера высокого давления конструкции ВНИИСИМС была выполнена для различных объемов полостей сжатия — от $2.2 \cdot 10^{-6}$ до $85 \cdot 10^{-6}$ м³. Опыт эксплуатации этих камер показывает, что с увеличением размеров наковален стойкость их снижается. Стойкость наковален зависит от свойств твердого сплава, характера его взаимодействия с материалами реакционного контейнера при высоких температурах и давлениях, интенсивности эксплуатации камеры и ряда других факторов. От действия давления и температуры в теле наковальни возникают трещины, а часть наковальни, контактирующая с реакционным объемом, подвержена выгоранию. Многолетняя практика использования такой камеры высокого давления показывает, что камера обеспечивает проведение циклов синтеза алмаза с высокой воспроизводимостью результатов в интервале давлений 4–7 ГПа при температурах 1300–1900 К при длительности циклов от нескольких минут до десятков часов.

Величина достигаемого давления, его распределение в реакционном объеме, эффективность и срок службы наковальни во многом определяются выбором среды, передающей давление, роль которой выполняет упругопластический материал контейнера. Этот материал, служащий для передачи давления на реакционный объем, должен пластически деформироваться в условиях высокого давления, обладать низким сопротивлением сдвигу и высоким внутренним трением на контакте с поверхностью наковален. Последнее необходимо для ограничения вытекания контейнера и герметизации камеры. Кроме того, материал контейнера должен быть термостойким, химически инертным к среде кристаллизации алмаза, обладать низкой тепло- и электропроводностью.

Указанным требованиям удовлетворяют пирофиллит (алюмосиликат), литографский камень (основной компонент CaCO_3), а также компаунды на их основе. Недостатками этих материалов являются их невысокая химическая инертность в условиях синтеза алмаза и переход CaCO_3 в более плотные фазы — арагонит и кальцит. При этом кроме загрязнения среды кристаллизации изменяются электропроводящие свойства реакционного объема, что обуславливает нестабильность поля температур, а также снижает давление в камере синтеза. Избежать указанных нежелательных эффектов позволяет комбинированный контейнер, прилегающая к реакционному объему область которого выполнена из высоко термо-

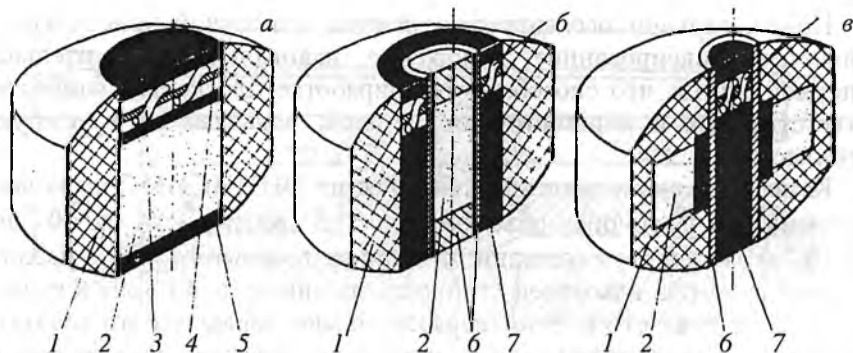


Рис. 4. Схема компоновки контейнера при прямом (а), косвенном (б) и центральном (в) нагреве реакционного пространства.

1 — контейнер; 2 — реакционный объем; 3 — датчик давления; 4 — изолирующая прокладка (бумага); 5 — графит; 6 — защита реакционного объема; 7 — нагреватель.

и химически стойкого, не испытывающего фазовых превращений материала, например Al_2O_3 , BeO , BN и др.

Для оценки давления в камере синтеза широко применяется метод калибровки при комнатной температуре, основанный на сопоставлении усилия прессы и давления полиморфного превращения в реперном веществе. В качестве реперов при давлении до 10 ГПа используются чистые металлы Ce , Bi , Tl , Ba , Yb , для которых значения давления превращений согласно Международной шкале 1968 г. составляют $\text{Ce} = 0.7$; $\text{Bi I-II} = 2.55$; $\text{Bi II-III} = 2.69$; $\text{Tl II-III} = 3.67$; $\text{Yb I-II} = 4.0$; $\text{Ba I-II} = 5.9$; $\text{Bi V-VII} = 8.9$ ГПа и халькогениды $\text{CdSe} = 3.03$; $\text{CdTe} = 3.53$; $\text{ZnTe} = 4.01$; $\text{PbSe} = 4.23$; $\text{PbTe} = 4.97$ ГПа. Полиморфные превращения в указанных веществах фиксируются по изменению их электропроводности. Датчик давления, состоящий из изолирующих прокладок, между которыми в контакте с проводящими элементами сжимаемого объема находится реперное вещество, помещается чаще всего непосредственно в реакционное пространство (рис. 4). Давление в гидросистеме прессы, соответствующее началу полиморфного превращения, регистрируется в момент начала изменения электросопротивления датчика. Схема калибровки (рис. 5, а) разработки ВНИИСИМС, входящая в комплекс электрооборудования установки для кристаллизации алмаза, позволяет без разъединения шин в цепи нагрева измерять электросопротивление датчика на переменном токе. Сигнал, пропорциональный скачку сопротивления, поступает (при положении переключателя П_1 «калибровка») с трансформатора тока ТТ через фазовый детектор $\text{Д}_1\text{Д}_2\text{С}_1\text{С}_2$ на индикатор (μA) и фиксируется. В положении переключателя «синтез» схема калибровки отклю-

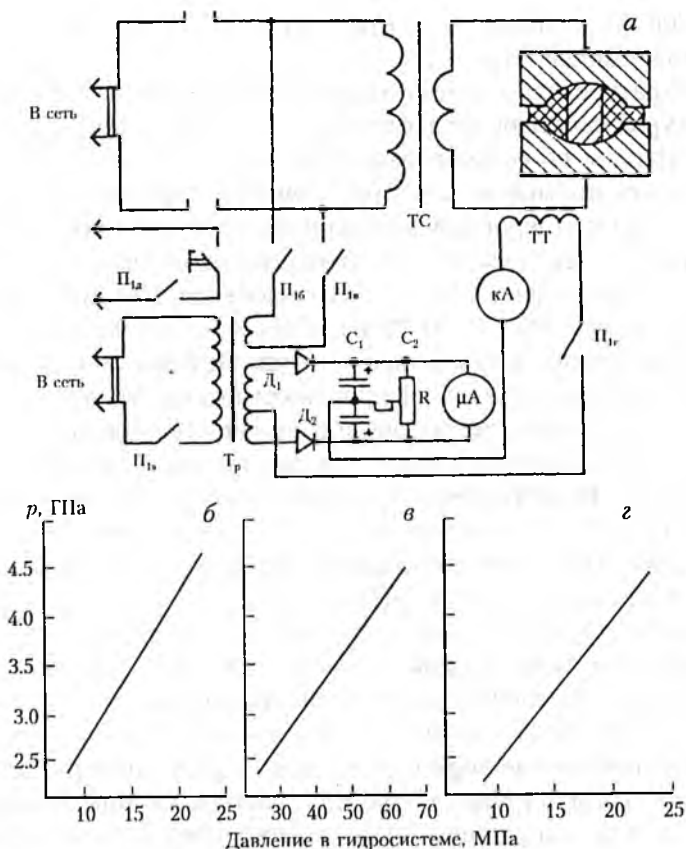


Рис. 5. Схема калибровки реакционного объема по давлению (а) и калибровочные зависимости камер объемом $2.5 \cdot 10^{-6}$ (б), $11.5 \cdot 10^{-6}$ (в) и $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (г). Штриховкой показан реакционный объем.

чается. Максимальная погрешность оценки давления при комнатной температуре по данной методике с использованием описанного устройства для камер объемом $(2.5-85) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ составляет $+0.05-0.08$ ГПа. Для камеры типа «наковальня с углублениями» зависимость давления в реакционном объеме от усилия пресса в интервале до 4.5 ГПа близка к линейной (см. рис. 5, б). Уменьшение наклона этой зависимости с увеличением объема камеры указывает на снижение эффективности генерации давления.

Нагрев камеры до рабочих температур приводит к возрастанию давления в ней. Прирост давления вызван в основном термическим расширением материалов контейнера. В аппаратуре типа «наковальня с углублениями» при нагреве реакционного объема до

1500—1700 К давление возрастает на 17—64 % от исходного при комнатной температуре.

В аппаратуре для синтеза алмаза наиболее оптимален контроль температуры, сочетающий измерения с помощью термопар и оценку температуры по ее зависимости от электрической мощности нагрева. Метод применим как при изучении теплового поля, так и для контроля температуры в реакционном объеме при кристаллизации алмаза. При указанных измерениях обычно применяются хромель—алюмелевая (ХА) — в диапазоне до 1570 К и платина—платинородиевая Pt—Pt 10 % Rh (ПП-1) — в интервале 1570—1870 К термопары. Использование этих датчиков определяется их высокой стабильностью и воспроизводимостью отсчетов, пластичностью и достаточной механической прочностью электродов, а термопары ХА характеризуются также высоким коэффициентом термо-э. д. с. и малой теплопроводностью электродов. Измерения обычно проводятся потенциометрическим методом регистрирующими приборами с ручной компенсацией, например ПП-63, или автоматическими ПДС-021, ЭПП-09 и др.

Основные трудности, возникающие при подготовке и проведении измерений температуры в камере синтеза с помощью термопар, связаны с обеспечением целостности электродов, учетом вклада искажающих тепловых потоков по вводам и дрейфам термодатчиков. Предохранение термоэлектродов от разрушения достигается снижением воздействующих на них растягивающих напряжений. Это обеспечивается размещением вводов в специальных канавках в кромках наковален вне зоны наибольших напряжений и интенсивного течения материала контейнера или оптимизацией формы и размеров контейнера и каналов для электровводов в нем. В последнем случае термоэлектроды размещаются в каналах с увеличивающимся от центра к периферии диаметром и могут иметь форму спирали, а каналы заполняются веществом с коэффициентом внутреннего трения меньшим, чем у материала контейнера, например тальком.

Неоднородное поле температур в рабочем объеме камеры высокого давления в камере синтеза определяет интенсивные тепловые потоки по электродам термопары, искажающие температуру в месте установки спая датчика. Оценить соответствующую погрешность измерения, имеющую систематический характер, позволяет изучение распределения температуры по длине термоэлектрода. Оценки, полученные при давлении 3.7—4 ГПа, показывают (рис. 6), что с увеличением реакционного объема камеры, уменьшением сечения электродов и теплопроводности их материала по-

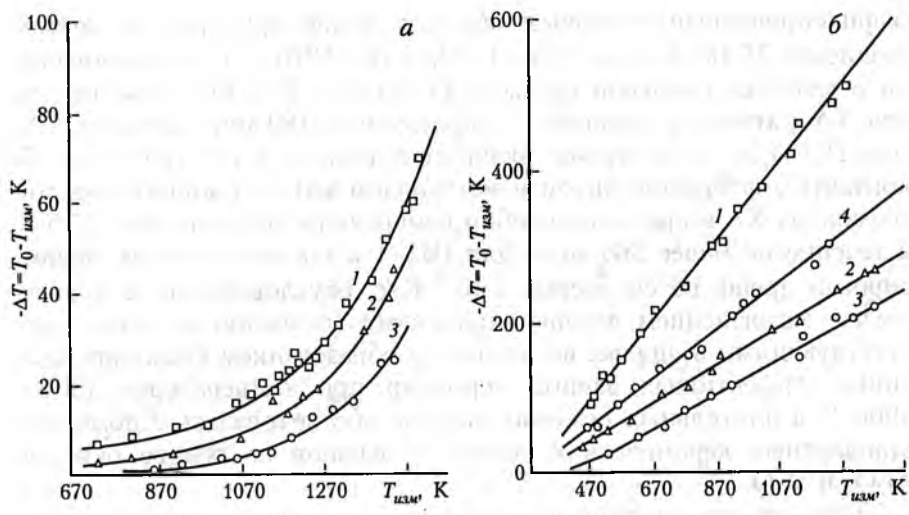
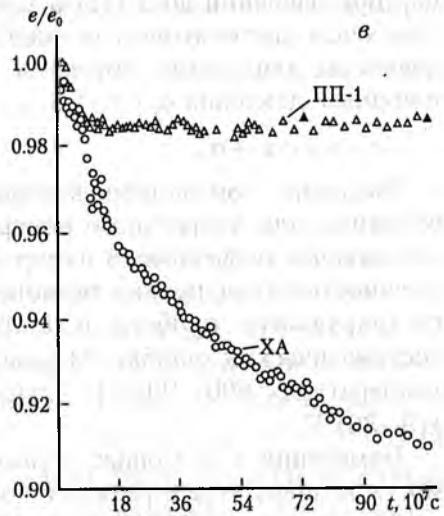


Рис. 6. Погрешности измерения температуры в камере объемом $11.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

a — в центре реакционного объема; *b* — на нагревателе; *в* — в дрейфе термопар ХА и ПП-1.

Термопары: 1 — ПП-1 $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; 2 — ХА $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; 3 — ХА $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; 4 — ХА $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ с электродами, скрученными в спираль, e/e_0 — величина сигнала термопары относительно его первоначального значения.



грешность снижается. С повышением температуры ошибка измерения растет.

Основной причиной дрейфа термопар в условиях синтеза алмаза является их загрязнение примесями, диффундирующими при наличии градиента температуры из окружающей среды и защитных оболочек. Нестабильность легко оценить экспериментально по изменению во времени отношения отсчетов двух датчиков, установленных в идентичном положении в реакционном объеме, один из которых контактирует с активной средой, другой — с инертной.

Зафиксированный подобным образом дрейф при среднем термоградиенте $35 \cdot 10^3$ К/м, $p = 3.7-4$ ГПа и $T = 1270$ К с использованием в качестве инертной среды Al_2O_3 (марки ХЧ) был максимален для ХА-датчика в контакте с графитом и за 180 мин составил 9 %. Для ПП-1 за то же время дрейф не превысил 1.5 % (рис. 6, в). В контакте с фторфлогопитом и материалом « Al_2O_3 + жидкое стекло» термопара ХА в пределах ошибки измерения стабильна при 1270 К в течение не менее 360 мин. Для ПП-1 в тех же условиях зафиксирован дрейф со скоростью $7 \cdot 10^{-3}$ К/с, обусловленный в первом случае загрязнением датчика примесями (особенно железа), присутствующими в сплаве, во втором — образованием силицида платины. Эффективная защита термопар при температурах 1300—1900 К в длительных режимах синтеза обеспечивалась с помощью стандартных керамических чехлов и экранов на основе окислов Al_2O_3 и BeO .

Легко учесть влияние высокого давления на показания термопар при давлении до 5 ГПа и температуре 1900 К. В целом результирующая систематическая ошибка складывается из ошибок, определяемых тепловыми потоками по электродам σ_T , дрейфом σ_d и влиянием давления σ_p :

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_d + \sigma_p.$$

Введение этой ошибки как поправки к отсчетам термопары необходимо для корректного измерения температуры. Случайная составляющая погрешности измерения температуры определяется погрешностью градуировки термопар, инструментальной ошибкой регистрирующего прибора и погрешностью оценок составляющих систематической ошибки. В камерах объемом $(2.5-85) \cdot 10^{-6}$ м³ при температурах 600—1900 К случайная составляющая погрешности $\pm(9-30)$ К.

Измерения с помощью термопар позволяют получить зависимость температуры в реакционном объеме от подводимой электрической мощности $T(W)$ и использовать ее как калибровку камеры по температуре, при этом производная dT/dW будет характеризовать эффективность нагрева. Конкретный вид зависимости $T(W)$ определяется способом нагрева, размерами реакционного объема, а для прямого нагрева также и электро- и теплофизическими свойствами его содержимого (рис. 7). Нагрев может осуществляться как прямым пропусканием тока через проводящий реакционный объем (прямой нагрев), так и с помощью установленного в контейнере специального нагревателя (косвенный нагрев). Очевидно, что эффективность прямого способа нагрева ниже, чем косвенного. С увеличением объема камеры величина dT/dW снижается. Для

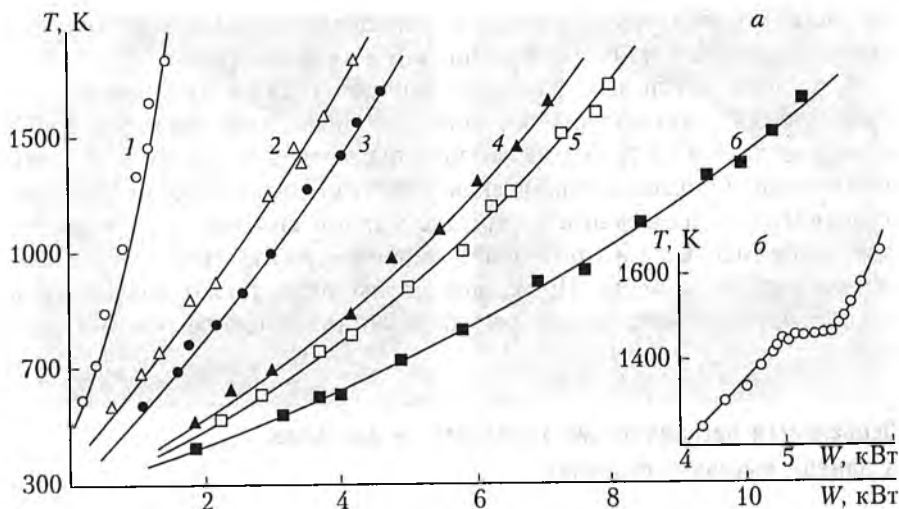


Рис. 7. Зависимости температуры в реакционном объеме от электрической мощности (а) при прямом (2, 4, 6) и косвенном (1, 3, 5) нагревах в камерах объемом $2.5 \cdot 10^{-6}$ (1, 2), $11.5 \cdot 10^{-6}$ (3, 4) и $85 \cdot 10^{-6}$ м³ (5, 6); б — влияние плавления металла-растворителя на ход зависимости $T(W)$.

обоих способов нагрева камер различного объема зависимость $T(W)$ хорошо аппроксимируется квадратичной функцией $T = aW^2 + bW + c$, где a , b , c — эмпирические коэффициенты. Повышение эффективности нагрева с увеличением температуры, т. е. нелинейность $T(W)$, обусловлено уменьшением (с ростом T) электропроводности графита — материала нагревателя и основного компонента содержимого реакционного объема. В области рабочих температур 1370–1620 К для камер со сжимаемым пространством $2.5 \cdot 10^{-6}$; $11.5 \cdot 10^{-6}$ и $85 \cdot 10^{-6}$ м³, имеющих геометрически подобные реакционные объемы и нагреватели, средняя эффективность нагрева при прямом способе составляла 0.35, 0.25 и 0.15 К/Вт, при косвенном — 1.3, 0.39 и 0.27 К/Вт соответственно.

Монотонный ход $T(W)$ при прямом нагреве в присутствии слоев металла наблюдается только до температуры его плавления, в момент достижения которой на зависимости $T(W)$ появляется «ступенька», обусловленная поглощением скрытой теплоты плавления (рис. 7, б). Так как T_m металла есть функция давления, положение «ступеньки» на кривой $T(W)$ также зависит от давления. Для эвтектического сплава NiMn начало перегиба при $p = 4$ ГПа было зафиксировано в интервале 1420–1435 К. После плавления

металла температура в камере с увеличением мощности нагрева вновь возрастает, но более плавно, чем в твердой фазе.

С учетом указанных факторов относительная погрешность способа оценки температуры по калибровочным зависимостям $T(W)$ не превышает 4–5 %, что несколько выше, чем при использовании термопары. Однако методическая простота делает его предпочтительным при проведении серийных циклов синтеза, а эмпирическая зависимость $T(W)$ позволяет заранее оценить требуемую мощность нагрева камеры. Последнее необходимо также для задания закона при автоматическом регулировании теплового режима синтеза.

Особенности распределения температур и давлений в камере высокого давления

Важнейшей предпосылкой стабильного и воспроизводимого синтеза алмаза в твердофазовой аппаратуре является оптимизация процесса генерации высокого давления и его распределения в сжимаемом объеме. В связи с этим рассмотрим динамику деформации контейнера из литографского камня при создании высокого давления в камере наковальни со сферическими углублениями. Для исследования контейнеры изготавливались составными из концентрических колец с фиксированными границами, радиус кривизны их торцевых поверхностей был близок радиусу углублений в наковальнях. Контейнеры имели различную относительную высоту h/H и относительный диаметр d/D (h, d и H, D — соответственно высота и диаметр контейнера, глубина и диаметр лунки в наковальне). В реакционный объем помещались блоки графита и датчики давления на основе Vi , Tl , Yb . После нагружения и распрессовки камеры по осевым сечениям контейнеров определялось смещение его отдельных слоев.

На рис. 8 видно, что в начальный период нагружения камеры интенсивность течения материала контейнера велика по всему его объему (кривые 1, 2, 3). При этом в теле контейнера возможны как сдвиговые (типичные для несжимаемого тела), так и пластические деформации, характерные для вязкой среды (рис. 8, а, б). Запорный слой образуется преимущественно из материала периферийной зоны, и его формирование происходит с уменьшением толщины. При последующем сжатии выполаживание зависимостей δr и $\delta r'$ от усилия пресса (рис. 8, в, г) показывает, что интенсивность течения материала контейнера в периферийной зоне резко уменьшается (кривые 3), а в прилегающей к реакционному пространству

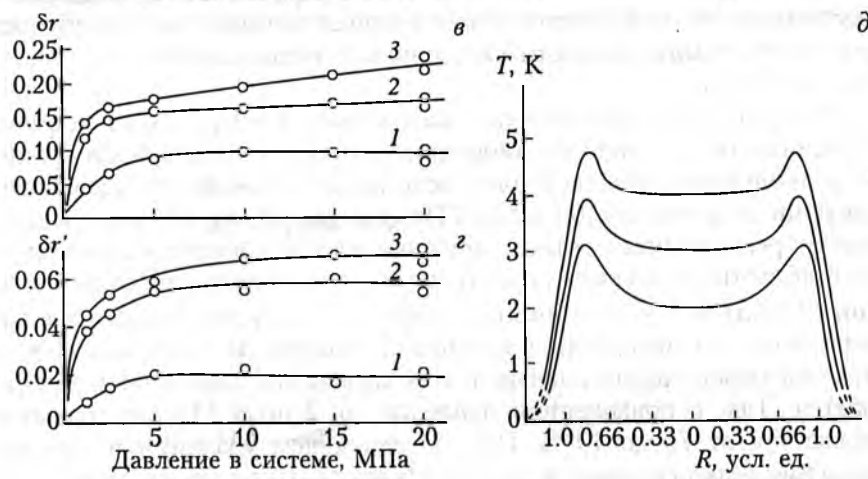
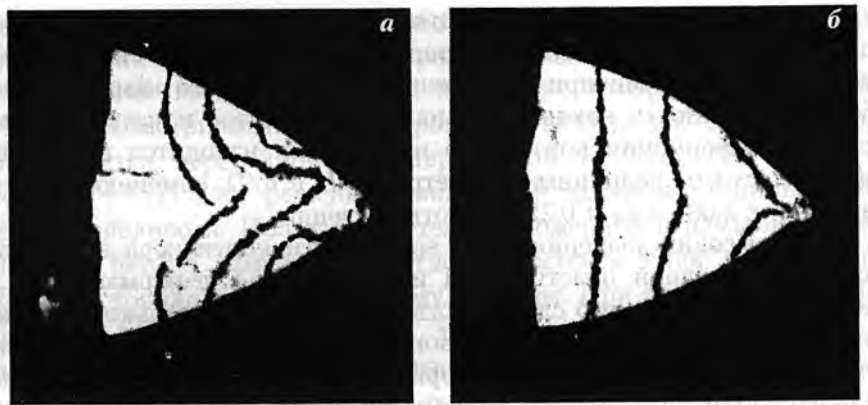


Рис. 8. Деформация контейнера камеры объемом $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ в зависимости от давления в гидросистеме пресса Д0.137А при нагружении до 4 ГПа.

a, б — осевое сечение контейнера: *a* — $h/H = 2.62$; *б* — $h/H = 2.09$; *в, г* — относительное смещение слоев контейнера (δr): *в* — в плоскости разъема наковален; *г* — на контакте с поверхностью лунки $\delta r' = \frac{r' - r}{r}$; *д* — распределение давления в контейнере в плоскости разъема наковален.

Относительные радиусы (r_0/R) выделенных слоев: 1 — 0.61; 2 — 0.72; 3 — 0.8. R — радиус лунки; r_0 , r и r' — соответственно расстояния выделенного слоя от оси контейнера до сжатия, после сжатия в центральном сечении и на контакте с лункой.

падает до нуля (кривые 1). Толщина запорного слоя становится малой, и силы внутреннего трения в нем препятствуют экструзии передающей давление среды. В этой фазе деформация контейнера происходит пластически и сопровождается уплотнением его материала. На контакте с лунками и в прилегающих областях интен-

сивность течения материала контейнера существенно ниже, чем в центральном сечении, что обусловлено значительными силами трения, возникающими при скольжении литографского камня по рабочей поверхности наковален. Анализ результатов показывает, что степень деформации контейнера при сжатии находится в прямой зависимости от величины параметров h/H и d/D , изменяющихся в интервале 2.09—2.62 и 0.25—1 соответственно.

При высоких значениях h/H все области контейнера подвергаются интенсивной пластической или сдвиговой деформации, и в образовании запорного слоя участвует материал не только периферийной, но и близкой к центру зоны (см. рис. 8, а). С уменьшением h/H и увеличением d/D запорный слой формируется на более ранней стадии сжатия, что обеспечивает эффективную поддержку внутренней области контейнера, материал которой деформируется без сдвига с минимальным смещением в радиальном направлении (см. рис. 8, б).

Распределение давления по сжимаемому объему в стационарном состоянии носит резко неоднородный характер. Давление на границе реакционного объема в плоскости разъема наковален превышает давление в центре на 0.1—0.15 ГПа (см. рис. 8, д). По мере удаления от реакционного объема давление растет и достигает максимума в области сжимаемого пространства, расположенной на расстоянии $(2-2.5) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ от кромки углубления. С ростом давления в камере зона с практически постоянным давлением увеличивается, а разница между минимальным и максимальным давлениями уменьшается. Так, с повышением давления от 2 до 4 ГПа эта разница снижается от 75 до 19 %. При последующем удалении от центра давление резко снижается до атмосферного. Падение давления происходит в основном в области запорного слоя, прилегающей к сжимаемому объему камеры, при этом максимальный градиент давления в запорном слое достигает $1.6 \cdot 10^3 \text{ ГПа/м}$.

Результаты исследований деформации контейнера и распределения давления в нем позволяют оптимизировать условия эксплуатации камер данного типа с различным объемом для конкретных режимов синтеза, повысить механическую стойкость датчиков, вводимых в камеру, уменьшить деформацию реакционного объема и нагревателя и осуществить его защиту от расплава металла. Последнее способствует повышению стабильности и воспроизводимости поля температур в камере синтеза.

Имеющийся экспериментальный материал показывает, что кинетика процесса синтеза алмаза и свойства образующихся кристаллов находятся в определенной зависимости от характера поля температур в камере. Кроме того, оценки параметров теплового поля

необходимы для оптимизации работы камеры и задания закона регулирования теплового режима кристаллизации.

В режиме ввода температура в системе камера—реакционный объем, рассматриваемой для упрощения задачи как единое тело, определяется переходной характеристикой $T = T(t)$. Вид зависимости $T = T(t)$ дает решение стандартной задачи нестационарной теплопроводности. Полагаем систему одномерной с началом координат в центре камеры, а плотность распределения источников тепла постоянной по всему объему системы. При этом торцы камеры будут иметь координаты $\pm H$, а суммарная мощность начинающих действовать практически мгновенно источников равна 0. Интенсивный теплоотток с торцов охлаждаемых наковален позволяет пренебречь теплообменом по боковой поверхности. В указанных предположениях уравнение нестандартной теплопроводности имеет вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{\rho c} Q,$$

а его решение при граничных условиях $T(\pm H, t)$ и начальном $T(\pm H, 0) = 0$:

$$T(x, t) = \frac{H^2}{4\lambda} Q \left\{ 1 - \frac{x^2}{H^2} - \frac{32}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \cos \frac{2n+1}{H} \pi x \exp \left[-\frac{\pi^2 (2n+1)^2 \alpha t}{4H^2} \right] \right\}, \quad (8)$$

где λ и α — обобщенные коэффициенты тепло- и температуропроводности системы; ρ — средняя плотность материала; c — теплоемкость системы.

В режиме скачкообразного включения источников тепла для решения (8) при $x = 0$ корректна аппроксимация:

$$T(0, t) = \frac{H^2 Q}{4\lambda} \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi^2 \alpha}{4H^2} t \right) \right], \quad (9)$$

где $H^2 Q / 4\lambda$ определяет стационарную температуру (T_m), достигаемую в центре камеры по окончании переходных процессов, а отношение $\pi^2 \alpha / 4H^2$, имея размерность обратного времени (c^{-1}), является выражением тепловой постоянной камеры (α). Вводя обозначение $\Theta = \ln(1 - T/T_m)$, приходим к линеаризованному алгоритму переходной характеристики рассмотренной тепловой модели $\Theta = -\alpha t$.

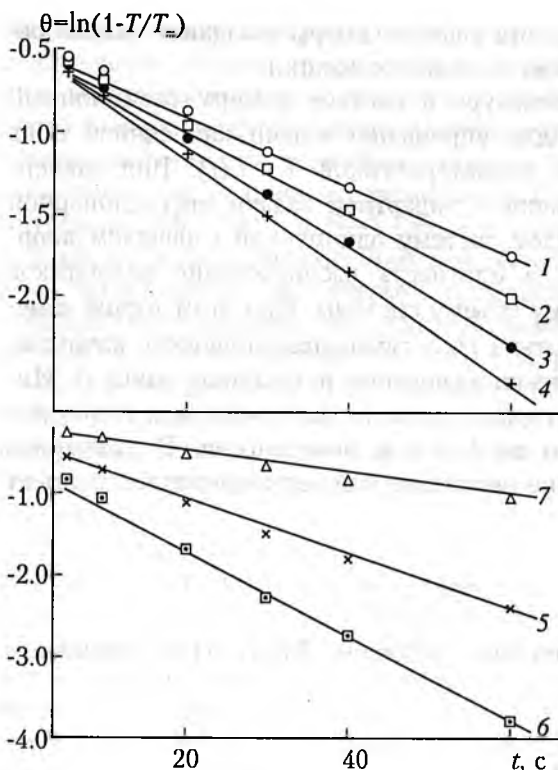


Рис. 9. Переходные характеристики аппаратов высокого давления со сжимаемым объемом $11.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ при $T_m = 550^\circ\text{C}$ (1), 820°C (2), 1025°C (3), 1250°C (4), 1100°C (5) и с объемом $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (6) и $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (7) при $T_m = 1100^\circ\text{C}$.

инерционности регистрирующей системы. Поскольку воздействие последнего фактора было особенно велико в начальной стадии ($t < 5$ с), линеаризацию экспериментальных зависимостей $T(t)$ проводили для $t \geq 5$ с.

Ряд полученных переходных характеристик представлен на рис. 9. Расположение экспериментальных точек с высокой точностью отвечает прогнозируемому линейному характеру зависимостей $\Theta(t)$. Расчет по этим данным уравнений тепловых характеристик проводили с использованием метода полиномов Чебышева.

При этом отношение критерия линейности к его основной ошибке во всех случаях не превышало 2, что подтвердило линей-

Последние соотношения служили основой для экспериментальной оценки длительности переходных тепловых процессов в используемых для синтеза алмаза камерах объемом $2.5 \cdot 10^{-6}$, $11.5 \cdot 10^{-6}$ и $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Эксперименты проводили при заполнении реакционной зоны графитом в диапазоне давлений до 4 ГПа и скачкообразном вводе электрической мощности нагрева до номинального значения. Термопару размещали в центре реакционного объема, ее показания записывали на двухкоординатном потенциометре. При обработке результатов измерений учитывали поправки на теплоотвод по термоэлектродам и влияние

ность закона изменения $\Theta(t)$ и корректность принятой тепловой модели.

Оценки α при различных T_m выявили зависимость тепловой постоянной системы от температуры, что объяснимо изменением обобщенного коэффициента температуропроводности α с ростом температуры. Применяя далее аналогичную методику вычислений, установили, что корреляционные уравнения, связывающие α со значениями T_m , имеют первый порядок, после чего для камер с объемом $2.5 \cdot 10^{-6}$, $11.5 \cdot 10^{-6}$ и $85 \cdot 10^{-6}$ м³ были рассчитаны соотношения, соответственно:

$$\alpha_1 = 4.556 \cdot 10^{-3} + 4.444 \cdot 10^{-5} T_m,$$

$$\alpha_2 = 7.798 \cdot 10^{-3} + 2.132 \cdot 10^{-5} T_m,$$

$$\alpha_3 = 6.057 \cdot 10^{-3} + 0.508 \cdot 10^{-5} T_m.$$

Анализ полученных данных показал, что абсолютные значения и закон изменения α практически не зависят от способа нагрева реакционной зоны (прямой или косвенный) и рабочего давления в камере, а определяются, главным образом, размерами системы.

При изучении стационарного теплового поля камеры синтеза известно использование как расчетных, так и экспериментальных методик, основанных на непосредственном измерении температуры в камере высокого давления. В случае расчетного метода тепловая модель камеры представляется системой тел с внутренним источником тепла. Модель описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с определенными начальными и граничными условиями. При решении система аппроксимируется однородными разностными уравнениями, решая которые получают значения температуры в узлах расчетной сетки, покрывающей заданное сечение камеры высокого давления. Иногда систему дифференциальных уравнений решают методом электроаналогий. Этот подход позволяет получить картину изотерм теплового поля в камере, детальность которой определяется плотностью расчетной сетки. Однако математические сложности решения системы дифференциальных уравнений заставляют ограничивать число тел в тепловой модели. Недостаточно изученное при воздействии высокого давления и температуры изменение условий теплообмена элементов модели, их электрических и тепловых констант вынуждает при расчетах использовать значения, определенные при нормальных условиях. Эти факторы обуславливают приближенный характер получаемого распределения поля температур. Поэтому ниже представлены результаты экспериментальных исследований, полученных по непосредственным измерениям температуры при

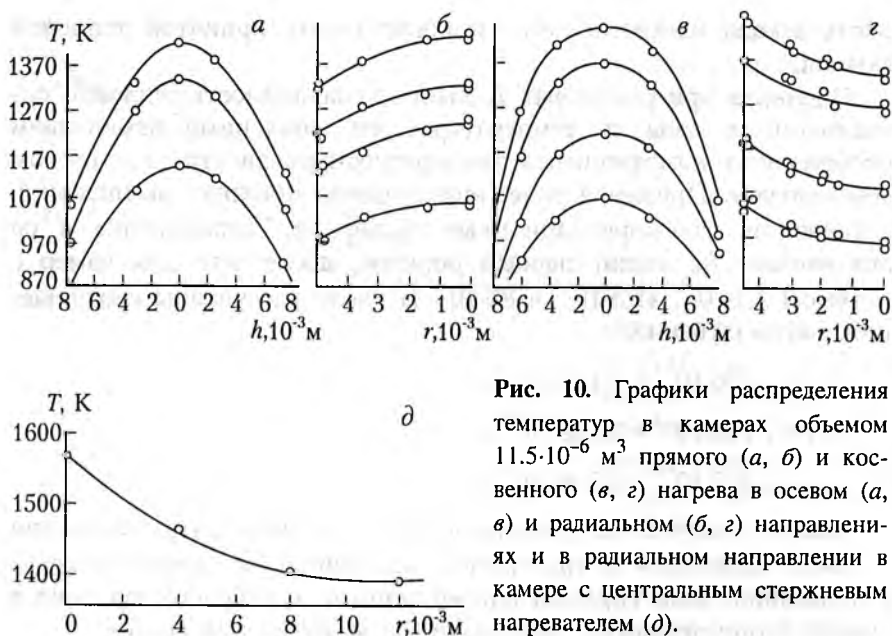


Рис. 10. Графики распределения температур в камерах объемом $11.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ прямого (а, б) и косвенного (в, г) нагрева в осевом (а, в) и радиальном (б, г) направлениях и в радиальном направлении в камере с центральным стержневым нагревателем (д).

давлении 3.7–4 ГПа в камерах, схемы компоновки реакционного объема которых представлены на рис. 8. Детальность экспериментальных распределений температуры вполне достаточна для анализа условий кристаллизации алмаза.

На рис. 10, а–г приведены распределения температуры в вертикальном и радиальном направлениях камеры с прямым и косвенным нагревом. Вертикальные распределения однотипны, максимум температуры соответствует центру камеры. Распределения удовлетворительно аппроксимируются квадратичной зависимостью $T = -ah^2 + T_0$. В радиальном направлении область повышенной температуры находится (при прямом нагреве) вблизи аксиальной оси, при косвенном — на боковой поверхности реакционного объема. Особенно велика неравномерность теплового поля в радиальном направлении камеры с центральным стержневым нагревателем (см. рис. 10, д). Однако по высоте ее реакционного объема перепад температур минимален, что позволяет характеризовать поле как квазиодномерное. С увеличением объема неравномерность распределений снижается. Эта тенденция наблюдается при любом способе нагрева реакционного пространства. С повышением температуры неравномерность теплового поля в камерах возрастает, о чем свидетельствуют зависимости $dT/dh(T)$ и $dT/dr(T)$ (рис. 11). Установлено, что с увеличением сжимаемого пространства камеры с

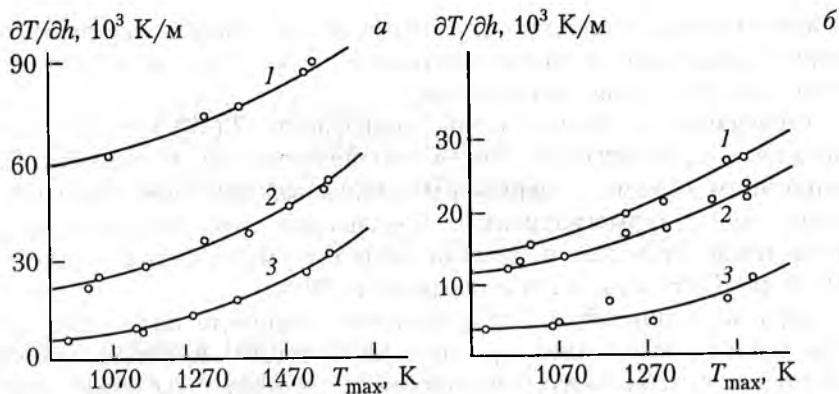


Рис. 11. Вертикальные (а) и радиальные (б) термоградиенты в камерах объемом $2.5 \cdot 10^{-6}$ (1), $11.5 \cdot 10^{-6}$ (2) и $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (3) при прямом нагреве реакционного пространства, заполненного графитом.

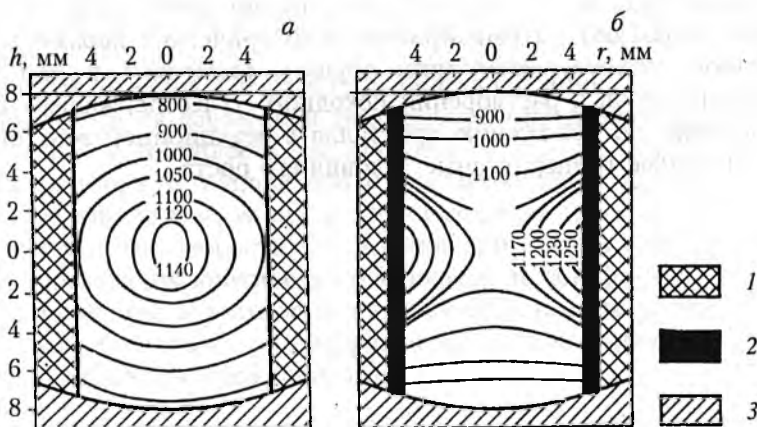


Рис. 12. Распределение поля температур (T , °С) в камерах прямого (а) и косвенного (б) нагрева:

1 — контейнер; 2 — нагреватель; 3 — матрица камеры.

$2.5 \cdot 10^{-6}$ до $85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ неравномерность поля температур в геометрически подобных реакционных объемах снижается на 30–40 %.

Измерения температуры в различных точках реакционного объема позволяют представить ход изотерм теплового поля (рис. 12). Анализ полученной картины показывает, что для поля температур, генерируемого при прямом способе нагрева, характерна симметрия эллипсоида, при косвенном нагреве — гиперboloида вращения. Конкретный вид фигур вращения определяется соотношением основных геометрических размеров реакционного объема,

температуропроводностью его содержимого, общим разогревом камеры, а ход изотерм вблизи наковален также и интенсивностью потока воды в системе охлаждения.

Отмечавшийся ранее скачок зависимости $T(W)$ при плавлении металла сопровождается общим изменением поля температур в реакционном объеме. Оценки изменения величин вертикального и радиального термоградиентов показывают, что неравномерность поля температур при плавлении металла уменьшается, а значения $\partial T/\partial h$ и $\partial T/\partial r$ снижаются в среднем на 30 %.

Эффект скачкообразного изменения градиента поля температур обусловлен увеличением при плавлении тепло- и температуропроводности содержимого реакционного объема. Давление влияет главным образом на сдвиг температуры скачка. Более существенно характер изменения теплового поля зависит от объема слоя плавящегося металла и его положения в реакционном пространстве.

В целом результаты исследования стационарного поля в камере синтеза позволяют оптимизировать геометрические параметры реакционного объема, наилучшим образом размещать в нем зоны роста кристаллов и растворения исходного углеродсодержащего вещества, а также по положению кристалла в реакционной зоне оценивать локальные температурные условия его роста.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ МЕТАЛЛА—УГЛЕРОД

М. И. Самойлович, Н. Г. Санжарлинский, Б. И. Заднепровский

Влияние давления и температуры на пересыщение и перенос растворенного углерода

Кристаллизация алмаза в системе углерод—металл — сложный физико-химический процесс, требующий детального рассмотрения влияния многочисленных факторов как на этапе зародышеобразования, так и при дальнейшем росте спонтанно образованных кристаллов.

К числу основных параметров кристаллизации алмаза, как известно, относятся давление и температура, определяющие термодинамическую устойчивость модификаций углерода, степень пересыщения раствора по отношению к алмазу, которая является термодинамическим стимулом процесса образования и роста алмаза.

Известно, что скорость зарождения определяется не только работой образования критического зародыша новой фазы E^* , но и является функцией вероятности преодоления атомами углерода энергетического барьера E при диффузии. Тогда для скорости образования зародышей n можно записать:

$$n = n_0 e^{-\frac{E^* + E_D}{kT}},$$

где $E^* + E_D = E_a$ — энергия активации процесса зародышеобразования; E_D — энергия активации диффузии; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Численное значение E_a можно получить логарифмированием соотношения с последующей подстановкой в полученное выражение экспериментально определенной зависимости n от T .

С ростом пересыщения $\Delta p = p - p_E$, где p_E — равновесное давление для данной температуры, вязкость раствора возрастает, так как ростовая система приближается к температуре плавления металла—растворителя (рис. 13, а). Это, очевидно, должно приводить к уменьшению вероятности преодоления атомами углерода энергетического барьера E_D и изменению скорости образования зародышей. Учитывая это, значение E_a оценивается при различных Δp (рис. 13, б).

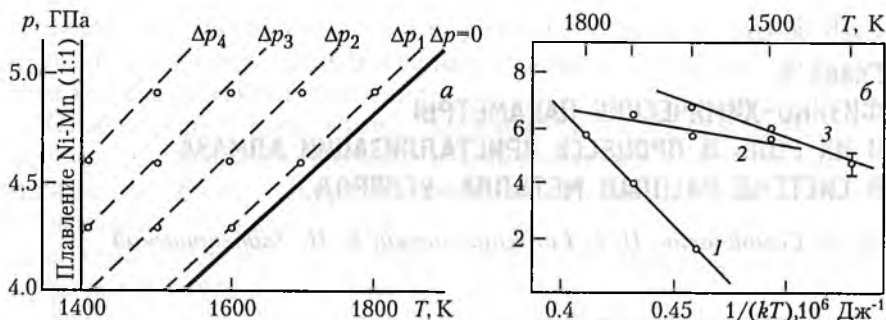


Рис. 13. Значения термодинамических параметров, при которых производилась оценка энергии активации (а), и кривые Аррениуса (б) для $\Delta p = 0.05$ ГПа (1), $\Delta p = 0.25$ ГПа (2) и $\Delta p = 0.47$ ГПа (3).

В некоторых случаях оценка E_a производилась по формуле

$$E_a = \frac{k \ln \frac{n_2}{n_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

а абсолютная погрешность при определении E_a вычислялась по формуле

$$\Delta E_a = \frac{k}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \sqrt{(\Delta n_1/n_1)^2 + (\Delta n_2/n_2)^2}.$$

Для исследованного интервала температур зависимость E_a от Δp представлена на рис. 14. Полученная кривая указывает на существенное влияние диффузии в процессе зарождения алмаза, а ее минимум свидетельствует о наличии максимума скорости образования зародышей при определенном соотношении параметров p , T .

Известно, что рост кристаллов складывается из нескольких последовательных стадий и в самом общем виде может быть представлен растворением, переносом растворенного вещества и присоединением частиц к растущему кристаллу. Процесс растворения обычно характеризуют теми же стадиями, но протекающими в обратном по отношению к росту направлении. Поэтому некоторые кинетические характеристики, в частности перенос вещества, являются общими как для роста, так и для растворения. Суммарная скорость любого гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных стадий реакции. Однако, если скорость на одном из эта-

пов процесса меньше, чем скорости на других, то при реакциях, идущих в несколько последовательных стадий, фактическая скорость процесса будет определяться скоростью наиболее медленной. В том случае, когда медленной стадией процесса является подача или отвод реагентов от места реакции, это означает, что процесс идет в диффузионной области или по диффузионной кинетике. Если медленной стадией является стадия химического или физического превращения, то скорость реакции определяется кинетикой присоединения частиц. Если обе стадии сравнимы между собой, то соответствующие реакции относят к гетерогенным реакциям смешанного типа.

Постановка задачи по определению лимитирующего звена в процессе растворения основана на рассмотрении соотношений между скоростями прямого процесса v_{\rightarrow} (перехода в раствор) и обратного v_{\leftarrow} (выделения из раствора).

Пусть концентрация вдали от границы раздела равна C , непосредственно у границы раздела — C^* , концентрация насыщения при данных условиях C_0 , толщина слоя жидкости, в пределах которой концентрация меняется от C^* до C , равна δ , а коэффициент диффузии в растворе — D .

Тогда поток растворенного вещества

$$j = \frac{D}{\delta} (C^* - C). \quad (10)$$

Для процесса выделения

$$j = \beta (C_0 - C^*) = v_{\leftarrow}, \quad (11)$$

где β — константа скорости реакции.

Комбинируя уравнения (10) и (11), получим:

$$C^* = \frac{\beta \left(C_0 + \frac{D}{\delta} C \right)}{\frac{D}{\delta} + \beta}. \quad (12)$$

Обозначая $D/\delta = \gamma$ и подставляя C^* в (10) и (11), получаем для процесса массопереноса и процесса роста:

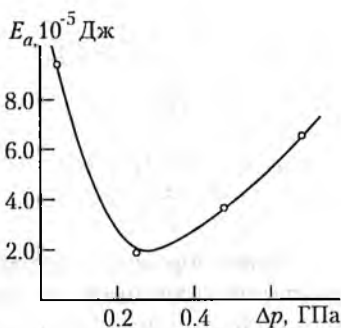


Рис. 14. График зависимости энергии активации образования алмаза в системе Ni—Mn—графит от величины пересыщения Δp .

$$v_{\rightarrow} = \frac{1}{\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\beta}} (C_0 - C); \quad (13)$$

$$v_{\leftarrow} = \frac{1}{\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\beta}} (C - C_0). \quad (14)$$

Таким образом, кинетика процесса растворения или роста определяется величиной и соотношением коэффициентов γ и β . Если $\beta \gg \gamma$, то процесс идет в диффузионном режиме, при $\beta \ll \gamma$ скорость определяется реакцией растворения для (13), а для (14) — скоростью присоединения частиц к поверхности растущего кристалла. При выводе полученных соотношений предполагалось, что поверхности роста и растворения бесконечно велики. В случае растворения в ограниченном объеме V и при величине площади поверхности растворения S количество вещества, переходящее в раствор в единицу времени, выразится следующей зависимостью:

$$\Delta m = jS = \alpha S (C_0 - C) = V \frac{dC}{dt}, \quad (15)$$

где α — коэффициент массопереноса и $1/\alpha = 1/\beta + 1/\gamma$.

Интегрирование уравнения (15) дает:

$$C = C_0 - (C_0 - C_n) \exp(-\alpha St / V), \quad (16)$$

где C_n — начальная концентрация, $C_n = C_0$ при $t = 0$.

Экспериментально найденная зависимость C от t позволяет определить α путем логарифмирования (16) и построения кривой в координатах $\ln(C - C_0) - t$ и тем самым решить вопрос о лимитирующем звене в процессе растворения алмаза. Значение α (рис. 15) в зависимости от температуры изменяется от $1.1 \cdot 10^{-5}$ до $4.5 \cdot 10^{-5}$ м/с. Принимая, что D имеет порядок 10^{-9} м²/с, а условия экспериментов обеспечивали равномерное распределение растворимых кристаллов в объеме растворителя, при котором δ составляет $\sim 10^{-4}$ м, получаем,

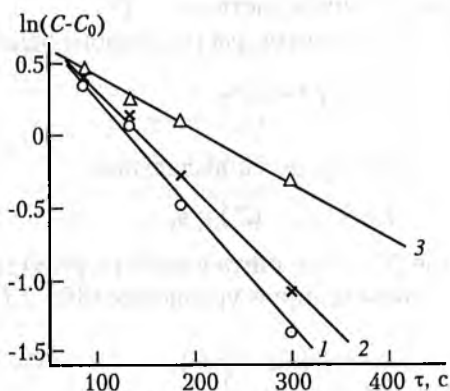


Рис. 15. К расчету коэффициента массопереноса α при различных температурах:
1 — 1550 К; 2 — 1470 К; 3 — 1400 К;
 $S/V = 3 \cdot 10^{-2}$ м⁻¹.

что $\gamma \sim 10^{-5}$ м/с. Из сравнения α и γ можно заключить, что процесс растворения алмаза проходит при постепенном переходе к диффузионному контролю. В тех случаях, когда условия проведения экспериментов при решении задач, связанных с процессом выращивания, практически не отличались от описанных, трактовка полученных результатов осуществляется в приближении диффузионной кинетики.

В случае использования расплавов металлов термодинамической предпосылкой перекристаллизации графита в алмаз является превышение химическим потенциалом углерода в системе расплав металла—графит химического потенциала углерода в системе расплав металла—алмаз. Этим графиту обеспечивается большая, чем алмазу, растворимость, и создается пересыщение раствора к алмазу. Как показывают эксперименты, алмаз кристаллизуется в системах расплав—углерод при параметрах, отвечающих заэвтектическим и перитектическим областям диаграмм состояния металлических систем с достаточной растворимостью углерода при условии отсутствия устойчивых карбидов и достаточно низкой величиной поверхностной (межфазной) энергии. Эта энергия определяет наряду с пересыщением работу образования критического зародыша в изотермо—изохорических условиях (без учета упругих полей, хотя последние, возможно, играют определенную роль).

В качестве первого приближения рассмотрим образование алмаза из графита в изотермо—изохорических условиях. Для того чтобы рассчитать работу процесса при данных условиях, необходимо найти значения свободной энергии F для исходного состояния, представляющего собой гомогенную (метастабильную или неустойчивую) среду, и конечного состояния, которое включает в себя зародыш алмаза и метастабильную фазу (графит). Работу образования алмаза найдем по разности свободных энергий конечного F_{zem} и начального $F_{там}$ состояний процесса.

Для начального состояния

$$F_{там} = -pV + \sum_i \mu_i^g m_{i,0}^g.$$

Для конечного состояния

$$F_{zem} = -p^a V^a - p^g V^g + \sigma_{dg} S^a + \sum_i \mu_i^a m_i^a + \sum_i \mu_i^g m_i^g,$$

где p , p^a и p^g — давления в гомогенной системе, в алмазе и графите (гетерогенная система) соответственно; σ_{dg} — поверхностное натяжение алмаза на границе с графитом; $\mu_{i,0}^g$, μ_i^a , μ_i^g — соответственно термодинамические потенциалы гомогенной системы (графита), от-

вещающей начальному состоянию, и гетерогенной, включающей алмаз и графит. Очевидно, что $V^a + V^g = V$ — объем термодинамической системы, $m^a + m^g = m_0^g$ — ее масса и S^a — площадь поверхности алмазной фазы. Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta F &= F_{zem} - F = (p^g - p^a) V^a + (p - p^g) V + \sigma_{dg} = \\ &= S^a + \sum (\mu_i^a + \mu_i^g) m_i^a + \sum (\mu_i^g - \mu_{i,0}^g) m_{i,0}^g. \end{aligned} \quad (17)$$

Соотношение (17) характеризует собой работу образования алмазного зародыша в изотермо-изохорических условиях. Условиям равновесия алмазного зародыша со средой отвечает экстремальное значение ΔF , которое определяется дифференцированием (17) с учетом фундаментального уравнения зародыша $Sd\sigma = -S^a dT + V^a dp^a - \sum m_i^a \mu_i^a$. В этом случае

$$(\Delta F)_{r=r_{cp}} = \frac{1}{3} \sigma S^a + (p - p^g) V + \sum (\mu_i^g - \mu_{i,0}^g) m_{i,0}^g, \quad (18)$$

а тип экстремума определяется знаком величины второго дифференциала

$$\begin{aligned} (d^2 \Delta F) &= -8\pi \sigma_{ag} (dja)^2 + [d\sigma_{ag} dS^a - dp^g dV^a + \sum d\mu_i^a dm_i^a] + \\ &+ [-dp^2 dV^g + \sum d\mu_i^g dm_i^g]. \end{aligned} \quad (19)$$

Физический смысл слагаемых, заключенных в квадратные скобки, состоит в том, что первое характеризует внутреннюю устойчивость зародыша, второе — среды (метастабильной фазы). При этом величина второго слагаемого тем больше, чем большие изменения в состоянии метастабильной фазы вызывает рост новой фазы. Отсюда следует, что в зависимости от природы исходной фазы и условий, в которых протекает процесс, выражение (19) может быть величиной как положительной, так и отрицательной. В свою очередь это будет влиять на характер устойчивости критического зародыша: при $(d^2 \Delta F)_{r=r_{cp}} > 0$ наблюдается устойчивое, а для $(d^2 \Delta F)_{r=r_{cp}} < 0$ — неустойчивое равновесие зародыша со средой. Другими словами, на основании выражения (18) нельзя однозначно утверждать, что работа образования зародыша алмаза в изохорно- и изотермических условиях всегда положительная и возрастает с увеличением его размера. Лишь в предельном случае, для очень больших равновесных систем, когда можно пренебречь изменением давления и химических потенциалов, выражение (17) приближается к формуле Гиббса, описывающей работу образования критического зародыша.

В настоящее время в связи с отсутствием надежных экспериментальных данных точное решение (17) и получение количественных оценок для $\Delta F_{r=r_0}$ не представляется возможным. Однако и количественный анализ полученных соотношений может привести к важным результатам, способствующим лучшему пониманию процесса образования алмаза.

Отличительной особенностью изотермо-изохорического процесса является то, что все вещества, участвующие в образовании зародыша и гетерогенной системы данного объема, с самого начала сосредоточены в этом объеме в виде гомогенной массы (например, для однокомпонентной системы графит-алмаз исходной гомогенной массой является графит). Исходя из этого, имеется принципиальная возможность построения зависимости давления p^g в метастабильной фазе (графите) от размера зародыша r . С этой целью воспользуемся очевидными рассуждениями и рассмотрим два предельных случая. При $r \rightarrow 0$ перенос массы из гомогенной системы (графита) будет также стремиться к нулю. В этом случае изменение давления $(p - p^g) \rightarrow 0$, т. е. в системе, занимающей данный объем, будет сохраняться исходное давление. Другой предельный случай соответствует полному превращению графита в алмаз, т. е. когда m^d , V^d достигают своей максимальной величины. В данной ситуации $m^{(g)}$ и $p^{(g)}$ будут стремиться к нулю, так как плотность алмаза выше плотности графита.

На основании приведенных рассуждений можно качественно построить зависимость изменения давления в графите по мере переноса вещества из графитовой фазы в алмазную.

Для того чтобы определить точки, отвечающие равновесию алмаза с графитом, кроме описанной выше зависимости, необходимо знать поведение равновесного давления в графите как функцию величины алмазного зародыша. С этой целью воспользуемся уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma_{ag} V^a}{r_a RT}, \quad (20)$$

где p_r/p_∞ — относительное пересыщение; V^a — мольный объем алмаза.

Совмещенные графики зависимости изменения давления p^g и равновесного давления от размера алмазной фазы представлены на рис. 16. Равновесие системы графит-алмаз будет определяться положением точек A , B , C .

1. $p_1 \leq p_\infty$ (исходное давление меньше равновесного давления, отвечающего кристаллу алмаза с $r \rightarrow \infty$, другими словами, пересыще-

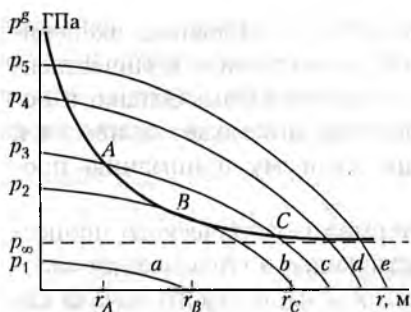


Рис. 16. Совмещенные графики зависимости изменения давления (p^s) и равновесного давления (A, B, C) от размера алмазной фазы.

графитовой фазе, и зародыш будет расти. При случайном уменьшении размера зародыша до $r - \delta r$ равновесное давление будет больше давления в среде, окружающей алмазный зародыш, и вновь образованная фаза будет исчезать. Таким образом, точка A соответствует неустойчивому равновесию. В точке C случайное изменение размера алмазной фазы в ту или другую сторону приводит к такому соотношению равновесного давления графита и истинного давления в окружающей среде, которое возвращает изменившийся размер алмазной фазы к исходному размеру, т. е. в точке C равновесие вполне устойчиво (рис. 16).

Следовательно, для фиксированных значений V и T и исходного давления p_3 существуют два состояния равновесия.

Определенный интерес представляет ситуация, когда указанные кривые имеют лишь точку касания. Этому случаю отвечает точка B (рис. 16). Для данного состояния зародыш размером r_2 будет устойчив по отношению к росту и неустойчив к уменьшению своего размера, что приведет в конечном итоге к его исчезновению.

На рис. 17, а показано семейство кривых, отвечающих равновесному давлению в графите как функции размера алмазной фазы при различных температурах T_1, T_2, T_3 , причем $T_1 < T_3$.

Проводя рассуждения, аналогичные описанным выше, можно заключить, что с ростом температуры наблюдается снижение давления $p^{(s)}$, обеспечивающее неустойчивое равновесие с алмазным зародышем радиусом r . В то же время устойчивое положение равновесия будет обеспечиваться при более высоком давлении, возрастающем с ростом температуры. При этом размер алмазной фазы, находящейся в устойчивом положении равновесия, будет уменьшаться

ние в системе отрицательно или равно нулю). В этом случае кривые не пересекаются, и равновесие невозможно.

2. $p_3 > p_2 > p_\infty$ (для определенных r пересыщение больше нуля). В этом случае точке A (рис. 16) отвечает неустойчивое равновесие, а точке B — устойчивое. Действительно, допустим, что за счет флуктуации размер зародыша увеличился до $r + \delta r$. Это приведет к тому, что равновесное давление для данного размера алмазной фазы будет ниже, чем давление в окружающей ее

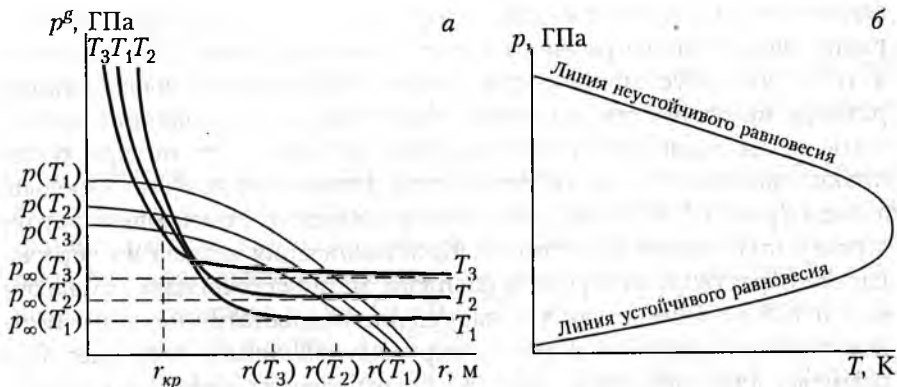


Рис. 17. Семейство кривых к определению границ неустойчивого и устойчивого равновесия системы графит—алмаз (а) и положение границ этих равновесий (б).

ся и стремиться к r . Наконец, при определенной температуре размеры зародышей, отвечающие устойчивому и неустойчивому положениям, сравняются, что отвечает точке B (рис. 16).

Таким образом, на диаграмме p, T можно построить кривые, отвечающие линиям равновесия графита и зародыша алмаза, одна из которых будет отвечать неустойчивому, а другая — устойчивому положению равновесия (рис. 17, б).

Верхняя ветвь схематически представленной на рис. 17, б диаграммы состояния графит—алмаз качественно отвечает экспериментальным данным, полученным при исследовании прямого превращения графита в алмаз в динамических и статических условиях. Кроме этого, можно предположить, что конечный размер кристаллов алмаза, получаемых при этих условиях, будет определяться величиной алмазной фазы v_c , отвечающей устойчивому положению равновесия.

Целесообразно рассмотреть в рамках изотермо—изохорического процесса случай, когда вновь образующаяся фаза не отличается по плотности от исходной. Очевидно, что в этом предельном случае давление в среде, окружающей зародыш, будет оставаться неизменным, а сам процесс характеризоваться единственной кривой, отвечающей неустойчивому равновесию.

Изложенное может быть распространено и на кристаллизацию из пересыщенных растворов. В этом случае кривая ABC (рис. 16) будет отвечать концентрации насыщенного раствора по отношению к алмазу определенного размера, а кривые $p_1—p_4$ — концентрациям пересыщенного раствора. Кроме этого, по мере уменьшения по-

верхностного натяжения алмаз—раствор углерода кривые концентрации насыщенного раствора будут смещаться влево. Это приведет к тому, что неустойчивое равновесие, отвечающее определенному размеру критического зародыша при прямом превращении, может быть реализовано для такого же размера зародыша, но при более низких давлениях, т. е. верхняя ветвь равновесия графит—зародыш алмаза (рис. 17, б) будет стремиться к кривой, отвечающей устойчивому положению равновесия. Кристаллизация алмаза из пересыщенного раствора углерода в расплаве металла, очевидно, обладает еще и той особенностью, что нарушение гидростатичности и заметное падение давления в среде, окружающей алмаз, наступает при размерах алмазной фазы, заметно превышающих размеры кристаллов алмаза, образующихся при прямом превращении. Другими словами, при кристаллизации алмаза из пересыщенного раствора углерода с использованием в качестве источника углерода графита устойчивому положению равновесия отвечает кристалл большего размера.

Влияние химической природы среды кристаллизации и источника углерода на зарождение и рост алмаза

Изучение влияния среды кристаллизации и природы источника углерода на зарождение и рост алмаза — важный и необходимый этап в деле дальнейшего совершенствования синтеза алмаза. Это подтверждается многочисленными публикациями, в которых основные усилия направлены на поиски снижения параметров кристаллизации, получения кристаллов с заданными физическими свойствами и т. д.

В этой связи заслуживают внимания исследования процесса кристаллизации алмаза, проводимые в присутствии металлов, слабо взаимодействующих с углеродом.

Известно, что свободная энтальпия образования зародыша представляется как

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s, \quad (21)$$

где ΔG_v и ΔG_s — объемная и поверхностная составляющие энтальпии.

Для оценки работы образования зародыша, его размера и энергии активации этого процесса можно использовать соотношения:

$$\Delta G \approx -\Delta\mu r R^3 + \sigma_{id} R^2; \quad (22)$$

$$R \approx \sigma_{id} / \rho \Delta\mu; \quad (23)$$

$$E_a \approx \sigma_{ld}^3 / (\rho \Delta \mu)^3, \quad (24)$$

где R — характерный размер кристалла; $\Delta \mu$ — термодинамический потенциал; ρ — плотность алмаза; σ_{ld} — средняя поверхностная энергия на границе раздела алмаз—жидкий металл.

Из анализа формул (22) и (24) видно, что значительный вклад в работу образования зародыша вносит межфазная энергия σ_{ld} на границе раздела кристалл—раствор. Проведенные расчеты показывают, что для случая гомогенного зарождения при повышении равновесного давления p_E на $\Delta p = 0.1$ ГПа и $\sigma \approx 1$ Дж/м² значение E_a имеет величину порядка 10^{-15} Дж. Из этого следует, что вероятность флуктативного зарождения алмаза представляется ничтожно малой величиной, что, однако, противоречит экспериментальным результатам.

Не меняет существо дела и рассмотрение возможности гетерогенного зарождения. В этом случае в выражении (24) должно подразумеваться эффективное поверхностное натяжение:

$$\sigma^* = \sigma_{ld} [1/2 (1 - \cos \theta)]^{2/3} (2 + \cos \theta)^{2/3}, \quad (25)$$

где $\cos \theta = (\sigma_{ls} - \sigma_{ds}) / \sigma_{ld}$ определяет краевой угол θ ; l — жидкость; d — алмаз; S — твердая подложка.

Можно рассмотреть особый случай гетерогенного процесса — образование зародыша в виде шарового слоя d на сферическом ядре S из фазы l . Расчеты показывают, что если пренебречь изменением положения разделяющей поверхности фазы S , то можно считать $A^{ds} = A^{ls}$ и $r^{ds} = r^{ls}$ (A — площадь поверхности раздела фаз; r — радиус кривизны). Тогда значение

$$\Delta G_{zem} - \Delta G_{zom} = -\frac{1}{3} \sigma_{ld} A^{ds} \cos \theta, \quad (26)$$

при $\sigma_{ld} \approx 1$ Дж/м² и $R_{кр} \approx 10^{-8}$ м также не дает существенного выигрыша в работе образования зародыша по гетерогенному механизму.

В работе [5] высказано предположение о том, что отмеченные противоречия теории и эксперимента устраняются, если принять, что значение σ_{ld} уменьшается в присутствии расплавленного металл—растворителя до значения $\sigma \approx 0.1$ Дж/м².

Термодинамические характеристики процесса зарождения и роста зависят от природы используемой металлической системы и определяются параметрами кристаллизации. Представляет интерес рассмотрение особенностей зарождения и роста алмаза в присутствии металлов, слабо взаимодействующих с углеродом, так как в этом случае имеется возможность изменять σ_{ld} в широких пределах.

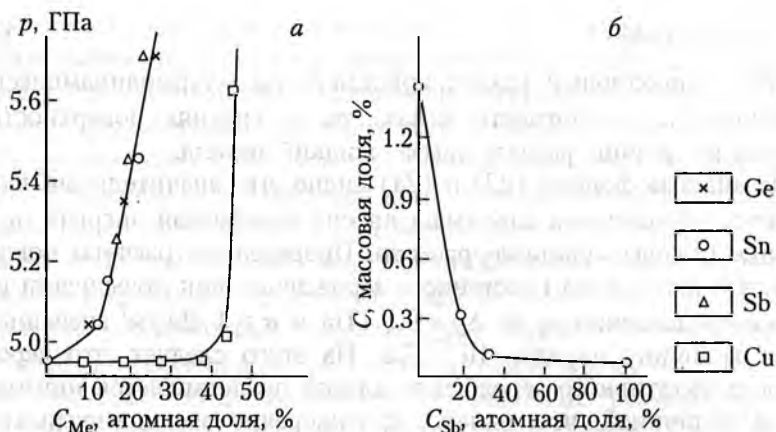


Рис. 18. Влияние металлов, слабо взаимодействующих с углеродом, на величину порогового давления (а) и растворимость алмаза (б) в системе Ni—Mn.

С этой целью исследовалось влияние концентрации сурьмы, олова, германия и меди, добавляемых к основному растворителю Ni—Mn (1:1), на пороговое давление и на энергию активации этого процесса ($p_{пор}$ — минимальное давление, обеспечивающее кристаллизацию алмаза из графита).

В результате проведенных экспериментов построены зависимости $p_{пор}$ от содержания в системе Ni—Mn элементов Ge, Sn, Sb и Cu (рис. 18, а). Полученные кривые характеризуются значительным (по сравнению с системой Ni—Mn) увеличением $p_{пор}$ при введении сурьмы, олова и германия в количестве, превышающем 25—30 % от общей массы. Исключением является медь. Повышение порогового давления в присутствии этого элемента происходит при более высокой концентрации его в среде кристаллизации — более 40 % от общей массы.

Полученные экспериментальные данные по влиянию указанных элементов на пороговое давление и растворимость алмаза (рис. 18, б) позволяют (в предположении, что углерод образует в расплаве указанных металлов идеальный раствор) рассчитывать как значение C_s , так и абсолютное пересыщение $\Delta C = C_s - C_a$, где C_s и C_a — равновесные концентрации углерода по отношению к графиту и алмазу. Кроме этого, по величине порогового давления можно оценить степень вклада поверхностной энергии в работу образования критического зародыша.

В качестве примера на рис. 20 приведена зависимость ΔC от концентрации Sb. Характер кривой показывает, что в определен-

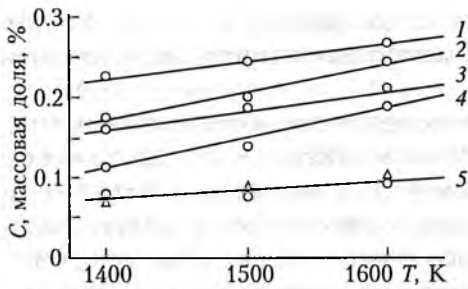


Рис. 19. Графики температурных зависимостей растворимости углерода в системах:

1, 2 — Ni (массовая доля 35%)—Mn (35)—Cu (30); 3, 4 — Ni (45)—Mn (45)—In (10); 5 — Ni (35)—Mn (35)—Sb (30).

1, 3 — расчетная растворимость графита;

2, 4, 5 — растворимость алмаза.



Рис. 20. Влияние концентрации сурьмы на абсолютное пересыщение углерода по отношению к алмазу в системе Ni—Mn.

ном интервале концентраций вводимого элемента, слабо взаимодействующего с углеродом, спонтанное алмазообразование обеспечивается при пересыщениях близких или даже более слабых по сравнению с ΔC в чистой системе Ni—Mn (1:1). Это объясняется, очевидно, отклонением указанных растворов от требований, предъявляемых идеальным системам, которое тем больше, чем выше концентрация растворенного элемента Sb. При увеличении содержания сурьмы пересыщение, необходимое для осуществления процесса спонтанной кристаллизации, возрастает. Допуская, что в этом интервале концентраций рост пересыщения происходит линейно, и экстраполируя полученную кривую, можно оценить значение ΔC , необходимое для кристаллизации алмаза в чистой сурьме.

Увеличение пересыщения необходимо для спонтанной кристаллизации и, очевидно, связано с ростом межфазной энергии на границе раздела алмаз—металл, которая вычислялась по формуле (23) с учетом зависимости $\Delta \mu$ от концентрации Sb, Cu, Ge, Sn. Значение E_a определялось экспериментально на основании формулы (24) при содержании Sb, Sn, Cu в количестве 30 и 40 %, а Ge — 20 и 30 %.

Давление в опытах выбиралось с учетом $p_{пор}$ для указанных концентраций вводимых элементов, а температура составляла 1370 и 1470 К. Проведенная оценка E_a показала, что величина энергии активации возрастает с $1.3 \cdot 10^{-15}$ до $8 \cdot 10^{-15}$ Дж при повышении содержания указанных элементов в основном металле—растворителе.

Подставляя в (24) полученные значения E_a , находим зависимость σ_{fd} от концентрации вводимых элементов. Проведенная оцен-

ка показывает, что в зависимости от содержания в системе Ni—Mn сурьмы, олова, германия и меди межфазная энергия увеличивается с $3 \cdot 10^{-1}$ до 3.2 Дж/м^2 .

Полученные результаты качественно согласуются с данными работы [6], где при $T = 1370 \text{ К}$ в высоком вакууме $\sim 10^{-4} \text{ Па}$ способом «лежащей капли» измеряли краевой угол смачивания θ графита и алмаза сплавами на основе марганца, содержащими различные концентрации золота, германия, олова, меди и серебра. Показано, что с увеличением содержания указанных элементов угол θ возрастает. Это свидетельствует о повышении σ_{id} — межфазной энергии на границе расплава с твердым телом.

С учетом полученных численных значений σ и $\Delta\mu$ представляется возможным оценить вероятность образования зародышей алмаза при реализации гомогенного механизма:

$$W = B \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right),$$

где E^* — работа образования критического зародыша; k — постоянная Больцмана.

Очевидно, что предэкспоненциальный множитель B зависит от объема, занимаемого растворенным углеродом V_u , и размера критического зародыша $R_{кр}$. Для растворов численное значение множителя B также зависит от скоростей диффузии и присоединения частиц к зародышу. В обоих случаях требуется преодоление потенциальных барьеров. На данном этапе исследований оценка энергий активации диффузии E_D и пристройки частиц E' представляется сложной задачей. Однако на основании экспериментальных данных получено значение энергии активации E_D , вычисленное для полного процесса с использованием выражений (24). В этом случае

$$W \approx \frac{V_u}{R_{кр}^3} \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E^*}{kT}\right) = \frac{V_k}{R_{кр}^3} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

При $V_u \approx 10^{-10} \text{ м}^3$ для вышеприведенных значений σ и $\Delta\mu$, $R_{кр} \approx 10^{-9} \text{ м}$, $E_a \approx 8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ (при $\Delta p \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}$) и $T \approx 1500 \text{ К}$ вероятность образования зародышей алмаза $W \approx 10^{17} \cdot e^{-40} = 10^{17} \cdot 10^{-17}$, т. е. данное событие является достоверным в смысле образования хотя бы одного зародыша в объеме, равном кубическому миллиметру, что соответствует скорости образования зародышей $\sim 10^4$ — $10^6 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ при характерном для указанных растворов в расплаве времени преобразований.

Очевидно, что в основе данных представлений лежит феноменологический подход к процессу образования зародышей, справедли-

вый в случае не очень больших пересыщений, когда зародыш может считаться макроскопическим образованием, имеющим определенную геометрическую форму. При больших пересыщениях размер критического зародыша может приближаться к атомарному. В этом случае скорость образования зародышей, их размеры и конфигурации должны определяться из атомистических, а не макроскопических представлений. Анализ экспериментальных данных по кинетике зарождения и роста, а также исследования внешней и внутренней морфологии синтетических алмазов свидетельствуют о существенно неравновесных условиях при больших пересыщениях, реализуемых при кристаллизации алмаза. При указанных значениях $\Delta\mu$ число атомов в критическом зародыше (N_c) достигает значений порядка $N_c \sim 10$. Данную величину расчет дает как в приближении плоского прямоугольника, так и по более общим формулам, например по формуле Уолтона—Родина. Такой подход справедлив и для образования зародышей в тех местах поверхности подложки, где требуется преодоление меньшего потенциального барьера, например, при наличии поверхностных вакансий или других дефектов, вокруг которых осаждаемые атомы могут образовывать агрегаты более прочные, чем вокруг адсорбированных атомов (возможно, по механизму Странского—Косселя).

Существование критического зародыша алмаза, состоящего из столь малого количества атомов, возможно, в частности, при достаточно высокой вероятности именно гетерогенного образования (большинство экспериментальных данных свидетельствует о гетерогенном механизме зародышеобразования) его на торцевых поверхностях графитовых блоков как наиболее «реакционноспособных» с учетом того, что поверхностные межфазные энергии базисной и торцевой поверхностей различаются на порядок. Отсюда становится очевидной роль определенных размеров графитовых блоков, т. е. процесса предварительной графитации. Действительно, разность средних потенциальных энергий в расчете на один атом в малых агрегатах в основном обусловлена ненасыщенными связями наружных атомов агрегата и различиями в расположении атомов зонного строения (или приблизительно различиями в энергиях связей). Поэтому важен размер поверхностей графитовых блоков, поскольку ненасыщенными связями там являются σ -связи, близкие по энергии к σ -связи в алмазе (в отличие от π -связей в графите).

Если предполагать, что распределение размеров кристаллов графита по базису отвечает нормальному закону, то распределение характерных размеров по торцевым плоскостям $\{1010\}$ должно соответствовать логарифмически нормальному, поскольку процесс гра-

фитации относится к кинетическим фазовым переходам. С учетом гетерогенности зародышеобразования и без учета конкретной модели центров кристаллизации можно рассчитать зависимость их числа в единице объема от среднего размера кристаллита в предположении, что существует вполне определенное распределение площадей (S_i) торцевых поверхностей, содержащих, по крайней мере, один активный центр зародышеобразования.

Расчетная кривая носит куполообразный характер с максимумом, отвечающим среднему размеру кристаллитов с площадью (S_0) торцевых поверхностей, необходимой для образования одного активного центра. Физический смысл стремления к нулю боковых участков кривой очевиден и связан с уменьшением числа кристаллитов с торцевой поверхностью $\geq S_0$ при снижении среднего размера кристаллитов и падении величины отношения $\frac{\sum S_i}{V}$ при росте их размеров (здесь V — объем, отвечающий $\sum S_i$).

Как уже отмечалось, в качестве активного центра зародышеобразования могут рассматриваться вакансии углерода на торцах кристаллитов. Действительно, несложный расчет числа вакансий углерода на единицу торцевой поверхности графита (с учетом энергии активации диффузии вакансий углерода) дает величину графитового блока 10–50 нм для того, чтобы математическое ожидание наличия 1–2 вакансий углерода приближалось к единице. При этом не нужно забывать, что чем выше организован графит, тем меньше разница в растворимости его алмаза, т. е. тем меньше пересыщение в расплаве. Поэтому можно говорить о двойственной роли процесса графитизации: а) при большой концентрации слабоорганизованного графита нет или мало активных мест для образования алмаза, но возрастут линейные скорости роста алмазов из числа образовавшихся; б) при малых концентрациях слабоорганизованного графита скорость роста алмаза должна возрастать, но одновременно возрастает и рост монокристаллов графита, являющегося конкурирующей фазой.

Рассмотрим вопрос о конкретном физическом смысле линии равновесия графит–алмаз (расчеты Лейпунского и других авторов) применительно к системе графит–расплав металла–алмаз. Как уже отмечалось, использование подобных расчетов без учета деформационных полей в случае твердотельного (т. е. прямого) фазового перехода физически не оправдано, поскольку без учета деформационной энергии и процесса зародышеобразования получаются неверные значения p , T -параметров области равновесия. Иначе обстоит дело при перекристаллизации графита (или другой углеродсодержащей фазы) в алмаз в растворе.

Здесь, очевидно, следует выделить два случая.

1. Зародышеобразование в растворе, когда необходимо определенное пересыщение по отношению к алмазной фазе (как это и осуществляется в эксперименте, как правило, за счет разницы в растворимостях графита и алмаза), в частности, для компенсации поверхностной межфазной энергии. В данном случае область (понятие линии здесь вообще лишено физического смысла) равновесия — это область метастабильности системы раствор углерода в расплаве по отношению к образованию алмазной фазы.

2. Рост на затравку конечных размеров, когда равновесие может пониматься в том смысле, что сдвиг его (в определенном направлении) означает рост алмазной и растворимость графитовой фаз (или наоборот), а отсутствие этих процессов свидетельствует о приближении к равновесию.

Поскольку именно в растворах рост осуществляется путем встраивания частиц в изломы (в этом случае поверхностная энергия не изменяется при отрыве атома или молекулы), то химический потенциал частицы в изломе равен химическому потенциалу частицы в кристалле (т. е. работа по переводу частицы в среду кристаллизации из излома равна разности химических потенциалов в растворе и кристалле). С учетом того, что деформационная энергия в растворах, в расплавах невелика (при определенном упорядоченном строении расплава вблизи поверхности роста), расчеты классической кривой равновесия должны давать и действительно дают очень близкие к экспериментальным значения p , T -параметров области алмазообразования. Именно эти факты лишней раз свидетельствуют об отсутствии каких-либо признаков прямого (т. е. твердотельного) фазового перехода при перекристаллизации графита в алмаз в растворах расплавов металлов.

Исследования показывают, что и природа источника углерода оказывает существенное влияние на кристаллизацию алмаза. Однако долгое время изучение этого вопроса носило односторонний характер. Главным образом, делались попытки увязать различные физико-химические особенности графитов с технологическими показателями процесса выращивания алмаза (степень превращения графита в алмаз, распределение полученных кристаллов по фракциям, качество конечного продукта и т. д.). Очевидно, что данный подход не позволял вскрыть механизм влияния природы источника углерода, в частности, на этапе стационарного роста образовавшихся зародышей. Было установлено, что одним из факторов, влияющих на кинетику роста, является изменение толщины слоя (пленки) металла-растворителя, определяющего растущий кристалл алмаза от источника углерода — графита, через который

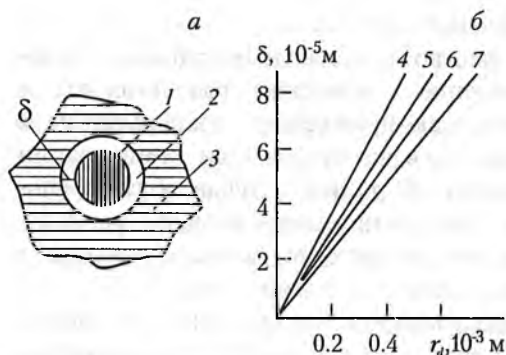


Рис. 21. Схема образования алмаза из графита (а) и зависимость изменения толщины межфазной области от размера кристалла алмаза (б):

1 — алмаз; 2 — межфазная область, заполняемая металлом-растворителем; 3 — графит; 4, 5 — расчетные данные; 6, 7 — экспериментальные данные. Плотность графита: 1, 3 — 1.7 г/см³; 2, 4 — 2 г/см³.

путем диффузии поставляется растворенный углерод к растущему кристаллу.

Экспериментальные исследования показали, что по мере увеличения размера кристалла толщина металлической пленки, как правило, возрастает. Естественно предположить, что причиной этого может быть разница в удельных плотностях исходного углерода в форме графита и конечного — в форме алмаза ($\rho_a > \rho_z$).

Для иллюстрации сказанного воспользуемся модельными представлениями. На рис. 21, а схематически показан процесс образования и роста алмаза 1 внутри графитовой фазы 3. Учитывая, что $m_z = m_a$, а $\rho_a > \rho_z$, легко получить, что

$$\delta = r_a \left(\sqrt[3]{\rho_a / \rho_z} - 1 \right), \quad (27)$$

где δ — толщина межфазной области, образовавшейся в результате превращения менее плотной фазы (графита) в более плотную (алмаз); r_a — радиус сферы с объемом, равновеликим объему кристалла алмаза.

При использовании металла-растворителя межфазная область δ заполняется расплавом 2.

Экспериментальная проверка выражения (27) проводилась для графитов, значения плотности которых при атмосферном давлении составляли $\rho_1^0 = 1.7 \cdot 10^3$ кг/м³ и $\rho_2^0 = 2 \cdot 10^3$ кг/м³. При построении расчетных кривых необходимо учитывать поправки на термическое расширение и сжимаемость:

$$V_z(p, T) = V_z(0, T_0) \left[\frac{(1 - a_1 p)}{(1 + a_2 p)} \right] [1 + \alpha_1 (T - T_0)]; \quad (28)$$

$$V_a(p, T) = V_a(0, T_0) (1 + \chi_a p) [1 + \alpha_a (T - T_0)], \quad (29)$$

где $a_1 = 2.5 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹, $a_2 = 11.3 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹; $\alpha_z = 20 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; $\chi_a = 0.2 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹, $\alpha_a = 4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Вычисляя поправки при $p = 4.5$ ГПа и $T = 1470$ К (параметры, при которых производились эксперименты) и подставляя полученные значения для $\rho_1^{p, T} = 1.77 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_2^{p, T} = 2.11 \cdot 10^3$ кг/м³ и $\rho_a = 3.5 \cdot 10^3$ кг/м³ в (27), можно построить зависимость δ от r_a (рис. 21, б).

Методика обработки опытных данных включала:

- проведение кристаллизации алмаза при длительности процесса от 600 до 3600 с, металл–растворитель Ni–Mn (1:1);
- механическое отделение полученных кристаллов от металлической пленки, а последней — от графита;
- вычисление объема кристалла и приведение полученного результата к объему сферы для определения r_a ;
- измерение толщины пленки, с которой предварительно готовится шлиф, на горизонтальном металлографическом микроскопе при различных увеличениях.

Результаты измерений подтверждают найденный теоретически линейный характер зависимости δ от r_a . Отклонения экспериментальных данных от расчетных могут быть объяснены, во-первых, неточностью экстраполяционного уравнения (28), во-вторых, выражение (27) предполагает, что растущий кристалл со всех сторон окружен графитом, а высвободившаяся межфазная область полностью заполняется расплавленным металлом. Вероятно, что и разброс экспериментальных точек обусловлен как последним обстоятельством, так и ошибками в определении r_a , а также другими причинами, которые будут рассмотрены ниже.

Выявленная закономерность позволяет объяснить в рамках сделанных допущений некоторые экспериментальные факторы. Согласно диффузионной кинетике, для линейной скорости роста справедливо:

$$v = \frac{D(C - C_0)}{\rho\delta}, \quad (30)$$

где D — коэффициент диффузии; $C - C_0$ — пересыщение; δ — толщина диффузионного слоя; ρ — удельная плотность растущего кристалла.

Учитывая высокую вязкость раствора, диффузионный контроль переноса углерода в растворе, незначительный вклад конвекционных потоков при переносе в пленке, есть основания полагать, что при рассмотренном способе кристаллизации алмаза толщина пленки металла по физическому смыслу совпадает с δ .

Анализируя уравнение (30) с учетом полученных результатов можно сделать вывод, что плотность исходного углеродного мате-

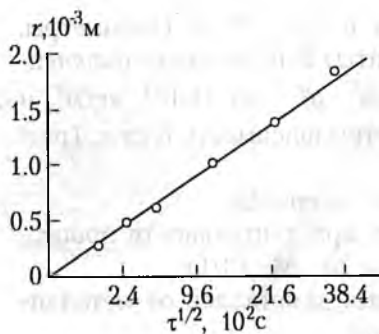


Рис. 22. График зависимости характерного размера алмазов от длительности цикла спонтанной кристаллизации.

риала (наряду с другими факторами) заметно влияет на кинетику процесса кристаллизации алмаза на стадии стационарного роста.

В частности, использование предложенной модели позволяет получить теоретическую зависимость размера выращенных кристаллов алмаза от длительности процесса кристаллизации. Для этого соотношение (30) перепишем в виде:

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{D\Delta C}{\delta}$$

С учетом (27) толщину диффузионного слоя можно представить как

$$\delta = kr, \quad (32)$$

где r — характерный размер выращенного кристалла алмаза; k — коэффициент пропорциональности.

Подставляя (32) в (31), получим:

$$Rdr = \frac{D\Delta C}{k} dt. \quad (33)$$

Решая дифференциальное уравнение (33) в приближении, когда D , ΔC и k не являются функцией времени, получаем:

$$r = k_1 t^{1/2}. \quad (34)$$

Сравнение зависимости (34) с экспериментальными результатами (рис. 22) свидетельствует об их хорошем соответствии и оправданности использования предложенной модели кристаллизации алмаза на этапе стационарного роста. Кроме того, полученное соотношение, связывающее величину характерного размера кристалла и длительность кристаллизации, имеет важное прикладное значение, так как позволяет выбирать оптимальное время выращивания в зависимости от поставленных целей.

Изучение растворимости алмаза в расплавах различных металлических систем

В литературе имеется сравнительно немного экспериментальных данных по растворимости алмаза при высоких давлениях, что обу-

словлено прежде всего сложностью методики таких экспериментов. Наиболее доступной оказалась оценка растворимости алмаза по потере веса кристаллов, помещенных в расплавленный металл, при давлениях, обеспечивающих ведение процесса выше кривой термодинамического равновесия графит—алмаз. Для этого определенное количество предварительно взвешенных синтетических алмазов одного размера и порошок металла помещали в реакционную зону камеры косвенного нагрева (гл. 2), где градиент температуры вдоль образца не превышал 10^4 градус/м. После окончания опыта полученные образцы подвергали химической обработке с целью растворения металла и выделения кристаллов алмаза, которые повторно взвешивались на аналитических весах с допустимой погрешностью 10^{-7} кг. В результате определяли среднюю потерю веса кристаллов в серии из 5 опытов. Как уже отмечалось, условия эксперимента, во-первых, обеспечивали ведение процесса в области термодинамической стабильности алмаза, во-вторых, предельная концентрация углерода в расплаве определялась по степени растворимости алмаза. Поэтому при наличии небольшого перепада температуры в реакционном объеме и отсутствии градиента давления в жидкой фазе перекристаллизация графита не происходила. В этом случае потеря веса алмаза соответствовала его растворимости в расплаве. Равновесная концентрация углерода по отношению к алмазу определялась, исходя из кинетических зависимостей изменения концентрации углерода.

Учитывая недостаточную точность описанного метода, обусловленную неконтролируемыми изменениями веса образцов при их загрузке, была поставлена задача по созданию методики определения содержания углерода непосредственно в металле. В этом случае был использован достаточно прецизионный кулонометрический метод, лежащий в основе анализатора АН-29. Принцип действия прибора основан на количественном определении образовавшейся при сжигании пробы металла двуокиси углерода методом автоматического кулонометрического титрования. Образец полностью сжигается в токе кислорода при температуре 1470—1620 К, образующаяся при этом газовая смесь после соответствующей фильтрации прокачивается через поглотительную ячейку. Количество электричества, затраченное на титрование двуокиси углерода, пропорционально содержанию углерода в пробе и определяется с помощью автоматического цифрового интегратора. Точность определения концентрации углерода в металле этим методом составляет 0.001 %.

В целях сохранения большой точности в определении содержания углерода и исходя из поставленной задачи была разработана

методика подготовки образцов к анализу и проведению экспериментов. Реакционный объем цилиндрической формы высотой $4 \cdot 10^{-3}$ м и радиусом $2 \cdot 10^{-3}$ м позволял получать образцы массой около $0.25 \cdot 10^{-3}$ кг. Методика анализа на установке АН-29 предусматривает минимальную массу проб — $0.5 \cdot 10^{-3}$ кг. В этом случае недостаток массы компенсировался балластом с известным содержанием углерода. Источник углерода (кристалл алмаза), окруженный исследуемой шихтой, помещался в центральной части реакционного объема. Исходное процентное соотношение металл—алмаз определялось по разности масс снаряженной и предварительно взвешенной пустой капсулы с учетом массы кристалла алмаза. Все взвешивания выполнялись на аналитических весах с абсолютной погрешностью 10^{-7} кг.

После создания необходимого температурного режима и по истечении времени $(1.8-2.4) \cdot 10^3$ с, достаточного для установления равновесной концентрации углерода по отношению к алмазу, цикл завершался. Образец, освобожденный механическим путем от остатков источника углерода (алмаза), измельчался до размера частиц $(0.8-1.2) \cdot 10^{-3}$ м и анализировался на приборе АН-29.

Следует отметить, что описанная методика определения интегрального содержания углерода в металлах не может быть использована для изучения растворимости графита в условиях термодинамической стабильности алмаза. Это обусловлено спонтанным превращением графита в алмаз, перекристаллизацией графита в реакционном объеме и невозможностью выделения его с целью учета при дальнейших расчетах.

Параллельно с исследованием проб на установке АН-29, проводились работы на анализаторе СS-46 «LECO». Принцип действия его основан на определении количества продуктов сгорания образца при помощи детектора инфракрасного излучения. Сжигание пробы металла производится в индукционной печи в токе кислорода при температуре 2170 К. Точность определения составляет ± 1 % от общего содержания углерода в пробе. Чувствительность прибора СS-46 «LECO» — 0.0001 %, диапазон измеряемой концентрации — 0.0001—5 %.

Растворимость алмаза изучалась в расплавах металлических систем на основе Ni—Mn с добавками меди, индия, сурьмы. В последней системе массовая доля сурьмы изменялась от 0 до 100 % при соотношении Ni:Mn 1:1.

Приведенные составы были выбраны из следующих соображений: во-первых, медь, индий и сурьма, практически не растворяя углерода, образуют непрерывный ряд твердых растворов с основ-

ными компонентами и должны в этом случае существенно снижать растворимость углерода; во-вторых, предшествующими экспериментами установлено, что при введении указанных добавок уменьшается число центров кристаллизации и понижается скорость роста кристаллов алмаза. Последнее обстоятельство играет важную роль при выращивании алмаза на затравочном кристалле.

Опыты производились при давлении 4.3 ГПа и в температурном интервале 1370—1570 К в камерах высокого давления с полезным объемом $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ и $0.9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (гл. 2). Длительность обработки образца высоким давлением и температурой, характеризующая время установления равновесной концентрации углерода, выбиралась исходя из анализа предварительно полученных зависимостей C от τ , где C — концентрация углерода, τ — время установления данной концентрации в расплаве меди. Исходя из этого, время насыщения для реакционного объема $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ и в системе Ni—Mn (1:1) колеблется от 600 до 900 с при температурах соответственно 1520—1370 К. Для повышения надежности длительность экспериментов увеличивалась до $1.8 \cdot 10^3$ с, а для камер $0.9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ до $7.2 \cdot 10^3$ с.

Известно, что при постановке опытов по выращиванию кристаллов из раствора особое внимание обращается на характер температурной зависимости растворимости кристаллизуемого вещества. Знание указанной зависимости способствует выбору условий кристаллизации. В данном случае не является исключением и алмаз. Это связано с тем, что при наличии в реакционном объеме камер высокого давления значительных температурных градиентов и использовании в качестве источника углерода графита вероятность образования перекристаллизованного графита возрастает с увеличением наклона кривой растворимости углерода при повышении температуры. Установлено, что при градиентах температуры в реакционном объеме $(8-10) \cdot 10^4$ градус/м с использованием растворителей (например, Ni—Mn (1:1)), в которых возможно значительное увеличение растворимости углерода с возрастанием температуры, допустимый перегрев расплава составляет 50—70 К. Выполнение данного условия заметно снижает вероятность появления в зоне роста алмаза перекристаллизованного графита.

Обращает на себя внимание и тот факт, что при введении в Ni—Mn (1:1) меди и индия также происходит изменение характера температурной зависимости растворимости алмаза, но, кроме этого, данные добавки значительно снижают и абсолютное содержание углерода в расплаве.

Важность полученных результатов заключена еще и в том, что они позволяют оценить величину пересыщения при спонтанной кристаллизации в данных системах. Используя соотношение, полученное в работе [7], получим:

$$p_{\text{нор}} = - \frac{\Delta\mu_{a-z}^0 + RT \ln (C_a^{\text{Me}} / C_z^{\text{Me}})}{\Delta V_{a-z}}, \quad (35)$$

где $p_{\text{нор}}$ — минимальное движение, при котором происходит образование алмаза; $\Delta\mu_{a-z}^0$ — разность химических потенциалов углерода в алмазе и графите в стандартном состоянии (в твердых фазах однокомпонентной системы); C_z и C_a — растворимости графита и алмаза; Me — индекс, отвечающий двухкомпонентной системе; ΔV_{a-z} — разность парциальных молярных объемов углерода в алмазе и графите ($\Delta V_{a-z} < 0$).

Учитывая, что в однокомпонентной системе

$$p_{\text{равн}} = -\Delta\mu_{a-z}^0 / \Delta V_{a-z}, \quad (36)$$

можно найти, что

$$C_z = C_a / \exp \left(- \frac{\Delta V_{a-z} (p_{\text{нор}} - p_{\text{равн}})}{RT} \right). \quad (37)$$

Определив экспериментальным путем $p_{\text{нор}}$ и C_a ($p_{\text{равн}} = 19.4 + T \text{ } ^\circ\text{C}/4 \text{ ГПа}$), легко оценить величину пересыщения $\Delta C = C_z - C_a$.

На рис. 19 показана рассчитанная по соотношению (37) зависимость растворимости графита от температуры.

Из графиков на рис. 19 следует, что введение в систему Ni—Mn добавок In и Si не только приводит к снижению абсолютной растворимости углерода и уменьшению температурной зависимости этой величины для алмаза и графита, но и уменьшает абсолютное пересыщение.

При значительных расхождениях в определении границ областей стабильности графита и присутствии расплавленных металлов, а также при сложности учета температурных поправок к давлению, абсолютные значения концентрации графита C_z могут и не отражать истинной картины. Однако, принимая во внимание то, что эксперименты с различными металлическими системами проводились в одинаковых условиях с точки зрения как методики измерения параметров, так и снаряжения контейнеров, сравнительная оценка этих данных между собой вполне оправдана.

Серия предварительных опытов по выращиванию кристаллов алмаза на затравку с использованием растворителя Ni—Mn—Sb показала необходимость более детального изучения этой системы. Изучение температурной зависимости растворимости алмаза про-

водилось в системе Ni—Mn (1:1) с добавкой сурьмы (массовая доля 30 %) в интервале 1370—1570 К и $p = 4.3$ ГПа, что соответствовало образованию области термодинамической стабильности алмаза. При выборе указанного значения концентрации сурьмы принималось во внимание следующее: 1) при выращивании алмаза на затравку в системе Ni—Mn (1:1) часто наблюдается образование спонтанных кристаллов; 2) при увеличении концентрации сурьмы до 35—45 % происходит резкое возрастание порогового давления, необходимого для спонтанного алмазообразования (рис. 18, а). Следовательно, введение в основную металлическую систему Ni—Mn добавки сурьмы в количестве более 30 % обеспечивает значительное снижение пересыщения и тем самым уменьшает вероятность образования паразитных центров кристаллизации. Это связано с тем, что приблизительно при тех же концентрациях происходит резкое изменение характера зависимости растворимости алмаза от содержания сурьмы.

На рис. 19 (кривая 5) приведена зависимость растворимости алмаза для системы Ni—Mn (1:1)—Sb (массовая доля 30 %) от температуры. Из графиков видно, что введение в качестве разжижающей добавки сурьмы приводит к значительному уменьшению растворимости алмаза по сравнению с системами Ni—Mn—Cu (кривая 2) и Ni—Mn—In (кривая 4). Характер указанных кривых объясняется, очевидно, не только эффектом, выражающимся в снижении активного растворителя, но и различной химической природой рассматриваемых элементов как разжижающих добавок по отношению к углероду.

Как видно из рис. 19, результаты анализа проб, полученные различными методами, согласуются вполне удовлетворительно. Таким образом, определение концентрации углерода в металле как кулонометрическим способом, так и методом измерения ИК-поглощения применимо при исследовании растворимости углерода. Тем не менее предпочтение следует отдать последнему методу, так как в этом случае определение ведется непосредственно по количеству продуктов окисления углерода при сжигании пробы, а также с более высокой надежностью и производительностью.

Тенденция к увеличению размеров реакционного объема камер в экспериментах по наращиванию алмаза на затравку требует решения вопросов, относящихся к оценке длительности насыщения углеродом расплава металла—растворителя, т. е. периода времени предварительного растворения затравок, а также распределению растворенного углерода в реакционном объеме. Проведенными исследованиями установлено, что прирост концентрации углерода в интервале времени от $5.4 \cdot 10^3$ до $7.2 \cdot 10^3$ с составляет 3 % от макси-

мальной величины, а время, необходимое для достижения концентрации углерода, равной 95 % от равновесной (при растворении точечного источника), составляет $3 \cdot 10^3 - 3.6 \cdot 10^3$ с. Распределение растворенного углерода в реакционном объеме изучалось путем оценки его количества в пробах, находящихся на различном расстоянии от источника. Результаты анализов показывают, что при выдержке 2 ч достигается практически равномерное распределение углерода за счет переноса его преимущественно путем концентрационной диффузии. Максимальное отклонение содержания углерода в периферийной области образца от его содержания в пробе, прилегающей к источнику, составляет 7.3 %, что может быть объяснено и неизотермичностью условий в реакционном объеме.

Методика оценки скоростей роста синтетических кристаллов алмаза

Типичная для синтетических алмазов полидисперсность существенно затрудняет корректное определение линейных скоростей роста кристаллов. Способы оценки скорости роста по наиболее крупным индивидам, зародившимся предположительно в начальной стадии синтеза, характеризуют линейную скорость роста незначительной части общего количества кристаллов. Наиболее полная и исходная для оценки линейных скоростей роста информация может быть получена, во-первых, на основе исследования зонарного строения отдельных кристаллов, границы зон которых фиксированы, во-вторых, в результате статистического анализа дисперсности всей совокупности синтезированных в цикле кристаллов алмаза.

Известно, что захват неструктурных примесей в алмазах осуществляется главным образом пирамидами роста граней {100}, а интенсивность его возрастает при понижении температуры кристаллизации, что обуславливает изменение окраски кристалла, которая может быть зафиксирована визуально. Кратковременное пребывание системы в области низких температур и последующий перевод ее в область высокотемпературной кристаллизации приводят к появлению в кристалле темных полос (результат интенсивного захвата примесей), параллельных граням куба (рис. 23). При введении многократных возмущений образуется система полос (зон), каждой из которых можно поставить в соответствие время, фиксируемое в момент изменения температурных условий.

С применением микроскопа МБС-2 и винтового окулярного микрометра МОВ-1-15*, погрешность которого не превышает 10^{-5} м, измерялось расстояние Δl между двумя последовательными по-

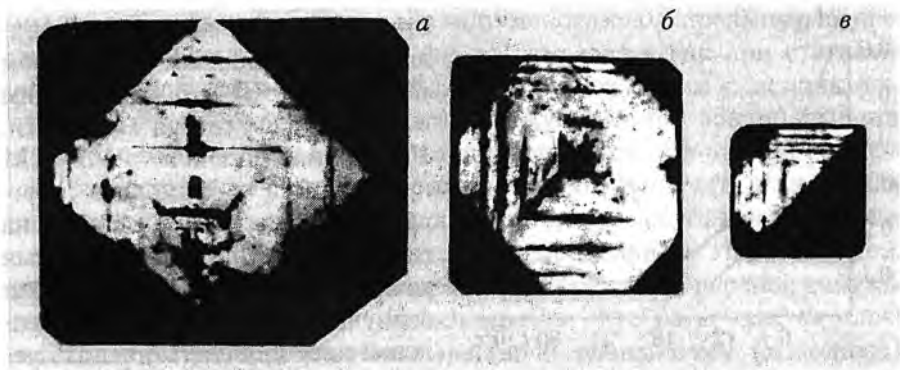


Рис. 23. К определению скорости роста алмаза методом меток для кристаллов размером 1,2 (а), 0,7 (б) и $0,35 \cdot 10^{-4}$ м (в), синтезированных при длительном режиме $12 \cdot 10^2$ с.

лосами в направлении нормали к грани (100). Используя полученные данные, определяли скорость роста:

$$v = \frac{\Delta l}{\Delta \tau}, \quad (38)$$

где $\Delta \tau$ — интервал времени между двумя возмущениями.

После проведения указанных измерений для всех зон появляется возможность восстановить особенности и проследить за развитием данного кристалла на протяжении всего цикла выращивания.

Кроме этого, описанная методика позволяет оценить симметрию кристаллообразующей среды. С этой целью определяют скорость роста в направлениях $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$, $[0\bar{1}0]$, $[001]$, $[00\bar{1}]$ по формуле

$$v_{hkl} = \frac{\Delta l_{hkl}}{\Delta \tau}, \quad (39)$$

где Δl_{hkl} — расстояние между двумя последовательными полосами в определенном кристаллографическом направлении; $\Delta \tau$ — интервал времени между двумя температурными возмущениями.

Внесение температурных возмущений в процессе кристаллизации может производиться как в ручном, так и в автоматическом режиме путем изменения электрической мощности. Степень изменения указанного параметра выбирается с учетом заранее установленного характера зависимости температуры в реакционном объеме от электрической мощности. В наших условиях наиболее удобным представлялось использование стандартного программного устрой-

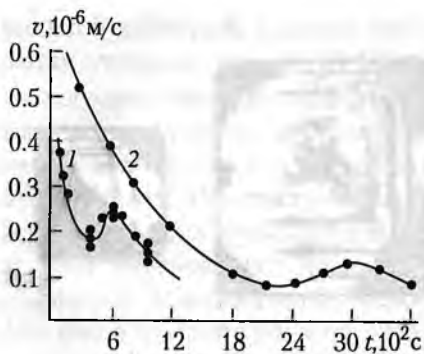


Рис. 24. График изменения скорости роста алмазов в процессе кристаллизации при толщине слоя металла 10^{-3} (1) и $2 \cdot 10^{-3}$ м (2).

размером реакционного объема $0,7 \cdot 10^{-6}$ м³) осуществляется за время, не превышающее 30 с, которое и может быть выбрано в качестве минимального интервала Δt между двумя температурными возмущениями.

Разработанная методика позволяет: во-первых, установить характер изменения скорости роста в процессе спонтанной кристаллизации практически для любого кристалла из числа образовавшихся в данном опыте; во-вторых, для каждого из них установить эффективное время роста; в-третьих, оценить симметрию кристаллизационной среды и т. п.

Необходимо отметить, что введение температурных возмущений, очевидно, несколько искажает фактическую картину кинетики процесса в силу искусственно создаваемых условий, благоприятных для захвата примесей определенными пирамидами роста. Это в свою очередь может приводить к заметному изменению поверхностно-адсорбционного слоя на гранях растущего кристалла и тем самым усложнять, кинетику его роста. Однако, учитывая, что вводимые возмущения однотипны на протяжении всего цикла выращивания для каждого из растущих кристаллов, есть основание предполагать, что изменение температуры вносит ошибку лишь в определении абсолютных значений скоростей роста, и разработанная методика с успехом может быть использована для проведения сравнительных испытаний и установления особенностей кинетики кристаллизации алмаза.

На полученных по описанной методике зависимостях $v = f(t)$ обращает на себя внимание наличие локальных минимума и максимума (рис. 24). Эти аномалии скорости роста были зафиксирова-

ства РУ5-02М, которое сопрягалось с высокоточным регулятором температуры ВРТ-3, работающим в режиме регулятора мощности. Управление блоком РУ5-02М производится с помощью программ, графически наносимых на перфоленту. Минимальное время между двумя температурными возмущениями определяется тепловой инерционностью используемой камеры высокого давления (гл. 2). Эксперименты показывают, что снижение температуры с 1470 К до 1420 К (температура, при которой визуально отмечается захват примеси в камерах с

ны в случае, когда толщина металлического слоя превышала определенную величину. Данный эффект отмечается как при статистической обработке всего ансамбля кристаллов, так и с использованием методики создания в алмазах искусственной зонарности при кратковременных возмущениях теплового режима в камере роста.

Для выявления причин аномалий $r=f(t)$ и $v=f(t)$ рассмотрим растворение и перенос углерода в системе с послойным размещением графита и металла при наличии продольного градиента температуры (радиальным градиентом пренебрежем, а перенос считаем диффузионным). Наблюдения показывают, что на контактах слоев металла и графита, имеющих меньшую температуру (холодных), кристаллов образуется значительно больше, чем на контактах с большей температурой (горячих). Отметим также более высокую растворимость углерода на горячей $C_i^2(T_2) > C_i^1(T_1)$ и соответственно меньшее пересыщение $C_i^2(T_2) - C_a^2(T_2) < C_i^1(T_1) - C_a^1(T_1)$, чем на холодной границе раздела.

Рост кристалла в точке x с температурой T_x возможен при условии превышения концентрации раствора углерода равновесной по отношению к алмазу $C_i(T_x) > C_a^0(T_x)$. По мере растворения графита на холодном контакте и повышения концентрации углерода в расплаве зона, где $C_i(T_x) > C_a^0(T_x)$, расширяется в сторону высоких температур и более низких пересыщений.

В отсутствие центрального слоя графита пересыщение $C_i^1(T) - C_a^0(T_x)$ на фронте роста индивидов, перемещающемся в слой металла, снижается. Этим наряду с общим падением пересыщения в реакционном объеме и обусловлено монотонное уменьшение скорости роста кристаллов.

При наличии горячей и холодной поверхностей растворения, разделенных слоем расплава d , концентрация в каждой точке слоя определяется как сумма концентраций, создаваемых встречными диффузионными потоками от двух источников, $C_i^{1,2}(T_x)$. Максимальное значение $C_i^{1,2}(T_x) > C_i^1(T_x)$ лимитируется растворимостью графита при температуре T_x . Учитывая направление концентрационного градиента по слою $[C_i^2(T_2) - C_i^1(T_1)]/d$, легко убедиться, что результирующий диффузионный поток повышает концентрацию раствора в холодной зоне.

В начальной стадии кристаллизации поток углерода из горячей зоны незначителен, а величина и снижение пересыщения у фронта роста кристаллов, перемещающегося в слой металла, аналогичны случаю одного холодного источника. С учетом действия двух источников углерода пересыщение у фронта роста становится $C_i^{1,2}(T_x) - C_a^0(T_x) > C_i^1(T_x) - C_a^0(T_x)$. При этом повышение интенсив-

ности потока углерода из горячей зоны все в большей степени замедляет снижение пересыщения на движущемся фронте роста, пока не компенсирует полностью, что соответствует локальному минимуму пересыщения. Дальнейшее возрастание концентрации до $C_i^{1,2}(T_x)$ увеличивает пересыщение на фронте роста, значение которого стремится к максимальному $C_i^{1,2}(T_x) - C_a^0(T_x)$. После установления в слое металла стационарного распределения концентрации углерода пересыщение у обращенной в расплав поверхности кристаллов опять начнет уменьшаться по мере ее перемещения к горячей зоне. Таким образом, с увеличением толщины слоя расплава и уменьшением перепада температуры между поверхностью растворения время достижения локальных минимума и максимума пересыщения возрастает.

Являясь термодинамической движущей силой кристаллизации, пересыщение определяет линейную скорость роста кристаллов $v \sim f(\Delta C)^z$ при $1 \leq z \leq 2$, изменения которой когерентны изменениям пересыщения. Это обстоятельство позволяет сопоставить экспериментальные зависимости $v = f(t)$ колебаниям пересыщения на фронте роста кристаллов. На адекватность модели экспериментальным данным указывает возрастание временного интервала, после которого достигаются экстремальные значения на зависимости $v = f(t)$ при увеличении слоя расплава. Так, результаты по кристаллизации в идентичных физико-химических условиях в камерах с реакционным объемом $1 \cdot 10^{-6}$ и $3.5 \cdot 10^{-6}$ м³ показывают, что возрастание толщины металлического слоя с $0.1 \cdot 10^{-2}$ до $0.2 \cdot 10^{-2}$ м при неизменном перепаде температуры вдоль него увеличивает в 4–5 раз продолжительность промежутка времени до экстремумов скорости роста (рис. 24).

Следует отметить, что аномалии пересыщения, обусловленные процессами переноса, накладываются на общее снижение пересыщения в камере. Суммарное влияние этих двух факторов преимущественно и определяет зафиксированные изменения скорости роста кристаллов.

Значения $v = f(t)$, оцененные с использованием методики создания искусственной зонарности и статистической обработки всей совокупности синтезированных кристаллов, соответствуют друг другу с высокой точностью.

Глава 4

**ВЫРАЩИВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА И НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА***В. А. Липтев, А. В. Помчалов***Кинетика спонтанной кристаллизации алмаза в системе металл—графит**

Метод спонтанной кристаллизации алмаза в условиях его термодинамической стабильности в системе металл—графит является наиболее распространенным при производстве абразивных алмазных порошков и монокристаллов со специальными свойствами размером до $(1-2) \cdot 10^{-3}$ м. В качестве металлического компонента системы применяется шихта, состоящая из переходных металлов группы железа или их сплавов. Источником углерода при кристаллизации алмаза, как правило, служит синтетический поликристаллический графит марок МГ, ГМЗ и др.

Ниже приводятся результаты изучения процесса спонтанной кристаллизации алмаза с использованием металлической шихты на основе сплава Ni и Mn эвтектического состава и графита марки МГ—ОСЧ. Реакционный объем величиной от $0.7 \cdot 10^{-6}$ до $4.5 \cdot 10^{-6}$ м³ загрузался чередующимися слоями графита и металла.

Установлено, что первоначальное образование кристаллов алмаза происходит в центральной части слоя металла, прилегающей к графиту, где прежде всего достигаются температура плавления металла и необходимое пересыщение растворенного в нем углерода. С увеличением длительности процесса кристаллы появляются по всей границе раздела графит—металл с плотностью, зависящей от конкретных условий процесса синтеза. Отмечается преимущественный рост алмаза в сторону ближайшего источника углерода в соответствии с симметрией питающей среды. При этом растущий алмаз всегда находится внутри металлического расплава, который со стороны ближайшего графитового слоя может образовывать сравнительно тонкую пленку, отделяющую алмаз от источника углерода. Кроме того, параллельно с ростом алмаза при длительности процесса не менее 300 с в металлическом расплаве наблюдаются образование и рост фазы монокристаллического графита, что позволяет говорить о сокристаллизации алмаза и графита из общего источника углерода в рассматриваемых и отвечающих области термодинамической стабильности алмаза условиях.

Хотя механизм этого явления изучен еще недостаточно, можно предполагать, что наблюдается так называемый кинетический фазовый переход, когда образование той или иной фазы определяется кинетическими факторами (пересыщением, размером критического зародыша и т. д.), а не просто p - T -условиями. Образование монокристаллов графита может происходить при этом как путем перекристаллизации исходного углерода в расплаве, так и за счет доусовершенствования структуры исходного графитового материала до монокристаллической фазы в результате диффузии в него атомов переходных металлов, которые в этом случае проявляют каталитические свойства.

Для спонтанного образования кристаллов из растворов вообще необходимо наличие в системе сравнительно высокого пересыщения, величина которого в общем случае определяет интенсивность этого процесса. Из диаграммы состояния [1] следует, что пересыщение углерода по отношению к алмазу, а следовательно, и скорость процесса алмазообразования определяются как абсолютными значениями p , T -параметров, так и их соотношением.

Рассмотрим влияние давления, температуры и длительности процесса на образование и рост кристаллов алмаза. Эксперименты по синтезу алмаза в системе Ni-Mn-графит проводились в камере с реакционным объемом $0.7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ при изменении p , T , t -условий соответственно в интервале (с учетом температурной поправки) 4.8–5.6 ГПа, 1300–1590 К и длительностью от 10 с до 2400 с. В одинаковых контролируемых условиях проводилось не менее 15 опытов. Последующая статистическая обработка результатов подсчета числа образовавшихся кристаллов (реализованных центров кристаллизации) в каждой серии опытов позволила установить, что заметное образование центров кристаллизации при условии плавления металла-растворителя и длительности процесса 60 с наблюдается при давлении не менее 4.9 ГПа. Увеличение давления в реакционном объеме до 5.3 ГПа при постоянных T слабо влияет на число образующихся кристаллов. Экспоненциальный характер этой зависимости обнаруживается только при дальнейшем увеличении давления (рис. 25, а), когда условия синтеза отвечают области, располагающейся значительно выше линии равновесия графит-алмаз.

Изменение числа центров кристаллизации (ч.ц.к.) с температурой при постоянных p и t показано на рис. 25, б. Относительно малое число центров, возникающих при температурах, близких к температуре плавления металла-растворителя, объясняется повышенной вязкостью расплава в этих условиях. Снижение числа образующихся кристаллов при максимальных температурах выбранного интервала связано с приближением p , T -параметров процесса

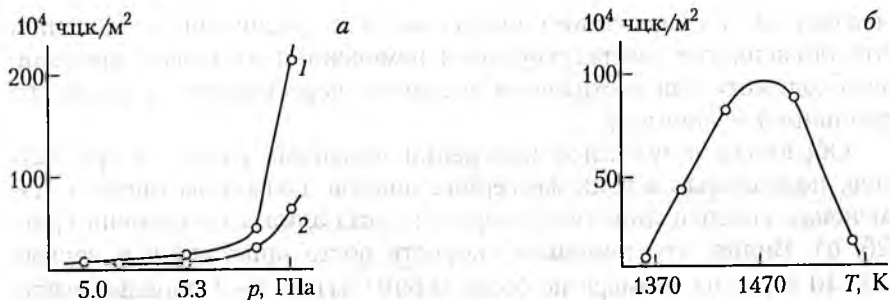


Рис. 25. Графики зависимости числа центров кристаллизации алмаза в единице реакционного объема при длительности процесса 60 с:
 а — от давления при $T = 1420$ К в системах Ni—Mn (1) и Ni—Mn + массовая доля В 1 % (2);
 б — от температуры при $p = 5.5$ ГПа в системе Ni—Mn.

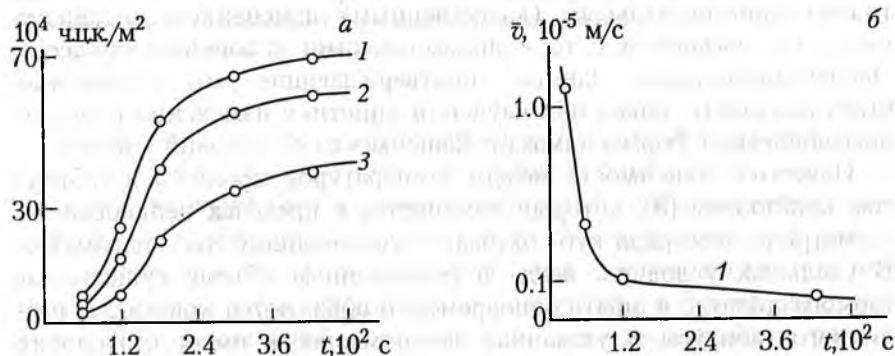


Рис. 26. Графики зависимости числа центров кристаллизации (а) и средней линейной скорости роста кристаллов алмаза (б) от длительности процесса при $p = 5.35$ ГПа, $T = 1430$ К в системах:
 Ni—Mn (1); Ni—Mn + массовая доля In 3 % (2); Ni—Mn + массовая доля В 1 % (3). Объем реакционного пространства $0.7 \cdot 10^{-6}$ м³.

к линии равновесия графит—алмаз, что должно резко уменьшать вероятность спонтанного зарождения кристаллов алмаза.

Представляет также интерес изменение числа центров кристаллизации с увеличением длительности процесса синтеза (рис. 26, а). Установлено, что образование центров в таких условиях происходит лавинообразно в интервале длительности процесса от одной до трех минут, а затем скорость образования резко уменьшается, и по истечении времени около 480—600 с появление новых кристаллов практически не наблюдается. S-образный характер кривых сохраняется во всем исследованном диапазоне p , T -параметров, но их изменение влияет на величину «индукционного» периода, который увеличивается при приближении температуры к экстремальным

значениям и существенно уменьшается с увеличением давления, что объясняется соответствующим изменением интервала времени, необходимого для достижения исходного пересыщения, а также его различной величиной.

Обработка результатов измерений линейных размеров кристаллов, полученных в этих же сериях опытов, позволила оценить изменения средней линейной скорости роста алмаза во времени (рис. 26, б). Видно, что линейная скорость роста кристаллов в первые 30—40 с (до их размера не более $0.1 \cdot 10^{-3}$ м) на 1—2 порядка выше, чем в последующий период процесса, когда эта величина плавно снижается. Причем такое значительное изменение скорости роста (в пределах нескольких порядков) характерно для всего исследованного интервала p , T -параметров, что может быть объяснено только принципиальным (качественным) изменением механизма роста, не связанным с термодинамическими условиями процесса. Экспериментальные данные, подтверждающие это положение, были получены только при изучении кинетики изменения кристаллографической формы алмаза в зависимости от условий синтеза.

Известна зависимость между температурой процесса и габитусом кристаллов [8], который изменяется в пределах непрерывного геометрического ряда куб—октаэдр с увеличением этого параметра. В реальных условиях, когда в реакционном объеме существуют термоградиенты, в опыте одновременно образуются кристаллы различного габитуса, и указанная закономерность имеет безусловно статистический характер, т. е. выражается в преимущественном образовании кристаллов определенного габитусного типа. Поэтому надежность приводимых ниже результатов обеспечивалась статистическим усреднением информации, полученной от достаточно большого числа (порядка 3000) кристаллов.

Из каждой серии одинаковых опытов случайным образом отбирались по 50 полногранных кристаллов, на которых подсчитывалось число граней куба и октаэдра, полностью определяющих их габитус, а также определялся средний характерный размер алмазов (l_k) в выборках из серий опытов с различной длительностью процесса синтеза. Основные результаты представлены в виде графических зависимостей от параметров синтеза коэффициента α , который вводится следующим образом:

$$\alpha = \frac{n_o/N_o}{n_k/N_k},$$

где n_k и n_o — число граней куба и октаэдра во всех кристаллах данной выборки; N_k , N_o — максимально возможное число граней куба и октаэдра, соответственно, на этих кристаллах.

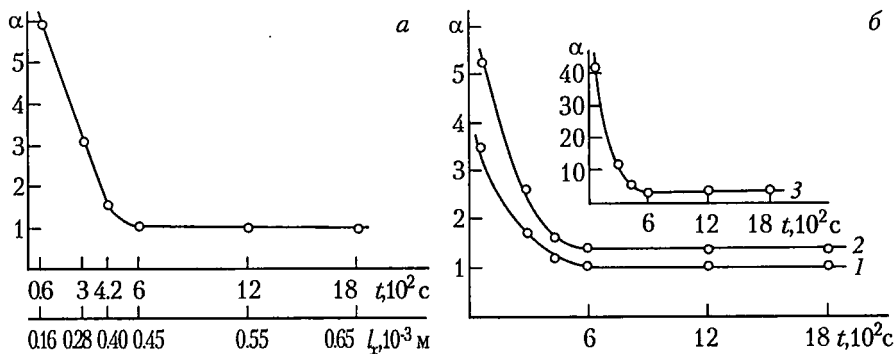


Рис. 27. Графики изменения параметра формы кристаллов алмаза в системе Ni—Mn в зависимости от времени и размера кристаллов при $p = 5.4$ ГПа и $T = 1440$ К (а), при $p = 5.6$ ГПа и различной температуре (б): 1 — 1360 К; 2 — 1440 К; 3 — 1540 К.

Ясно, что значение коэффициента $\alpha = 1$ отвечает случаю, когда статистическое большинство кристаллов выборки имеет кубооктаэдрическую форму. Экстремальные значения коэффициентов 0 и ∞ определяют соответственно кубическую и октаэдрическую форму.

Установлено, что первоначальный рост кристаллов (до размера около $0.1 \cdot 10^{-3}$ м) происходит преимущественно в форме октаэдров (рис. 27). Дальнейший рост кристаллов сопровождается резким увеличением числа граней куба на них. Причем этот характер неустойчивости гранной формы алмаза сохраняется в широком интервале p — T -условий, а их влияние на габитус наблюдается только на последующих этапах эволюции кристаллов. Таким образом, отмечавшаяся выше зависимость габитуса синтетического алмаза от температуры роста справедлива для кристаллов размером более $(0.1-0.2) \cdot 10^{-3}$ м.

Приведенные экспериментальные данные иллюстрируют некоторые теоретические положения, касающиеся морфологической устойчивости кристаллов. Одним из условий, определяющих гранную форму кристалла, является минимальная величина его удельной свободной поверхностной энергии (кристаллографический фактор). В алмазе наименьшим значением этой энергии обладают грани $\{111\}$, поэтому преимущественное или абсолютное образование октаэдрических плоскостей на этапе зарождения и первоначального роста кристаллов в этом случае закономерно. Известно также, что кристаллографический фактор определяет и стабилизирует форму частицы с этапа ее зарождения до определенного размера, при котором нарушается условие когерентности поверхности

раздела фаз. Этот размер обычно мал и превышает размер критического зародыша не более чем на один порядок. Кроме того, кинетика поверхностных процессов стабилизирует форму частицы до тех пор, пока она не достигает размера, при котором происходит переход от роста, лимитируемого кинетическими явлениями, к росту, лимитируемому диффузией. Причем этот стабилизирующий механизм действует независимо от анизотропии удельной свободной поверхностной энергии. Таким образом, кинетические явления эффективно стабилизируют форму кристалла, пока они лимитируют скорость его роста. В приближении сферической формы кристалла и послойного механизма его роста можно определить порядок величины критического размера кристалла $R_{кр}$, соответствующего переходу к росту, лимитируемому диффузией, из следующего выражения [9]:

$$R_{кр} \sim \frac{n^2 D (C_\infty - C_0)}{4v (C - C_0)},$$

где n — число граней на кристалле; D — коэффициент диффузии; v — начальная скорость роста; C_∞ — однородная первоначальная концентрация растворенного вещества; C — концентрация растворенного вещества в растущей частице; C_0 — равновесная концентрация раствора.

Подставляя известные числовые значения этих величин для случая кристаллизации алмаза из раствора в расплаве металлов: $D \sim 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$; $(C_\infty - C_0) \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$; $(C - C_0) \sim 10^{29} \text{ м}^{-3}$; $v \sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, получим критический размер кристалла алмаза $R_{кр} \sim 10^{-7} \text{ м}$, который примерно на два порядка выше критического размера зародыша алмазной фазы.

Обобщая приведенные выше результаты, можно заключить, что этап зарождения алмазной фазы завершается образованием микрокристалла, октаэдрическую форму которого определяет и стабилизирует кристаллографический фактор в течение всего периода его роста до размера, при котором нарушается когерентность поверхности раздела фаз. Причем на данном этапе скорость роста алмаза лимитируется кинетикой поверхностных процессов, что продолжает обеспечивать образовавшуюся гранную форму кристалла вплоть до его размера порядка 10^{-7} м , когда происходит смена механизма, лимитирующего скорость роста алмаза. В условиях диффузионного механизма переноса вещества в растворе и относительно низкой скорости роста кристаллов дестабилизирующими их исходную гранную форму роста факторами могут быть анизотропия адсорбции примесей и других структурных дефектов различными гранями, а также химизм и симметрия питающей среды. Наблюдаемое

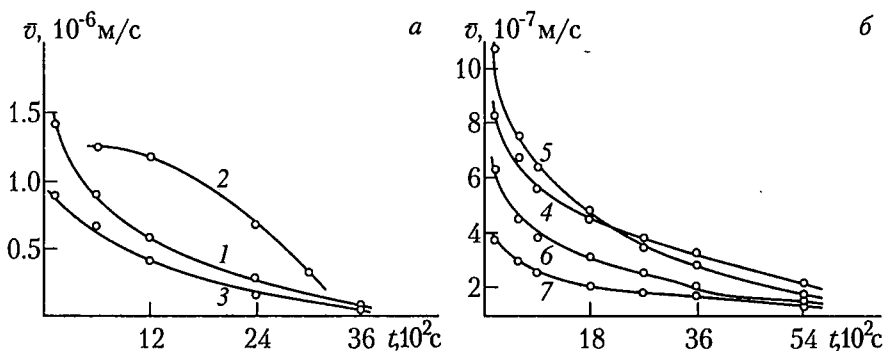


Рис. 28. Графики зависимости средней линейной скорости роста кристаллов алмаза от длительности процесса при $p = 5$ ГПа, $T = 1420$ К и $V_{po} = 3.5 \cdot 10^{-6}$ м³ в камере без термонзоляции торцов реакционного объема (а) и с ее введением (б) в системах:

1, 5 — Ni—Mn; 2 — Mn + массовая доля MnN 2 %; 3, 6 — Ni—Mn + массовая доля In 3 %; 4 — Ni—Mn + массовая доля В 1 %; 7 — Ni—Mn + массовая доля Ti 1 %.

экспериментально резкое падение величины коэффициента α при увеличении размера кристаллов от минимального до 10^{-4} м и является следствием перехода от кинетического режима роста к диффузионному. Падение величины линейной скорости роста для кристаллов алмаза того же размера (рис. 28) хорошо согласуется с рассматриваемым качественным изменением механизма, лимитирующего эту величину.

Необходимо отметить, что в установившемся режиме линейная скорость роста алмаза при спонтанной кристаллизации непрерывно уменьшается во времени, и в камере с реакционным объемом до 10^{-6} м³ средняя ее величина в интервале длительности процесса от 300 до 900 с составляет $0.7 \cdot 10^{-6}$ м/с. Эффективная длительность процесса синтеза (максимальный интервал времени, в течение которого происходит непрерывное увеличение массы алмаза в реакционном объеме) в этих условиях не превышает 1200—1500 с (рис. 29).

Влияние p — T -условий на величину линейной скорости роста алмаза в установившемся режиме подобно их влиянию на число центров кристаллизации и находится в полном соответствии с изменяющимся пересыщением углерода в металлическом расплаве. Обращает на себя внимание самостоятельное влияние величины термобарьеров в реакционной зоне на скорость роста кристаллов, которая заметно возрастает с увеличением неоднородности теплового поля при прочих равных условиях. Так, увеличение реакционного объема камеры прямого нагрева с $0.7 \cdot 10^{-6}$ до $3.5 \cdot 10^{-6}$ м³, сопровож-

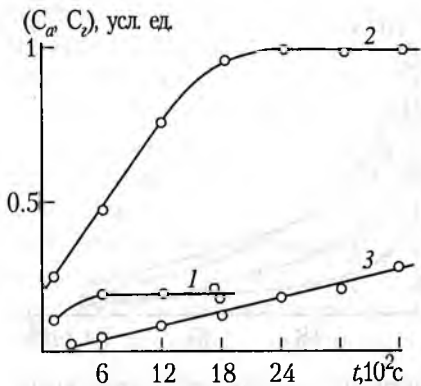


Рис. 29. Графики изменения во времени количества алмазной C_a (1, 2) и перекристаллизованной графитовой C_2 (3) фаз при $p = 5.4$ ГПа, $T = 1470$ К в реакционных объемах $0.7 \cdot 10^{-6}$ м³ (1) и $3.5 \cdot 10^{-6}$ м³ (2, 3).

дающееся существенным уменьшением радиальных и осевых термоградиентов, обеспечивает возможность снижения скорости роста алмаза, особенно на начальных этапах процесса синтеза (рис. 29), а также увеличения эффективной длительности процесса синтеза до 2400–3000 с. При этом интервалы параметров, обеспечивающие спонтанное образование и регулярный рост ограниченного числа полногранных монокристаллов в изучавшихся условиях составляют по давлению 0.3–0.4 ГПа, по температуре 200–150°С при длительности процесса до 2400 с.

Ограничение длительности процесса алмазообразования при спонтанной кристаллизации может быть обусловлено различными причинами, например, неконтролируемыми изменениями p – T -условий процесса, в частности, снижением давления при образовании из графита более плотного алмаза; появлением в реакционной зоне фаз, конкурирующих с ростом алмаза. Как отмечалось, такой фазой является монокристаллический графит. С целью выяснения его роли в процессе кристаллизации алмаза была проведена (в камерах с реакционным объемом $3.5 \cdot 10^{-6}$ м³) специальная серия экспериментов [10], которая обеспечила получение для последующего изучения трех групп образцов. К первой отнесены пробы графита с поверхности его контакта с расплавом металла, свободной от алмаза. Ко второй — слой металла преимущественно в виде пленок толщиной от $5 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ м, отделявшие алмаз от источника углерода, одна сторона которых являлась отпечатком с поверхности граней алмаза, а противоположная сторона представляла собой границу металл–графит. Третья группа образцов включала реакционную зону спеков, содержащую металл–растворитель, алмаз и перекристаллизованный графит.

Часть образцов обрабатывалась в течение 300–900 с горячей соляной кислотой с целью растворения металла или хромовой смеси для избирательного окисления преимущественно исходного поликристаллического графита. Затем образцы исследовались использованием оптического МБИ–15 и электронного JEM–6A мик-

роскопов в режимах микродифракции и на просвет. Для идентификации фазы монокристаллического графита использовался также и рентгеновский метод.

В результате изучения образцов первой и второй групп установлено, что в условиях спонтанной кристаллизации алмаза появление монокристаллической графитовой фазы (рис. 29) наблюдается уже на пятой минуте процесса как на свободной от алмаза поверхности контакта исходного графита с металлом, так и на металлической пленке, отделявшей алмаз от исходного графита. Анализ электронограмм показал высокое совершенство структуры этой фазы во всех изученных образцах. Кроме того, установлено, что монокристаллическая фаза графита присутствует в образцах второй группы в виде слоя толщиной от $(1-5) \cdot 10^{-6}$ до $(1-2) \cdot 10^{-4}$ м, расположенного на внешней (по отношению к алмазу) поверхности металлической пленки, и представляет собой либо многочисленные чешуйки с характерной ориентацией плоскости их базиса преимущественно параллельно границе графит—металл, либо один или несколько сравнительно крупных монокристаллов графита той же ориентации. С увеличением длительности процесса синтеза количество перекристаллизованного графита и размер кристаллов увеличиваются, что особенно показательно для образцов второй группы. При длительности процесса синтеза 1200 с слой монокристаллического графита не является еще сплошным, и площадь контакта металлической пленки с исходным графитом остается сравнительно большой. С увеличением длительности процесса до 2400—3600 с фаза монокристаллического графита распространяется практически по всей поверхности контакта.

В результате химической обработки образцов третьей группы установлена зависимость количества алмазной и монокристаллической графитовой фаз, образующихся в реакционной зоне, от длительности процесса синтеза (рис. 29) при постоянных p — T -условиях. Видно, что количество алмаза при длительности процесса более 1800—2100 с практически не увеличивается (кривая 2), а у подобной зависимости для перекристаллизованного графита (кривая 3) явление насыщения не наблюдается. Причем указанные особенности рассматриваемых кривых не зависят от максимального количества образующегося в реакционной зоне алмаза, по крайней мере, в интервале от $1.2 \cdot 10^{-4}$ до $4.8 \cdot 10^{-4}$ кг, достигаемого, например, за счет изменения соотношения компонентов или состава растворителя при прочих равных условиях. Поэтому объяснить снижение скорости алмазообразования во времени только падением давления в реакционной зоне, связанным с большей плотностью алмаза по сравнению с исходным графитом, не представляется возможным.

Полученные данные позволяют заметить, что в изучавшихся условиях, отвечающих области термодинамической стабильности алмаза, рост этой фазы на начальном этапе процесса имеет преимущество перед образованием фазы монокристаллического графита. В дальнейшем это преимущество как бы переходит к фазе монокристаллического графита в том смысле, что ее количество продолжает непрерывно возрастать, а скорость алмазообразования резко снижается, и алмаз практически перестает расти. Важно отметить, что возникающая в результате сокристаллизации с алмазом фаза высокосовременного монокристаллического графита из-за слабого ее химического взаимодействия с насыщенным углеродом металлическим расплавом не может служить для алмаза источником углерода, способным обеспечивать заметную скорость его роста в рассматриваемых условиях. Поэтому выявленные особенности образования, распределения и ориентации в реакционной зоне фазы монокристаллического графита дают основание рассматривать в качестве одной из главных причин резкого снижения скорости алмазообразования механическую экранизацию слоем монокристаллического графита объема металла-растворителя и, следовательно, алмаза от исходного углерода (поликристаллического графита). Распределение и ориентация фазы перекристаллизованного графита в образцах второй группы позволяют объяснить образование многих типичных для монокристаллов синтетического алмаза дефектов поверхности и объема хорошо известным эффектом «закрытой» грани [11].

Кроме того, обработка результатов многочисленных измерений линейных размеров кристаллов алмаза и толщины соответствующих им металлических пленок позволила уточнить связь между этими величинами. Например, обнаружено, что пленки с двух смежных граней алмаза могут отличаться по толщине в 2—3 раза, и полностью однозначная количественная зависимость между размером кристалла и толщиной металлической пленки, отделяющей его от исходного графита, во многих случаях отсутствует. Удалось обнаружить только определенную зависимость, проявляющуюся в увеличении толщины этой пленки с возрастанием длительности процесса синтеза для кристаллов с линейными размерами от $4 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ м. В связи с этим интересно рассмотреть процесс формирования металлического слоя, отделяющего алмаз от графита. Образование и первоначальный рост кристалла алмаза происходят внутри металлического расплава ниже (если алмаз растет вверх) границы графит—металл в условиях, когда этот расплав хорошо смачивает поверхность алмаза и графита. Из-за разницы в плотности металлического расплава и алмаза последний под действием

выталкивающей силы всплывает, в чем легко убедиться по смещению центра роста отдельных кристаллов размером более $5 \cdot 10^{-4}$ м вверх относительно исходной границы металл—графит. В случае расположения графитового слоя ниже границы графит—металл (алмаз растет вниз) смещение центра роста кристалла за эту границу не наблюдается. Металлический же слой между алмазом и графитом удерживается силами поверхностного натяжения. На формирование слоя, следовательно, оказывают влияние степень смачиваемости расплавом алмаза и графита (в случае достаточно тонкого слоя проявляется капиллярный эффект) и выталкивающая кристалл сила, зависящая в свою очередь от свойств расплава, степени дефектности объема и поверхности алмаза и т. д. Поскольку величины толщины слоев для кристаллов, росших вверх или вниз, существенно не отличаются, можно считать, что основную роль в формировании металлического слоя играют силы поверхностного натяжения. Тогда увеличение толщины металлического слоя во времени частично объясняется появлением и ростом на одной его поверхности монокристаллической графитовой фазы, т. е. существенным снижением в рассматриваемых условиях смачиваемости этой поверхности расплавом металла. В данном случае толщина слоя действительно не зависит однозначно от размера кристалла алмаза, а определяется комплексом условий, в том числе количеством и распределением фазы монокристаллического графита, что и наблюдается в описанных выше экспериментах.

Выявленные особенности процесса сокристаллизации графита справедливы для различного состава металлического растворителя, изменявшегося за счет соотношения его компонентов Ni, Mn, Co, Fe. Что касается кристаллизации алмаза, то увеличение содержания Mn относительно эвтектического соотношения компонентов в сплаве Ni—Mn приводит к увеличению числа образующихся кристаллов и снижению эффективной длительности процесса.

Следует подчеркнуть, что система Ni—Mn—графит при соотношении металлических компонентов, близком к эвтектическому, обладает высокой воспроизводимостью результатов спонтанной кристаллизации алмаза по сравнению с системами на основе других переходных металлов. Поэтому данную систему целесообразно было использовать при изучении влияния добавок различных элементов к металлу—растворителю на процесс спонтанной кристаллизации. Элементы, воздействие которых изучалось, можно разделить на три основные группы. К первой относятся бор, азот, алюминий, способные в различной степени входить в решетку алмаза, образуя структурную электрически активную для алмаза примесь. Вторая группа представлена металлами, образующими прочные химичес-

кие соединения с углеродом и хорошо смачивающими поверхность алмаза — титаном и цирконием. В третью группу входят металлы, взаимодействие с углеродом которых носит преимущественно физический характер и которые обладают низкой адгезией к алмазу и графиту (разжижающие добавки), — индий, галлий, медь, олово, сурьма.

Указанные элементы вводились в металлическую шихту в элементарном виде, в виде химических соединений, например нитридов Mn, Ti, Si, V, или в сплаве с компонентами растворителя, массовая доля которых составляла до 5 %. Большое их содержание приводило, как правило, к значительному снижению количества полногранных монокристаллов за счет осколков и сростков, что исключало возможность получения необходимой количественной информации.

Растущий алмаз захватывает структурную примесь из металлического расплава, в котором она находится в растворенном, как и углерод, состоянии. Причем есть основания предполагать, что тройные и более сложные системы на основе переходных металлов в жидком состоянии представляют собой в целом регулярные растворы, осложненные отрицательными и асимметричными отклонениями от закона Генри. Это предположение является полезным при интерпретации экспериментальных результатов по изучению влияния состава растворителя на процесс синтеза, а также распределения и концентрации структурных примесей в кристаллах.

В общем случае рост алмаза происходит в азотсодержащей среде, источником которого является воздух, а также сама металлическая шихта. Введение добавок нитридов повышает концентрацию азота в реакционном объеме, но не обязательно в металлическом расплаве, который может быть уже насыщенным по азоту за счет других источников.

Экспериментально установлен одинаковый характер влияния элементов первой и третьей групп на процесс образования центров кристаллизации, который заключается в ослаблении зависимости числа центров кристаллизации от давления, а на кинетику изменения формы алмазов — в относительно более частом появлении грани куба при увеличении размера кристаллов от 10^{-4} до $0.6 \cdot 10^{-3}$ м, т. е. в интервале длительности процесса синтеза алмаза до 1200 с. Влияние указанных групп элементов на линейную скорость роста кристаллов противоположно (рис. 28). Если в присутствии бора, азота и в меньшей степени алюминия скорость роста алмаза увеличивается, то введение In, Ga, Cu, Sb приводит к ее снижению. Полученные результаты можно объяснить некоторым повышением в присутствии этих элементов энергетического барьера перехода гра-

фит—алмаз за счет ослабления каталитических свойств металлической системы. В случае азота возможно влияние также элементов, образующих нитриды. В условиях регулярного роста кристаллов примеси первой группы способствуют увеличению пересыщения углерода или путем усиления температурной зависимости его растворимости в металлическом расплаве, или за счет увеличения размеров ассоциаций атомов углерода в растворе. Элементы третьей группы из-за слабого их взаимодействия с углеродом [12] снижают и его растворимость и скорость диффузии в расплаве.

Рост кристаллов алмаза при введении в шихту элементов из второй группы примесей происходит также с заметно меньшей по сравнению с ростом из чистого растворителя Ni—Mn скоростью (рис. 28), а существенного влияния на число центров кристаллизации и кинетику изменения формы кристаллов обнаружено не было. Снижение скорости роста в этом случае, очевидно, связано прежде всего с резким падением растворимости азота в металлическом расплаве в присутствии малых добавок Ti или Zr, что проявляется в существенном уменьшении концентрации примеси азота в образующихся кристаллах.

Разумеется, степень проявления указанных эффектов при использовании добавок различных элементов в разных концентрациях внутри одной группы неодинакова, но тенденция влияния сохраняется.

Следует отметить также, что при совместном введении в шихту с элементами II и III групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева электрически активных для алмаза примесей As и P их самостоятельное влияние на образование и рост кристаллов практически не наблюдается.

Обобщая приведенные экспериментальные результаты по изучению спонтанной кристаллизации алмаза в системе металл—графит, можно заключить следующее. Рассматриваемый процесс естественным образом разделяется на две стадии. На первой происходит самопроизвольное образование устойчивых во времени центров роста, количество которых в общем случае зависит от p — T -условий процесса, площади границы раздела графит—металл, химического состава металла—растворителя. На второй — собственно рост кристаллов на этих центрах, играющих роль затравок. Причем оптимальные условия для первой стадии не являются таковыми для второй и наоборот. Так, на стадии зарождения необходимо большее пересыщение углерода по отношению к алмазу, чтобы обеспечить достаточно высокую скорость образования центров кристаллизации. На последующей стадии величина пересыщения должна быть заметно меньшей, так как качественный рост спонтанно воз-

никших кристаллов происходит при ограниченной сверху скорости (порядка $(8-3) \cdot 10^{-7}$ м/с). Кроме того, скорость образования центров кристаллизации на первой стадии должна зависеть от $p-T-t$ -условий процесса и в идеальном случае не зависеть от флуктуаций состава металлического расплава, чтобы в целом обеспечивать надежную воспроизводимость результатов в интервале рабочих параметров процесса синтеза. На второй стадии лучше иметь повышенное значение энергетического барьера перекристаллизации графит—алмаз, чтобы избежать появления лишних центров роста и образования агрегатов из срастающихся кристаллов. Важным также является и соотношение длительности этих стадий.

Для получения достаточно крупных монокристаллов с минимальным количеством ростовых дефектов стадия зарождения должна быть существенно короче стадии роста. С другой стороны, сильное ограничение (сверху) длительности первой стадии может снизить воспроизводимость вероятностного по своему характеру процесса образования центров кристаллизации. Практически целесообразным можно считать случай, когда длительность стадии зарождения соизмерима с тепловой инерционностью реакционного объема. Что касается длительности второй стадии, то она для системы графит—металл может ограничиваться в интервале от десятка секунд до десятка минут такими условиями процесса, как соотношением металла и графита, неконтролируемыми изменениями p , T -параметров и т. д. В случае послойной загрузки реакционного объема, когда графит в зоне алмазообразования содержится в большом избытке, ограничение эффективной длительности процесса роста алмаза происходит, прежде всего, из-за образования в реакционной зоне монокристаллического графита, а также возможного необратимого изменения параметров и химизма среды кристаллизации, например, появления карбидных или других фаз.

Таким образом, учет рассмотренных особенностей кинетики, процесса спонтанной кристаллизации алмаза из раствора углерода в расплаве металлов позволяет значительно повысить степень его управляемости.

Управление процессом спонтанного алмазообразования

Перспективность применения алмаза как материала для обрабатывающей и электронной промышленности общепризнанна, а достигнутый уровень технологии выращивания монокристаллов алмаза позволяет надеяться на дальнейший прогресс в этом направлении. Получение монокристаллов со специальными полупроводниковыми свойствами, которые приобретаются алмазом в процессе роста

за счет легирования исходной ростовой системы, требует умения воспроизводимо получать диэлектрические кристаллы определенных размеров и качества. Эти характеристики, как отмечалось ранее, зависят от термодинамических и кинетических факторов и их взаимного влияния. Поэтому воздействие на процесс синтеза алмазов и управление им могут осуществляться как за счет изменения конфигурации теплового поля применяемых для роста камер высокого давления, так и за счет изменения кинетики процесса алмазообразования. Ниже рассматриваются варианты такого управления, основанные на предварительных теоретических расчетах, математических моделях и уже обсуждавшемся экспериментальном материале.

Температурные условия в камерах высокого давления изучены и описаны многими авторами [13, 14], но такие характеристики индивидуальны для каждой камеры и их отыскание длительно и трудоемко. Рассмотрим температурные условия в камерах с прямым нагревом, их возможную эволюцию и, в связи с этим, более рациональное использование реакционного объема. Сделаем это при помощи модельных представлений и хорошо развитого математического аппарата теории теплообмена [15].

Реакционный объем камеры высокого давления прямого нагрева с гомогенной загрузкой исходных компонентов можно рассматривать как цилиндр с равномерно распределенными по его объему источниками тепла плотностью

$$q_v = \frac{Q}{V_{po}} = \frac{I^2 \cdot r}{S \cdot h},$$

где Q — количество тепла, выделяющееся в соответствии с законом Джоуля–Ленца в реакционном объеме V_{po} ; I — сила пропускаемого электрического тока; r — электрическое сопротивление; S — площадь поперечного сечения и h — высота реакционного объема.

Общее дифференциальное уравнение теплопроводности

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{grad } T) + q_v$$

для установившегося процесса распространения тепла в неподвижной среде переписывается:

$$\lambda \nabla^2 T + q_v = 0, \quad (40)$$

где λ — коэффициент теплопроводности среды; ∇^2 — оператор Лапласа; T — температура. Эта запись правомочна только в случае, если $\lambda = \text{const}$. В реакционном объеме максимальный перепад температуры может достигать ~ 600–700 К при температуре в центре

реакционного объема 1500—1600 К. В этом температурном интервале теплопроводность компонентов загрузки изменяется незначительно [16]. Для графита величина $\Delta\lambda$ составляет ~ 5—7 Вт/(м·К), для Ni — 12—14 Вт/(м·К). Теплопроводность Mn исследована только до 1000 К, но ее зависимость от температуры, как и для вышеназванных веществ, носит линейный характер. Учитывая это, путем экстраполяции в область более высоких температур можно найти для марганца $\Delta\lambda = 6—7$ Вт/(м·К). Приведенные значения $\Delta\lambda$ показывают, что коэффициент теплопроводности можно считать постоянной величиной.

Рассмотрим распространение тепла в двух взаимно перпендикулярных направлениях: радиальном — от оси цилиндра к его стенкам, ограниченным контейнером камеры (вдоль координаты R) и осевом — к охлаждаемым твердосплавным матрицам, расположенным на торцах цилиндра (вдоль координаты Z). В первом случае, для любого перпендикулярного оси цилиндра сечения, уравнение (40) переписывается в цилиндрических координатах:

$$\lambda \left(\frac{d^2 T}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{dT}{dR} \right) + q_v = 0, \quad (41)$$

а его решением будет:

$$R \frac{dT}{dR} = -\frac{q_v}{2\lambda} R^2 + C_1,$$

$$T = -\frac{q_v}{4\lambda} R^2 + C_1 \ln R + C_2. \quad (42)$$

Поскольку радиус кривизны углубления твердосплавной матрицы камеры высокого давления всегда значительно превышает радиус реакционного объема, границу их раздела можно считать плоской. Тогда для сечений, проходящих через ось цилиндра, уравнение (40) запишется:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dZ^2} + q_v = 0, \quad (43)$$

а его решение:

$$\frac{dT}{dZ} = -\frac{q_v}{\lambda} Z + C_3,$$

$$T = -\frac{q_v}{2\lambda} Z^2 + C_3 Z + C_4. \quad (44)$$

Если начало координат поместить в геометрический центр реакционного объема, то можно считать, что теплообмен при $Z = R = 0$

отсутствует и в уравнениях (42) и (44) постоянные интегрирования $C_1 = C_3 = 0$, а $C_2 = C_4 = T_0$, где T_0 — температура в центральной точке реакционного объема. Тогда частные решения уравнений (41) и (43) примут простой вид:

$$T_R = T_0 - \frac{q_v}{4\lambda} R^2, \quad (45)$$

$$T_Z = T_0 - \frac{q_v}{2\lambda} Z^2. \quad (46)$$

Сопоставляя координаты одной изотермы, расположенные на осях R и Z , можно убедиться, что перепады температуры в реакционном объеме (для камеры с соотношением $h/D = 1$) в 1.4 раза меньше в радиальном направлении по сравнению с направлением вдоль оси камеры.

При синтезе алмазов в камерах с прямым нагревом и гомогенной загрузкой шихты кристаллизация происходит в центральной части объема, составляющей ~ 50 % всего реакционного пространства. В торцевых частях объема температурные условия не соответствуют области термодинамической стабильности алмаза, поэтому расширение эффективно работающего пространства за счет изменения конфигурации теплового поля представляет практический интерес.

Анализ уравнений (45) и (46) показывает два возможных направления для достижения указанной цели. Увеличение плотности источников тепла, при одновременном повышении теплопередачи через торцевые поверхности, может увеличить высоту полезного реакционного пространства, но при этом возрастает тепловая нагрузка на твердосплавные детали камеры, что нежелательно. Кроме того, повышение плотности источников тепла за счет увеличения тока нагрева влечет за собой возрастание энергозатрат, а повышение ее путем введения в шихту примеси, увеличивающей электросопротивление реакционного объема, приводит к ухудшению качества кристаллов. Существует еще одно ограничение на использование указанного способа, а именно, невозможность его применения при малых пересыщениях, т. к. в этом случае температура в центре камеры оказывается выше равновесной.

Более перспективным является изменение конфигурации теплового поля за счет увеличения термического сопротивления контакта матрица—реакционный объем. Последнее может быть достигнуто применением материалов с меньшим, чем у графита, коэффициентом теплопроводности, уменьшением площади контакта или их комбинацией. Были испытаны прокладки различной конфигурации

толщиной 10—20 мкм из фторфлогопита ($\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$), обладающего коэффициентом теплопроводности $\lambda_1 = 0.5\text{--}1.5$ Вт/(м·К) в интервале температур 700—900 К, которые помещались на контакт реакционного объема и твердосплавной матрицы камеры высокого давления. Для предотвращения интенсивного разрушения твердого сплава в месте контакта за счет локального повышения температуры площадь применяемых прокладок не превышала половины общей площади сечения реакционного объема. Лучший результат показали испытания прокладок в виде дисков, помещаемых в геометрический центр контакта. При этом выход кристаллов увеличивался на 10—12 %.

Описанное изменение конфигурации теплового поля можно в полной мере распространить и на способы синтеза алмаза с послойной загрузкой шихты. В этом случае на первый план выступает задача обеспечения одинаковых температурных условий в слоях шихты и снижение температурного перепада в последних, что может быть решено тем же методом.

Вышеизложенное послужило базой для дальнейшего усовершенствования технологии синтеза алмазов. Во ВНИИСИМС В. А. Мухановым с соавторами разработаны специальные торцевые нагреватели, которые широко и успешно используются в промышленном масштабе при синтезе алмазных порошков.

Как уже отмечалось, на процесс кристаллизации алмаза влияет одновременно множество факторов (давление, температура, их дрейф во времени, время синтеза, площадь контакта графит—металл, толщина слоев металла—растворителя и их расположение и т. п.), определить совместное влияние которых сложно. Поэтому представляет интерес задача создания математической модели синтеза, учитывающей такое влияние. На первом этапе был изучен вопрос выбора вида модели, метода ее построения и применимости последнего к процессу синтеза. Для этого решена частная задача о снижении температурного дрейфа в камере высокого давления с реакционным объемом $0.7 \cdot 10^{-6}$ м³ и длительности синтеза 90 с путем кратковременных отключений тока нагрева (скачков подводимой мощности). В качестве модели выбрано линейное регрессионное уравнение, а в качестве метода — метод Бокса—Уилсона [17], позволяющий провести минимизацию числа опытов в эксперименте и оптимизацию параметров по полученной модели.

Анализ априорной информации помог выделить из множества параметров, характеризующих процесс, следующие: выход кристаллов на одно пресс—спекание и разрушающую нагрузку для кристаллов максимальной зернистости. Оптимизация проводилась по обобщенному параметру:

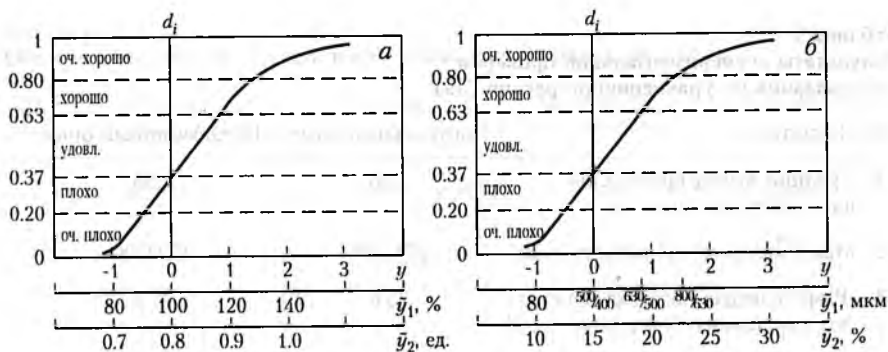


Рис. 30. Функции желательности Харрингтона и соотношения натуральных (\bar{y}) и кодированных (y) параметров, использованные при построении математических моделей процесса синтеза алмазов.

$$y_i = \sqrt{d_{1i} d_{2i}}, \quad (47)$$

где d_{1i} и d_{2i} — частные отклики, преобразованные с помощью функции желательности Харрингтона:

$$d_{1i,2i} = \exp[-\exp(\tilde{y}_{1i,2i})] \quad (48)$$

и \tilde{y}_{1i} — процентное отношение выхода кристаллов алмаза в запланированном опыте к выходу в контрольном опыте; \tilde{y}_{2i} — отношение разрушающих нагрузок кристаллов максимальной зернистости запланированного и контрольного опытов; i — номер опыта.

Указанная операция позволила формализовать процедуру оценки результатов эксперимента. Вид функции (48) и соотношение масштабов физических и кодированных значений координат приведены на рис. 30, а. В качестве варьируемых факторов использовались: x_1, x_2, x_3 — начало первого, второго и третьего скачков мощности нагрева; x_4, x_5, x_6 — длительность первого, второго и третьего скачков мощности соответственно; x_7 — длительность процесса синтеза.

Реализация опытов была запланирована при помощи 1/16 реплики ст полного факторного эксперимента 2^7 . Все опыты были рандомизированы во времени, равномерно дублированы и проведены в условиях реального производства. Проверка при помощи критерия Бартлета показала, что параметр оптимизации подчиняется χ^2 -распределению с доверительной вероятностью $1 - \alpha = 0.95$.

Рассчитанное уравнение регрессии имеет вид:

$$\hat{y} \cdot 10^2 = 50.46 - 2.57x_1 - 4.47x_2 - 2.23x_3 - 7.57x_4 - 8.93x_5 - 3.98x_6 - 2.11x_7. \quad (49)$$

Таблица 2
Результаты экспериментальной проверки
предсказания по уравнению регрессии (49)

№	Показатели	Контрольный опыт	Предсказанный опыт
1	Средний выход кристаллов на 1 пресс-спекание, ct	1.26	1.53
2	Максимальная зернистость, мкм	250/200	250/200
3	Разрушающая нагрузка кристаллов максимальной зернистости, Н	23.6	21.2
4	$\bar{y}_1, \%$	100	121.4
5	$\bar{y}_2, \text{отн. ед.}$	1	0.89

Анализ уравнения (49) показал, что значимы только коэффициенты при x_4 и x_5 . Методом крутого восхождения по градиенту функции отклика было рассчитано ее значение при $x_4 = x_5 = 0$, равное $\hat{y} = 0.715$, что соответствует увеличению выхода кристаллов на 22 % при соотношении прочностных характеристик 0.9. Данные экспериментальной проверки предсказанных результатов приведены в табл. 2.

Из полученных результатов видно, что метод Бокса-Уилсона дает удовлетворительную математическую модель в виде линейного уравнения регрессии, пригодную для поиска оптимальных условий синтеза монокристаллов алмаза.

На втором этапе решения задачи был применен тот же метод построения математической модели, позволившей ответить на вопрос: ощутимо ли на фоне термодинамических факторов влияние кинетики процесса на геометрические характеристики синтезируемых кристаллов? Варьирование осуществлялось путем введения в слой металла-растворителя порошков графита различной зернистости, что изменяло площадь контакта графит-металл и соответственно скорость насыщения расплава углеродом, количество зародышей и условия их питания. При построении модели постулировалась воспроизводимость теплофизических (статических и динамических) характеристик камеры, поэтому начальная температура в реакционном объеме в рассмотрение не включалась и считалась постоянной, что обеспечивалось однотипностью ввода в режим во всех экспериментах. С учетом накладываемых ограничений [17] были выбраны следующие факторы: x_1 — зерновой состав графита в шихте; x_2 — толщина центральной графитовой шайбы при двухслойной загрузке реакционного объема; x_3 — длительность цикла

Таблица 3
Области определения, уровни и интервалы варьирования факторов

Факторы	Область определения	Уровни			Интервалы варьирования	Размерность
		-1	0	+1		
x_1	0—1250	315/0	630	1250/800	~ 315	мкм
x_2	0—5	1	2	3	1	мм
x_3	15—60	30	37.5	45	7.5	мин
x_4	4.1—4.5	4.2	4.3	4.4	0.1	ГПА
x_5	0—1.2	0.2	0.3	0.4	0.1	ГПА/ч
x_6	0—8	0	2	4	2	дел./ч

синтеза; x_4 — начальное давление в камере; x_5 — скорость повышения давления; x_6 — скорость повышения мощности нагрева.

Области определения, уровни факторов и интервалы их варьирования приведены в табл. 3.

В качестве параметров оптимизации выбраны следующие две количественные оценки: y_1 — выход кристаллов крупной зернистости (интервал 400—1000 мкм) и y_2 — обобщенный параметр, соответствующий основной зернистости кристаллов, полученных в данном опыте. Обобщение y_2 производилось по частным откликам в соответствии с формулами (47) и (48), где \bar{y}_1 — размер кристаллов основной зернистости; \bar{y}_2 — % кристаллов основной зернистости от общего выхода.

Функция желательности и соотношение масштабов натуральных и кодированных откликов приведены на рис. 30, б.

В соответствии с целью исследования и минимизацией числа опытов, была выбрана дробная $1/4$ реплика от матрицы полного факторного эксперимента 2^6 [17]. Это решение является компромиссным, поскольку потребовалось увеличить число опытов, чтобы проверить адекватность модели. Дробная реплика выбрана таким образом, что все главные эффекты воздействия факторов на процесс не смешаны друг с другом. Ее определяющие контрасты имеют вид:

* Под основной или преимущественной зернистостью понимается центр распределения (интервал признака) в распределении по зернистостям.

$$1 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_5 \quad \text{и} \quad 1 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot x_6,$$

а полная система смешивания главных эффектов (генерирующие соотношения):

$$x_1 = x_2 \cdot x_3 \cdot x_5 = x_2 \cdot x_4 \cdot x_6 = x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot x_6,$$

$$x_2 = x_1 \cdot x_3 \cdot x_5 = x_1 \cdot x_4 \cdot x_6 = x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot x_6,$$

$$x_3 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_5 = x_4 \cdot x_5 \cdot x_6 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_6,$$

$$x_4 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_6 = x_3 \cdot x_5 \cdot x_6 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot x_5,$$

$$x_5 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 = x_3 \cdot x_4 \cdot x_6 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot x_6,$$

$$x_6 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 = x_3 \cdot x_4 \cdot x_5 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_5 \cdot x_6.$$

Генерирующие соотношения показывают, что все линейные эффекты смешаны только с взаимодействиями третьего и пятого порядков. В соответствии с вышеизложенным, был построен план эксперимента, матрица которого приведена в табл. 4.

Эксперименты по кристаллизации алмазов проводились в камере с объемом реакционного пространства $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Все опыты были равномерно дублированы и рандомизированы во времени.

Полученные кристаллы алмаза подвергались химической очистке, дроблению с целью удаления сростков и агрегатов, классифицировались по зерновому составу и взвешивались. По результатам взвешивания определялись значения параметров оптимизации, которые представлены в табл. 4.

Проверка дисперсии на однородность при помощи критерия Кохрана подтвердила гипотезу о нормальном распределении параметров оптимизации с вероятностью 95 %. При этом дисперсия всего эксперимента (дисперсия воспроизводимости) не превышает значения 0.02 как для y_1 , так и для y_2 . По данным таблицы методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии, которые имеют вид:

$$10^2 \cdot \hat{y}_1 = 26.7 + 8.1x_1 - 8.3x_2 + 6.7x_3 - 1.7x_4 + 0.8x_5 - 1.9x_6; \quad (50)$$

$$10^2 \cdot \hat{y}_2 = 41.4 + 6.2x_1 - 8.8x_2 + 2.9x_3 - 4.8x_4 + 0.8x_5 - 0.07x_6. \quad (51)$$

Описываемая уравнениями (50) и (51) модель процесса является адекватной, так как расчетный F -критерий Фишера для 5 %-го уровня значимости меньше его табличного значения. Построение доверительных интервалов для коэффициентов регрессии показывает, что для уравнения (50) коэффициенты при x_4 , x_5 и x_6 незначимы, а в уравнении (51) таковыми оказались коэффициенты при x_5 и x_6 .

Анализ данной модели позволяет дать следующую интерпретацию полученным результатам. Коэффициенты при x_1 и x_3 показывают, что выход кристаллов алмаза крупной зернистости, выход и

Таблица 4
Матрица планирования и результаты опытов

План эксперимента							Результаты опытов					
№	Кодированные значения факторов						$y_1 \cdot 10^2$, Г	$S_1 \cdot 10^2$	\bar{y}_2 , %	\bar{S}_2	$y_2 \cdot 10^2$	$S_2 \cdot 10^2$
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6						
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	61.25	0.36	20.26	215.9	39.13	7.14
2	+1	-1	-1	-1	+1	+1	36.09	0.68	26.3	131.1	52.91	0.81
3	-1	+1	-1	-1	+1	+1	12.33	0.2	16.92	74.2	37.16	6.42
4	+1	+1	-1	-1	-1	-1	34.32	0.001	21.0	2.2	52.12	0.05
5	-1	-1	+1	-1	+1	-1	43.92	0.52	23.4	22.3	54.12	0.26
6	+1	-1	+1	-1	-1	+1	50.44	2.02	26.5	11.6	57.21	0.03
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	14.20	0.06	14.41	48.8	34.33	4.11
8	+1	+1	+1	-1	+1	-1	30.16	1.72	18.77	62.8	42.79	3.71
9	-1	-1	-1	+1	-1	+1	20.99	1.59	17.49	39.4	45.60	1.26
10	+1	-1	-1	+1	+1	-1	30.57	0.03	22.22	7.3	53.67	0.12
11	-1	+1	-1	+1	+1	-1	11.33	0.01	7.45	2.6	9.99	0.04
12	+1	+1	-1	+1	-1	+1	8.63	0.92	7.75	52.1	17.99	2.22
13	-1	-1	+1	+1	+1	+1	29.73	1.38	17.99	61.4	40.97	4.18
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1	62.28	0.0004	29.14	0.4	58.42	0.0001
15	-1	+1	+1	+1	-1	-1	10.11	0.05	11.22	1.1	20.84	0.19
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1	26.17	8.43	18.97	30.3	45.87	1.57

№ — номер опыта в матрице; S_1 , \bar{S}_2 , S_2 — дисперсия; y_1 — средний выход кристаллов 1000/400 мкм; \bar{y}_2 — средний выход кристаллов основной зернистости; y_2 — обобщенный параметр.

размер кристаллов основной зернистости пропорциональны размеру частиц вводимого в шихту порошкообразного графита и длительности цикла синтеза. Причем оба указанных фактора в большей степени влияют на общий выход крупных кристаллов. Отрицательные знаки у коэффициентов при x_2 и их незначительное отличие по абсолютной величине в уравнениях (50) и (51) позволяют сделать вывод о том, что увеличение объема слоя шихты (соот-

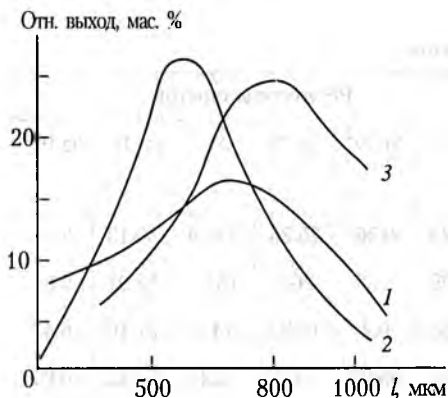


Рис. 31. Графики распределения по зернистости кристаллов, выращенных при $p = 5.3$ ГПа, $T = 1470$ К за время $t = 1800$ с в различных ростовых системах: 1 — Ni—Mn; 2 — Ni—Mn + массовая доля порошка графита 30 %; 3 — сплав Ni—Mn + массовая доля порошка Ni 10 %.

ответственно уменьшение толщины графитовой шайбы) вносит приблизительно одинаковый вклад в оба параметра оптимизации.

Совместное увеличение объема шихты и размеров частиц графита создает благоприятные условия для роста крупных кристаллов алмаза. Это обстоятельство может быть объяснено на основе следующих представлений.

Для кристалла алмаза, зародившегося на границе раздела металл—графит, скорость роста на первой стадии лимитирована не только диффузией углерода от источника через тонкую пленку, но и потоком вещества со стороны слоя шихты. Поскольку скорость роста обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя, введение в металл порошка графита равнозначно уменьшению этой толщины и способствует быстрейшему насыщению металла углеродом, увеличивая в конечном итоге скорость роста кристалла. Кроме того, при этом возрастает число центров кристаллизации. При $p, T = \text{const}$ количество кристаллов зависит от энергии активации процесса зародышеобразования, которая в свою очередь пропорциональна межфазной энергии взаимодействия, связанной с площадью контакта. Уменьшение размеров частиц вводимого в металл порошка графита приводит к дальнейшему увеличению площади контакта металл—графит и возрастанию количества зародышей. Интенсивное возрастание числа центров кристаллизации вызывает ухудшение условий роста кристаллов алмаза из-за их конкуренции, что приводит к смещению максимума в распределении кристаллов по зернистостям (рис. 31) в сторону меньших величин последней, т. е. к ухудшению параметров оптимизации. Подобный же эффект влияния на число зародышей, а следовательно и на параметры оптимизации имеет фактор x_4 — начальное давление в камере. Знаки при его коэффициентах показывают, что увеличение \hat{y}_1 и \hat{y}_2 будет происходить при уменьшении начального давления до значений, не выходящих из области стабильности алмаза при заданной температуре.

Одной из наиболее вероятных причин незначимости коэффициентов при x_5 и x_6 и коэффициента при x_4 в уравнении (50) может быть сравнимость по абсолютной величине ошибок измерений и интервалов варьирования.

Поскольку, как видно из уравнений (50) и (51), поверхность отклика в факторном пространстве является пологой, а интервалы варьирования факторов широкими, четко выраженного экстремума функции отклика ожидать трудно. Очевидно, что оптимум находится внутри исследуемой области факторного пространства. Лучшими в матрице являются опыты № 2, 6, 10, 14. Их и следует считать оптимальными. В зависимости от целей при выращивании кристаллов факторы следует поддерживать на уровнях, соответствующих уровням варьируемых факторов в указанных опытах.

Результаты анализа построенных математических моделей подсказывают новый подход к решению задачи о целенаправленном воздействии на кинетику кристаллизации. Его сущность заключается в интенсификации зародышеобразования, уменьшении времени насыщения расплава углеродом и создании более благоприятных условий роста путем введения в слой металла-растворителя макрочастиц графита. Это позволило увеличить эксцесс в распределении кристаллов (рис. 31), т. е. получить в одном цикле синтеза большее количество кристаллов основной зернистости. При этом центр распределения смещается в сторону меньших зернистостей, а величина смещения легко регулируется размером вводимых графитовых частиц.

Выше отмечалось, что процесс синтеза алмаза естественным образом разбивается на две стадии: стадию зарождения кристалла и стадию его последующего регулярного роста. Интенсивность этих процессов существенным образом зависит не только от термодинамических условий, но и от физико-химических свойств самой ростовой системы. Дополнительное введение в систему роста таких добавок, как Cu, In, Ge, Sn, Sb, повышает энергию активации зародышеобразования и уменьшает растворимость углерода в расплаве металла [12]. Поскольку лимитирующим звеном является диффузионный поток углерода, скорость роста должна уменьшаться с возрастанием концентрации добавки, что и наблюдается на опыте.

Следовательно, вводя в определенных концентрациях в основную систему Ni-Mn металлы, слабо взаимодействующие с углеродом, можно целенаправленно управлять процессом синтеза. Однако это воздействие односторонне влияет на упомянутые стадии, а именно, замедляет протекание процессов, что не всегда является желательным. Близким к идеальному следует считать случай, когда на этапе зарождения образовалось достаточно большое количество

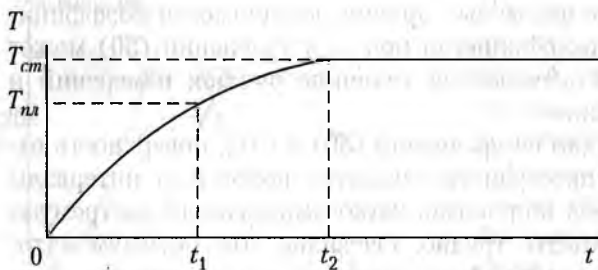


Рис. 32. График типичной зависимости температуры в реакционном объеме от времени.

t_1 — время достижения температуры плавления ($T_{пл}$) шихты; t_2 — время стабилизации теплового режима.

зародышей, которые потом растут с невысокой скоростью достаточно длительное время, не мешая друг другу.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что скорость роста можно регулировать путем изменения скорости диффузии углерода за счет вязкости расплава металла-растворителя. Вязкость расплава при постоянном давлении зависит от его перегрева относительно температуры плавления. Введение тугоплавких элементов в ростовую систему не меняет картины общего хода процесса синтеза, т. к. в этом случае сохраняется характер зависимости числа центров кристаллизации от температуры. Поэтому представляется перспективным поиск решений, позволяющих регулировать вязкость расплава и растворимость в нем углерода только на стадии роста кристаллов, минуя стадию их зарождения. Поставленная задача была решена следующим образом.

В качестве металла-растворителя используют систему из двух компонентов, температуры плавления которых отличаются на 100—480 К. Компоненты не должны образовывать эвтектики и желательно, чтобы зависимость температуры плавления от концентрации была монотонной. Компонент, обладающий меньшей температурой плавления, будем называть основным, а компонент, $T_{пл}$ которого выше, дополнительным. Разумеется, основной компонент должен хорошо растворять углерод, а дополнительный не образовывать стабильных карбидов. Оба компонента могут быть сложного состава, принципиальным является лишь выполнение всех перечисленных условий, т. е. в конечном итоге система может являться не двух-, а многокомпонентной. В качестве основного компонента применялся сплав Ni—Mn эвтектического или близкого к нему состава, а в качестве дополнительного Ni, Co или их сплав.

Исходная шихта в виде смеси порошков основного и дополнительного компонентов, находясь в контакте с источником углерода, обеспечивает протекание процесса синтеза следующим образом. Разогрев реакционного объема, происходит по кривой (рис. 32), характер которой обусловлен тепловой инерционностью камеры вы-

сокого давления. После достижения в реакционном объеме температуры плавления шихты ($T_{нл}$) в момент времени t_1 наблюдается дальнейшее увеличение температуры до стационарного значения ($T_{см}$) за период времени ($t_2 - t_1$). Ясно, что технологически выгодно иметь интервал t_1 минимальным, но при этом возрастает величина ($T_{см} - T_{нл}$), что приводит к перегреву расплава, а при значительном увеличении может вывести систему за линию равновесия графит—алмаз.

Для камер высокого давления, эксплуатируемых в промышленности, с реакционным объемом от $3 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-5} м³ и технологических режимах синтеза длительностью 1200—2400 с (рассчитанных на получение кристаллов размером 400 мкм и выше) величина ($T_{см} - T_{нл}$) изменяется в пределах 50—120 К. Поэтому в нашем случае вначале происходит плавление основного компонента металлической шихты, что обеспечивает образование центров кристаллизации. Одновременно расплав основного компонента начинает растворять более тугоплавкий дополнительный компонент шихты. С течением времени происходит обогащение расплава дополнительным компонентом, что приводит к увеличению температуры плавления металлической системы, которое компенсируется ростом реальной температуры в реакционном объеме. Этим обеспечивается саморегуляция величины перегрева расплава во времени, которую можно поддерживать на желаемом уровне исходным соотношением основного и дополнительного компонентов и разницей в температурах их плавления. Специальные эксперименты показали, что увеличение перегрева расплава свыше 50—70 К приводит к интенсивному образованию фазы перекристаллизованного графита и, следовательно, к конкуренции процессов графито- и алмазообразования. А обогащение исходного расплава компонентами, не образующими стабильных карбидов (Ni, Co), приводит к понижению растворимости углерода в системе, что обеспечивает более благоприятные условия для качественного роста. Скорость изменения $T_{нл}$ системы существенным образом зависит от интенсивности растворения дополнительного компонента шихты, которая определяется площадью реакционноспособной поверхности. Следовательно, изменяя поверхность за счет размера частиц дополнительного компонента, можно также воздействовать на конечный продукт синтеза.

В ходе экспериментальной проверки были испытаны способы введения в исходную шихту дополнительного компонента в виде порошка с размером частиц до 100 мкм, в виде гранул размером 600 мкм и в виде пластин различной толщины, помещаемых в середину металлического слоя, а также в виде комбинации указанных способов. При этом размер частиц основного компонента оста-

вался неизменным и составлял 315 мкм. Наилучшие результаты были достигнуты при введении дополнительного компонента в виде порошка в количестве 10–15 % от массы основного компонента. В этом случае выход кристаллов алмаза размером более 400 мкм увеличивался на 30–35 % и центр распределения зернового состава смещался в сторону больших зернистостей (рис. 31).

Таким образом, результаты экспериментов подтверждают предположения, следующие из анализа априорной информации и теоретических расчетов, а управление процессом синтеза алмазов может быть практически реализовано путем применения описанных приемов.

Выращивание алмаза на затравку

При рассмотрении механизма кристаллизации алмаза в системе металл–углерод отмечалось, что движущей силой процесса роста является пересыщение углерода в расплавленном металле по отношению к алмазу. Поскольку пересыщение есть разность растворимостей источника питающего вещества и выращиваемого кристалла, для случая синтеза алмаза в системе металл–графит имеем следующие особенности. При использовании в качестве источника углерода графита для выращивания алмаза на затравку положительная разница между растворимостью графита и алмаза достигается даже в изобарно–изотермических условиях при условии их нахождения в области термодинамической стабильности алмаза. При этом реализуется пересыщение, величина которого целиком определяется p – T –условиями, а точнее, степенью их отличия от равновесных для графита и алмаза значений этих параметров.

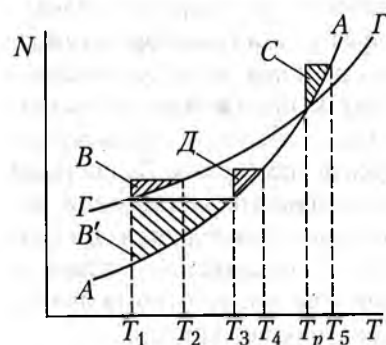


Рис. 33. Схематический T – N разрез диаграммы пересыщения углерода:

AA — растворимость алмаза; GG — растворимость графита; T_p — температура равновесия системы графит–алмаз.

При использовании в качестве источника углерода алмаза такое пересыщение равно нулю, а необходимая разность растворимостей обеспечивается, как и в случае выращивания из растворов других монокристаллов, размещением источника питающего вещества и затравки в зонах с неодинаковыми температурными условиями. Возникающее при этом пересыщение (рис. 33) можно назвать концентрационным (область D), так как

оно слабо зависит от абсолютных значений p — T -условий из области термодинамической стабильности, а определяется в основном перепадом температуры между зонами роста (где располагаются затравки) и растворения (где находится источник углерода).

Следует отметить, что в случае графитового источника углерода из-за наличия баро- и термоградиентов в реакционном объеме реальное пересыщение углерода по отношению к алмазу имеет две составляющие. Так, если зона растворения графитового источника углерода имеет большую температуру, чем зона роста алмаза, то реальное пересыщение представляет собой сумму термодинамической и концентрационной его составляющих (рис. 33, область B). Если же направление температурного перепада обратное, то реальное пересыщение будет меньше термодинамического (при p — T -условиях зоны роста) на величину концентрационного пересыщения (рис. 33, область B'). Ясно, что при этом с увеличением значения, обратного температурному перепаду, до определенного предела (рис. 33, $T_1 \rightarrow T_3$) величина концентрационного пересыщения стремится к термодинамическому, а реальное пересыщение в зоне роста — к нулю.

Таким образом, при использовании в качестве источника углерода алмаза процесс роста затравки будет определяться концентрационным пересыщением, которое достигается при прямом перепаде температуры между зонами растворения и роста и может изменяться в зависимости от величины этого перепада. При графитовом источнике углерода пересыщение относительно алмаза можно регулировать как величиной, так и направлением температурного перепада.

Экспериментальное изучение процесса наращивания алмаза на затравку методом температурного перепада проводилось в камерах высокого давления прямого и косвенного нагрева с вертикально и горизонтально расположенным реакционным объемом.

Затравочные кристаллы представляли собой плоскогранные монокристаллы размером от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-3} м, полученные спонтанным методом. Расположение кристаллов в реакционном объеме фиксировалось до и после опыта, поскольку их смещение от исходного положения за счет деформации контейнера при сжатии может быть значительным. Величина выросшего и растворенного слоя измерялась с использованием окулярного микрометра МОВ-1-15 с ошибкой $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ м.

В камерах прямого нагрева с вертикально расположенным реакционным объемом различная его загрузка обеспечивает получение и прямого, и обратного перепада температуры между зонами роста

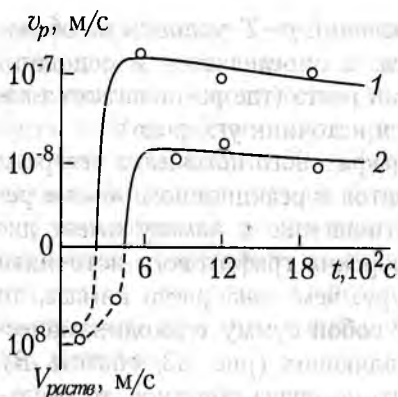


Рис. 34. Графики зависимости линейной скорости роста (v_p затравочных кристаллов в камере с прямым (1) и обратным (2) перепадами температур от длительности процесса в системе Ni—Mn—графит ($p = 3.9$ ГПа, $T_{max} = 1470$ К).

и растворения. В частности, при двухслойной симметричной загрузке с толщиной слоев металлической шихты около $3 \cdot 10^{-3}$ м в каждом из них достигается прямой перепад температуры между расположенными в шихте затравками и одной из поверхностей границы графит—металл. Величина перепада достигает 50 К при максимальной температуре в центре реакционного объема 1470 К и удалении затравок от источника углерода на $\approx 10^{-3}$ м. В этих условиях при давлении 3.8–3.9 ГПа и составе металлической шихты Ni—Mn (1:1) первоначально наблюдаются растворение затравок в течение до 300 с (рис. 34) и последующий всесторонний рост со скоростью порядка $1.5 \cdot 10^{-7}$ м/с. Высокая скорость роста затравок объясняется значительным пересыщением углерода по отношению к алмазу (см. рис. 33, область B). Одновременно в реакционной зоне происходит интенсивная перекристаллизация графита, что также является следствием повышенной (достигающей пересыщения) концентрации углерода в растворе. Нарост на затравку в этом случае имеет такие дефекты, как трещины, макровключения и каверны на поверхности и в объеме. Изменение давления в пределах 0.2 ГПа приводит к появлению самостоятельных центров роста вблизи или на поверхности затравок или к их полному растворению (при p ниже 3.7 ГПа). Поэтому наиболее эффективным способом снижения скорости роста затравочных кристаллов являлось бы изменение величин температурного перепада между зонами роста и растворения. Однако в камерах прямого нагрева с отношением высоты к диаметру реакционного объема, близким к единице, практически невозможно снизить осевой градиент температуры без существенного ограничения полезной части реакционного объема.

Изменение направления температурного перепада на обратное (температура зоны растворения меньше, чем зоны роста) достигалось размещением одного слоя металлической шихты в центральной части реакционного объема. Как и следовало ожидать, в условиях пониженного пересыщения (рис. 33) скорость нароста на затравки заметно снижается. Так, при величине обратного температурного перепада (в слое металла толщиной $4 \cdot 10^{-3}$ м, размере затравок около 10^{-3} м и максимальной температуре в центре реакционного объема 1470 К), не превышающего 30 К, скорость роста кристаллов (рис. 34) имела величину $3 \cdot 10^{-8}$ м/с. Кроме того, при этом наблюдается увеличение длительности предварительного растворения затравок, что обусловлено, вероятно, снижением интенсивности потока углерода к ним за счет противоположно направленной (по отношению к концентрационной) термодиффузии, лимитирующей в данном случае процесс переноса углерода. Образование монокристаллического графита в объеме металлического слоя происходило в основном по его периферии в области повышенных градиентов температуры. Качество выросшего на затравках слоя вполне сопоставимо с качеством исходных затравочных кристаллов, но ухудшается с увеличением его толщины и длительности цикла, что связано со многими факторами и, в частности, с появлением в реакционной зоне монокристаллического графита. Существенным недостатком рассмотренных вариантов загрузки реакционного объема является низкая воспроизводимость опытов по наращиванию алмаза на затравку. Это обусловлено, прежде всего, сложным характером теплового поля, в частности, наличием как осевого, так и радиального градиента температуры [13], а также сравнительно малым объемом зоны роста. Указанные недостатки в большей мере относятся и к камерам косвенного нагрева с вертикально расположенным реакционным объемом, в которых результаты по наращиванию алмаза на затравке не отличались от описанных выше.

Преимуществами камеры с горизонтально расположенным реакционным объемом являются практически одномерное в нем тепловое поле и сравнительно большая величина объема зоны растворения. Указанная геометрия реакционного объема камеры позволяет получать перепад температуры между источником углерода, находящимся, например, в тепловом контакте с нагревателем (зона растворения), и холодным торцом реакционного объема (зоны роста) до 200 К при расстоянии между этими зонами около $6 \cdot 10^{-3}$ м. Эксперименты при давлении 4.1 ГПа и температуре нагревателя 1620 К и с использованием металлической шихты Ni-Mn (1:1) и графи-

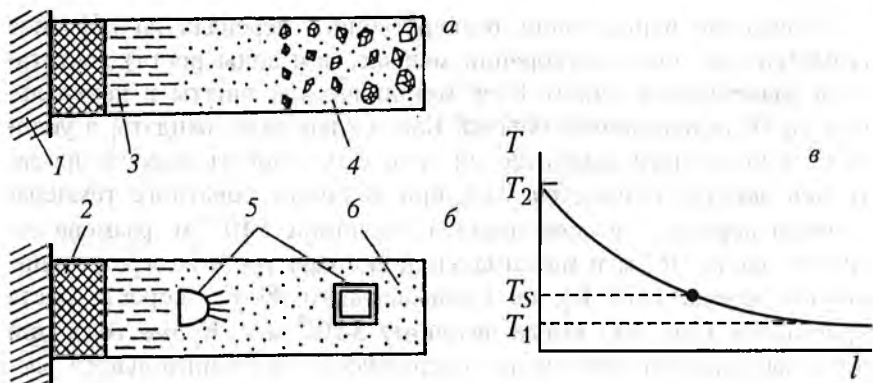


Рис. 35. Схема сечения горизонтального реакционного объема камеры косвенного нагрева:

a — спонтанная кристаллизация; *b* — рост алмаза на затравку; *v* — распределение температуры в реакционном объеме.

l — нагреватель; *2* — источник углерода; *3* — область интенсивной перекристаллизации графита; *4* — спонтанные кристаллы алмаза; *5* — затравочные кристаллы; *6* — металл-растворитель.

та в качестве источника углерода показали, что спонтанная кристаллизация алмаза в этих условиях происходит в наиболее холодной части реакционного объема (рис. 35) на расстоянии от источника углерода около $4 \cdot 10^{-3}$ м и при длительности цикла не менее 120 с. В более горячей части реакционного объема и особенно вблизи нагревателя наблюдаются образование и рост монокристаллов графита. Граница между объемом, содержащим спонтанно образованные кристаллы алмаза, и объемом, в котором присутствует только перекристаллизованный графит, достаточно отчетливая. Температура этой границы T_s (рис. 35), очевидно, соответствует равновесной для перекристаллизации графита в алмаз при заданном давлении. Величина T_s в рассматриваемом случае составляла около 1470 К. Таким образом, высокотемпературная зона реакционного объема, удаленная от нагревателя не более чем на $4 \cdot 10^{-3}$ м, находилась в области термодинамической стабильности графита. Условия в низкотемпературной зоне (расстояние от нагревателя более $4 \cdot 10^{-3}$ м) обеспечивали p, T -параметры в области стабильности алмаза. Сравнительно большая величина прямого температурного перепада между зонами растворения и роста приводит, как установлено, к интенсивному переносу углерода от источника на расстояние $6 \cdot 10^{-3}$ м, где за период времени около 120 с достигаются его предельные концентрации. Очевидно, в этом случае перенос углерода осуществляется в основном по механизму термодиффу-



Рис. 36. Нарост и нитевидные кристаллы алмаза на затравке, располагавшейся на расстоянии $2.5 \cdot 10^{-3}$ м от источника углерода (а), штриховка и следы растворения на нитевидном кристалле алмаза (длина уса $0.3 \cdot 10^{-3}$ м, диаметр около $6 \cdot 10^{-5}$ м) (б) и всесторонний нарост на затравке, располагавшейся в торцевой зоне реакционного объема (в).

зии, по крайней мере, на расстояние до $(3-4) \cdot 10^{-3}$ м от источника углерода, где градиент температуры имеет величину до $5 \cdot 10^4$ К/м.

При наращивании алмаза рабочий диапазон давлений составлял 3.7–4 ГПа, а затравочные кристаллы размещались в реакционном объеме, заполненном сплавом Ni–Mn (1:1), на различном расстоянии от источника углерода. В результате анализа серии экспериментов отмечены особенности изменения затравочных кристаллов, позволяющие выделить три зоны, которые могут одновременно существовать в реакционном объеме: зону растворения, расположенную в непосредственной близости от нагревателя и источника углерода, промежуточную зону и зону роста алмаза (рис. 35). В зоне с температурой около 1570 К и при давлении 3.8–4.0 ГПа происходит интенсивная перекристаллизация графита и растворение алмаза.

В промежуточной зоне поверхность затравок, обращенная к источнику углерода, растет без следов предварительного растворения, а противоположная (теневая по отношению к потоку углерода) растворяется (см. рис. 35), и образуется также монокристаллический графит. Интенсивность растворения затравок в этом случае пропорциональна окружающей температуре и длительности цикла. При достаточно сильном растворении теневой поверхности затравок наблюдается рост нитевидных кристаллов алмаза (рис. 36, а). Количество «усов» может быть различным (от десятка до ста), а плотность их распределения наибольшая по следам ребер и вершин кристалла; длина «усов» достигает $(3-4) \cdot 10^{-4}$ м при толщине $(3-10) \cdot 10^{-7}$ м. Боковая поверхность нитевидных кристаллов часто покрыта штриховкой, характерной для граней (110) алмаза, а также имеет следы растворения (рис. 36, б). Что касается наросшего на эти затравки слоя, то наибольшую его толщину имеют участ-

ки, располагавшиеся перпендикулярно к потоку углерода. Толщина нароста плавно убывает с уменьшением угла наклона растущей поверхности к потоку. При толщине нароста более $2 \cdot 10^{-4}$ м проявляется тенденция к скелетной и блочной формам роста, образуются «паразитные» кристаллы (рис. 36, а).

Выявленные особенности одновременного роста и растворения затравочных кристаллов алмаза в p - T -условиях, отвечающих области устойчивости графита (зона метастабильного роста), при наличии градиента температуры величиной до $5 \cdot 10^4$ К/м можно объяснить тем, что вблизи поверхности затравки создается достаточно большое концентрационное пересыщение к алмазу (рис. 33, область С), а не только к графиту. При этом грань кристалла, располагавшаяся перпендикулярно к потоку и ориентированная к источнику углерода, естественно, должна расти с наибольшей скоростью, а теневая — раствориться, что и наблюдается в эксперименте. Растворение теневой поверхности затравок приводит к появлению шероховатого рельефа, выступы которого являются пассивными местами растворения и потенциально активными для роста. При достаточной высоте выступа и наличии локального градиента температуры вдоль него вершина выступа оказывается в условиях достаточного перепада температуры, чтобы расти за счет растворения своей подложки. Ясно, что скорость роста усюв должна быть соизмерима со скоростью растворения затравки. Качественно это иллюстрирует рис. 36, а. В среднем скорость роста нитевидных кристаллов алмаза имеет величину порядка $3 \cdot 10^{-7}$ м/с, что соответствует скорости растворения затравок. Ориентирующее воздействие подложки на нитевидный кристалл безусловно, но наблюдается также влияние условий питания уса в направлении его роста.

В торцевой, наиболее холодной части реакционного объема (зона роста) затравочные кристаллы имеют всесторонний нарост (см. рис. 36, в), как правило, со следами слабого предварительного растворения. Выделения монокристаллического графита здесь незначительны. В отдельных экспериментах при давлении 4 ГПа в зоне роста параллельно с ростом затравок отмечено также образование отдельных спонтанных кристаллов алмаза с размером, который соответствовал величине нароста на затравках. На рис. 37 (кривая 1) показана зависимость максимальной скорости роста затравок от их расстояния до нагревателя. Наблюдаемое снижение скорости роста затравок, располагающихся в более холодной, торцевой зоне реакционного объема, где градиент температуры сравнительно невелик ($5 \cdot 10^3$ — 10^4 К/м), может быть объяснено менее интенсивным переносом углерода, который лимитируется в этом

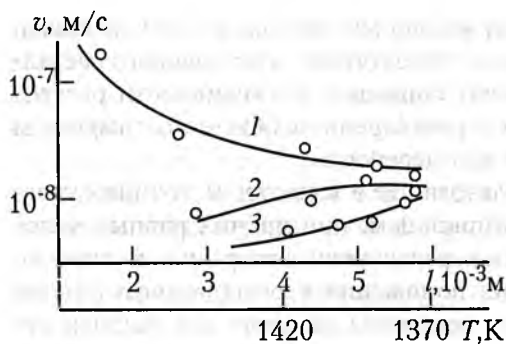


Рис. 37. Зависимость максимальной скорости роста затравки от их расстояния до нагревателя и температуры зоны роста, в системах: Ni—Mn—графит (1), Ni—Mn—графит, легированный Zr (массовая доля 25 %) (2) и Ni—Mn—алмаз при $p = 3.8$ ГПа, $t = 1.8 \cdot 10^5$ с (3).

случае концентрационной, а не термодиффузией. Избыток углерода при снижении интенсивности потока выделяется в зоне метастабильного роста в виде монокристаллического графита.

Кроме того, характер теплового поля и условия питания растущих кристаллов в зоне с малыми градиентами температуры, где не происходит образование метастабильного графита, обеспечивают более слабую зависимость скорости роста затравок от длительности цикла по сравнению с результатами, полученными в камерах прямого нагрева. В частности, эффективная длительность процесса роста затравок в этих условиях достигает нескольких часов при скорости около $1.7 \cdot 10^{-8}$ м/с. Образующийся нарост толщиной до $2 \cdot 10^{-4}$ м имеет небольшое число дефектов, тяготеющих к границе с затравочным кристаллом.

Полученные данные по кинетике растворения и роста затравочных кристаллов в системе Ni—Mn—графит при различных величинах и направлениях температурного перепада позволили провести экспериментальные исследования по оценке влияния природы источника углерода и состава металла—растворителя на процесс роста алмаза на затравку [18].

Растворение и рост алмаза в растворе—расплаве металлов в изучавшихся условиях лимитируются процессом переноса углерода, который может осуществляться путем термо— или концентрационной диффузии. С целью изменения механизма, лимитирующего скорость роста кристаллов алмаза, в качестве источника углерода использовались графит, содержащий цирконий (массовая доля 25 %), а также прессованная смесь порошков синтетического алмаза и никеля (в соотношении 3:2) с размером частиц $(1-4) \cdot 10^{-7}$ м. В последнем случае графитовый нагреватель камеры с горизонтально расположенным реакционным объемом изолировался танталовой трубкой с толщиной стенки $3 \cdot 10^{-4}$ м. Предполагалось, что указан-

ные композиционные углеродсодержащие материалы за счет меньшей площади контакта с углеродом, присутствия тугоплавкого металла-наполнителя и т. д. обеспечат снижение интенсивности растворения углерода по сравнению с растворением обычного графита и тем самым ограничат скорость его переноса.

Установлено, что при использовании в качестве источника углерода графита, легированного цирконием, при прочих равных условиях наблюдается всестороннее растворение затравки в течение первых 600 с независимо от их положения в реакционном объеме относительно нагревателя. Интенсивность растворения уменьшается по мере удаления затравок от нагревателя. Рост же алмаза имеет место только в торцевой, наиболее холодной зоне реакционного объема со скоростью порядка $1.7 \cdot 10^{-3}$ м/с (см. рис. 37, кривая 2) при продолжительности цикла свыше 600 с, а затравки, располагавшиеся ближе к нагревателю, растворялись при этом за 1500—1800 с. Образование монокристаллического графита наблюдалось в зоне реакционного объема с наибольшим температурным градиентом, т. е. вблизи источника углерода при длительности цикла не менее 1200 с.

В случае применения в качестве источника углерода прессованной смеси порошков алмаза и никеля при тех же значениях давления в камере (3.8—4.0 ГПа) и температуры нагревателя (1600 К) длительность насыщения металлического (Ni—Mn) расплава данного объема углеродом составляет не менее 900 с. Как и в предыдущем случае, растворение затравок происходит во всех зонах реакционного объема, а их последующий рост — только в торцевой его части, но с заметно меньшей скоростью (рис. 37, кривая 3). Следует отметить, что образование графита в зоне роста алмаза, где градиент температуры не превышает 10^3 К/м, не происходит. Увеличение начального давления в камере сопровождается закономерным увеличением объема зоны роста и снижением скорости роста затравок. Появление спонтанных кристаллов алмаза в торцевой части реакционного объема отмечается при давлении не менее 4.6 ГПа.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что применение вместо обычного графита в качестве источника углерода указанных материалов приводит к такому снижению скорости его растворения, что именно кинетика этого процесса, а не термодиффузия становится лимитирующим звеном массопереноса в зоне реакционного объема с повышенным градиентом температуры. Следствием этого является сравнительно низкая интенсивность потока углерода, который не обеспечивает рост затравок в условиях, отвечающих области устойчивости графита, по описанному выше меха-

низму. Проявляющаяся тенденция к увеличению скорости роста затравок, находящихся в стабильных (или метастабильных) для алмаза p - T -условиях, с возрастанием величины температурного перепада между зонами растворения и роста (рис. 37, кривые 2, 3), очевидно, может рассматриваться как доказательство того, что процесс переноса углерода в этой части реакционного объема контролируется концентрационной диффузией.

Изучение влияния состава металла-растворителя на скорость роста затравочных кристаллов осуществлялось с учетом данных, полученных при исследовании процесса спонтанной кристаллизации. В частности, применялись разжижающие добавки к основным компонентам Ni и Mn таких элементов, как In, Cu, Ga, Sb, массовая доля которых составляет до 10 %. Установлено, что введение в металлическую шихту указанных добавок заметно снижает скорость роста затравок. Причем эффект от присутствия в шихте In, Ga или Cu практически одинаков в изученном интервале концентраций. Кроме того, показано, что введение в исходную шихту порошка графита (массовая доля 2 %) с размером частиц до 100 мкм значительно сокращает время насыщения расплава металлов углеродом и позволяет тем самым ограничить длительность предварительного растворения затравок не более чем пятью минутами.

В этих условиях, в частности, были получены тонкие слои с различным по сравнению с затравочным кристаллом типом проводимости за счет введения в шихту соответствующих электрически активных примесей, т. е. p - n -переходы, свойства которых обсуждаются ниже.

Морфологические особенности монокристаллов алмаза в зависимости от условий их роста

Габитус, облик, рельеф граней, распределение примесей и включений в кристалле целиком определяются его структурой, физико-химическими условиями в среде роста, пересыщением, присутствием примесей, симметрией питания, а также кинетикой процесса роста. Согласно теории Хартмана и Пердока удельный вес грани в облике кристалла убывает в последовательности F , S , K , что соответствует уменьшению ретикулярной плотности граней и повышению их структурной шероховатости. Для алмаза атомно-гладкими F -гранями являются $\{111\}$, ступенчатыми S -гранями — $\{110\}$, атомно-шероховатыми K -гранями — $\{100\}$. Реальный облик алмазов сложнее предсказываемого теорией и обусловлен конкретным сочетанием указанных выше факторов. В этой связи изучение особенностей морфологии кристаллов синтетического алмаза обеспе-

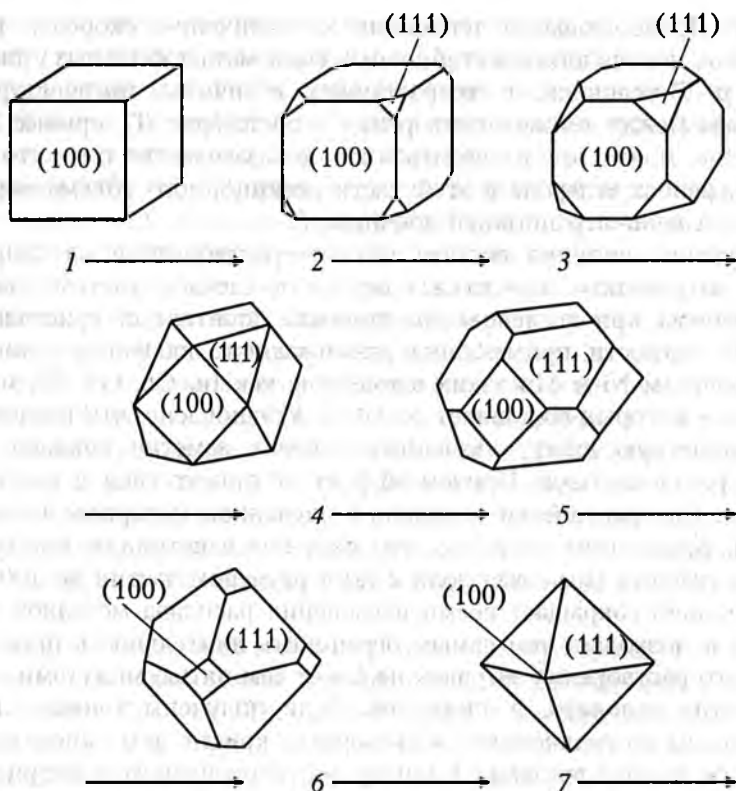


Рис. 38. Внешняя форма кристаллов алмаза, полученных в системе Ni—Mn—графит (морфологический ряд куб—октаэдр).

чивает получение информации, необходимой как для совершенствования процесса кристаллизации, так и для более глубокого понимания природного алмазообразования.

Внешняя форма кристаллов алмаза, полученных в системе Ni—Mn—графит, обычно представлена морфологическим рядом куб—октаэдр [8] с соответствующими комбинационными формами (рис. 38). Смена форм в данной последовательности происходит при смещении p , T -параметров к линии равновесия графит—алмаз.

В специфических условиях, а именно при повышенных температурах вблизи линии равновесия, когда скорость роста мала, в облике кристаллов проявляются формы ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра. Обычно $\{110\}$ и $\{311\}$ развиты слабо и наблюдаются, как правило, на кристаллах с пониженным содержанием примесного азота, в силу чего заметного влияния на габитус изучавшихся алмазов они не оказывали.

Наблюдения показывают, что часто внешняя симметрия синтетического алмаза ниже его истинной *m3m*. Это определяется неизометричностью питания, сохраняющей элементы внешней симметрии кристалла, совпадающие с аналогичными элементами среды кристаллизации, и формирующей ложные формы роста и ложные элементы огранения. При послойном расположении графита и металла в описанных конфигурациях поля температур среда кристаллизации по отношению к индивиду может обладать локальной симметрией:

- шара ($C \infty L_{\infty} \infty P$), случай равномерного и всестороннего питания всех граней кристалла, реализуется в области центра реакционного объема при сравнительно малых размерах кристалла;
- цилиндра или эллипсоида вращения ($CL_{\infty} \infty L_2 \infty P$), питающий поток поступает по радиусам круговых сечений цилиндра или эллипсоида, реализуется в зоне вдоль вертикальной оси камеры;
- конуса ($L_{\infty} \infty P$), случай набегающего потока, характерен для периферийной области вблизи экваториального сечения реакционного объема;
- трехосного эллипсоида ($C3L_23P$) при неравномерном питании по трем взаимно перпендикулярным направлениям, реализуется во всех остальных зонах реакционного пространства.

Границы между указанными зонами весьма условные, поэтому степень искажения облика кристаллов различна. Факторы p - T -условий и химического состава среды кристаллизации способны подавлять или интенсифицировать развитие определенных форм, однако во всех случаях прослеживается закономерное влияние симметрии питания, приводящее, как будет показано ниже, к формированию изометричных, удлинённых или уплощённых кристаллов.

Для синтетических алмазов, так же как и для природных, типичными являются двойниковые образования и сростки [19]. По характеру срастания кристаллы можно разделить на две группы: закономерные и не закономерные сростки. К первой группе относятся двойники и параллельные сростки, ко второй — неправильные сростки и агрегаты. В алмазах двойниковой плоскостью и плоскостью срастания является $\{111\}$. В этой плоскости один из индивидов повернут относительно другого на угол 60° , а двойниковая ось перпендикулярна к плоскости $\{111\}$, т. е. совпадает с одной из тройных осей симметрии (шпинелевый закон двойниковогоания).

Механизм образования двойников роста изучен еще недостаточно, но он должен предусматривать отложение определенных группировок атомов углерода [20], существующих в пересыщенном растворе в двойниковом положении. Например, тетраэдрическая груп-

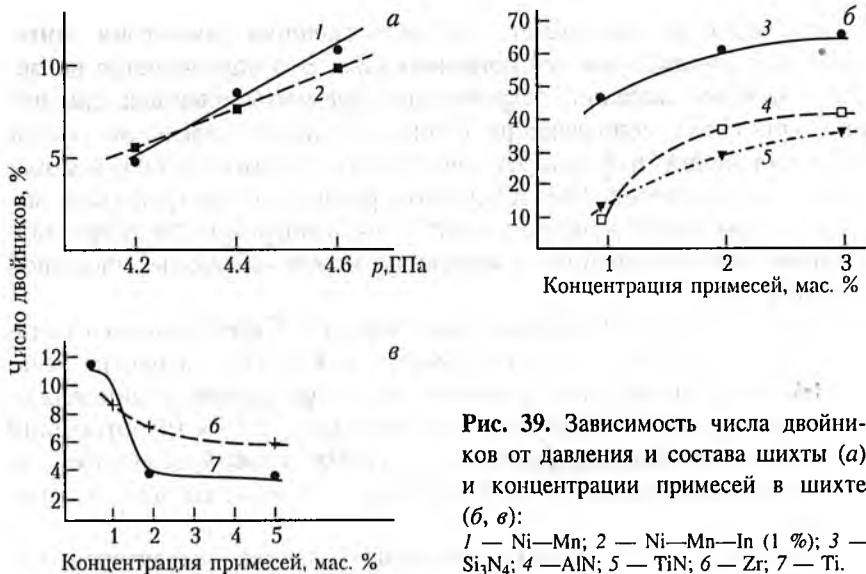


Рис. 39. Зависимость числа двойников от давления и состава шихты (а) и концентрации примесей в шихте (б, в):

1 — Ni—Mn; 2 — Ni—Mn—In (1 %); 3 — Si₃N₄; 4 — AlN; 5 — TiN; 6 — Zr; 7 — Ti.

пировка углеродных атомов может присоединяться к грани (111) алмаза в двух позициях. В одном случае она расположится над октаэдрической пустотой, не нарушая геометрии кубической плотнейшей упаковки, в другом — под гранью «заселенного» тетраэдра, повернутого на угол 60°, т. е. в двойниковом положении по отношению к первому. В последнем случае и возникает [21] гексагональная плотнейшая упаковка, типичная для двойниковой границы. Энергетическая разница между нормальной и двойниковой конфигурацией алмазной решетки невелика. При этом вероятность образования двойников роста должна возрастать с увеличением пересыщения, поскольку возрастет степень ассоциации атомов углерода в растворе, и скорость кристаллизации также должна зависеть от присутствия определенных примесей в среде кристаллизации.

Специальными экспериментами показано, что число двойников среди кристаллов алмаза, полученных в системе Ni—Mn—графит, незначительно. Однако с повышением давления (что равносильно увеличению пересыщения) при прочих равных условиях число двойников возрастает (рис. 39), но даже при давлении 4.6 ГПа число двойников по отношению к общему числу кристаллов алмаза составляет порядка 10 %. Следует отметить, что такие двойники чаще всего представлены двумя индивидами кубооктаэдрической формы, в одинаковой степени изометричными или уплощенными.

Среди кристаллов синтетического алмаза значительно чаще двойников наблюдаются незакономерные сростки, которые образуются при соприкосновении близко расположенных и одновременно растущих индивидов. При этом число и форма сростков зависят от давления и длительности процесса. Для нижних и средних значений из исследованного интервала давлений и длительности процесса синтеза характерно формирование сростков, состоящих из двух или нескольких кристаллов, а также вростков одного кристалла в другой. При более высоких давлениях, когда по границе графит—металл возникает большое число центров кристаллизации, даже при длительности процесса 600 с может образоваться единый сросток в виде друзды. Важно отметить, что оптимальные с точки зрения количества сростков и общего выхода алмаза p , T , t -параметры процесса синтеза зависят также от величины реакционного объема и распределения в нем теплового поля.

Обсуждавшиеся выше три группы примесей, вводимых в металл—растворитель, оказывают влияние и на морфологические характеристики кристаллов. Так, в среде с повышением содержания азота, источником которого являлись нитриды металлов Mn, Si, Ti, Al, а также цианамиды, образуются преимущественно кубооктаэдрические (реже октаэдрические) кристаллы, часто с неравномерным развитием одноименных граней. Изучение неоднородности желто—зеленой окраски по объему кристаллов, сильно легированных азотом, показало секториальное распределение этой примеси, причем пирамиды роста граней куба захватывают азот интенсивнее по сравнению с пирамидами роста $\langle 111 \rangle$.

Наряду с этим в среде кристаллизации, содержащей повышенные концентрации примесного азота, зафиксировано возрастание интенсивности двойникования алмаза (рис. 39, б). При этом влияние TiN и AlN связано, по-видимому, с увеличением содержания только азота в растворе—расплаве, так как присутствие Ti и Al отрицательно сказывается на двойниковании кристаллов. Сравнительно более сильное влияние нитрида кремния (рис. 39, б) обусловлено присутствием в шихте как N, так и Si, поскольку образование карбида кремния в реакционной смеси в условиях синтеза алмаза значительно стимулирует появление двойников. Двойники легированных азотом кристаллов алмаза представляют собой обычно два—три сросшихся индивида кубооктаэдрической и октаэдрической формы, часто искаженного облика. Помимо таких двойников, легко распознаваемых по входящим углам между гранями, алмазы, сильно легированные азотом, образуют сложные двойниковые срастания множества кристаллов в виде тонких пластинок. Эти двойники, если их рассматривать вдоль оси, являющейся ли-

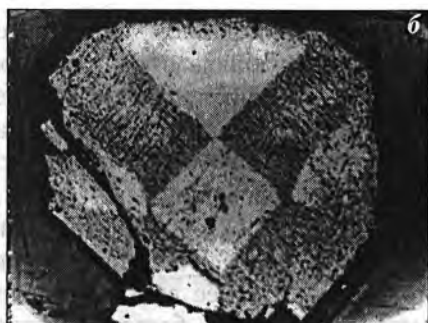
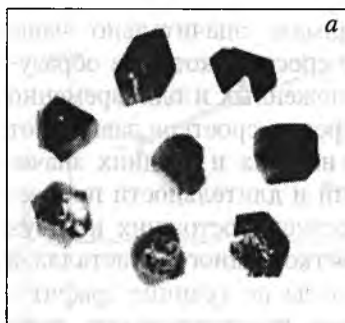


Рис. 40. Кристаллы, легированные бором (а), и аншлиф такого кристалла (б).

нией пересечения, часто имеют звездоподобную форму, что отражает циклический процесс двойникования.

Обобщение результатов изучения внешней морфологии кристаллов, полученных в присутствии нитридов и цианамидов, показало, что их массовая доля в шихте не должна превышать 1–2 %. В этом случае образуются преимущественно полногранные изометричные кристаллы, однородные по цвету.

Алмазы, полученные из среды, содержащей бор, имеют кубический и кубооктаэдрический габитус во всем исследованном интервале концентраций этой примеси в шихте (массовая доля 0.5–4 %), и вариации параметров синтеза не нарушают эту закономерность (рис. 40, а). Такие кристаллы часто обладают идеальной формой, и искажения наблюдаются только при массовой доле бора более 2 %. Они проявляются, в основном, в наличии существенно разновеликих граней одноименных форм, в сильном уплощении вдоль L_4 . Цвет алмазов с увеличением содержания примеси бора в шихте изменяется от полупрозрачного с фиолетовым оттенком до непрозрачного черного. При этом установлено, что бор интенсивно захватывается гранями октаэдра (рис. 40, б). И поскольку примесь бора увеличивает интегральную скорость роста алмаза, естественно предположить, что влияние бора на форму кристаллов заключается в относительно большем увеличении скорости роста октаэдрических граней, которое приводит к их быстрому выклиниванию.

Среди алмазов, легированных бором, двойниковые образования встречаются сравнительно редко и представлены, как правило, двумя индивидами кубооктаэдрического габитуса. Оптимальный с точки зрения морфологии алмазов интервал массовой доли концентрации примеси бора в шихте на основе Ni и Mn составляет 0.5–1 %.

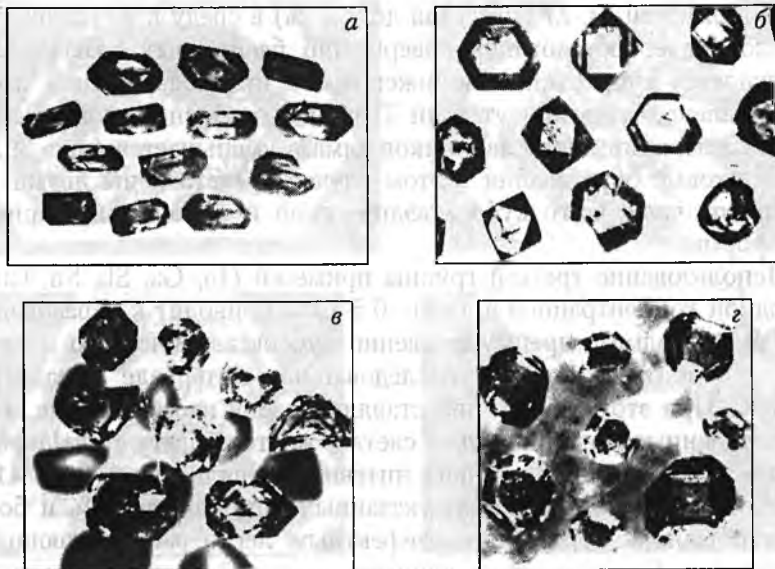


Рис. 41. Кристаллы, росшие в шихте, содержащей Al (а), Ti или Zr (б), In или Ga (в), Ti и In (г).

Синтез алмазов из Al-содержащей (массовая доля 0,5–4 %) шихты обеспечивает образование кристаллов в зависимости от температуры процесса от кубического до октаэдрического габитуса. При концентрации Al в шихте до 1 % формируются алмазы удлиненные и уплощенные с заметным развитием граней ромбододекаэдра (рис. 41, а). Увеличение же количества примеси Al в шихте приводит к появлению дефектных трещиноватых кристаллов скелетной формы. Кубооктаэдрические и октаэдрические кристаллы, легированные Al, прозрачны, с легким желто-зеленым оттенком, что объясняется пониженным содержанием азота в таких кристаллах.

Влияние примесей Ti, Zr на морфологические характеристики алмаза также существенно. Кристаллы, росшие в присутствии этих металлов (рис. 41, б), имеют искаженный облик, который постоянно осложнен сравнительно большим количеством хорошо развитых граней ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра. Так, алмазы, рост которых происходил в шихте с добавками Ti или Zr (массовая доля 1–2 %), отличаются не только совершенством огранки, но и богатством форм. Максимальное число наблюдавшихся на одном кристалле граней, помимо октаэдрических, $\{110\}$ – 8, $\{113\}$ – 16. При этом степень развития этих граней обычно неравномерна. Вве-

дение примесей Ti, Zr (массовая доля 1 %) в среду кристаллизации обуславливает образование совершенно бесцветных алмазов, что объясняется существенно пониженным в них содержанием азота. Установлено, что в присутствии Ti и Zr и особенно с повышением их концентрации число двойников алмаза уменьшается (рис. 39, в). Двойниковые образования в этом случае представлены двумя индивидуумами, чаще всего кубооктаэдрической и реже — октаэдрической формы.

Использование третьей группы примесей (In, Ga, Sb, Sn, Cu) с исходной концентрацией в шихте 0.5–3 % приводит к образованию кристаллов алмаза преимущественно кубооктаэдрического и кубического габитуса во всем исследованном интервале параметров синтеза. При этом алмазы представляют собой изометричные хорошо ограненные монокристаллы светло-желтого цвета, без макродефектов в объеме, кроме тонких нитевидных включений (рис. 41, в, з). Увеличение концентрации указанных металлов до 5 % и более ведет обычно к образованию дефектных, легко раскалывающихся кристаллов. Существенного влияния примесей третьей группы на двойникование алмаза не обнаружено (рис. 41).

Как и следовало ожидать, одновременное введение в шихту примесей элементов второй и третьей групп дает положительный эффект улучшения качества кристаллов и разнообразие их форм.

Так, в присутствии Ti и Zr с оптимальным их содержанием в шихте, соответственно 1 и 3 %, образуются совершенные монокристаллы, имеющие большое число различных по размеру граней куба, октаэдра, ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра, общее число которых достигает 48 и выше. Такие алмазы бесцветны, прозрачны, содержат минимальное число дефектов (рис. 41, б).

Выводы, сделанные относительно оптимальных концентраций примесей, обеспечивающих наилучшие морфологические характеристики кристаллов, хорошо согласуются с результатами изучения их механических свойств.

Что касается дефектов на поверхности граней кристаллов алмаза, то, как установлено, основное влияние на эту морфологическую характеристику оказывает величина скорости роста. Монокристаллы, скорость роста которых не превышает $8 \cdot 10^{-8}$ м/с, при оптимальной концентрации использованных примесей практически всегда имеют хорошо выраженный микрорельеф граней. При прочих равных условиях совершенство граней {111} выше, чем {100}, на которых визуально наблюдаются в этом случае слои и ступени роста. При увеличении скорости роста до $8 \cdot 10^{-7}$ м/с и выше на кубических гранях часто проявляются такие детали макрорельефа, как спирали и воронки, а на октаэдрических — элементы блочного

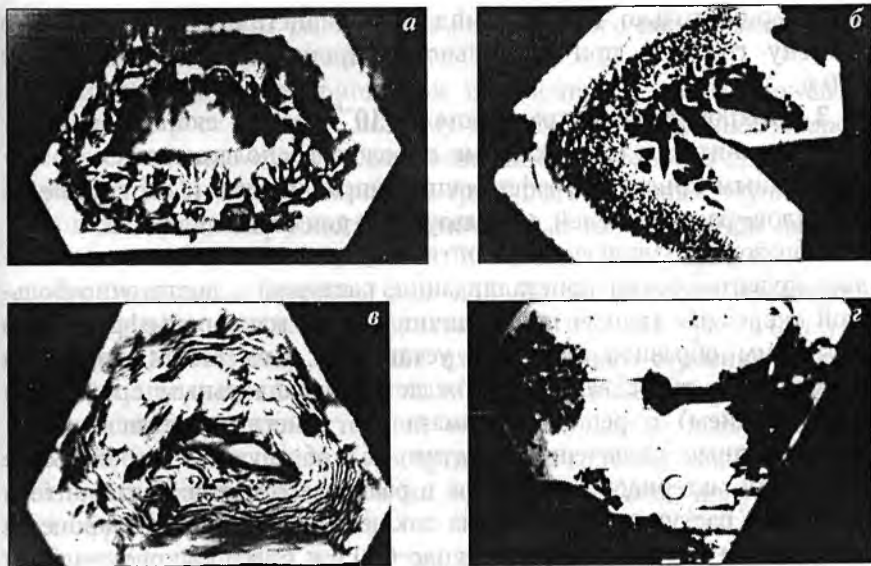


Рис. 42. Макродефекты поверхностей граней кристаллов алмаза.

роста. Кроме того, в случае, когда длительность процесса синтеза приближается к его эффективной длительности или превышает эту величину, на поверхности граней кристаллов независимо от их размера наблюдаются дефекты (рис. 42) в виде неправильных углублений и различных каверн. Образование подобных дефектов можно связать с эффектом «закрытой грани» при возникновении и росте ориентированной фазы монокристаллического графита в этих условиях.

Для синтетического алмаза характерны три типа включений.

1. Макровключения неправильной формы, неравномерно распределенные в приповерхностной зоне и по всему объему кристалла без видимой ориентации относительно его элементов симметрии. По составу включения этого типа разделяются на: а) включения металла-растворителя; б) включения хлопьевидной формы, состоящие из материала контейнера и представляющие собой мелкокристаллический неупорядоченный агрегат минерала из ряда кальцит-родохрозит. Включения концентрируются в приповерхностной зоне кристаллов, росшей со стороны металла.

2. Включения пластинчатой формы, приуроченные обычно к приповерхностному слою кристаллов и ориентированные преимущественно по плоскостям, параллельным граням $\{111\}$, состав которых зависит от состава металла-растворителя. Такие включения

характерны только для пирамид роста кристалла, обращенных в сторону графита, при длительности процесса синтеза не менее 600 с.

3. Микровключения размером до 10^{-6} м и их скопления, образующие «нити» и диагональные прослои, располагающиеся по определенным кристаллографическим направлениям, и состоящие из металлов-растворителей, используемых для синтеза алмаза.

Образование включений подтипа 1а связывается с механическим захватом среды кристаллизации, растущей с достаточно большой скоростью гранью при наличии на ней макрорельефа. Анализ лауэграмм образцов позволил установить, что такие включения двумерны и их захват сопровождается параллельным срастанием (сопряжением) с решеткой алмаза без заметного ее искажения. Хлопьевидные включения (подтип 1б) образуются в результате диффузии материала контейнера в расплаве металла-растворителя и захвата растущим алмазом на заключительной стадии процесса синтеза при его длительности около 600 с и более. Закономерности распределения и состав включений второго типа позволяют объяснить их образование накоплением фазы монокристаллического графита на границе слоя металлического расплава и графита, появлением вследствие этого каверн на поверхности кристалла (рис. 42) по механизму «закрытой» грани и консервации металла-растворителя при зарастании этих каверн.

Изучение ориентации, формы и состава нитевидных включений и диагональных прослоев в большом количестве (до 5000) кристаллов показало, что эти включения располагаются по следам нарастания только октаэдрических и комбинационных вершин и соответствующих ребер кристаллов. При этом точка пересечения трасс нитевидных включений и диагональных прослоев является центром роста данного кристалла, который редко совпадает с центром объема (т. е. имеет место искажение облика). Характерно, что включения присутствуют только в части объема алмаза, росшей в сторону графита, и всегда связаны с направлением удлинения, т. е. с направлением наибольшей нормальной скорости роста граней кристалла. Указанные особенности морфологии включений третьего типа позволяют предположить, что частицы жидкого металла захватываются растущим кристаллом по механизму «внутренней адсорбции» на дефектах, образующихся при взаимодействии слоев роста смежных граней, т. е. вблизи ребер и вершин (эффект адлинеации), на фоне сравнительно большой, порядка $8 \cdot 10^{-7}$ м/с, скорости роста алмаза. При этом, как и в случае образования включений подтипа 1а, при затвердевании жидкого металла происходит

образование границы раздела фаз без заметного напряжения кристаллической решетки алмаза.

Установлено, что в кристаллах, полученных в среде, обогащенной азотом, рост которых поэтому происходил с большей скоростью по сравнению с алмазами, росшими без добавок в шихту нитридов (рис. 41), наблюдаются все три типа включений. Существенного влияния на морфологию включений и их состав при изменении источника азота (нитридов V, Si, Ti, Mn) не обнаружено.

Как отмечалось, примесь бора для алмаза является хромофорной, и при ее содержании в шихте 0.3 % и более кристаллы уже непрозрачны. Поэтому изучение их внутреннего строения затруднено. Анализ шлифов (рис. 40, б) и сколов таких кристаллов, а также данные по их магнитной восприимчивости позволяют заключить, что количество и распределение металлических включений в них практически такое же, как в кристаллах, полученных в чистом растворителе Ni—Mn.

Заметного влияния на внутреннюю морфологию алмазов присутствия в шихте Al (массовая доля до 3 %) также не обнаружено.

Кристаллы, полученные в Ti- или Zr-содержащей шихте, скорость роста которых составляла в среднем $5 \cdot 10^{-7}$ м/с, не содержат бесформенных макровключений металла. Для таких алмазов характерны нитевидные и хлопьевидные включения, а также отсутствие в обычных кристаллах точечных микровключений, хаотично распределенных по объему.

Присутствие в шихте In, Sn, Cu, Ga, Sb, как уже отмечалось, позволяет снизить скорость роста алмаза до $3 \cdot 10^{-7}$ м/с, что приводит к формированию кристаллов, в которых включения выделены слабо либо отсутствуют (рис. 41, в) или могут наблюдаться, как правило, вблизи центра роста.

Наиболее совершенные по своему внутреннему строению алмазы образуются при одновременном введении в шихту Ti или Zr и одного из элементов: In, Ga, Sb или Cu. В таких монокристаллах, средняя скорость роста которых не превышала $1.7 \cdot 10^{-7}$ м/с, сравнительно редко наблюдаются нитевидные, хлопьевидные и макровключения металла. Кристаллы размером до $5 \cdot 10^{-4}$ м часто вообще свободны от видимых дефектов (рис. 41, г).

Рентгеновские исследования монокристаллов алмаза, полученных в металлической шихте на основе Ni и Mn, показали, что макро- и ориентированные микровключения представляют собой интерметаллид NiMn с изменяющимся в пределах 10—15 % соотношением компонентов относительно их концентрации в шихте. В кристаллах, росших из шихты с добавками Ti, а также Ti и In и со-

державших в объеме скопления микровключений, обнаружена фаза гаусманита (MnO , MnO_3). Так как количество вещества во включениях мало (не более 0.5 %), на рентгенограммах наблюдаются только наиболее интенсивные линии гаусманита. В отдельных кристаллах, синтез которых проходил в присутствии Ti и In , в точечных неориентированных включениях идентифицирована фаза пирофанита $MnTiO_3$ с величиной кристаллов порядка 10^{-6} м.

Карбид титана диагностирован в алмазах, обязательно содержащих во включениях гаусманит или пирофанит и имеющих каверны на поверхности. Есть все основания предполагать, что карбид титана присутствует в изучавшихся образцах не во включениях, а в виде фазы, располагающейся на поверхности каверн. Результаты рентгеновского и морфологического исследований показывают, что включения гаусманита и пирофанита представлены поликристаллами, беспорядочно рассеянными в алмазах. Очевидно, что эти минералы образуются в реакционной зоне одновременно с ростом алмаза. Среди изученных кристаллов не обнаружено образцов, в которых фазы гаусманита и пирофанита присутствуют одновременно. Следовательно, процессы образования этих минералов при синтезе алмаза неконкурирующие и отличаются неконтролируемыми в рассматриваемых условиях параметрами. Образование карбида титана, по-видимому, происходит на заключительном этапе синтеза и конкурирует с процессом роста алмаза. Поликристаллический характер изученных включений объясняется относительно высокой скоростью кристаллизации входящих в них фаз. Следует отметить, что ни в одном из образцов не обнаружено включений поликристаллического графита.

Кроме того, рентгенографирование кристаллов на установке ДРОН-2 в режиме дискретного сканирования с повышенной точностью измерений позволило во включениях подтипа 1а и типа 2 некоторых образцов обнаружить фазы $Mn_{23}C_6$, Mn_3C , γ -модификацию Mn и Ni_3C . Те же фазы, кроме двух последних, наблюдаются и в среде металла-растворителя, окружающего алмаз при его росте. Введение в шихту добавок B , In или As сопровождается появлением во включениях некоторых образцов таких фаз, как Mn_2B , $BNiIn$, а также $MnAs$ и $InAs$. Указанные фазы, по-видимому, образуют микровыделения, равномерно распределенные по включению.

Исследование включений в синтетических кристаллах алмаза рентгеноспектральным методом на установках «Микроскан-5» и MS-46 «Самеса» с диаметрами зондов $0.5 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-6} м соответственно показало следующее. Металлические макровключения неоднородны по структуре и составу. В частности, в кристаллах, полученных в шихте с добавками Ti , In , As , вокруг сравнительно

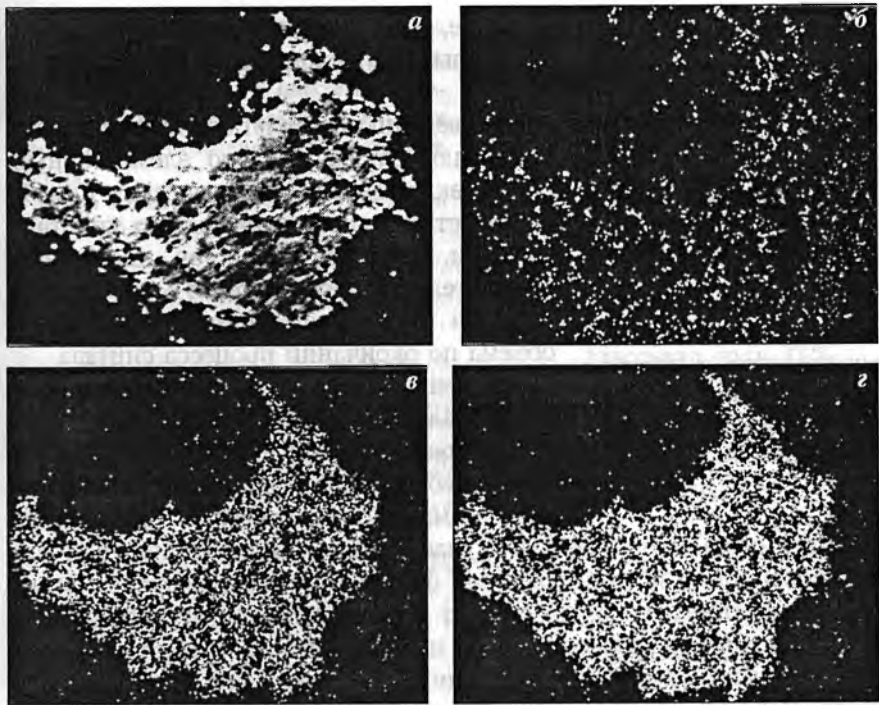


Рис. 43. Включение металла–растворителя в алмазе, полученном в шихте с добавками Ti, In, As:
а — в отраженных электронах; *б* — в Ti K α ; *в* — в Mn K α ; *г* — в Ni K α -излучении (ув. 450).

крупных включений (рис. 43), в состав которых входят преимущественно Ni и Mn, а также сравнительно малое количество Ti, располагаются мелкие включения, существенно обогащенные Ti. Анализ этих данных, а также результаты многочисленных локальных измерений показали, что включения представляют собой матрицу с мелкими выделениями удлиненной формы. Химический состав матрицы отвечает, скорее всего, твердому раствору Ti в интерметаллиде NiMn с изменяющимися соотношениями компонентов в пределах Ni (36–56 %), Mn (35–52 %), Ti (6.0–0.1 %). При этом общее содержание металлов во включениях не превышает 98 % (остальное — углерод и, возможно, азот). Количество Ti в выделениях, в отличие от матрицы включения, достигает 65 мас. %, а общее содержание металла составляет 75–76 %.

Важно отметить, что элементы In и As, по данным рентгено-спектрального анализа, сравнительно равномерно распределены по



Рис. 44. График зависимости концентрации парамагнитного азота в кристаллах, полученных в системе Ni—Mn—графит, от содержания в ней Mn.

матрице, и их содержание во включениях не превышает исходную концентрацию в шихте.

Приведенные результаты исследований позволяют заключить, что элементарный состав включений в синтетическом алмазе соответствует составу среды его кристаллизации, а фазовый состав включений окончательно формируется на стадии роста и при охлаждении реакционного объема по окончании процесса синтеза.

Изучение состава и распределения примесей в алмазе представляет интерес, в первую очередь, в связи с задачей получения полупроводниковых кристаллов. В природных алмазах электрически активными примесями являются азот (в случае, когда он присутствует не в агрегированной, а в парамагнитной форме, т. е. в замещающем углерод положении), который создает глубокие донорные уровни (~ 4 эВ), практически играющие роль центров захвата, а также бор, ответственный за дырочную проводимость с энергией активации порядка 0.36 эВ. В синтетических монокристаллах алмаза и бор, и азот могут содержаться в сравнительно больших количествах.

Выше уже отмечалось, что и в отсутствие азотсодержащих добавок металлический расплав при росте алмаза содержит азот в растворенном состоянии, а его источником являются исходные компоненты, загружаемые в реакционный объем. Растворимость азота в расплаве Ni—Mn эвтектического состава сравнительно велика (массовая доля $0.5 \cdot 10^{-2}$ %), и указанные источники обеспечивают избыток азота в среде кристаллизации, что подтверждается постоянством содержания этой примеси в алмазах с увеличением их размера от $0.3 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ м.

На рис. 44—47 показаны зависимости концентрации парамагнитного азота в алмазах от состава и способа приготовления металлической шихты [22]. Установлено увеличение количества азота в кристаллах (рис. 44) с ростом относительного содержания Mn в шихте. Поскольку растворимость углерода в этих же условиях возрастает, то полученный результат можно объяснить, как и в случае углерода, повышенной растворимостью азота в жидком и твердом Mn по сравнению с Ni. Не исключается также определенное взаимное влияние азота и углерода на растворимость каждого из них в металлическом расплаве, на размер и содержание ассоциаций атомов C и N в растворе. Так, например, из формы линий электронно-

Рис. 45. График зависимости концентрации парамагнитного азота в кристаллах от количества Ti в шихте при различном способе его введения в сплав Ni—Mn, приготовленный в атмосфере аргона:

1 — Ti в элементарном виде; 2 — Ti в сплаве с Ni; 3 — Ti в сплаве с Ni—Mn.

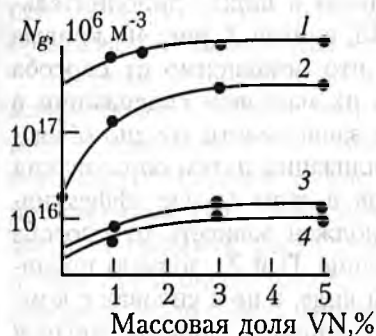
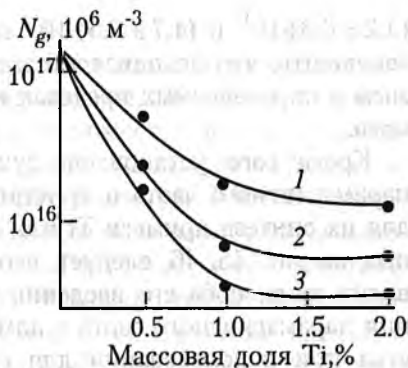


Рис. 46. График зависимости концентрации парамагнитного азота в кристаллах от количества добавки VN к шихте различного состава:

1 — смесь порошков Ni—Mn; 2 — то же с добавкой Ti (массовая доля 1 %) в элементарном виде; 3 — сплав того же состава, приготовленный в атмосфере аргона; 4 — сплав Ni—Mn—Ti (массовая доля 2 %), приготовленный в атмосфере аргона.

Рис. 47. Содержание парамагнитного азота в кристаллах в зависимости от концентрации примесей в шихте Ni—Mn:

1 — бор в сплаве с Mn (+ In 3 мас. %); 2 — бор в сплаве с Mn; 3 — бор в элементарном виде; 4 — бор в легированном им графите (массовая доля содержания бора относительно графита в %); 5 — In в элементарном виде.

го парамагнитного резонанса (ЭПР) следует, что с ростом содержания Mn в системе концентрация парамагнитного азота в алмазах увеличивается преимущественно за счет образования пар и более сложных обменных комплексов, а не изолированных центров.

Анализ ЭПР-спектров алмазов, синтезированных при использовании порошка Ni—Mn состава 1:1, предварительно сплавленно-го в атмосфере аргона, и порошка эвтектического состава, сплавленно-го на воздухе, показал, что содержание азота в кристаллах в основном в виде одиночных центров составляет соответственно

$(1.2 \pm 0.3) \cdot 10^{17}$ и $(1.7 \pm 0.5) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Полученные данные позволяют заключить, что исходная металлическая шихта является управляемым в определенных пределах источником азота для растущего алмаза.

Кроме того, установлено существенное снижение концентрации парамагнитного азота в кристаллах в случае присутствия в шихте для их синтеза примеси Ti или Zr. Из характера кривых, приведенных на рис. 45, 46, следует, что степень влияния, например, Ti зависит от способа его введения в шихту. Минимальная концентрация парамагнитного азота в алмазах, как видно из рис. 45, достигается при использовании для синтеза сплава Ni—Mn—Ti, причем эффект влияния Ti возрастает с введением в шихту дополнительного источника азота в виде VN (рис. 45, кривая 3, рис. 46, кривые 1 и 3). Следует отметить и тот факт, что независимо от способа введения влияние Ti и Zr заметно при их массовом содержании в шихте от 0.1 до 1—2 %. Обнаруженные зависимости трудно объяснить связыванием азота в среде кристаллизации путем образования нитридов титана или циркония, так как в этом случае эффективный диапазон концентраций Ti и Zr должен зависеть от способа введения в шихту, а максимальное влияние Ti и Zr должно проявляться при их введении в элементарном виде, а не в сплавах с компонентами шихты. Один из главных механизмов влияния добавок Ti и Zr в среду кристаллизации на содержание азота в алмазах заключается, по-видимому, в значительном снижении растворимости азота в системе Ni—Mn—Ti—C по сравнению с Ni—Mn—C. При этом меньшая эффективность введения в шихту Ti в элементарном виде объясняется тем, что определенная часть азота успевает раствориться в расплаве до образования гомогенной жидкости Ni—Mn—Ti. Значительно меньшее влияние Ti при увеличении его массового содержания в шихте (начиная с 1 %) на растворимость азота в расплаве переходных металлов можно объяснить отрицательным и асимметричным отклонениями системы Ni—Mn от законов совершенных растворов, что достоверно установлено, например, для случая растворения в ней углерода.

Специальными экспериментами было показано [23], что на количество парамагнитного азота в алмазе влияет также присутствие бора в шихте. Как видно из рис. 47, степень этого влияния зависит от способа введения бора в шихту и от скорости роста кристаллов. В частности, использование в качестве источника бора сплава MnB приводит к образованию кристаллов, содержащих парамагнитного азота заметно меньше, чем при введении бора в шихту в элементарном виде при прочих равных условиях. Подобное же, но менее выраженное влияние отмечено и при введении примеси Al в

шихту. Анализ полученных результатов позволяет предполагать, что снижение содержания парамагнитного азота в рассматриваемых случаях обусловлено двумя причинами. Во-первых, бор и алюминий, как и титан, снижают растворимость азота в металлическом расплаве. Во-вторых, часть азота, захваченного алмазом, может быть связана в парамагнитных и электрически нейтральных комплексах типа В-N, образующихся при изоморфном замещении двух соседних атомов углерода. При этом важно отметить, что одновременное введение в шихту В должно обеспечивать преимущественное вхождение бора в алмаз в электрически активной форме и, следовательно, способствовать образованию кристаллов с повышенной электропроводностью. Данный эффект действительно обнаружен и обсуждается в ниже.

Введение в шихту элементов In, Ga или Sb, которые слабо взаимодействуют с углеродом и азотом и снижают скорость роста алмаза, также приводит к понижению в нем содержания парамагнитного азота. Поэтому можно предположить, что существует прямо пропорциональная зависимость коэффициента захвата примеси азота от скорости роста алмаза. В кристаллах, синтезированных с добавками к шихте одновременно бора и In или Ga, концентрация парамагнитного азота невелика и отличается незначительным разбросом величины для отдельных образцов, полученных в одинаковых контролируемых условиях.

Что касается примеси Ni в изучавшихся алмазах, то анализ ЭПР-спектров показал пониженное примерно в два раза содержание Ni в кристаллах, легированных бором или полученных из Ti-содержащей шихты, по сравнению с обычными.

Методами ЭПР и ИК-спектроскопии [24] установлено, что монокристаллы алмаза, полученные с добавками к шихте одновременно Ti, In (Ga) и As, не содержат Ni и азота ни в одной из известных форм их вхождения в решетку, а в ИК-спектрах таких алмазов проявляется центр, связанный с мышьяком и характеризующийся системой полос $3.52 \cdot 10^{-6}$ и $2.45 \cdot 10^{-6}$ м (0.35 и 0.50 эВ). Результаты проведенного В. И. Фирсовым параллельного исследования таких кристаллов методом нейтронно-активационного анализа даны в табл. 5. Этот метод фиксирует интегральную концентрацию примесей, которые могут содержаться как во включениях, так и в решетке кристалла. При этом обеспечивалась возможность анализа только гамма-спектров наведенного излучения, что не позволяло определять содержание в алмазах таких примесей, как бор, никель, азот и др. Чувствительность обнаружения In составляла $3 \cdot 10^{-16}$, Ga — $2 \cdot 10^{-14}$, Mn — $3 \cdot 10^{-16}$, As — $3 \cdot 10^{-14}$, Zr — $1 \cdot 10^{-19}$ кг [25].

Таблица 5

Содержание примесей в монокристаллах алмаза
в зависимости от состава исходной шихты

Содержание добавки к шихте Ni—Mn—Ti, усл. ед.	Массовое содержание примесей, %				
	Mn	In	Ga	Sb	As
$nAsmIn$	0.6	0.004	—	—	0.011
$2nAsmIn$	0.8	0.003	—	—	0.020
$2nAs2mGa$	0.8	—	0.002	—	0.022
$4nAs3mSb$	0.95	—	—	0.006	0.048

Из табл. 5 видно, что количество Mn в кристаллах, который составляет, по данным рентгеноспектрального анализа, не менее половины массы включений, колеблется в небольших пределах, а общее массовое содержание металлов в образцах, следовательно, не превышает 2 %. Интегральное массовое содержание As имеет порядок 10^{-2} % и увеличивается с повышением концентрации этой примеси в шихте при практически неизменном общем количестве включений металла. Поскольку, как показано в табл. 5, количество As во включениях не превышает его содержание в исходной шихте, можно рассмотреть приведенные результаты как подтверждение факта вхождения As в решетку алмаза с массовым содержанием порядка 10^{-4} %, т. е. около 10^{22} м^{-3} .

Массовая доля Zr в кристаллах, полученных в содержащей его шихте, составляет около 10^{-2} мас. %. Сопоставление этого результата с общим количеством включений металла в алмазах дает основание предполагать сравнительно небольшое содержание примеси в кристаллической решетке.

Нейтронно-активационный анализ показал также, что кристаллы, рост которых происходил в шихте с добавками In, Ga или Sb, содержат эти элементы исключительно во включениях.

Уточнение структурного положения идентифицированных нейтронно-активационным анализом примесей в решетке алмаза требует, безусловно, дополнительных исследований. Поэтому целесообразно вернуться к этому вопросу при обсуждении результатов изучения физических свойств монокристаллов.

Особенности примесного состава и электрофизические свойства полупроводникового алмаза

Алмаз представляет собой широкозонный (ширина запрещенной зоны для непрямых переходов 5.5 эВ) полупроводник, у которого атомы примеси могут образовывать энергетические уровни в запрещенной зоне либо вблизи валентной (акцепторные примеси), либо вблизи зоны проводимости (донорные примеси). В природе не обнаружены кристаллы алмаза с электронным типом проводимости, а ответственной за проводимость p -типа таких кристаллов является примесь бора.

Обобщение имеющихся данных по примесному составу алмазов, а также учет основных факторов изоморфной взаимозаменяемости атомов в кристаллах [26] (табл. 6) позволяют считать перспективными в качестве легирующих примесей при синтезе полупроводниковых алмазов следующие элементы: В, Al, Be (акцепторные примеси) и N, P, As, Sb (донорные примеси).

Однако к настоящему времени надежно установлено наличие трех электрически активных примесей алмаза: В, As и N. В решетке кристалла они могут находиться в различных положениях, по-разному взаимодействовать между собой и с другими структурными дефектами, и поэтому их влияние на электрофизические свойства зависит от полного набора перечисленных факторов. Например, атомы азота могут образовывать электрически нейтральные комплексы с бором, сегрегироваться и находиться в дисперсном состоянии, причем только в последнем случае возможно их обнаружение методом ЭПР, а из-за глубокого уровня (1.7 эВ) они не принимают непосредственного участия в проводимости и являются компенсирующей примесью.

Рассмотрим некоторые результаты, полученные при исследованиях полупроводниковых кристаллов алмаза, выращенных в содер-

Таблица 6
Основные критерии изоморфизма атомов в кристаллах

Элемент	C ⁴⁺	N ⁵⁺	B ³⁺	Al ³⁺	P ⁵⁺	As ⁵⁺	Sb ⁵⁺	Tl ³⁺
Электроотрицательность, 10 ⁶ Дж/г-атом	1.55	1.88	1.21	0.92	1.30	1.25	1.23	0.90
Орбитальный радиус, 10 ⁻² нм	7.7	6.5	8.5	12.5	10.0	10.0	12.0	14.0
Элемент	Ni ²⁺	In ³⁺	Ga ³⁺	Sn ²⁺	Li ⁺	Be ²⁺	Cd ²⁺	
Электроотрицательность, 10 ⁶ Дж/г-атом	0.88	0.90	0.98	0.7	0.52	0.88	0.82	
Орбитальный радиус, 10 ⁻² нм	13.5	15.5	13.0	14.5	14.5	10.5	15.5	

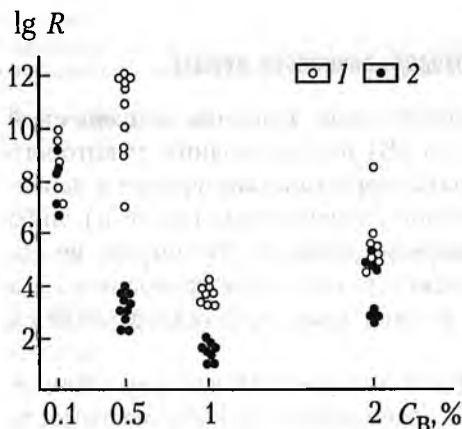


Рис. 48. Зависимость величины сопротивления пирамид нарастания куба (1) и октаэдра (2) от содержания бора в шихте.

жащих легирующие и технологические добавки системах Ni—Mn—углерод.

Установлено, что технологические добавки к растворителю таких элементов, как In, Ga, Sn, Cu, Ti в интервале их концентраций от 0.5 до 5 мас. % не влияют на электросопротивление образующихся монокристаллов алмаза, которое в этом случае имеет порядок не менее 10^{14} Ом·м. Наиболее существенное влияние на электрофизические характеристики алмаза оказывает примесь бора. Кристаллы, легированные бором, обладают p -

типом проводимости, и их сопротивление в зависимости от условий роста может изменяться в широких пределах. При изучении морфологии было установлено, что бор, в отличие от азота, интенсивнее захватывается пирамидами роста граней октаэдра, чем куба. Поэтому представляет интерес выяснение степени анизотропии сопротивления кристаллов, легированных бором.

На рис. 48 показано, что наибольшей анизотропией (разница в электросопротивлении пирамид роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ достигает 5–6 порядков) обладают образцы, полученные в среде, содержащей 0.5 мас. % бора. Сближение значений сопротивления для различных кристаллографических направлений в образцах при повышенном содержании бора в растворителе можно объяснить достижением близких к предельным концентраций бора в алмазе, а при малом — неравномерным распределением бора в объеме металлического расплава при росте кристаллов, что качественно подтверждается значительным разбросом значений сопротивления от образца к образцу. С повышением содержания бора в среде кристаллизации от 0.1 до 1.0 мас. % сопротивление алмаза закономерно снижается. Дальнейшее увеличение количества бора до 2.0 мас. % слабо влияет на падение сопротивления, а на отдельных образцах наблюдается даже его рост. Это связано, по-видимому, с насыщением алмаза примесью бора и повышенной интенсивностью образования электрически нейтральных B—N комплексов в таких кристаллах, поскольку содержание парамагнитного азота в них умень-

шается, хотя скорость роста кристаллов сравнительно велика, что должно способствовать захвату азота алмазом. Таким образом, степень анизотропии сопротивления легированных бором кристаллов может быть обусловлена как преимущественным его захватом гранями октаэдра, так и повышенной концентрацией компенсирующей примеси азота в пирамидах роста граней куба.

При введении в исходную среду, кроме бора, добавок индия образуются кристаллы, сопротивление которых на один-два порядка выше по сравнению с образцами, росшими только из борсодержащей шихты (рис. 49). Поскольку скорость роста кристаллов в среде, содержащей до 3 мас. % In, примерно вдвое меньше, чем без этой добавки, увеличение сопротивления образцов можно объяснить прямо пропорциональной зависимостью коэффициента захвата примеси бора алмазом от скорости роста.

Следовательно, кинетика и механизм процессов захвата примесей бора и азота во многом сходны. Это находит подтверждение в снижении до 2–3 порядков степени анизотропии сопротивления кристаллов, росших в среде, содержащей 3 мас. % In и 0.5 мас. % В, а также в самом факте образования В–N комплексов в алмазе.

Введение (кроме бора и индия) титана в исходную шихту в количествах, обеспечивающих отсутствие линий азота в спектрах ЭПР кристаллов, приводит к снижению сопротивления образцов не менее чем на два порядка (рис. 49). Очевидно, что в этом случае повышение электропроводности алмаза обусловлено отсутствием или слабо выраженной компенсацией акцепторной примеси бора атомами азота. Важно отметить, что легированные бором кристаллы, полученные в Ti- и In-содержащей среде, отличаются наименьшим из всех исследованных образцов разбросом величины сопротивления и минимальной (в пределах одного порядка) разницей этой величины для пирамид $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. По-видимому, анизотропия сопротивления алмаза в этом случае связана только с избирательной адсорбцией бора различными гранями, так как рост его

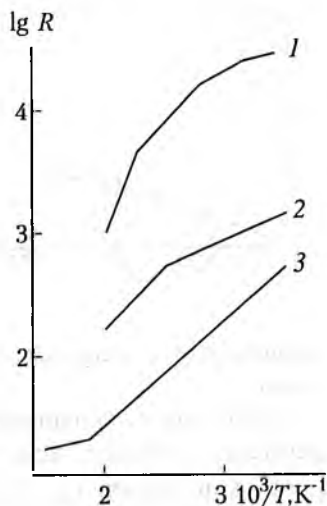


Рис. 49. Графики температурных зависимостей сопротивления кристаллов, легированных бором, при массовом содержании примесей в шихте, %:
 1 — In 3 + В 0.5; 2 — В 0.5; 3 — Ti 2 + In 3 + В 0.5.

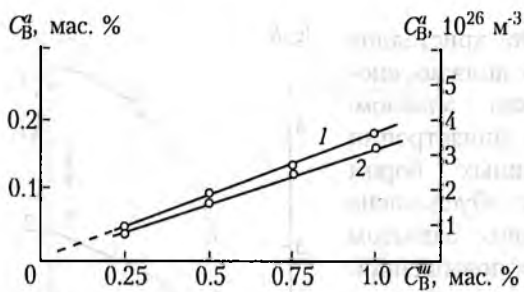


Рис. 50. Графики изменения концентрации бора в кристаллах алмаза ($C_{\text{В}}^{\text{к}}$), содержащих включения среды кристаллизации (1) и после их удаления (2), в зависимости от содержания легирующей добавки в шихте ($C_{\text{В}}^{\text{ш}}$).

происходил в условиях, практически исключавших захват примеси азота.

Обобщение экспериментального материала по влиянию технологических добавок позволило установить критическую скорость роста кристаллов $v_{\text{кр}} = (3.5-4) \cdot 10^{-7}$ м/с, превышение которой приводит к интенсивному захвату включений и проявлению ростовых несовершенств на гранях. При скоростях роста, меньших $v_{\text{кр}}$, содержание включений даже в кристаллах кубооктаэдрического габитуса, где наблюдается наибольшее число границ пирамид роста (т. е. мест, наиболее благоприятных для захвата включений), не превышает 2–3 % от массы кристалла. Тем не менее даже такое количество включений искажает информацию о вхождении легирующих примесей в решетку алмаза. Экспериментальная проверка, проведенная путем определения интегрального содержания бора в алмазе методом нейтронно-активационного анализа, показала, что разница концентраций примеси в кристаллах с включениями и после удаления последних может достигать 12 % при массовом содержании легирующей добавки в шихте 1 % (рис. 50).

Особенностью температурной зависимости сопротивления монокристаллов алмаза, легированных бором, является то, что для большинства изученных образцов наблюдается плавное и непрерывное изменение сопротивления с температурой в достаточно широком интервале при отсутствии явлений гистерезиса. Причем наилучшую повторяемость результатов (разброс не превышает 3 %) имеют кристаллы с сопротивлением до 10^5 Ом·м (рис. 51). Оценка энергий активации уровней, обеспечивающих электропроводность алмаза, по зависимости $\lg R = f(1/T)$ (рис. 49) показала, что при повышенных температурах их значения составляют от 0.16 до 0.35 эВ, а в низкотемпературной области — 0.015–0.08 эВ. С увеличением количества бора в исходной шихте значение энергии активации для высокотемпературной области уменьшается. Снижение эффекта компенсации при введении в шихту одновременно с

бором титана также приводит к уменьшению величины энергии активации и, как уже отмечалось, к повышению проводимости образцов. Другая особенность температурной зависимости сопротивления легированных бором кристаллов заключается в резком изломе кривой при переходе из области высоких к низким температурам, когда сопротивление изменяется на несколько порядков. Это явление можно рассматривать как экспериментальное доказательство примесной (или прыжковой) проводимости, наблюдающейся обычно в сильно легированных и компенсированных полупроводниках. Характер изменения сопротивления с температурой в нашем случае, видимо, свидетельствует о нескольких механизмах, участвующих в создании проводимости. Например, проводимость с изменением степени компенсации акцепторов может наблюдаться при взаимодействии нейтральных и ионизированных акцепторных центров (туннельный эффект).

Взаимное влияние акцепторной и компенсирующей примесей особенно наглядно проявляется в области средних концентраций, а образцы таких кристаллов представляют наибольший практический интерес. Были подготовлены четыре партии алмазов, выращенных в существенно разных условиях легирования. Первая партия представляла собой кристаллы, выращенные в системе Ni—Mn с добавкой 0.5 мас. % бора. Вторая партия была представлена алмазами, выращенными в аналогичных условиях, но в ростовую систему вводилась добавка титана (в количестве 1 % от массы металлической шихты), которая является геттером азота. В третьей и четвертой партиях образцов количество примеси В было уменьшено путем снижения ее концентрации в исходной шихте до 0.1 мас. %, а количество азота в кристаллах варьировалось аналогичным способом. Таким образом, указанные партии образцов отличались примесным составом, который в соответствии с номерами партий обозначим: 1) B^+N^+ ; 2) B^+N^- ; 3) B^-N^+ ; 4) B^-N^- . Типичные зависимости электросопротивления от температуры для этих партий

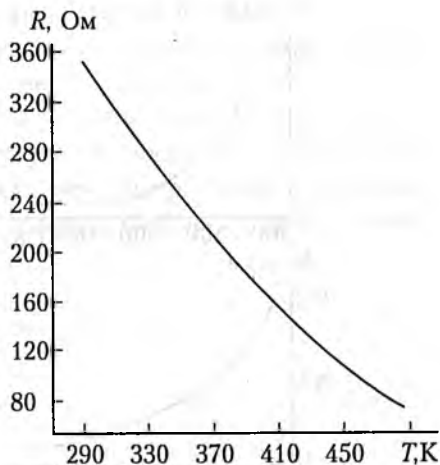


Рис. 51. График температурной зависимости сопротивления кристалла, легированного бором.

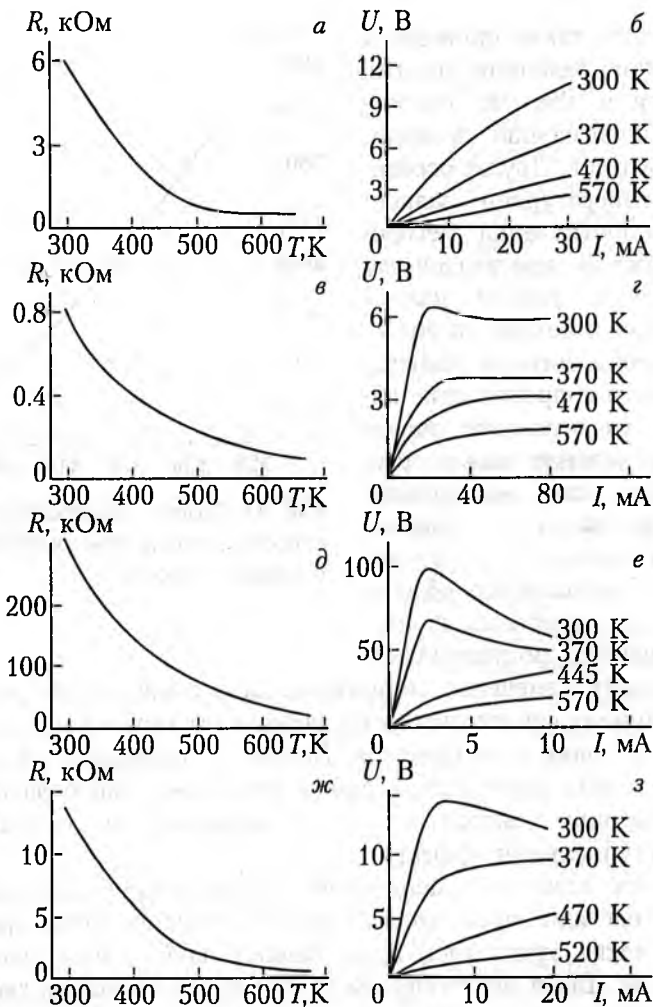


Рис. 52. Графики температурных зависимостей (а, в, д, ж) и вольт-амперные характеристики (б, г, е, з) кристаллов алмаза с различными типами легирования бором и азотом:
 а, б — V^+N^+ ; в, г — V^+N^- ; д, е — V^-N^+ ; ж, з — V^-N^- .

кристаллов и их вольт-амперные характеристики (ВАХ) приведены на рис. 52. (Заметим, что ВАХ симметричны относительно прямого и обратного направления тока, а зависимости $R(T)$ снимались на их линейных участках). Энергия активации проводимости в интервале температур 350–500 К для кристаллов из партий № 2 и № 4 составила 0.35–0.39 эВ, а для кристаллов из партий № 1 и № 3 она в два раза меньше и соответствовала величине 0.17 эВ,

что является признаком компенсации. Низкая подвижность носителей заряда $2-6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, оцененная методом Ван-дер-Пау по эффекту Холла, свидетельствует о несовершенстве и дефектности структуры кристаллов, несмотря на то, что они были получены при малых (порядка $3\cdot 10^{-7} \text{ м/с}$) скоростях роста. Результаты оценочных расчетов концентрации носителей при различных температурах и содержание парамагнитного азота, определенного методом ЭПР, приведены в табл. 7.

Таблица 7
Концентрация носителей (n_a) и парамагнитного азота (N_d) в образцах различного типа легирования

№ партии	Тип легирования	T = 300 К		T = 600 К		$N_d, \text{ м}^{-3}$
		R, кОм	$n_a, \text{ м}^{-3}$	R, кОм	$n_a, \text{ м}^{-3}$	
1	$\text{В}^+\text{N}^+$	6	$2\cdot 10^{22}$	0.5	$2.4\cdot 10^{23}$	$5\cdot 10^{24}$
2	$\text{В}^+\text{N}^-$	0.8	$1.5\cdot 10^{23}$	0.14	$1.2\cdot 10^{24}$	$3\cdot 10^{22}$
3	$\text{В}^-\text{N}^+$	300	$4\cdot 10^{20}$	40	$3.1\cdot 10^{21}$	$1\cdot 10^{24}$
4	$\text{В}^-\text{N}^-$	14	$9.2\cdot 10^{21}$	1	$1.2\cdot 10^{23}$	$8\cdot 10^{22}$

Характерно, что у всех образцов, кроме алмазов из партии № 1, наблюдаются S-образные ВАХ (рис. 52) с участком отрицательно дифференциального сопротивления (ОДС). Этот эффект связан с инжекцией неосновных носителей заряда в образец и изменением времени их жизни [27], которое определяется положением уровня Ферми относительно уровней локальных состояний. Обычно ВАХ S-типа наблюдается в тех случаях, когда уровень Ферми находится несколько ниже уровня энергии активации бора. С повышением температуры до 370–400 К участок ОДС на ВАХ образцов № 2–№ 4 исчезает, что свидетельствует о дальнейшем понижении уровня Ферми и значительном уменьшении вероятности межпримесной рекомбинации при этих температурах.

Анализируя экспериментальные данные с точки зрения реализуемых электрических свойств, можно выявить некоторые особенности механизма захвата примесей алмазом. Для этого воспользуемся критерием слабого легирования [28]:

$$L = N_i^{-1/3} \gg r_0, \quad L = N_i^{-1/3} \gg a_B, \quad (52)$$

где L — межпримесное расстояние, определяемое по концентрации N_i примеси; r_0 , a_B — радиус экранирования и боровский радиус водородоподобной модели атома примеси в кристалле, определяемые как

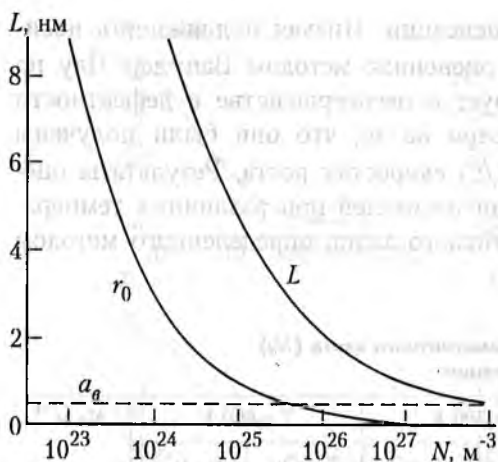


Рис. 53. Графики изменения межпримесного расстояния (L) и радиуса экранирования (r_0) в зависимости от концентрации примеси бора в решетке алмаза.

$$r_0 = \left(\frac{\epsilon k T}{4\pi N e^2} \right)^{1/2},$$

$$a_B = a_0 (m_0 / m^*) \epsilon n^2.$$

Здесь $\epsilon = 5.7$ — диэлектрическая постоянная алмаза; k — постоянная Больцмана; T — температура; e , m_0 — заряд и масса свободного электрона; m^* — эффективная масса носителей заряда; a_0 — радиус первой бортовой орбиты атома водорода; $n = 1, 2, 3, \dots$ — квантовое число соответствующих возбужденных состояний атома примеси.

Для примеси бора в алмазе в зоне легких дырок $m^* = 0.7m_0$ и величина a_B составляет 0.43 нм. Рассчитанные значения величин межпримесного расстояния L и радиуса экранирования r_0 в зависимости от концентрации примеси представлены на рис. 53, из которого видно, что концентрация бора 10^{24} м^{-3} может считаться условной границей сильного и слабого легирования алмаза. Сравнивая данные табл. 6, можно отметить соответствие полученных кристаллов критерию (52). Однако внимательный читатель должен заметить несоответствие концентрации носителей заряда (табл. 7) результатам исследования интегрального вхождения бора в решетку (рис. 50). Противоречие устраняется, если предположить, что встраивание примесей в решетку в виде В—N-комплексов имеет преимущество по сравнению с захватом в виде одиночных атомов.

Действительно, взаимное расположение атомов бора и азота может быть следующим: примеси расположены в соседних узлах решетки (или на расстоянии порядка a_B) и взаимно компенсируют друг друга, либо они находятся друг от друга на расстоянии, значительно превышающем a_B , и в этом случае азот должен проявлять себя в спектрах ЭПР, а бор — в величине электропроводности образцов.

Кристаллы, выращенные в системе Ni—Mn, могут содержать до $(1-5) \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ примеси азота, тогда, как показывают расчеты, коли-

чество этой примеси в исходной ростовой системе может обеспечить концентрацию в алмазе до $1.6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$. Введение 1 мас. % Ti в шихту приводит к снижению концентрации N в кристаллах на два порядка. Если взаимное расположение примесей N и B обеспечивается энтропийным разбросом атомов, а их захват определяется кинетикой роста кристалла, то в условиях нашего эксперимента для B^+ -типа легирования (интегральное содержание бора в кристаллах $\sim 10^{26} \text{ м}^{-3}$) при снижении концентрации донорной примеси должно нарушаться, по крайней мере, первое из неравенств (52). В этом случае при вариации содержания азота более сильного изменения электропроводности следует ожидать для образцов с B^+ -типом легирования, когда эффект классического уширения акцепторного уровня из-за повышенной концентрации бора будет преобладать над эффектом компенсации.

В случае, когда захват донорной примеси определяется возможностью комплексообразования, наибольшая часть примесных атомов в решетке должна присутствовать в виде взаимно скомпенсированных донорно-акцепторных пар, а более значительное изменение электропроводности наблюдаться для образцов с B^- -типом легирования, когда содержание электрически активных атомов бора в кристалле соизмеримо с количеством дисперсного азота.

Результаты экспериментов показывают, что реализуется последняя из гипотез, а энергия активации проводимости соответствует нерасщепленному уровню бора даже для кристаллов с максимальным содержанием некомпенсированных акцепторов. Степень легирования примесью B является высокой, но еще недостаточной для образования примесной зоны или уширения акцепторного уровня, а значительная компенсация примесью азота обуславливает возможность изменения электропроводности образцов в широких пределах.

При изучении кристаллов алмаза, полученных из шихты, содержащей As, установлено, что влияние этой примеси на полупроводниковые свойства образцов устойчиво проявляется только при одновременном присутствии в шихте Ti и технологических добавок, обеспечивающих скорость роста кристаллов не более $2 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$. Очевидно, такие условия, при которых формируются практически безазотные кристаллы, и способствуют образованию в них электрически активных дефектов с участием атомов мышьяка. Легированный мышьяком в процессе роста алмаз обладает n -типом проводимости и удельным сопротивлением при 300 К от 10^7 до $10^9 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. На образцах с большим сопротивлением определить тип проводимости известными способами не удастся. На рис. 54 на-

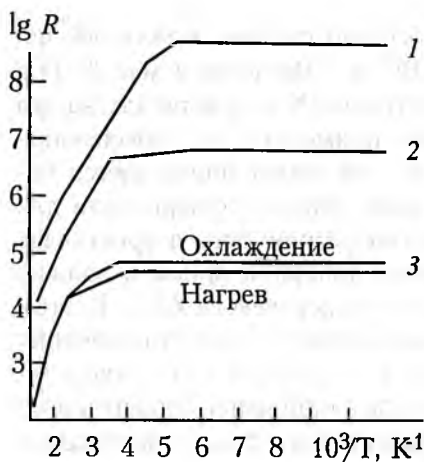


Рис. 54. Графики температурных зависимостей сопротивления образцов, легированных мышьяком в присутствии в шихте Ti и In; массовое содержание As, %:
1 — 0.01; 2 — 0.14; 3 — 1.0.

блюдается отчетливая корреляция между сопротивлением кристаллов и содержанием легирующей примеси в шихте. Анизотропия проводимости пирамид роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ у таких алмазов выражена слабо. На температурных зависимостях сопротивления кристаллов n -типа проводимости имеются пологие участки, соответствующие энергии активации 0.008—0.03 эВ в низкотемпературной области и 0.25—0.58 эВ в высокотемпературной, что также можно объяснить наличием примесной зоны.

На отдельных образцах, легированных As, наблюдаются экстремумы на кривых $\lg R = f(1/T)$ в интервале температур 100—200 К. Такие эффекты обычно

связывают с рассеянием свободных носителей заряда при температурах, отвечающих переходу от примесной проводимости к собственной [28]. Однако переход в алмазе от проводимости через мелкие уровни к проводимости через глубокие, когда энергия активации увеличивается на 2—3 порядка, формально повторяет модель перехода от примесной к собственной проводимости в полупроводнике. Рассеяние свободных носителей заряда, обеспечивающее сильную зависимость их подвижности от температуры, происходит в нашем случае, по-видимому, на ионизированных примесях и других дефектах, концентрация которых в изучавшихся образцах значительна.

Кристаллы с электронной проводимостью имеют существенно большее сопротивление по сравнению с образцами p -типа, легированными бором, при одинаковом содержании соответствующих примесей в шихте. Так как сильного различия в глубине залегания донорных и акцепторных уровней не наблюдается, то разница в сопротивлении, по-видимому, обусловлена ограниченной возможностью вхождения донорной примеси As в решетку алмаза. Учет основных факторов взаимозаменяемости (электроотрицательности и эффективного атомного радиуса) позволяет заключить, что для В и

N в отличие от As выполняются условия для изоморфного замещения атомов углерода в решетке алмаза.

Детальный анализ особенностей примесного состава, электрофизических и оптических характеристик легированных монокристаллов алмаза [29] позволил предположить, что атом As располагается в междоузлии в дивакансии ($vAsv$). При этом реализуется структурно-примесный дефект, образующий многозарядный донорный центр. Электрически активный центр, связанный с As, проявляет термическую стойкость до 1770 К. Этот факт хорошо согласуется с рассматриваемой моделью центра. Действительно, температура отжига данного дефекта значительно превышает температуру отжига одиночных вакансий в алмазе и соответствует температуре, при которой становится заметной агрегация парамагнитного азота, осуществляемая по механизму диффузии. Электрически активный многозарядный центр типа $vAsv$, видимо, также меняет конфигурацию под действием температуры с образованием более стабильного электрически нейтрального дефекта.

Выше были описаны условия получения полупроводниковых структур со слоями, обладающими различным типом проводимости, т. е. $p-n$ -переходы. Полупроводниковые слои толщиной $(0.1-0.2) \cdot 10^{-3}$ м обладали сопротивлением 10^6-10^9 Ом·м в случае легирования As и 10^4-10^6 Ом·м при введении в шихту бора. Установлено, что $p-n$ -переходы обладают ярко выраженными выпрямляющими свойствами в диапазоне напряжений от -100 до $+100$ В (рис. 55), а коэффициент выпрямления достигает величины $5 \cdot 10^4$.

Выпрямляющий эффект несколько слабее для $p-n$ -переходов, полученных наращиванием n -слоя на затравку с p -типом проводимости. Это связано с появлением примеси бора в среде кристаллизации в результате предварительного растворения затравочного кристалла.

Большие значения напряжения отсечки (30–40 В) можно объяснить высоким последовательным сопротивлением слоев (особенно n -слоя), а также большой высотой потенциального барьера, возникающего в $p-n$ -переходе на алмазе. Следует также отметить влияние на характеристики $p-n$ -перехода способов его раскоротки и создания омических контактов.

Изучение оптических свойств полупроводниковых монокристаллов показало, что край полосы поглощения при скорости их роста не более $2 \cdot 10^{-7}$ м/с соответствует диапазону длин волн от 240 до 350 нм и зависит от типа и концентрации примеси. В ИК-спектрах кристаллов, легированных бором, наблюдались полосы поглощения с максимумами 2.3–2.8 мкм, которые связывают с одиноч-

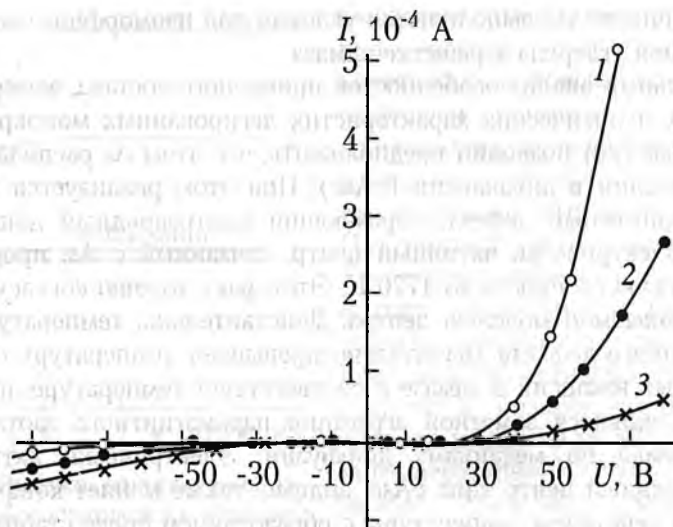


Рис. 55. Вольт-амперные характеристики $p-n$ -переходов, полученных наращиванием p -слоя на часть поверхности затравки n -типа (1), n -слоя на часть поверхности затравки p -типа (2) и n -слоя на всю поверхность затравки p -типа с последующей механической раскороткой перехода (3).

ными атомами бора, а также системы полос 7.8 и 7.4 мкм, обусловленные примесью азота в комплексной и парамагнитной форме соответственно.

Кристаллы, легированные As, при скорости их роста не более $2 \cdot 10^{-7}$ м/с и с удельным сопротивлением не более 10^8 Ом-м, по данным ИК-поглощения не содержат азота ни в одной из известных форм, а в их спектрах проявляется центр, связанный с As, характеризующийся системой полос 2.1–2.7 мкм (0.58–0.45 эВ).

При изучении фотоэлектрических свойств алмаза установлено, что легированные электрически активными примесями кристаллы, в отличие от нелегированных, являются фоточувствительными в ближней УФ, видимой и ИК-областях. На спектральной зависимости фототока кристаллов, легированных бором, имеются максимумы в областях 440–450, 480, 500–520, 540, 620–640, 800 нм, что согласуется с данными [30], полученными на природном полупроводниковом алмазе. С увеличением содержания бора в шихте фототок соответствующих образцов возрастает и проявляются два основных максимума в области 800 и 1400 нм, которые, возможно, и имеют примесную природу. Остальные пики фототока, как правило, связывают с присутствием различных структурных дефектов. Показано также, что большинство

образцов *n*-типа проводимости имеет максимальную фоточувствительность при длине волны возбуждающего света 450 нм. С увеличением содержания As в шихте фотопроводимость кристаллов возрастает, основной максимум сохраняет свое положение и появляется ряд новых при длинах волн 900 нм и более.

Электролюминесценция синтетических полупроводниковых алмазов при их возбуждении переменным полем напряжением 60—100 В отличается стабильностью, сравнительно высокой интенсивностью и достаточной для измерения ее характеристик длительностью. По характеру спектрального распределения свечения изучавшиеся образцы делятся на две группы. В первую входят кристаллы *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением не менее 10^9 Ом·м, легированные As, скорость роста которых не превышала $2 \cdot 10^{-7}$ м/с. Для этой группы характерна сине-голубая люминесценция, характеризующаяся широкой полосой с одним или двумя максимумами около 420—480 нм и неразрешенным максимумом в зеленой области спектра. Во вторую группу входят кристаллы *p*-типа проводимости, легированные бором, а также часть образцов, легированных As, с удельным сопротивлением около 10^7 Ом·м, скорость роста которых составляла не менее $5 \cdot 10^{-7}$ м/с. Для второй группы характерны максимумы свечения около 500—535 нм и значительный фон в желто-оранжевой области.

Для кристаллов как первой, так и второй группы установленный характер экспериментальной зависимости яркости свечения от приложенного напряжения позволяет объяснить возбуждение центров свечения механизмом ударной ионизации.

Из анализа экспериментальных и литературных данных следует, что электролюминесценция изучавшихся кристаллов обусловлена электронно-дырочной рекомбинацией донорно-акцепторных пар различного пространственного разделения. Эти центры в значительной степени подвержены влиянию и примесных и структурных дефектов, в связи с чем наблюдаются вариации спектров от образца к образцу. Этим же объясняется и тот факт, что выход люминесцирующих образцов из общего количества кристаллов составляет не более 80 %.

При изучении диэлектрических свойств полупроводниковых синтетических алмазов [31] установлен ряд особенностей в зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ от степени легирования кристаллов электрически активными для алмаза примесями В и As. Диэлектрические потери в полупроводниковых кристаллах более чем на порядок выше, чем в нелегированных образцах, и зависят от содержания легирующих элементов в шихте. Причем при равных добавках В и As в шихту

потери в легированных As кристаллах меньше, чем в «боровых». Как отмечалось выше, это может быть следствием различной интенсивности захвата В и As растущими кристаллами. С увеличением концентрации бора в исходной шихте более 0.5 % по массе $\text{tg } \delta$ возрастает настолько, что превышает граничные значения потерь ($\text{tg } \delta \approx 2 \cdot 10^{-1}$), допустимые при измерениях методом малых возмущений. Кроме того, при добавках бора до 0.1 мас. % в шихте наблюдается значительное (до 7.5–8.0) увеличение ϵ по сравнению с нелегированными кристаллами ($\epsilon = 5.6$ –5.8). Присутствие As в исходной шихте практически не влияет на диэлектрическую проницаемость алмаза.

Такое аномальное увеличение диэлектрической проницаемости легированных бором кристаллов, вероятно, связано с увеличением ионной составляющей поляризации, которая может быть обусловлена присутствием в таких образцах сложных В–N–комплексов.

В пользу такого предположения свидетельствуют результаты изучения диэлектрических свойств кристаллов, выращенных в присутствии легирующих добавок В + Ti. Введение в шихту при синтезе наряду с бором и титана снижает значение диэлектрической проницаемости алмаза до уровня нелегированных образцов, а $\text{tg } \delta$ в таких кристаллах практически соответствует $\text{tg } \delta$ алмаза, полученного в присутствии одного бора в шихте.

Как отмечалось ранее, Ti играет роль добавки, снижающей содержание азота в алмазе. Очевидно, это и является причиной уменьшения ϵ кристаллов, полученных в присутствии комплекса В + Ti. Приращение $\text{tg } \delta$ при введении В и As в алмаз обусловлено увеличением потерь в кристаллах, связанных с ростом электропроводности образцов.

На основе синтетических полупроводниковых монокристаллов алмаза уже в настоящее время изготовлены макетные образцы ряда перспективных для электронной техники приборов и устройств. К ним относятся: малогабаритный резистор объемно–поверхностного действия [32] в широком диапазоне сопротивлений с температурным уходом не более 2 % в интервале 210–670 К и рассеиваемой мощностью не менее 0.5 Вт; термочувствительные элементы [33, 34] для высокоточных, малоинерционных и миниатюрных датчиков температуры, расхода жидкостей и газов (в том числе агрессивных) для автомобильной, химической, пищевой промышленности, медицины, сельского хозяйства и экологического контроля, а также термокомпенсаторы электронных схем и преобразователи сигналов [35]; люминесцентный источник света с выходом, напри-

мер, голубого свечения до 20 %; теплоотводящее устройство на основе монокристалла алмаза с пониженным содержанием азота и других ростовых дефектов для малогабаритных полупроводниковых приборов с эффективностью, большей по сравнению с медными тепловодами.

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА
В КВАЗИИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Н. Г. Санжарлинский, В. А. Муханов, С. А. Носухин

В этой главе изложены теоретические аспекты проблемы прямого превращения графита в алмаз и кристаллизации алмаза из пересыщенного раствора углерода в расплаве металла.

Термодинамические расчеты проводились в приближении, что процесс кристаллизации осуществляется либо в изотермо-изобарических условиях, либо в изотермо-изохорических. Следствием этих расчетов стала возможность установления положения линии равновесия графит-алмаз, проведения оценок скоростей зарождения и роста алмаза, выявления его морфологических особенностей и т. п., которые нашли экспериментальное подтверждение. Однако реальные условия кристаллизации не в полной мере отвечали ограничениям, которые использовались в теоретических расчетах. В связи с этим возникла дилемма: либо решение теоретических задач осуществлять с позиций, адекватных реальным условиям экспериментов (что представляется достаточно сложной проблемой с точки зрения математического аппарата), либо предпринять усилия по созданию условий кристаллизации, максимально отвечающих допущениям теоретических расчетов.

В главе приведены экспериментальные данные по исследованию полей температур в камерах высокого давления (КВД) с прямым и косвенным нагревом. Измерения показали наличие значительных температурных градиентов в реакционном объеме как в радиальном, так и в вертикальном направлениях. Значения термоградиентов достигают $(35-90) \cdot 10^3$ град/м в вертикальном направлении и $(15-30) \cdot 10^3$ град/м в радиальном в зависимости от величины сжимаемого объема и размеров реакционной камеры. Понятно, что наличие столь значительных градиентов температуры в реальных условиях проведения экспериментов принципиально не позволяет отнести этот процесс к изотермическому, как этого требует предпосылка теоретических расчетов.

Усовершенствование камеры высокого давления, позволившее проводить эксперименты по кристаллизации алмаза в квазиизотермических условиях, явилось первым шагом в решении этой проблемы.

Близость исходных предпосылок и ограничений, используемых в теоретических расчетах, и реальных условий кристаллизации позволяет удовлетворить не только формальные требования чистоты сравнения теории и эксперимента, но и углубить фундаментальные представления о процессе перекристаллизации графита в алмаз.

В частности, с созданием квазиизотермических условий кристаллизации появляется возможность исключить составляющую величины пересыщения, обусловленную наличием градиента температуры, и исследовать процесс, протекающий практически лишь за счет разности растворимостей графита и алмаза.

Квазиизотермические условия удалось создать благодаря использованию реакционной ячейки, содержащей торцевые нагреватели, которые изготавливались из смеси порошков природного графита (10—40 мас. %) и различных диэлектриков.

Торцевые нагреватели в процессе установления температурного режима выполняют двойную роль: выступают, с одной стороны, как генераторы тепла (их электрическое сопротивление несколько выше, чем сопротивление реакционного объема), а с другой — как тепловые затворы, препятствующие рассеянию тепла из реакционного объема вследствие их низкой теплопроводности.

Электрическая мощность, необходимая для создания температуры кристаллизации, в этом случае может быть снижена в 1.5—2.0 раза, а температура на контакте между торцом реакционного объема и твердосплавным пуансоном КВД доведена до 300—350°C. Но самое главное — происходит снижение термоградиентов до 5—10 град/мм. Таким образом, использование торцевых нагревателей позволило не только расширить экспериментальные возможности исследований, но и решить ряд практических задач (снизить энергопотребление, повысить эффективный размер реакционного объема и стойкость дорогостоящих твердосплавных пуансонов КВД).

Все эксперименты по кристаллизации алмаза проводились в КВД, твердосплавные пуансоны которых непосредственно охлаждались водой, что обеспечивало длительное поддержание оптимальных температурных условий.

Кинетика роста на затравке

Формально с математических позиций процесс кристаллизации алмаза в системе металлический расплав—углерод является процессом, протекающим в многопараметрическом пространстве. К основным параметрам, оказывающим влияние на кристаллизацию, относятся давление и температура. Они определяют термодинамическую устойчивость сосуществующих модификаций углерода, сте-

пень пересыщения раствора углерода в расплаве, которая является движущей силой процесса образования и роста алмаза, физические свойства расплава, особенности снаряжения реакционного объема и т. п.

Методически кристаллизация алмаза на затравку осуществлялась следующим образом. Затравочные монокристаллы алмаза запрессовывались в графитовый блок таким образом, чтобы одна из граней затравки оставалась открытой для контакта с металлом-растворителем. Сам металл-растворитель в виде спрессованного или сплавленного диска приводили в контакт с графитовым блоком со стороны открытых граней затравочных кристаллов.

При исследовании кристаллизации алмаза на затравке особое внимание было уделено начальному этапу процесса, в значительной степени проливающим свет на механизм кристаллизации и определяющему совершенство выращиваемых кристаллов.

Экспериментально было установлено, что в системе никель-марганец-графит МГ-ОСЧ значение порогового (т. е. минимального, обеспечивающего устойчивую во времени кристаллизацию на затравке) давления равно 4.15 ГПа. Спонтанно образовавшиеся кристаллы были зафиксированы среди продуктов синтеза при 4.25 ГПа, что свидетельствует о незначительной (около 0.1 ГПа) ширине области на p - T -диаграмме состояния углерода, наиболее оптимальной для проведения кристаллизации на затравке в используемой ростовой системе.

В экспериментах, проведенных при значениях давления ниже порогового, в начальные моменты времени наблюдалось растворение контактирующих с расплавом участков поверхности затравочных кристаллов (рис. 56). При увеличении длительности опытов было замечено появление чешуек монокристаллического графита (идентификация фазы проведена методом электронной микроскопии в режиме микродифракции), образующихся, по-видимому, в результате жидкофазной перекристаллизации исходного поликристаллического графита.

При изучении методом оптической микроскопии поверхности затравочных кристаллов, контактировавшей с исходным графитом, не было зафиксировано существенного изменения ее состояния. Отмечалось лишь незначительное потемнение кристаллов при сохранении достаточно высокой их прозрачности. При исследовании поверхности отпечатков, оставленных кристаллами алмаза в графите, методом локального рентгеновского микроанализа не было обнаружено на ней элементов сплава-растворителя углерода. Это свидетельствует об отсутствии проникновения расплава вдоль межфазной границы графит-алмаз.

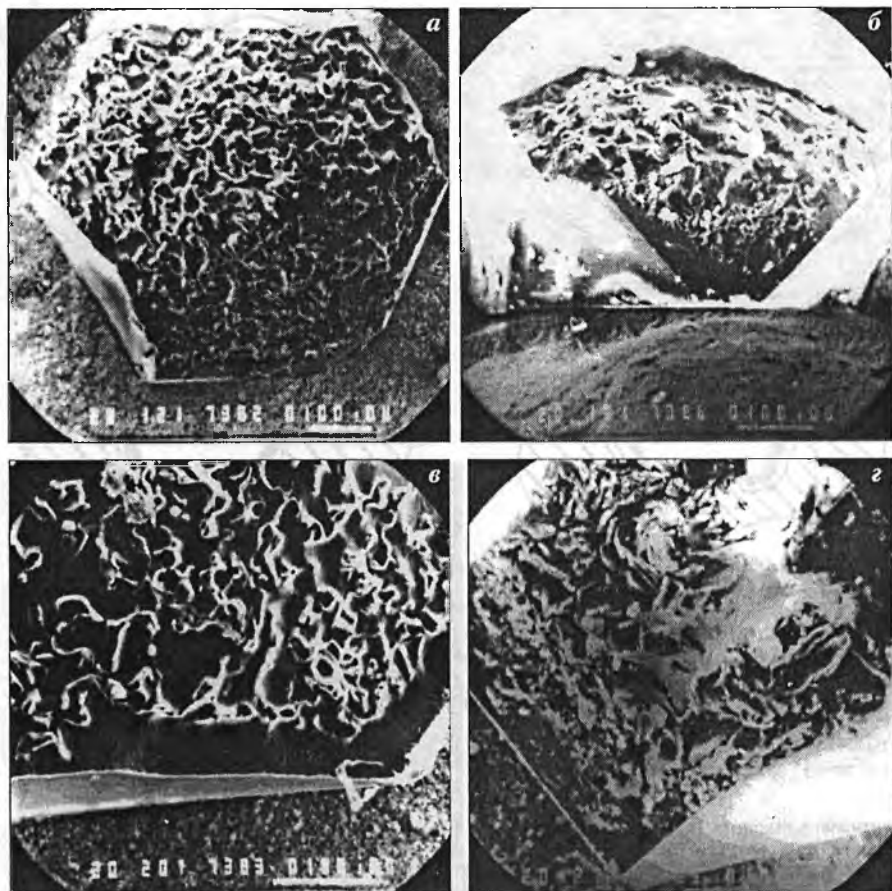


Рис. 56. Морфология растворенной поверхности монокристаллов алмаза.

Результаты экспериментов, проведенных в диапазоне давлений выше порогового, свидетельствуют о протекании процесса кристаллизации в несколько этапов, схематически изображенных на рис. 57. После достижения в ячейке температуры, достаточной для образования расплава, происходило интенсивное растворение контактировавших с ним участков поверхности затравок, сопровождавшееся проникновением расплава вдоль межфазной границы графит—алмаз на расстояние до 100 мкм от основного слоя расплава. Фотографии кристаллов со следами растворения поверхности представлены на рис. 58. При увеличении временной длительности кристаллизации наблюдалось образование наростов алмаза в виде макрослоев. Нарощенные слои всегда были отделены от источника

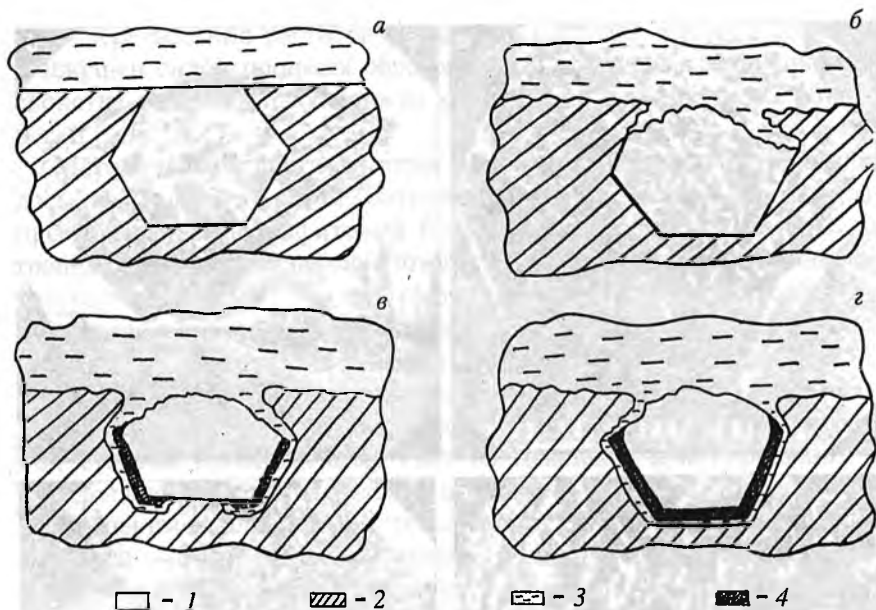


Рис. 57. Стадии наращивания алмаза на затравочном кристалле:

a — исходное состояние; *б* — растворение части поверхности затравки; *в* — продвижение фронта по поверхности затравочного кристалла; *z* — всесторонний рост кристалла.
 1 — затравочный кристалл; 2 — графит (источник углерода); 3 — расплав; 4 — нарост.

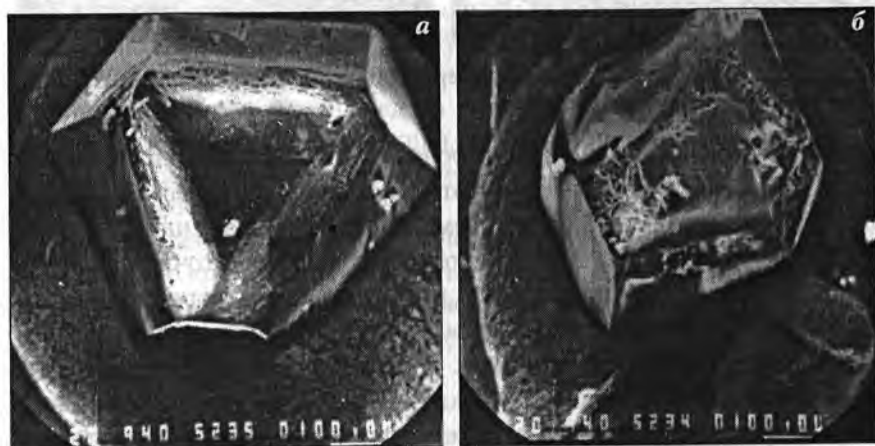


Рис. 58. Растворение контактирующей с расплавом поверхности затравочных кристаллов до начала наращивания.



Рис. 59. Пленка расплава вокруг наращенного на затравке слоя алмаза:

а — изображение во вторичных электронах; *б* — тот же участок в излучении MnK_{α} ; *в* — тот же участок в излучении NiK_{α} .

углерода тонкой пленкой расплава, как вдоль боковой, так и вдоль торцевой поверхности. Изучение элементного состава закристаллизовавшихся пленок методом локального рентгеновского микроанализа показало его идентичность составу сплава-растворителя. Фотографии участка поверхности затравки, наращенных слоев и пленки сплава-растворителя во вторичных электронах, а также в характеристическом излучении NiK_{α} и MnK_{α} представлены на рис. 59. Толщина пленки не превышала 15 мкм. На образцах, полученных при более длительных циклах кристаллизации, наросты имели большую протяженность в тангенциальном направлении (рис. 60). Смыкание слоев наращиваемого алмаза, независимо друг от друга распространявшихся по поверхности затравочных кристаллов, происходило на гранях или вершинах, наиболее удаленных от основ-

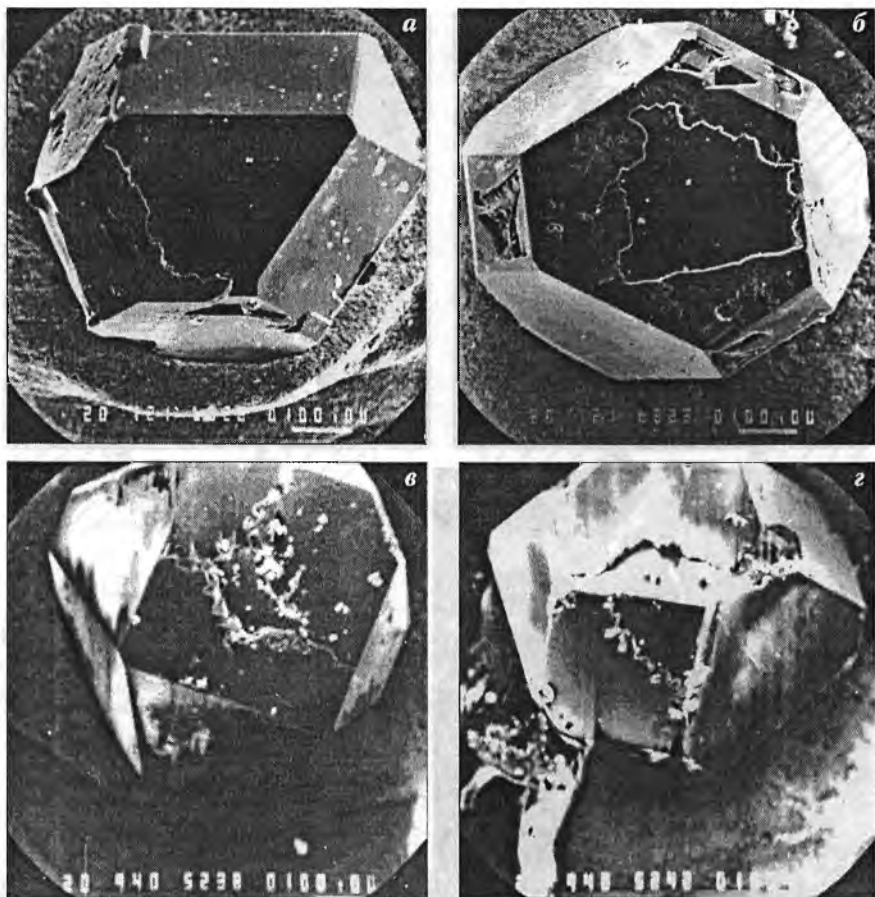


Рис. 60. Первичные наросты на гранях затравочных кристаллов.

ного слоя расплава (рис. 60). По завершении данного этапа наращивания затравочные кристаллы практически полностью (за исключением части поверхности, контактировавшей с основным слоем расплава) были покрыты вновь нарастанным слоем алмаза. Через пленку расплава, отделяющую кристаллы от источника углерода (рис. 57, з), на следующем этапе кристаллизации осуществлялся транспорт углерода от источника к растущим граням.

Обнаружение неизвестных ранее особенностей кристаллизации алмаза на затравке, сведения о которых в литературе отсутствовали, потребовало более тщательного исследования этого процесса с целью определения условий, обеспечивающих образование наростов наиболее высокого качества. Для получения необходимых экс-

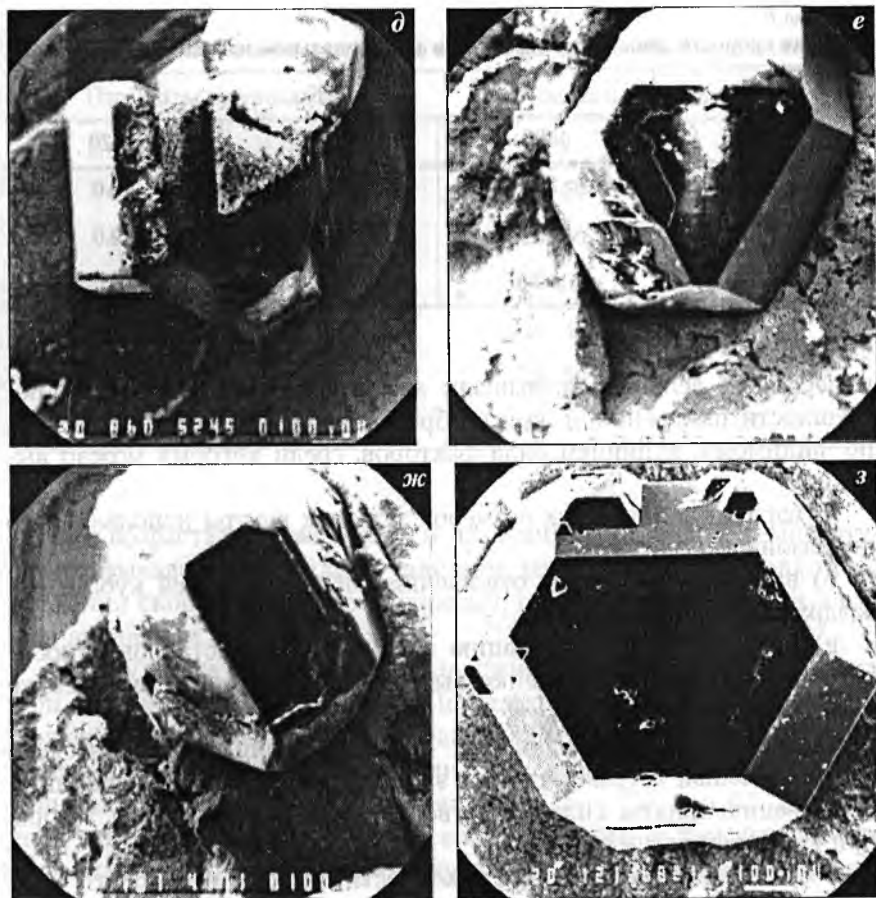


Рис. 60.

периментальных данных были проведены серии экспериментов при фиксированных значениях давления (4,2 ГПа, 4,3 ГПа, 4,4 ГПа) и температуры (1420, 1470, 1520 К). Путем обмера затравочных кристаллов кубооктаэдрического габитуса фракции 500/400 мкм было установлено, что максимальное расстояние, которое проходит единичный макрослой по поверхности затравки до встречи с другими, не превышает 600 мкм.

При исследовании начального этапа кристаллизации измерения линейных размеров наращенных слоев производились при наблюдении образцов на сканирующем электронном микроскопе JSM-35 с погрешностью, не превышающей 1 мкм при 100-кратном увеличении. Необходимо отметить, что среднеквадратичные отклонения

Таблица 8

Средняя скорость движения макрослоя в тангенциальном направлении, мкм/с

p , ГПа	T , К		
	1420	1470	1520
4.2	1.5	5.0	10.0
4.3	2.5	7.5	10.0
4.4	3.3	8.5	12.0

измеренных величин превышали значения инструментальной погрешности измерения. Такой разброс измеряемых величин вызван, по-видимому, влиянием ряда факторов, среди которых можно выделить:

а) вариацию линейных размеров затравок внутри используемого диапазона зернистостей;

б) вариацию величины отношения площадей граней куба и октаэдра затравок;

в) неодинаковую ориентацию затравочных кристаллов относительно осей симметрии ячейки высокого давления при запрессовке их в графитовые диски;

г) частичное выкрашивание хрупкого поликристаллического графита вблизи затравок при их запрессовке, способствующее проникновению шихты сплава-растворителя в образующиеся зазоры при снаряжении ячейки.

Результаты измерения протяженности, высоты и скорости продвижения наращенных слоев алмаза в тангенциальном направлении на начальном этапе кристаллизации представлены в табл. 8 и 9, а также проиллюстрированы на рис. 61. Их анализ показывает, что длительность этапа от момента выхода на p , T -параметры эксперимента до начала образования первичных наростов минимальной протяженности существенно уменьшается с увеличением давления. Наличие наращенных слоев при 4.4 ГПа и 1520 К было зафиксировано уже через 10 с, а при 4.2 ГПа и 1520 К — только через 50 с. Аналогичная тенденция наблюдалась и при меньших температурах. Понижение температуры приводило также к существенному увеличению длительности «инкубационного» периода. Так, при температуре 1420 К, незначительно превышающей температуру образования расплава, она была приблизительно в 5 раз выше, чем при 1520 К.

Из данных табл. 8 следует, что средняя скорость продвижения первичных макрослоев в тангенциальном направлении незначи-

Таблица 9

Высота макрослоев на этапе первичного обрастания затравочных кристаллов, мкм

Параметры кристаллизации		Индексы грани-подложки	
p , ГПа	T , К	100	111
4.2	1470	20–50	10–30
4.3	—	20–60	20–50
4.4	—	60–100	30–70
4.2	1520	20–40	5–15
4.3	—	20–50	10–30
4.4	—	40–70	20–30

тельно возрастала с увеличением давления. Повышение температуры оказывало более сильное влияние на увеличение абсолютного значения скорости, что, по-видимому, свидетельствует о термической активации этого процесса.

В результате исследования наращенных слоев, образовавшихся при минимальной длительности цикла кристаллизации, было установлено, что независимо от вариации p , T -параметров образование первичных макрослоев происходило на гранях $\{100\}$ затравочных кристаллов раньше, чем на гранях $\{111\}$ (рис. 58, *a* и 62, *a*). Данные, представленные в табл. 9, свидетельствуют о том, что высота первичного макрослоя на грани куба больше, чем на гранях октаэдра. При этом увеличение давления приводит к увеличению высоты наростов на обеих гранях. Повышение температуры от 1470 до 1520 К способствует некоторому уменьшению высоты первичных макрослоев.

При достижении макрослоями, в процессе их продвижения по поверхности граней, ребер затравочного кристалла, происходило их «переползание» на смежные грани (рис. 60). Первичное наращивание на гранях октаэдра осуществлялось, как правило, двумя макрослоями, распространявшимися от ребер $\{100\}:\{111\}$, и (одним макрослоем, распространявшимся от ребра $\{111\}:\{111\}$) (рис. 60, *б*), на максимально удаленных от основного слоя расплава гранях затравки. Процесс первичного наращивания заканчивался путем встречного распространения и последующего срастания нескольких независимо растущих макрослоев (рис. 60, *е–з*). Максимальное их число достигало шести. Обращает на себя внимание факт выклинивания уже на начальном этапе кристаллизации граней $\{110\}$ и

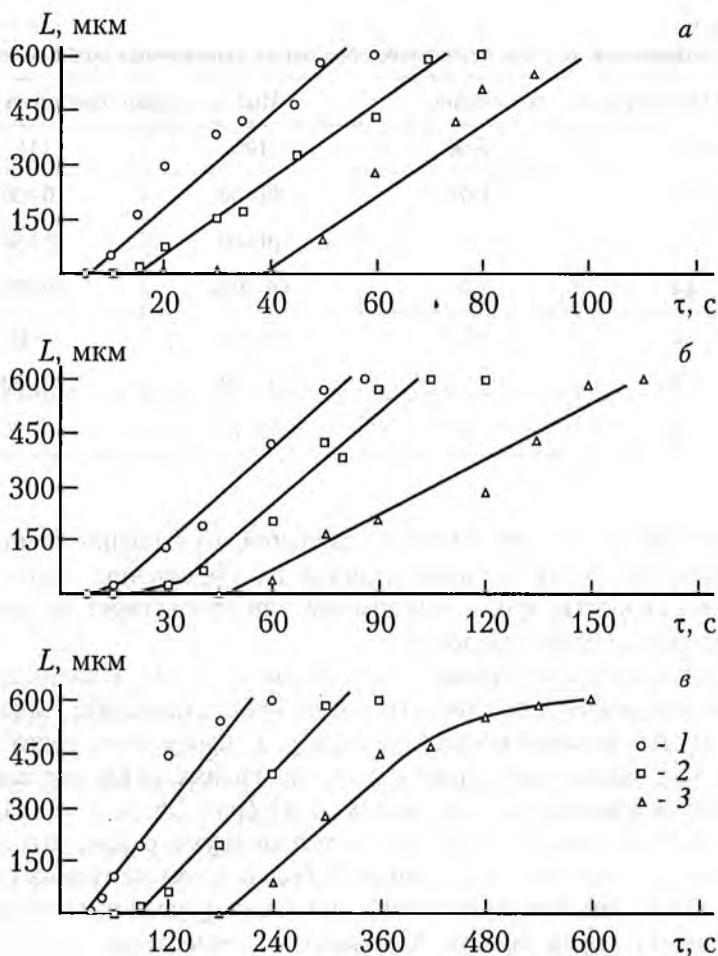


Рис. 61. Протяженность (L) первичного наращенного макрослоя в тангенциальном направлении:

Температура: 1520 К (*a*); 1470 К (*б*); 1420 К (*в*). Давление 4.4 ГПа (1); 4.3 (2); 4.2 (3).

{311} затравочных кристаллов, притуплявших ребра между имеющими габитусное значение гранями (рис. 60, д).

Весьма интересны результаты исследования процесса наращивания при температуре 1420 К. Образование наростов происходило только на гранях куба затравочного кристалла, даже если он представлял собой октаэдр с притупляющими вершины гранями куба (рис. 62, д). Интенсивность развития наростов на гранях-подложках {100} одного кристалла часто была неравномерной. Одной из основных особенностей процесса кристаллизации при 1420 К явля-

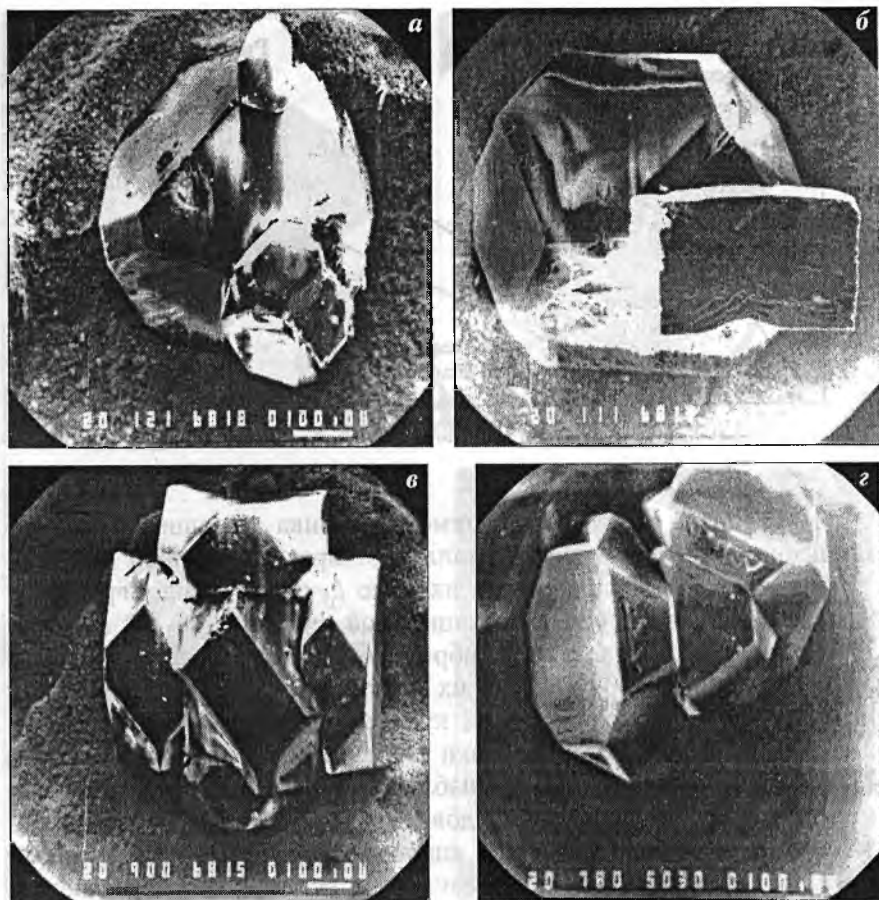


Рис. 62. Морфология и облик кристаллов алмаза, выращенных при температуре 1420 К.

ется значительно меньшая разница величин скоростей наращивания в тангенциальном и нормальном направлениях. Увеличение толщины наростов в нормальном к поверхности $\{100\}$ затравки направлении (рис. 63) наблюдалось одновременно с относительно медленным (табл. 8, 9) разрастанием в тангенциальном направлении. Отложение кристаллизующегося алмаза на гранях куба происходило слоями высотой до 0.5 мкм. Источники слоев на боковых гранях $\{100\}$ наростов находились на ее ребрах, близких к основному слою расплава (рис. 62, б, г). В этих условиях кристаллизации на гранях $\{111\}$ наростов методами оптической и растровой электронной микроскопии слои роста обнаружить не удалось.

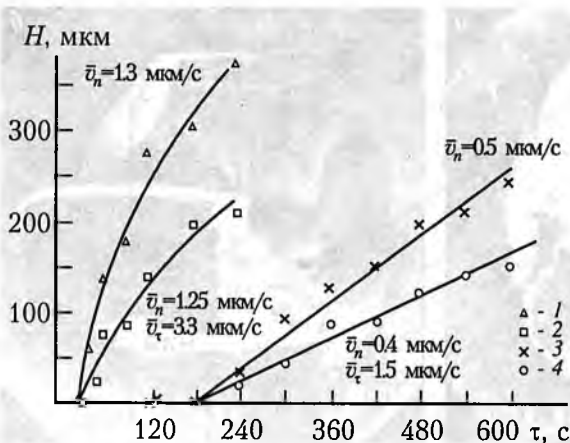


Рис. 63. Толщины наращенных слоев в пирамидах роста $\{111\}$ (1, 3) и $\{100\}$ (2, 4). Температура 1420 К. Давление 4.4 ГПа (1, 2); 4.2 (3, 4).

Необходимо отметить зависимость облика выращиваемых при пониженной температуре кристаллов от предварительной ориентации затравок. При размещении их осью L_4 параллельно вертикальной оси симметрии (ВОС) реакционной ячейки (рис. 62, в) наращивание происходило путем образования четырех индивидов на боковых гранях $\{100\}$ и после их срастания кристалл имел облик уплощенного в направлении L_4 куба с притупляющими вершины гранями октаэдра. Если затравки размещались в графите осью L_3 параллельно ВОС (рис. 62, г), наблюдалось, как правило, образование трех независимых индивидов-наростов. В этом случае кристаллы имели вид трехгранной пирамиды с небольшими гранями октаэдра, уплощенной по L_3 . Результаты экспериментов, проведенных в случае использования затравочных кристаллов октаэдрического габитуса, показывают (рис. 64, в), что при прочих равных условиях наращивание их граней происходит более равномерно, чем в случае затравок кубооктаэдрического габитуса. Своеобразной особенностью морфологии поверхности первичных слоев является наличие штриховки на гранях $\{111\}$. Штрихи ориентированы в направлении продвижения первичного нароста. При изучении поверхности кристаллов, полученных в условиях всестороннего наращивания, подобной штриховки обнаружено не было.

Для выяснения причин, вызывающих преимущественное распространение первичных наращиваемых макрослоев в тангенциальном направлении, была предпринята попытка гониометрического их изучения. Целью работ было получение информации о типах граней, наблюдаемых на торцах наростов. К сожалению, аппаратные возможности использованного гониометра ГД-1 не позволили получить достоверную информацию об ограничении торцов наростов

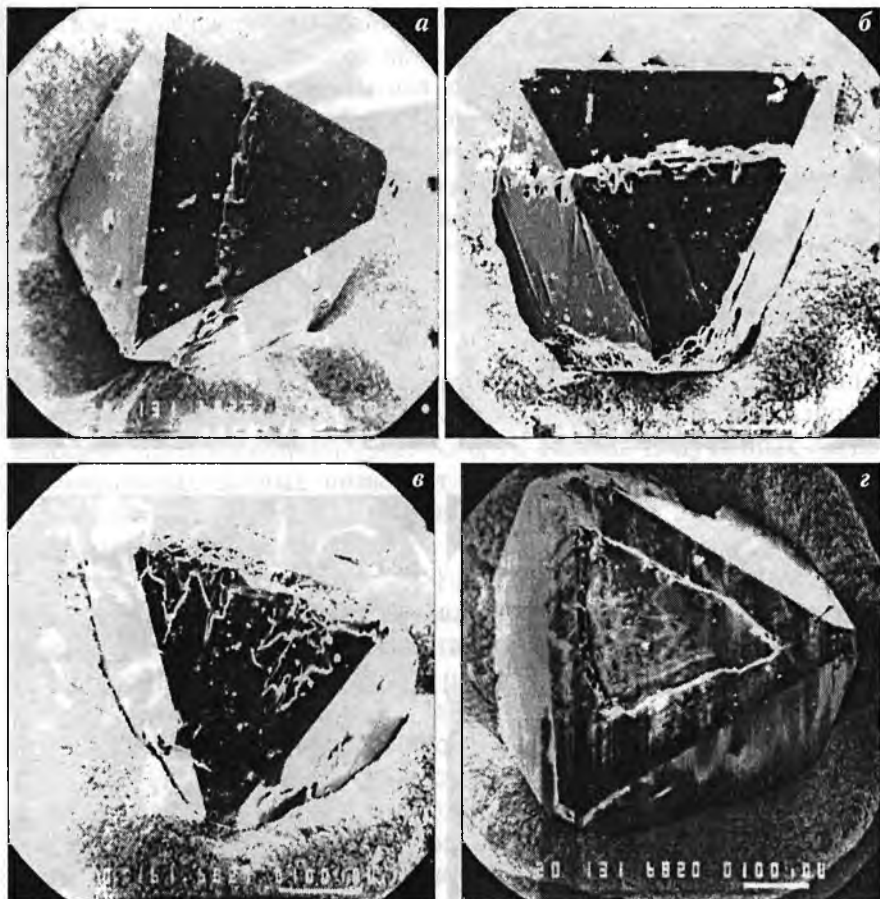


Рис. 64. Основные стадии зарастивания затравочных кристаллов октаэдрического габитуса.

минимальной толщины, наблюдаемых при p , T -условиях, обеспечивающих выращивание наиболее совершенных кристаллов. Результаты измерения угловых характеристик граней на торцах наростов высотой более 20 мкм свидетельствуют, что у кристаллов, полученных в диапазоне температур 1320–1520 К, торцы наростов на гранях куба (рис. 65 *а, в*) наиболее часто огранены гранями тетрагонтриоктаэдра $\{311\}$ и ромбододекаэдра $\{110\}$. Грани $\{111\}$ встречаются редко и представлены в виде тонкого (до 5 мкм) пояса, контактирующего непосредственно с гранью-подложкой. В огранении торцов наростов на гранях октаэдра затравочных кристаллов (рис. 65, *б*) чаще всего принимают участие грани $\{111\}$, реже $\{110\}$,

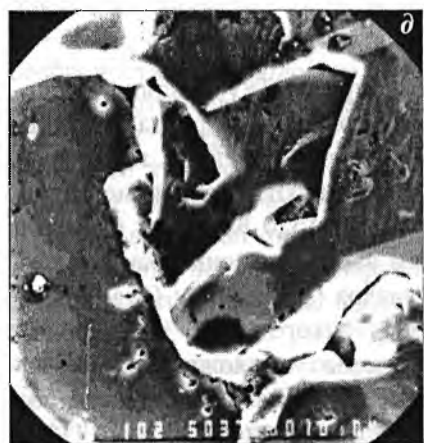


Рис. 65. Внешний вид торцов первичных наращенных слоев.

иногда встречаются и грани $\{100\}$, граней $\{113\}$ обнаружено не было. Повышение давления кристаллизации до 4.3 ГПа увеличивает площадь торцов, не изменяя принципиально их кристаллографическое строение. Дальнейшее повышение давления приводит к потере фронтом роста морфологической устойчивости (рис. 65, д). В этом случае наблюдается полицентрический рост одновременно многих слоев, беспорядочно ориентированных друг относительно друга.

В случае кристаллизации при 1420 К, как указывалось выше, развитие наростов происходит при их ограничении только гранями $\{100\}$ и $\{111\}$. При встрече двух слоев роста, продвигающихся по поверхности граней от ребер затравки, происходит их сращивание, сопровождающееся образованием характерной границы, напоминающей шрам или рубец (рис. 65 в, з). Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие заключения, касающиеся особенностей механизма начального этапа наращивания алмаза на затравку.

Известно [36], что грани $\{113\}$ и $\{110\}$ или совсем отсутствуют в качестве плоскостей ограничения монокристаллов синтетического алмаза, получаемых методом спонтанной кристаллизации, или играют в ограничении второстепенную роль. Следовательно, по принципу Кюри–Вольфа, они имеют более высокое значение поверхностной энергии и большую скорость роста по сравнению с плоскостями $\{100\}$ и $\{111\}$, ограничивающими кристаллы. Учитывая, что в ограничении торцов наростов на гранях–подложках типа $\{100\}$ чаще всего встречаются именно грани тетрагонтриоктаэдра и ромбододекаэдра, становится понятным их более быстрый рост в тангенциальном направлении, чем наростов на гранях октаэдра, в огранке торцов которых существенно большую роль играют грани $\{111\}$. В литературе [36] сообщается, что характерные для спонтанных кристаллов алмаза нитевидные включения чаще всего имеют ориентацию $\{110\}$ и, следовательно, захватываются наиболее интенсивно по граням ромбододекаэдра. По аналогии можно предположить, что наличие в первичных наращенных слоях на гранях $\{100\}$ большого количества включений вызвано интенсивным захватом их именно гранями $\{110\}$ торцов наростов. Наиболее высокое качество наращенных слоев при температуре синтеза 1520 К можно объяснить облегченным в условиях максимального перегрева расплава и минимального пересыщения отводом обедненного углеродом расплава от фронта кристаллизации и доставкой новых порций углерода, например, по механизму поверхностной диффузии [37]. Решающее, по нашему мнению, влияние на скорости роста и качество кристаллов кубического габитуса оказывает температура процесса. Несмотря на

то, что в ограничении фронта наростов принимают участие медленно растущие грани $\{100\}$ и $\{111\}$, в условиях слабого перегрева расплава и его высокой вязкости создаются благоприятные условия для захвата фронтом растущего слоя значительного количества включений.

Из проведенных исследований следует, что для получения кристаллов высокого качества необходимо:

- 1) использовать затравочные кристаллы октаэдрического габитуса;
- 2) наращивание производить при минимальном давлении и максимальной температуре.

Спонтанная кристаллизация алмаза

Исследование процесса кристаллизации алмаза в квазиизотермических условиях наряду с научным интересом имеет важное прикладное значение. Анализ влияния квазиизотермических условий на такие показатели, как степень превращения графита в алмаз, выход алмаза с единицы объема реакционной камеры, качество получаемого алмазного продукта представляют значительный интерес при разработке промышленных технологий.

В отечественной алмазной промышленности, которая насчитывает уже более 30 лет, наиболее широкое распространение получили твердосплавные КВД типа «наковальня с лункой». В наших исследованиях использовались КВД с геометрическими характеристиками, представленными в табл. 10.

Таблица 10

№	Тип КВД	Основные геометрические характеристики			
		Диаметр лунки, мм	Радиус (R, мм) или угол (L, °) поверхн.	Наличие тора	Прочие характеристики
1	УОС-40	40	$R = 30$	—	—
2	УОС-20	20	$L = 100^\circ$	—	Конус, переходящий в плоскость диаметром 11–12 мм
3	УОС-20	20	$L = 100^\circ$	—	Конус, переходящий в сферу $R = 9$ мм
4	УОС-23	23	$R = 15$	—	—
5	УОС-25Р	25	$R = 15.6$	+	—
6	УОС-21	21.4	$L = 100^\circ$	—	Конус, переходящий в плоскость диаметром 12 мм

Спекание в КВД типа УОС-20 и УОС-21 проводили в контейнерах, изготовленных путем прессования порошка литографского камня с бакелитовым лаком. Длительность цикла кристаллизации не превышала 2 мин. Реакционный объем заполнялся смесью порошков графита и металла-растворителя (гомогенное снаряжение). Для КВД УОС-40, УОС-23, УОС-25Р использовали контейнеры, выточенные из монолитного литографского камня. Реакционный объем заполнялся чередующимися слоями графита и металла-растворителя (послойное снаряжение), а длительность цикла могла быть увеличена до 40—60 мин.

На начальном этапе эксплуатации КВД УОС-40 использовали контейнер, выточенный из литографского камня высотой 18—21 мм с диаметром реакционной ячейки 17 мм и с высотой полезного для синтеза алмаза реакционного объема 4 мм ($V_{нал} = 0.9 \text{ см}^3$) (рис. 66); в этой ячейке за одно пресс-спекание (10—20 мин) получали не более 2.5 карат алмаза невысоких марок (табл. 11). Основная причина низкого коэффициента использования реакционного объема заключалась в значительных температурных градиентах (до 100 град/мм) в реакционном объеме. Это также отражалось и на качестве кристаллов.

Распределение температуры (T , °C) при синтезе алмаза по высоте ячейки вдоль центральной оси может быть описано как

$$T = 1300 - 700 (h/h_0)^2,$$

где $h_0 = 8.8 \text{ мм}$, h — расстояние точки измерения температуры от центра ячейки (мм).

Вследствие высокой температуры на поверхности твердосплавных матриц (600—700°C) происходило интенсивное разрушение твердого сплава с выходом оснастки из строя.

Еще более интенсивное разрушение твердого сплава за счет локального перегрева происходит при использовании реакционной ячейки с так называемыми точечными электровводами: диаметр

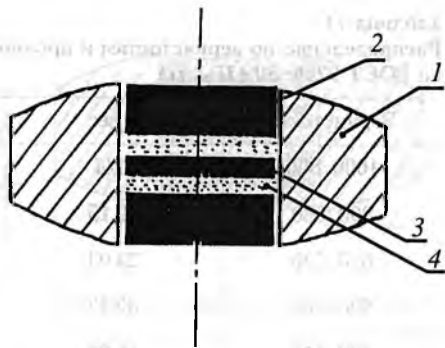


Рис. 66. Традиционное снаряжение ячейки сверхвысокого давления для получения алмаза, используемой в КВД УОС-40 в 1970—86 гг.:

- 1 — контейнер из литографского камня;
- 2 — графитовые шайбы диаметром 17 мм;
- 3 — графитовая шайба диаметром 15 мм;
- 4 — металл-растворитель углерода.

Таблица 11

Распределение по зернистостям и прочность кристаллов алмаза на сжатие по ГОСТ 9206-80 (P_{cp} , Н)

Зернистость	% вес.	P_{cp} , Н	Марка (Н)
1000/800	1.24	98.9	АС32 (100.0)
800/630	12.15	90.0	АС32 (90.0)
630/500	24.03	65.3	АС32 (71.2)
500/400	32.12	82.7	АС50 (79.4)
400/315	15.08	89.2	АС50 (68.0)
315/250	8.01	64.7	АС50 (56.0)
250/200	3.20	—	—
200/160	1.88	—	—
160/125	0.55	—	—
125/100	0.33	—	—
-100	0.91	—	—

Примечание. Кристаллы получены по технологии без применения торцевых электровыводов в камере УОС-40 с диаметром реакционного объема 17 мм. Выход алмаза 0.362 г (1.81 карата; $\tau = 20$ мин).

Критерий качества спека ПМД $1.305 \cdot 10^{-5}$ Дж·кг.

$$\text{ПМД} = \sum_i P_i \cdot m_i \cdot d_i,$$

где P_i — средняя прочность на сжатие кристаллов алмаза i -ой зернистости массой m_i и средним размером d_i , например для 250/200 мкм, $d_{cp} = (250+200)/2 = 225$ мкм (см. Труды ВИИСИМС. Т. 14. С. 336.).

электровыводов из искусственного или прессованного природного графита, как правило, в 2—4 раза меньше диаметра реакционного объема (схема ячейки при гомогенном и послойном снаряжении реакционного объема показана на рис. 67).

Необходимая для синтеза алмаза электрическая мощность нагрева снижается при этом в 1.5—3 раза, уменьшается аксиальный перепад температуры в реакционном объеме. Недостатком этой реакционной ячейки (помимо быстрого разрушения твердосплавных матриц) является заметный радиальный перепад температуры, что приводит к относительному перегреву центральной части реакционного объема и недогреву периферийных областей; это соответственно способствует снижению выхода и качества получаемых алмазов.

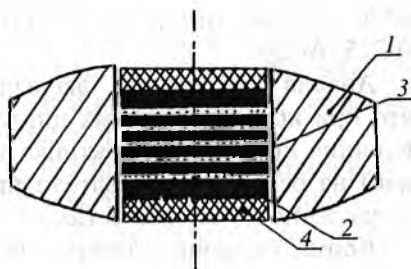
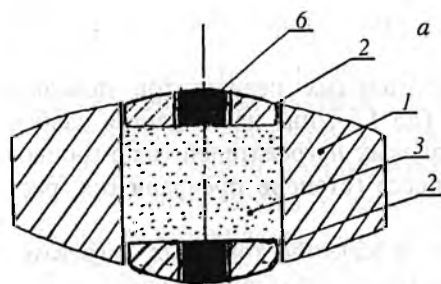


Рис. 68. Реакционная ячейка для получения алмаза с использованием композиционных электровводов:

1 — контейнер из литографского камня; 2 — графитовые шайбы диаметром 20—22 мм; 3 — металл-растворитель углерода; 4 — композиционные электровводы из смеси графита и диэлектрика.

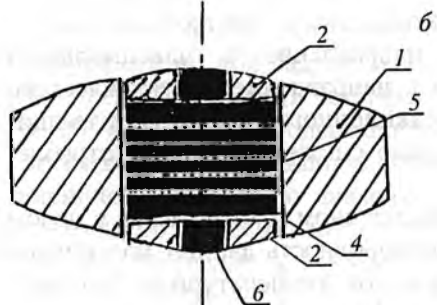


Рис. 67. Реакционные ячейки для получения алмаза с использованием точечных электровводов при гомогенном (а) и при послойном снаряжении реакционного объема (б):

1 — контейнер из литографского камня; 2 — втулка из литографского камня; 3 — смесь порошков графита и металла-растворителя углерода; 4 — графитовые шайбы; 5 — слой металла-растворителя углерода; 6 — точечный электроввод, выточенный из искусственного графита или напрессованный из порошка графита.

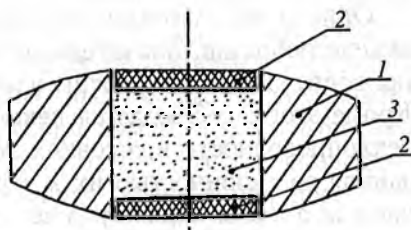


Рис. 69. Реакционная ячейка, снаряженная гомогенной смесью графита и металла-растворителя:

1 — контейнер из литографского камня; 2 — композиционные электровводы; 3 — смесь порошков графита и металла-растворителя углерода.

Для исключения указанных недостатков была разработана реакционная ячейка, содержащая торцевые нагреватели, спрессованные из смеси 10—40 мас. % природного графита с различными диэлектриками, не претерпевающими фазовых превращений под воздействием высокого давления (окись алюминия, окись магния, хлориды натрия и калия, жадеит, фторфлогопит) (см. рис. 68).

Необходимая для получения алмаза мощность нагрева снижается в 1,5—2 раза по сравнению с прямым нагревом, повышается стойкость твердосплавной оснастки, так как температура поверхности твердого сплава снизилась до 300—350°C.

На рис. 69 схематически показан способ снаряжения контейнера гомогенной смесью графита и металла-растворителя в КВД

УОС-20 для спонтанного синтеза алмаза марок АС2, АС4, АС6, АС15, АС20.

Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что при кратковременных циклах (до 1.5 мин) наблюдается слабое влияние природы диэлектрика торцевых нагревателей (электровыводов) на основные показатели процесса (степень превращения, распределение по зернистостям).

Кроме указанных электровыводов, в качестве торцевых нагревателей могут быть использованы элементы, изготовленные из специальных марок графита (пироуглерод УПВ-1, пирографиты УПВ-1Т, УПВ-1ТМО), характеризующиеся существенной анизотропией электрофизических свойств. Для этого диски электровыводов вырезались таким образом, чтобы направление с максимальным электросопротивлением совпадало с направлением электрического тока, используемого для нагрева реакционного объема. При толщине электровыводов 2.0 мм происходило снижение электропотребления практически в 2 раза.

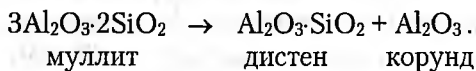
Однако использовать их в промышленном производстве в целом нецелесообразно. Значительная неоднородность данных материалов приводит к низкой воспроизводимости температурных условий. Кроме этого, наблюдается неконтролируемое снижение электро- и теплопроводности в условиях высоких давлений и температур, связанное со склонностью их к текстурируемости. В результате получаемые алмазы характеризовались низким качеством. Близкие результаты давали эксперименты, в которых в качестве торцевых нагревателей использовали порошки стеклоуглерода СУ-1200 и сажи, спрессованных на бакелитовой связке (6 мас. %, термообработка при 170°C).

Известно, что в ходе синтеза алмаза происходит значительное снижение давления в реакционном объеме. Это связано, во-первых, с фазовым превращением графита в алмаз. Этот эффект еще более усиливается, если учесть, что на практике используются достаточно пористые искусственные графиты. Например, МГ-ОСЧ имеет плотность 1.6–1.7 см³, что составляет 70–75 % от теоретической. Во-вторых, в условиях синтеза происходит фазовое превращение кальцита (материал, из которого изготовлен контейнер) в арагонит сопровождающееся уменьшением объема на 7 %.

Поскольку давление в реакционном объеме непрерывно падает, то для обеспечения наиболее оптимальных условий роста кристаллов алмаза необходимо симбатное снижение температуры с целью поддержания p , T -параметров на некоей линии, параллельной линии равновесия графит–алмаз на фазовой p – T -диаграмме углерода.

Кроме того, для повышения крупности кристаллов алмаза необходимо управление процессом зародышеобразования, так как излишнее количество центров кристаллизации приводит к образованию сrostков и снижению качества кристаллов алмаза.

Для достижения поставленных целей нами был использован в составе электровводов в качестве диэлектрика муллит, претерпевающий в условиях высоких давлений и температур фазовое превращение в дистен и корунд:



Кинетика превращения муллита характеризуется следующими особенностями: при заданном давлении 42–43 кбар за первые 20–60 с после достижения температуры 1200°C в реакционном объеме 18–25 % муллита, содержащегося в электровводах, переходит в дистен и корунд. Указанное фазовое превращение способствует интенсивному снижению давления в реакционном объеме и снятию избыточного пересыщения, необходимого для зародышеобразования. Это приводит к тому, что успевшие образоваться зародыши имеют возможность расти при пониженных скоростях, обуславливающих высокое качество монокристаллов алмаза. Кроме этого, постепенное увеличение теплопроводности электровводов, вызванное превращением муллита в дистен и корунд, препятствует перегреву реакционной смеси.

В итоге использование данных торцевых нагревателей позволило увеличить диаметр реакционного объема в камере УОС-40 с 17 мм до 22 мм, а реакционный объем в 1,67 раза. При этом снизились потребление электрической мощности нагрева в (1,4 раза) и перепад температур в реакционном объеме (до 10°C радиальный и до 20°C аксиальный). Выход алмаза за счет увеличения полезного реакционного объема при том же их качестве (прочности) возрос с 1,8–2,5 карат до 8–10 карат со спека. При выходе 3–4 карат со спека образуются алмазы марки АС100–АС125 (см. табл. 12). Снижение термоградиентов позволило изменить схему снаряжения и использовать пятислойное (5 слоев металла-растворителя) снаряжение реакционного объема (высота полезного реакционного объема составляет 14–16 мм при диаметре 20 мм), что привело к увеличению выхода алмаза.

Электровводы прессовали на таблеточных машинах РТМ-12, РТМ-41, МТ-3А из смеси, содержащей 80 мас. % муллита и 20 мас. % графита, в виде дисков диаметром 9–22 мм и толщиной 1,3–4,0 мм: в этом интервале толщин электровводов необходимая для синтеза алмаза температура достигалась при мощности нагрева, которая удовлетворительно описывается уравнением:

Таблица 12

Результаты эксперимента по синтезу алмаза с использованием электровводов из смеси графита муллита

Зернистость	Вес. %	Прочность $P_{ср}$, Н	Марка (Н)
1000/800	6.60	176.2	АС50 (144) АС65 (193)
800/630	15.65	127	АС50 (115) АС65 (149)
630/500	27.43	145.9	АС65 (127) АС80 (157)
500/400	23.42	199.0	АС125 (198)
400/315	12.29	142.4	АС100 (136)
315/250	6.72	79.5	АС65 (73)
250/200	2.98	—	Не ниже
200/160	1.81	—	АС 50
160/125	1.29	—	
125/100	0.65	—	
— 100	1.16	—	

Трехслойка, $d = 17$ мм УОС-40, 20 мин. Выход алмаза со спека 0.773 г.
ПМД = $5.93 \cdot 10^{-5}$ Дж·кг.

$$W = W_0^{\infty} + A / (h + b)$$

где h — толщина нагревателя, а A , b , W_0^{∞} являются константами.

При одинаковой толщине h мощность W зависит от объемной доли графита χ в электровводе как $W = W_0 + K \chi$, где W_0 и K — постоянные.

Кроме того, необходимо учитывать, что природный графит как анизотропный материал под воздействием давления текстурируется. Аналогичный эффект наблюдается и у анизотропных слоистых или волокнистых структур материала диэлектрика (муллит — игольчатый материал). Поэтому значения коэффициентов W_0^{∞} , W_0 и K зависят от текстурированности графита, степень которой зависит от давления прессования. При использовании в КВД УОС-40 контейнеров с диаметром реакционного объема 17 мм (состав электроввода: 20 % графита + 80 % муллита по массе) в интервале толщин

электровводов 1.5—4.0 мм величина необходимой мощности нагрева может быть описана так:

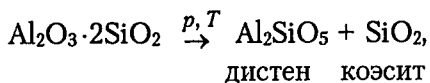
$$W \text{ (кВт)} = 3.425 + 10.06 / (h + 1.27),$$

где h — толщина в мм.

Для увеличения механической прочности электроввода на основе смеси муллита и графита использовали 3—6 вес. % (сухое вещество) бакелитового лака (на ацетоне). Однако при проведении экспериментов по синтезу алмаза в этом случае увеличилось число самопроизвольной разгерметизации (взрывов). Кроме того, снижается прочность получаемых кристаллов алмаза на 20—25 % (при примерно одинаковом выходе 3—4 карата со спека).

Исключить указанные недостатки удалось при использовании в качестве связующего компонента бентонитовой глины в количестве 5—25 вес. % с последующей термообработкой в инертной атмосфере при 600—1500°C (преимущественно 850—960°C). При этом выход алмаза без снижения прочности удалось увеличить на 8—10 %.

Кроме этого, в качестве диэлектрика в составе электровводов была опробована каолинистая глина. Использование ее позволило повысить выход и прочность кристаллов алмаза. При этом полученные алмазы зернистостью 630/500, 500/400 мкм (марка АС 160 и выше) пригодны для изготовления однокристалльного инструмента, в частности, стеклорезов. Специальными исследованиями было установлено, что в каолинистой глине при параметрах кристаллизации алмаза происходит фазовое превращение:



то есть имеет место процесс, аналогичный фазовому превращению в муллите. Однако при наличии продуктов термообработки каолинита процесс фазового превращения растянут во времени, что создает более благоприятные условия для синтеза алмаза.

Важным технологическим преимуществом электровводов на основе глинистых минералов являются возможность в значительной степени изменять их толщину (до 5 %) и диаметр (до 3 %) в зависимости от режима термообработки (в инертной атмосфере), а также высокая механическая прочность спеченного материала (прочность на сжатие 250—550 кг/см², прочность на растяжение 40—150 кг/см² для различных образцов).

Было установлено, что увеличение однородности смеси для изготовления электровводов из глины и графита повышает воспроизводимость параметров кристаллизации, а следовательно, и качество

Таблица 13

Распределение по зернистостям и прочность кристаллов алмаза (P_{cp}), полученных с использованием композиционных электроводов в КВД УОС-40

Зернистость, мкм	Средний выход с одного пресс-спекания, г											
	0.309		0.623		0.995		1.618		2.178		1.44*	
	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н
800/630	3.23	148.7	1.69	152.0	0.70	100.7	1.23	84.0	1.47	62.0	1.35	96.0
630/500	17.15	343.7	3.61	235.4	4.80	135.7	9.27	99.9	3.90	66.0	8.08	93.8
500/400	41.42	387.4	22.41	311.3	27.84	155.5	31.21	93.6	16.165	75.5	23.23	118.7
400/315	17.80	365.1	37.08	299.0	35.0	145.6	28.43	84.0	26.26	71.9	28.55	132.2
315/250	6.15	292.3	25.84	319.3	21.81	115.8	19.16	88.1	29.29	70.8	17.21	87.1
250/200	0.97	176.8	5.93	171.9	6.01	101.0	6.18	78.0	11.80	64.0	11.19	74.6
200/160	0.65	—	1.77	—	2.11	—	2.47	—	5.97	—	5.72	60.0
160/125	0.32	—	0.80	—	1.11	—	1.11	—	2.75	—	4.57	—
125/100	0.25	—	0.50	—	0.40	—	0.62	—	1.33	—	—	—
-100	0.30	—	0.30	—	0.22	—	0.32	—	1.06	—	—	—
ПМД, 10^{-5} Дж·кг	4.272		6.475		5.124		5.435		4.94		5.86	

Примечания. *Промышленная партия.

Диаметр полезного реакционного объема ($V_{пол} = 4.4 \text{ см}^3$) 20 мм; продолжительность пресс-спекания 20 мин в зависимости от выхода алмаза при пятислойном снаряжении.

получаемых кристаллов алмаза (прочность алмазов на сжатие увеличивается дополнительно на 10—15 %).

Высокая степень однородности смеси графита ГК-3 и глины «ЧО-1» достигается «мокрым» способом. Графито-глиняную смесь смешивали с равным количеством воды по весу, добавляли 2 вес. % жидкого стекла (в расчете на сухой вес) и 2 вес. % сульфитно-дрожжевой бражки (лигносульфоната натрия) с последующим перемешиванием в течение 5—10 ч при 70°C в шаровой мельнице. Затем воду отжимали, смесь высушивали при 110—120°C, измельчали и прессовали из нее электроводы с последующим обжигом в неокислительной атмосфере при 900—1000°C.

В табл. 13—15 приведены распределения по зернистостям, а в табл. 16 показатели прочности на сжатие по ГОСТ 9206-80 крис-

Таблица 14

Распределение по зернистостям и прочность кристаллов алмаза (P_{cp}), полученных в длительных режимах с использованием композиционных электровыводов в КВД УОС-40

Длительность пресс-спекания	30 мин		40 мин = 30 мин+10 мин подкачки		40 мин = 15 мин+25 мин подкачки		60 мин с подкачкой без па- дения давления по манометру		60 мин без подкачки	
	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н
Средний выход с 1 пресс-спекания, г	1.37	0.3256	0.7318	0.420	1.08	0.66	0.80	1.05		
Зернистость, мкм	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н	вес.%	P_{cp} Н
+1250*	—	—	2.27	140.0	—	—	0.27	100.0	3.03	—
1250/1000*	1.69	85.9	3.59	135	8.50	143.0	1.67	119.7	100.0	6.21
1000/800	4.77	111.8	16.89	165.9	14.65	130.7	16.11	170.5	102.8	26.10
800/630	24.56	151.5	33.63	414.5	24.99	204.1	37.81	284.3	154.6	31.50
630/500	28.96	146.4	29.18	356.0	34.74	282.3	30.81	390.4	33.98	210.3
500/400	22.21	177.8	10.29	315.6	10.26	259.4	10.19	343.4	24.96	192.7
400/315	8.34	168.3	5.99	—	4.59	—	1.72	160.8	6.54	187.6
315/250	4.74	157.4	—	—	—	—	0.85	131.1	1.98	138.1
-250	4.70	—	—	—	—	—	0.85	—	1.98	—
ПМД, 10^{-5} Дж/кг	11.5	6.8	10.43	6.90	10.1	10.90**	13.06**	9.4**		

Примечания. Диаметр полезного реакционного объема ($V_{полз} = 4.4 \text{ см}^3$) 20 мм при пятикратном снаряжении. * Для зернистостей +1250 (1600/1250 мкм) и 1250/1000 мкм приняты прочность $P_{cp} = 100 \text{ Н}$. ** Диаметр реакционного объема 15 мм ($V_{полз} = 2.5 \text{ см}^3$).

Таблица 15

Распределение по зернистостям (%) кристаллов алмаза (УОС-40, $d = 15$ мм, трехслойное снаряжение) при разных временах спекания

Зернистость, мкм	Продолжительность спекания, мин (выход, г)					
	40 (0.261)	60 (0.38)	60 (0.635)	90 (0.565)	120 (0.83)	120 (0.32)
+1600	11.47 (сростки)	25.04 (сростки)	3.48 (сростки)	26.87 (сростки)	1.97 (сростки)	—
1600/1250	14.92 (сростки)	23.26 (сростки)	0.65 (сростки)	4.43	2.76 (сростки)	—
1250/1000	15.27	18.29	9.28	12.15	6.63	0.75
1000/800	21.94	14.39	31.98	25.84	22.99	21.08
800/630	19.22	10.39	32.72	18.56	25.74	33.86
630/500	6.06	4.29	11.04	6.26	17.48	19.31
500/400	3.84	1.89	4.79	2.80	9.33	12.28
400/315	3.30	1.06	2.50	1.20	5.46	4.80
-315	3.72	1.40	2.66	1.80	7.63	7.91

Примечание. Через 20 мин после начала синтеза алмаза проводили сброс мощности нагрева со средней скоростью 0.25 % начальной мощности в минуту.

таллов алмаза, полученных с использованием вышеполученных композиционных электровводов. Следует отметить, что зависимость мощности W от диаметра торцевых электровводов d имеет вид

$$W \approx mW(d_0) \cdot (d / d_0)^r,$$

где d_0 — базовый диаметр электроввода. Для камеры УОС-40 при $d < 17$ мм, $r \approx 2$, а при $d > 17$ мм, $r \approx 1.5$, $W(d_0)$ — мощность нагрева при диаметре электроввода d_0 ; m — коэффициент, зависящий от износа поверхности камеры.

Кроме того, необходимая мощность нагрева зависит от высоты контейнера — чем выше контейнер, тем интенсивнее при прочих равных условиях происходит «растекание» электроввода, т. е. увеличение эффективного диаметра электроввода и его собственное утончение. Мощность нагрева также зависит от состояния поверхности твердосплавных матриц (после подсыпки пуансонов порошком хрома необходимая мощность нагрева снижается на 5—10 %).

Таблица 16

Показатель прочности при статистическом сжатии P_{cp} (Н) для алмазов марок АС15—АС160 по ГОСТ 9206—80

Зернистость, мкм	Марка								
	АС 15	АС 20	АС 32	АС 50	АС 65	АС80	АС100	АС125	АС160
800/630	—	—	—	115	149	184	230	287	368
630/500	32.3	(41.4)	71.2	98	127	157	196	245	313
500/400	29.2	39.2	58.3	79	103	127	159	198	254
400/315	24.8	33.3	49.6	68	88	109	136	170	217
315/250	20.5	27.4	41.0	56	73	89	112	140	179
250/200	17.3	23.5	34.5	48	64	78	98	123	157
200/160	15.1	20.6	31.2	43	56	69	86	107	137
160/125	13.0	17.6	25.9	36	47	58	72	90	115
125/100	10.8	14.7	21.6	30	39	48	60	75	98
100/80	9.7	13.2	18.4	25	32	40	50	—	—
80/63	8.6	11.8	16.2	22.1	29	—	—	—	—
63/50	7.6	10.3	14.0	19.6	25	—	—	—	—
50/40	6.5	8.8	12.3	17.6	—	—	—	—	—

При использовании торцевых нагревателей образуются алмазы с содержанием металлических включений в 3—4 раза меньшим по сравнению со стандартной технологией. Кристаллы алмаза отличаются большей однородностью по основным технологическим показателям (форма кристаллов, статическая и динамическая прочность и т. п.).

Использование торцевых нагревателей позволило в 1.5 раза увеличить выход алмаза в камере УОС—20, при гомогенном снаряжении (полезный реакционный объем 1 см³). При этом доля зернистостей выше 160 мкм и прочность кристаллов алмаза повысились соответственно в 3 раза (с 2.5 % до 7.5—8.0 %) и в 1.1 раза.

В результате проведенных исследований были сформулированы необходимые требования к свойствам диэлектриков, входящих в состав торцевых нагревателей и создающих необходимые условия для получения высококачественных алмазов.

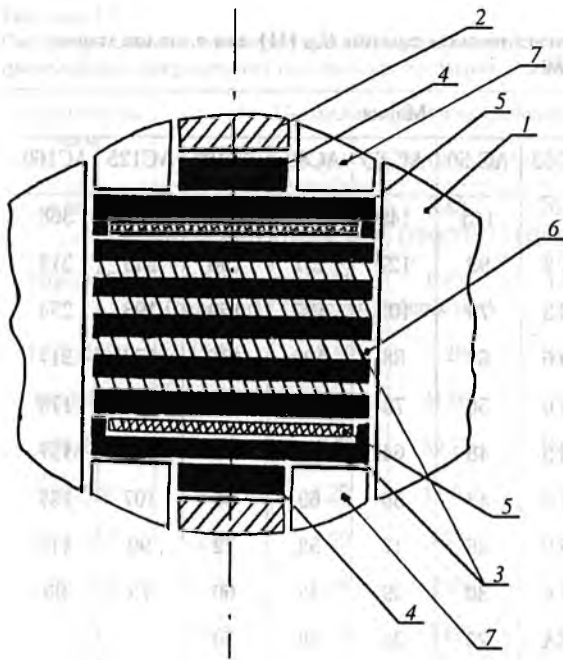


Рис. 70. Схема снаряжения реакционной ячейки со сложным электровводом (для КВД УОС-40):

1 — контейнер из литографического камня; 2 — композиционный электроввод диаметром 13 мм и толщиной 2 мм с содержанием графита 25—30 вес. %; 3 — графитовая шайба диаметром 20 мм; 4 — графитовая шайба диаметром 13 мм; 5 — фторфлогопитовая прокладка диаметром 15—17 мм и толщиной 0,1—0,5 мм; 6 — слой металла-растворителя углерода; 7 — втулка из литографического камня.

1. Способность диэлектрика претерпевать фазовое превращение с уменьшением объема при p , T -параметрах получения алмаза.

2. Термическая стабильность ($T_{пл} > T_{сильтеза}$) и химическая устойчивость к воздействию графита и расплава металла-растворителя углерода.

3. Анизотропная структура диэлектрика, способствующая выслаиванию графитовых чешуек для дополнительного снижения тепло- и электропроводности электровводов.

4. Хорошая прессуемость смесей диэлектрик-графит и достаточная механическая прочность напрессованных электровводов.

5. Возможность упрочнения электровводов без применения связок (например, с помощью термообработки).

6. Возможность изменения линейных размеров электровводов в некотором диапазоне, что важно для регулировки автоматического снаряжения контейнеров.

7. Хорошая сцепляемость частиц диэлектрика и графита, что препятствует расслоению смеси.

Следует отметить, что при использовании усложненных конструкций электровводов (см. рис. 70) при длительности цикла кристаллизации 10 мин в камере УОС-40 с диаметром реакционного объема 24 мм получается в среднем 8 карат со спека

Таблица 17

Распределение по зернистостям и прочности $P_{ср}$ алмазов при выходе 8 карат со спека

Зернистость, мкм	Вес. %	$P_{ср}$, Н
100/800	0.58	70.0
800/630	5.87	76.3
630/500	17.10	86.6
500/400	25.07	56.4
400/315	22.37	55.7
315/250	11.35	53.4
250/200	7.44	38.0
200/160	4.38	—
-160	5.84	—

Примечание. Комплексный электроввод диаметром 13 мм, диаметр реакционного объема 24 мм, 10 мин. ПМД = $4.31 \cdot 10^{-5}$ Дж·кг.

(табл. 17), причем для крупных зернистостей (+400 мкм) 48.65 вес. %, а прочность алмаза слегка снижается. Аналогичную сборку можно использовать и для получения алмазов в спеках гомогенного снаряжения с целью значительного снижения необходимой мощности нагрева при сохранении сравнительно высокой прочности алмаза.

Следует обратить внимание на существенную зависимость качества кристаллов алмаза от чистоты компонентов: никеля, марганца и графита. В настоящее время используемый для синтеза алмаза карбонильный никель практически не содержит окислов и удовлетворяет необходимым требованиям. В отношении марганца утверждать этого нельзя. Он загрязнен окисными соединениями, что приводит к образованию в реакционном объеме значительных количеств шлаков, высаживающихся на гранях кристаллов алмаза и затрудняющих транспорт углерода. Это приводит к искажению формы и поверхности кристаллов алмаза, а также уменьшению их размеров, что хорошо видно из данных по синтезу алмаза, полученных на смеси 46 мас. % никеля и 54 мас. % марганца, содержащего 2.5 % оксида марганца (в пересчете на MnO , табл. 18). Концентрация оксида была определена по весу шлака после переплавки в вакууме. Проведенные эксперименты показали, что в этом

Таблица 18

Распределение по зернистостям и прочности на сжатие ($P_{ср}$) кристаллов алмаза, полученных в условиях, близких к изотермическим, с использованием загрязненных компонентов

Зернистость, мкм	А			Б		
	Вес. %	$P_{ср}$, Н	Марка (Н)	Вес. %	$P_{ср}$, Н	Марка (Н)
+800	0.20	90	АС15 (77)	—	—	—
800/630	1.00	100	АС32 (90)	—	—	—
630/500	6.97	142.5	АС65 (127)	—	—	—
500/400	17.75	131.9	АС80 (127)	4.55	65.0	АС32 (58.3)
400/315	20.9	158.3	АС100 (136)	22.89	62.2	АС32 (49.6)
315/250	22.85	100	АС80 (89)	26.80	60.3	АС50 (56)
250/200	14.2	78.2	АС80 (78)	22.18	48.0	АС50 (48)
200/160	8.47	—	—	14.01	40.2	АС50 (43)
160	7.60	—	—	9.27	—	—

Примечание. $V_{нал} = 4.4 \text{ см}^3$, 20 мин.

А — в смеси никель—марганец 40:60 по массе использовался марганец, содержащий до 2.5 вес. % шлака (средний выход 0.65 г алмаза со спека при пятислойном снаряжении реакционного объема); ПМД = $3.0 \cdot 10^{-5}$ Дж·кг;

Б — в качестве катализатора использовался чистый переплавленный сплав никель—марганец (40:60 по массе), источник углерода — вспученный завальевский графит (при трехслойном снаряжении реакционного объема, средний выход 0.52 г алмаза со спека); ПМД = $0.79 \cdot 10^{-5}$ Дж·кг.

случае прочность алмаза снижается в 1.5 раза. В ходе проведенных исследований была установлена величина пороговой концентрации шлака (~ 1 вес. %) в марганце, не оказывающей существенного влияния на прочность полученных алмазов. Окислительные примеси в графите также оказывают неблагоприятное влияние на протекание перекристаллизации графита в алмаз. Подтверждением этому могут служить эксперименты с использованием в качестве источника углерода природного графита (Завальевское месторождение), вспученного путем термического разложения слоистого соединения графита с серной и азотной кислотой.

Синтез алмаза был проведен при послойном снаряжении реакционного объема. Результаты приведены в табл. 18. Полученные алмазы представляли собой замутненные газовыми пузырьками

бесформенные агрегаты. Это объясняется наличием в реакционном объеме большого количества углекислого газа, азота и воды. Полученные результаты еще раз свидетельствуют о том, что получение крупных и высокопрочных кристаллов алмаза требует использования реагентов с минимальным содержанием примесей. В частности, необходимо решение вопросов, связанных с созданием эффективной изоляции реакционного объема от материала контейнера, являющегося возможным дополнительным источником загрязнений в ростовой системе.

Влияние материала контейнера особенно заметно проявляется в случае, когда сравниваются результаты, полученные в контейнерах, изготовленных из монолитного литографского камня, и спрессованных из порошка литографского камня на поливиниловом спирте (ПВС) (1.6 вес. %). В последнем случае прочность алмаза снижается в 1.3–1.6 раза при примерно одинаковом распределении по зернистостям, причем время эффективного роста алмаза (при выходе не более 4 карата со спека в КВД УОС-40 с диаметром реакционного объема 20 мм) снижается с 60 мин до 20–25 мин, количество разгерметизаций при подъеме давления возрастает с 5 % до 12–20 %. При использовании в КВД УОС-40 контейнеров, спрессованных из порошка литографского камня на бакелитовом лаке (6 вес. % на сухое вещество), прочность кристаллов падает в 2.0–2.5 раза, время эффективного роста снижается до 8–10 мин, а количество разгерметизаций при подъеме давления составляет 10–12 %.

Во всех экспериментах с использованием торцевых нагревателей отмечалось крайне малое количество сдвойникованных кристаллов алмаза, что связано, по-видимому, в первую очередь, с быстрым первоначальным падением давления в реакционном объеме за счет фазового перехода в диэлектрике торцевого нагревателя.

Следует отметить, что в квазиизотермических условиях наиболее низкие и подходящие для КВД типа «наковальня с лункой» p , T -параметры для синтеза алмаза достигаются при использовании в качестве металла-растворителя углерода сплава ПРГН-40 (никель : марганец 40 : 60 по весу) или смеси порошков никеля ПНК ОТЗ (-40 мкм) и марганца МР-1 (-100 мкм) с долей никеля в пределах 40–50 вес. %.

Добавка к смеси или сплаву никеля и марганца даже небольших количеств (0.1–1 вес. %) других элементов (Sn, Al, Ti, Sb, Si, W, V, Cr) снижает критерий качества кристаллов алмаза спека ПМД, а количество включений в кристаллах заметно увеличивается.

Добавки меди и индия снижают скорость роста алмаза и понижают значения критерия ПМД. При давлении 4.23 ГПа добавка в сплав Ni-Mn всего 0.16 вес % парафина может полностью исклю-

Таблица 19

Распределение по зернистостям и прочности ($P_{ср}$) кристаллов алмаза, полученных в системе железо : кобальт : никель : марганец = 4 : 2 : 1 : 2 по весу

Зернистость, мкм	Оптимальные спеки (средний выход 0.55 г со спека)		Спеки, полученные с отклонением от оптимальной температуры (средний выход 0.684 г)	
	Вес. %	$P_{ср}$ Н	Вес. %	$P_{ср}$ Н
+1250	2.87	93.6	0.06	90
1250/100	3.85	52.4	2.16	90.1
1000/800	8.91	89.9	8.28	78.9
800/630	17.33	132.9	25.67	94.4
630/500	23.64	202.7	25.72	100.8
500/400	25.33	173.6	18.04	112.4
400/315	14.15	161.8	9.57	91.2
315/250	6.80	122.9	4.32	98.4
250/200	3.39	—	2.68	—
200/160	1.52	—	1.25	—
-160	1.13	—	1.68	—
ПМД, $5.11 \cdot 10^{-5}$ Дж·кг			$3.78 \cdot 10^{-5}$ Дж·кг	

Примечание. УОС-40, пятислойка, $V_{пол} = 4.4 \text{ см}^3$.

чить зародышеобразование алмаза вследствие растворения в расплаве водорода, препятствующего достижению необходимой для начала зародышеобразования алмаза концентрации углерода. При несколько меньших (0.13—0.15 вес. %) концентрациях парафина образуются отдельные крупные алмазы (до 3—4 мм за 10-минутный цикл кристаллизации) кубической формы.

С использованием специально приготовленного обезазоченного сплава никель—марганец с растворенным в нем титаном (0.3—0.4 вес. %) в квазиизотермических условиях удалось получить бесцветные кристаллы алмаза хорошего качества с концентрацией парамагнитного азота не более $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Это имеет важное значение для получения некомпенсированных азотом полупроводниковых кристаллов алмаза, легированных бором или мышьяком.

Варьируя зерновой и весовой состав однородной смеси металла—растворителя и графита, вид металла—растворителя (в частности,

Таблица 20

Распределение по зернистостям алмазов (вес. %), полученных в двухминутном и десятиминутном режиме кристаллизации

Зернистость, мкм	Режим 2 мин, марка АС20	Режим 10 мин
630/500	—	1.7
500/400	—	6.3
400/315	—	13.1
315/250	0.5	21.5
250/200	2.0	25.6
200/160	6.6	13.5
160/125	21.7	9.6
125/100	23.4	7.6
100/80	20.3	5.1
80/63	11.4	3.4
63/50	9.9	1.7
-50	4.2	0.8

Примечания. *Для зернистостей ≤ 200 мкм алмазы марки АС 20.

Двухминутный режим: гомогенное сваряжение прессованных на бакелитовом лаке контейнеров КВД; УОС-20, $V_{пол} = 1 \text{ см}^3$, выход алмаза 1.8 карата со спека; УОС-21, $V_{пол} = 1.24 \text{ см}^3$, выход алмаза 2.25 карата со спека; УОС-25, $V_{пол} = 1.46 \text{ см}^3$, выход алмаза 2.6 карат со спека.

Десятиминутный режим: послойное снаряжение выточенных из блока литографского камня контейнеров КВД: УОС-23, 4 слоя металла, $V_{пол} = 0.8 \text{ см}^3$, выход алмаза 1.25 карата со спека; УОС-20, 5 слоев металла, $V_{пол} = 1 \text{ см}^3$, выход алмаза 1.56 карат со спека; УОС-25Р, 5 слоев металла, $V_{пол} = 1.4 \text{ см}^3$, выход алмаза 1.75 карат со спека).

степень науглероженности сплава, форму частиц) (табл. 19), состав и способ изготовления контейнера и торцевых нагревателей, удалось получить широкую гамму алмазных порошков: от 500/400 мкм марки АС15—АС100 до микропорошков размером 5—50 мкм с высокой удельной прочностью на сжатие, близкой к 10 ГПа.

Широкую гамму кристаллов алмаза (АС20—АС300) размером 1250—50 мкм удалось получить при послойном снаряжении контейнеров на разных типах КВД. Было установлено, что при спонтанной кристаллизации наиболее прочные и совершенные (АС160—АС300) кристаллы алмаза размерами 1250—50 мкм обра-

зуются в интервале $\tau = 10-40$ мин и выполнении соотношения $d \sim \tau^n$, где d — размер кристалла, $n < 0.2$ (обычно $0.167-0.20$).

Было разработано большое количество технологических процессов получения алмаза, часть из которых внедрена на опытно-экспериментальном заводе ВНИИСИМС и на ряде других алмазных производств. В частности, двухминутный режим синтеза при гомогенном снаряжении реакционного объема в КВД УОС-20 и десятиминутный режим в КВД УОС-23 при послойном снаряжении (табл. 20).

Авторы признательны безвременному ушедшему от нас Дунину В. П. за участие в работе на начальном этапе и за значительную помощь во внедрении разработок в производство.

Глава 6

ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА
В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ—ГРАФИТ

Б. И. Заднепровский, М. И. Самойлович

Введение

Огромный фактический материал по исследованию природных и синтетических алмазов показывает, что среди примесей, зафиксированных в этом кристалле, исключительно важную роль играет азот. Превышая по содержанию концентрации других примесей и образуя в кристаллах центры различного строения, азот оказывает существенное влияние почти на все важнейшие свойства алмаза.

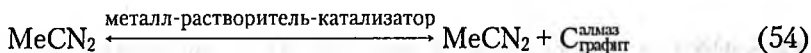
При синтезе алмаза в системе металл—графит азот практически всегда присутствует в среде кристаллизации вследствие его адсорбции вместе с воздухом материалами реакционного контейнера и шихты или поступления из металлических компонентов шихты, в которых он часто находится в виде твердых растворов. Для растущего в такой системе кристалла алмаза непосредственным источником азота является расплав.

С целью конкретизации представлений о роли азота в процессах алмазообразования в системе металл—графит неоднократно ставились эксперименты по синтезу алмаза при изменяемом содержании азота в среде кристаллизации. Введение соединений, разлагающихся с выделением азота в расплав (нитриды Mn, Cr, Ta, Nb, Mg, Al и др. [38, 39], аммиак [39], цианиды и цианамиды [40]), позволило получить алмазы с повышенным содержанием примесного азота — по данным ЭПР до 10^{19} — 10^{20} см⁻³. Использование добавок элементов сильных нитридообразователей (Ti, Zr) понизило концентрацию азота в кристаллах до 10^{16} см⁻³ [22].

После интерпретации результатов таких экспериментов был предложен ряд точек зрения на роль азота в процессе алмазообразования, сводящихся к двум основным схемам. Согласно первой из них [41], кристаллизация алмаза в системе металл—графит, содержащей нитриды, происходит посредством образования в расплаве промежуточных карбонитридов по реакции:



Вторая схема [40, 42] предполагает, что цианиды и цианамиды, разлагаясь, могут поставлять углерод по типу реакций Лендиса:



При этом считают, что MeCN_2 выполняет функцию транспортирующего агента, динамически регулирующего содержание в расплаве наиболее активного атомарного углерода и способствующего диссоциации остальных его форм — полимерных агрегатов, карбидов и т. п. Такая транспортировка может осуществляться и промежуточными цианамидами тех металлов—растворителей, которые способны к катионному обмену с вводимыми в расплав соединениями азота. Кроме того, на основании ведущей роли химического транспорта углерода азотсодержащими промежуточными соединениями предложен механизм образования и природных алмазов в кимберлитовых оксидных расплавах при активном участии соединений типа $(\text{Ca}, \text{Mg}, \dots)_m \text{C}_n \text{N}_k$, например, цианидов и цианамидов [43]. В качестве схемы транспорта также предлагается реакция Лендиса.

Согласно точке зрения ряда авторов [44, 45], с повышением содержания азота в системе металл—углерод число центров кристаллизации и скорости роста алмазов уменьшаются, что способствует формированию крупных совершенных кристаллов. Мнения о влиянии примеси азота на габитус монокристаллов алмаза противоположны: согласно [46, 47] азот содействует росту граней куба, согласно [44] при повышенных концентрациях азота формируются октаэдры и кубооктаэдры. Соответственно генетическим представлениям одних исследователей [48], примесь азота захватывается алмазом в виде одиночных атомов, которые при отжиге в послеростовой период объединяются в различные ассоциации. Другие полагают, что азот поступает в виде пары атомов [42] или комплекса $-\text{CN}-$ [43], а наличие дисперсных центров N связывают с диссоциацией группировки при встраивании. Эту противоречивость представлений не устраняют ни ИК-исследования, выявляющие подобие спектров поглощения алмазов, полученных в присутствии нитридов и цианамида кальция [49], ни эксперименты по превращению азотных центров при высоком давлении и температуре [50].

Эти и другие, имеющиеся в литературе, данные показывают, что несмотря на многочисленность исследований кристаллизации алмаза в области его термодинамической стабильности в системе металл—углерод—азот, в настоящее время однозначных представлений о влиянии азота на процессы алмазообразования не существует. Более того, известные оценки роли азота зачастую взаимно противоречивы. В этой связи авторами был предпринят комплекс экспериментальных исследований спонтанной кристаллизации алмаза

в системе металл—углерод—азот, целью которого являлось уточнение и углубление представлений о влиянии азота на процессы алмазообразования, а также решение ряда технологических задач.

Прессовое оборудование и камеры синтеза, использовавшиеся при выполнении работы, подробно описаны нами выше в соответствующем разделе данной книги. Краткие характеристики методик, применявшихся на различных этапах исследования, приводятся по ходу изложения материала.

Некоторые свойства растворов углерода и азота в расплаве Ni—Mn как среде кристаллизации алмаза

Согласно существующим теоретическим представлениям и опытным данным, процесс кристаллизации алмаза в системе металл—углерод в значительной степени определяется объемными и поверхностными свойствами расплава металла—растворителя по отношению к алмазу, источникам углерода и примесей. В этой связи рассмотрим ряд свойств расплава Ni—Mn эвтектического состава (40 мас. % Ni — 60 мас. % Mn) и растворов в нем углерода и азота. Данная система хорошо освоена в технологии синтеза алмаза, имеет сравнительно низкую температуру плавления при высоком давлении (в интервале $p = 4.0\text{--}5.0$ ГПа $T_{пл}$ повышается с 1420 до 1520 К [51]) и достаточно большую растворимость углерода и азота [52, 53]. Использовали никель и марганец марок соответственно ПНК—ОТЗ и Мр—1. В качестве источника углерода применяли мелкозернистый особо чистый графит МГ—ОСЧ.

Близкое строение электронных оболочек углерода ($1s^2 2s^2 2p^2$) и азота ($1s^2 2s^2 2p^3$) и малое отличие их атомных радиусов ($r_C = 0.77 \text{ \AA}$, $r_N = 0.71 \text{ \AA}$) во многом определяет схожесть их растворов в жидких Fe, Co, Ni, Mn. В расплавах никеля и марганца углерод и азот образуют с атомами растворителя комплексы, характер химической связи в которых для углерода на 10—12 % ионный, на 88—90 % ковалентный, для азота соответственно на 35—40 % и 60—65 % [54, 55].

Согласно кластерной модели расплавов металлов [55], растворенный углерод при не слишком больших перегревах расплава локализован преимущественно в разупорядоченной межкластерной зоне. С повышением температуры растворимость углерода в никеле и марганце растет (рис. 71) [56], что связано с расширением разупорядоченной зоны и частичным растворением в кластерах. При атмосферном давлении растворимость углерода в эвтектике Ni—Mn составляет около 4.0 мас. % [51]. Экспериментальные оценки температурной зависимости растворимости углерода в близкой систе-

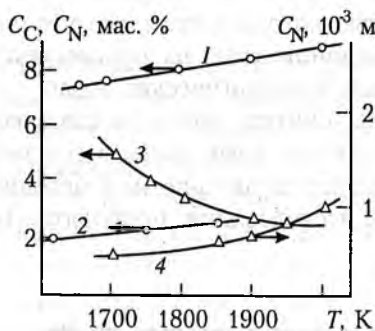


Рис. 71. Растворимость углерода (1) и азота (2) в жидком марганце, углерода (3) и азота (4) в жидком никеле.

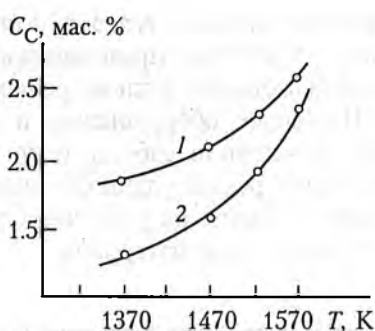


Рис. 72. Растворимость графита (1) и алмаза (2) в расплаве 50 мас. % Ni — 50 мас. % Mn при $p = 4.3$ ГПа.

ме 50 мас. % Ni — 50 мас. % Mn в области стабильности алмаза ($p = 4.3$ ГПа, $T = 1370-1570$ К) показали [57], что графиту обеспечивается большая по сравнению с алмазом растворимость (рис. 72). Эти результаты позволяют оценивать номинальное пересыщение в среде кристаллизации по отношению к алмазу как $\Delta C = C_2 - C_a$.

В системе Ni—Mn основной растворитель азота — марганец (рис. 71). С ростом температуры растворимость азота в Mn падает [58], что обусловлено снижением в расплаве доли кластеров, растворимость азота в которых для марганца выше, чем в разупорядоченной зоне [55]. В целом в эвтектическом сплаве Ni—Mn растворимость азота с ростом температуры снижается.

В области низких давлений до 10^5 Па растворимость азота в металлах возрастает по закону $C_N \approx \sqrt{p_N}$ (p_N — давление азота над расплавом) [58], что, с учетом подобия растворов азота и углерода, указывает на повышенную при высоких давлениях растворимость азота и близость ее по порядку величины к растворимости углерода. Отмечался конкурирующий характер растворимости углерода и азота — с повышением содержания азота растворимость углерода несколько снижается [56].

Диффузия углерода и азота в расплавах металлов группы железа протекает по вакансионному механизму. При атмосферном давлении и $T = 1770$ К коэффициенты диффузии составляют $D_C^{Mn} = 4.32 \cdot 10^{-5}$; $D_C^{Ni} = 10.56 \cdot 10^{-5}$; $D_N^{Ni} = 2.1 \cdot 10^{-5}$ см²/с [55]. Высокое давление мало меняет параметры диффузии легких элементов в металлах [59]. Поэтому в дальнейшем полагали $D_C^{Ni-Mn} = 5 \cdot 10^{-5}$; $D_N^{Ni-Mn} = 10^{-5}$ см²/с.

Контактное взаимодействие в системах металл—графит и металл—алмаз определяется химическими процессами на границах раздела и растворением углерода [54]. Так как эти процессы обусловлены прежде всего природой реагирующих атомов и силами связи между ними, прочность которых в плоскости сеток графита не сильно отличается от имеющей место в алмазе, то параметры контактного взаимодействия на границах металла с графитом и алмазом имеют близкие значения [60]. В системах марганец—графит и марганец—алмаз при измерениях в вакууме и $T = 1820$ К зафиксировано полное смачивание, для системы никель—графит в тех же условиях краевой угол смачивания $\theta_{\text{Ni-Г}} = 45^\circ$, для эвтектического сплава Ni—Mn в инертной среде и $T = 1520$ К получено $\theta_{\text{Ni-Mn-Г}} = 50^\circ$ [54, 60]. Растворение углерода ухудшает смачивание. Влияние высокого давления на смачивание незначительно: так, для системы кобальт—графит при $T = 1870$ К в вакууме $\theta_{\text{Co-Г}} = 30^\circ$, при $p = 4.5$ ГПа $\theta_{\text{Co-Г}} = 28-29^\circ$ [61], что позволяет считать оценки, полученные при атмосферном давлении, корректными и при высоком.

Для легирования системы роста алмаза азотом наиболее известно применение металлоподобных (Mg_3N_2 , VN, Mn_4N и т. п. [38—40]) или неметаллических (AlN , Si_2N_3 [40]) нитридов. Основными недостатками использования указанных соединений являются: в первом случае — присущая этому классу нитридов нестехиометрия, затрудняющая контроль содержания вводимого азота; во втором — высокая термостойкость, требующая зачастую создания специфических условий для выделения азота. От этих недостатков во многом свободен предложенный авторами способ использования в качестве источников азота при синтезе алмаза простых и комплексных солей амида циановой кислоты [62]. Этот способ и был положен в основу проведения настоящей работы.

В соединениях этого типа азот присутствует в составе цианогрупп ($-\text{C} \equiv \text{N}$). Характер тройной связи в группе приблизительно на 82 % ковалентный, на 18 % ионный. В цианамидах цианогруппа образует одинарную ковалентную связь с атомом азота $-\text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$. В комплексных цианамидах группа $-\text{C} \equiv \text{N}$ находится во внутренней сфере комплексообразования, например, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Из этого класса соединений для легирования системы роста алмаза были выбраны цианамиды магния MgCN_2 , кальция CaCN_2 , никеля NiCN_2 , комплексный ферроцианид никеля $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Представляло интерес также использование CaCN_2 промышленного производства, содержащего 40—43 мас. % аморфного углерода, и дициандиамида (ДЦДА) $(\text{H}_2\text{N}_2)\text{C}=\text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$. Выбор определялся

широким интервалом концентраций азота, существенным различием температур термической диссоциации отдельных соединений, минимальным количеством вносимых в среду кристаллизации дополнительных примесей (табл. 21).

Таблица 21
Используемые соединения азота*

Соединение	C _N , мас. %	T _d , К	Продукты диссоциации	По данным
MgCN ₂	43.5	1640	MgC, C, N	[63]
CaCN ₂	35.0	1270–1430	CaC, C, N	[64]
CaCN ₂ (пром.)	21.0	1270–1430	CaC, C, N,	
Ni(HCN) ₂ **	40.0	520–790	Ni, CN, C, N	[65]
Ni[Fe(CN) ₆]	25.5	830	Fe ₃ C, Ni, C, N	[65]
(H ₂ N ₂)C=N–C≡N	66.7	634	H, C, CN, N	[66]

Примечания. *Синтез соединений, за исключением CaCN₂ (пром.), проводился под руководством д. х. н. Соколова Н. А. в НИИ химии при Горьковском госуниверситете.

**Присутствие остаточного водорода обусловлено условиями синтеза соединения.

C_N – содержание азота; T_d – температура термической диссоциации.

Учитывая тесную корреляцию степени перекристаллизации графита в алмаз с адгезионной активностью расплава Ni–Mn к графиту [60] и отсутствие данных о влиянии на последнюю примеси азота, было изучено смачивание графита расплавом состава 40 мас. % Ni – 60 мас. % Mn, содержащим до 2.0 мас. % CaCN₂. Смесь порошков Ni–Mn–CaCN₂ сплавляли в камере высокого давления в алундовой ампуле при $p = 4.3$ ГПа, $T = 1570$ К, $t = 12 \cdot 10^2$ с. После сплавления слой металла, контактировавший с ампулой, шлифовывался. Смачивание графита измеряли методом покоящейся капли на установке СМ–1¹. Графитовыми подложками служили диски из графита МГ–ОСЧ, поверхность которых полировали. Измерения проводили в защитной атмосфере гелия при давлении $3 \cdot 10^4$ Па. Температуру повышали со скоростью 0.2 К/с. После плавления и растекания металла по подложке конфигурацию капли фиксировали (рис. 73) и измеряли краевые углы. В зависимости от содержания добавки CaCN₂ температура плавления изме-

* Измерения выполнялись авторами в НИИ проблем материаловедения АН УССР.

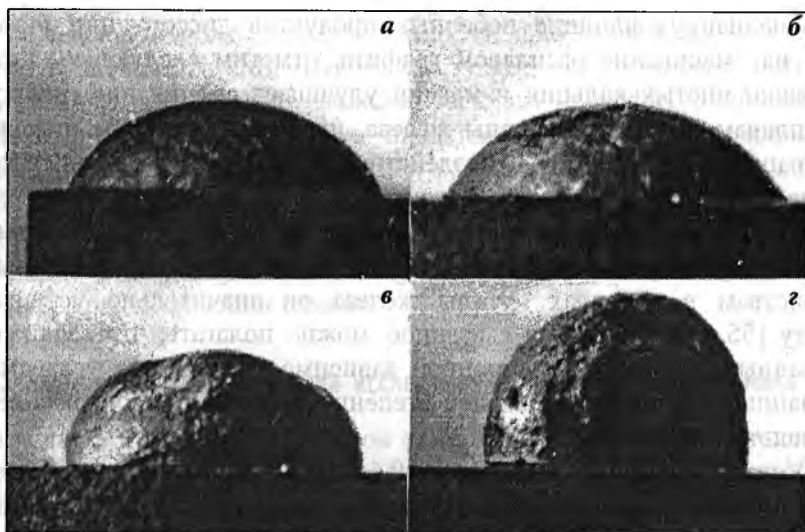


Рис. 73. Смачивание графита каплей расплава 40 мас. % Ni — 60 мас. % Mn без добавок (а) и в присутствии 0.25 (б), 0.75 (в) и 1.0 мас. % CaCN_2 . $p = 3 \cdot 10^4$ Па, $T = 1470$ К.

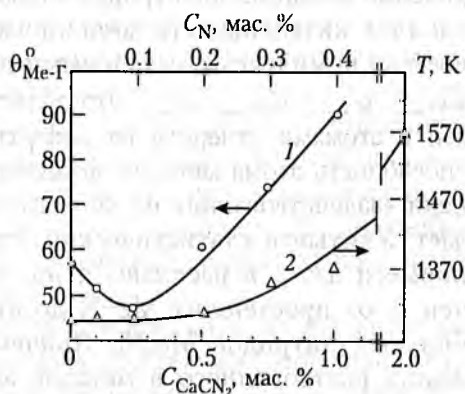


Рис. 74. Зависимость краевого угла смачивания графита расплавом Ni—Mn (1) и температуры плавления сплава (2) от содержания в нем добавки азота.

нялась от 1470 до 1570 К, время растекания составляло 30 с. Углы $\theta_{\text{Me-G}}$ определяли как среднее из 3–4 опытов при одинаковом содержании цианида, что обеспечило погрешность $\Delta\theta_{\text{Me-G}} = \pm 1.5^\circ$.

Характер полученной зависимости экстремальный (рис. 74). Ее минимум при $C_{\text{CaCN}_2} = 0.25$ мас. % отвечает наилучшему смачиванию. Дальнейшее повышение содержания CaCN_2 ухудшает смачивание и при $C_{\text{CaCN}_2} \geq 1.4$ –1.5 мас. % оно практически отсутствует. Причем при концентрациях CaCN_2 , больших ~ 0.4 мас. %, температура контактного плавления сплава возрастает.

Анализируя влияние побочных продуктов диссоциации (табл. 21) на смачивание расплавом графита, отметим следующее. Хотя добавки чистых кальция и магния улучшают смачивание графита расплавами металлов группы железа, их карбиды в этом отношении индифферентны [54]. Воздействие дополнительных малых количеств углерода и никеля незначимо на общем фоне их присутствия в системе. Влиянием водорода при разложении ДЦДА также можно пренебречь, имея в виду, что по поверхностно-активным свойствам в металлах группы железа он значительно уступает азоту [55, 56]. Учитывая сказанное, можно полагать, что зафиксированный ход концентрационной зависимости краевого угла смачивания (рис. 74) в решающей степени определяется содержанием в расплаве примесного азота.

Установленная зависимость θ_{Me-g} объяснима на основании известной схемы макровзаимодействия металлов VII–VIII групп с графитом [54]. Согласно схеме, азот, выделяющийся при диссоциации его соединений, образует с металлическими компонентами расплава комплексы типа $mMe-nN$. Перераспределение внешних электронов атомов, образующих комплекс, ослабляет интенсивность металлической связи атомов металла в составе комплекса с остальными в расплаве, т. е. энергия связи $U_{Me_{металл} - Me_{раств}} < U_{Me_{металл} - Me_{раств}}$. Это облегчает для них установление связей с атомами углерода на поверхности графита. Однако данная способность атома металла-комплексобразователя зависит от степени «задействования» на азот его связей и при их насыщении падает. Учитывая статистический характер распределения атомов примеси азота в расплаве, ясно, что состав комплексов различен — от простейших $Me-N$ до отвечающих стехиометрии стабильных нитридов Me_mN_n . Причем по мере увеличения содержания растворенного в металле азота соотношение концентраций возрастает вплоть до массового образования нитридной фазы. Последнее в свою очередь существенно изменяет структуру и определяемые ею характеристики расплава [67]. Таким образом, следует ожидать, что концентрационная по азоту зависимость поверхностной активности расплава Ni–Mn к графиту имеет максимум и дальнейший спад, сопровождаемый изменением объемных свойств расплава. Этому полностью соответствует ход экспериментальной кривой, выявляющий область наилучшего смачивания и последующее его ухудшение, сопутствующее симбатному возрастанию температуры плавления сплава.

Следовательно, в диапазоне относительно малых концентраций азот в системе Ni—Mn—графит выступает как компонент, активизирующий адгезионные свойства расплава к графиту, при повышенных содержаниях — как инактивный, значимо изменяющий также и объемные характеристики расплава. Выполненное в работе [61] сопоставление данных по контактному взаимодействию в системе Ni—Mn—графит при низких и высоких давлениях обоснованно позволяет распространить эту тенденцию и на область p , T -условий кристаллизации алмаза.

Базовые положения методики исследования кристаллизации алмаза

В условиях термодинамической стабильности основными стадиями алмазообразования в системе Me—Г являются: создание задаваемого p , T -параметрами пересыщения углерода при растворении графита; образование кристаллических зародышей; рост кристаллов алмаза. Методические особенности спонтанной кристаллизации алмаза в твердофазовых камерах высокого давления определяют протекание процессов зарождения и роста продолжительное время параллельно с высокой интенсивностью и в условиях нестабильности пересыщения. Образующаяся масса кристаллов имеет широкий интервал дисперсности. Данные существенные признаки позволяют рассматривать спонтанную кристаллизацию алмаза как массовый нестационарный процесс, при котором число образующихся кристаллов, момент их появления и их размеры носят случайный характер. Это предопределяет вероятностный смысл параметров, описывающих кинетику фазового перехода графит—алмаз.

Учитывая сказанное, настоящее исследование предусматривало отправным этапом изучение закономерностей массовой кристаллизации в исходной и легированной соединениями азота системе Ni—Mn—Г. Полученные результаты служили базовыми для выявления особенностей зарождения и роста алмаза в присутствии повышенных концентраций азота в среде кристаллизации. Необходимость учета случайного характера обусловила использование статистических методов при планировании экспериментов и обработке их результатов.

Все циклы кристаллизации проводили при идентичной загрузке реакционного пространства камеры высокого давления (два слоя металла—растворителя между дисками поликристаллического графита). Азотсодержащие соединения вводили как добавки к порошкообразной металлической шихте. Диапазоны рабочих давлений и

температур составляли 4.1–4.5 ГПа и 1450–1600 К. Длительность циклов варьировали в интервале $(3-90) \cdot 10^2$ с.

Очистку полученных кристаллов проводили по стандартной кислотной технологии.

Первичная обработка результатов включала определение массового выхода алмазов (m) и их преимущественного размера (r_0) в цикле. Первый параметр измеряли для каждого цикла и по результатам n идентичных экспериментов оценивали среднее значение m и его дисперсию. Для нахождения r_0 общую массу кристаллов (M) из n аналогичных циклов фракционировали на стандартных контрольных ситах со стороны ячеек в диапазоне $r_i = 200-1600$ мкм по ГОСТ 9206-80 и вычисляли массовый выход по фракциям (m_i).

Полагая далее относительные частоты выхода по интервалам r_i как $p_i = m_i / M$ и используя размеры ячеек m в качестве границ рядов $r_i - r_{i-1}$, находили экспериментальные распределения алмазов по дисперсности $p_i = y(r_i)$. За преимущественный размер кристаллов в цикле принимали статистическую оценку математического ожидания μ_r экспериментальных распределений. Число идентичных циклов для обеспечения относительной погрешности оценки r_0 не более 10 % планировали, используя метод итераций [68]. Как правило, такая погрешность достигалась в сериях из 15–20 циклов кристаллизации. Было показано, что распределения $y(r_i)$ эквивалентны или приводятся к одному из двух теоретических законов — нормальному или логнормальному, откуда следовала возможность оценки μ_r по соотношениям [68] соответственно:

$$\mu_r = \sum_{i=1}^n \tilde{r}_i p_i; \quad (55)$$

$$\mu_r = \exp \left[\sum_{i=1}^n (\tilde{r}_i) p_i \right]. \quad (56)$$

При этом эквивалентность эмпирических распределений кристаллов теоретическому закону устанавливали по критерию согласия χ^2 . Полученные таким образом оценки преимущественного размера кристаллов в цикле были состоятельны и характеризовали r_0 на уровне вероятности 0.90–0.97. Отметим, что данный подход к обработке первичной информации, включавшей в себя всю массу полученных кристаллов, позволял получить наиболее полные объективные оценки двух основополагающих параметров циклов кристаллизации — массового выхода m и преимущественного размера кристаллов r_0 , а также их дисперсии.

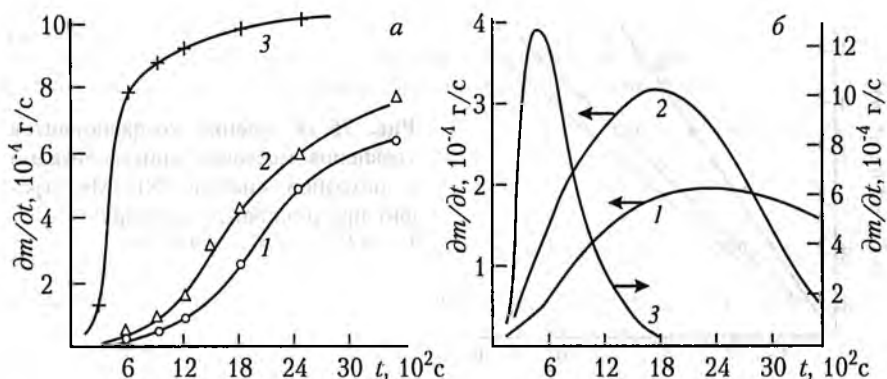


Рис. 75. Зависимость массового выхода (а) и скорости массовой кристаллизации алмаза (б) в исходной системе от длительности цикла при давлении 4.1 (1), 4.3 (2), 4.5 ГПа (3) и температуре 1520 К.

Дополнительно к этим основным характеристикам выборочно определяли толщины металлической пленки (δ), отделявшей грани кристаллов алмаза от графита. Измерения проводили для кристаллов различного размера дифференцированно для пленок у граней куба (δ_{100}) и октаэдра (δ_{111}). Толщины пленки, имевшие место при высоких p , T -параметрах кристаллизации алмаза, оценивали согласно [57] как:

$$\delta(p, T) = \sqrt[3]{k_z k_a} \delta(p_0, T_0), \quad (57)$$

где k_z и k_a — обобщенные термобарические коэффициенты изменения объема соответственно графита и алмаза, рассчитанные по соотношениям [57] (при $p = 4.3$ ГПа и $T = 1520$ К $k_z = 0.62$, $k_a = 1.014$); $\delta(p_0, T_0)$ — измеренные толщины пленки.

Полученные значения δ_{hk} для дальнейшего использования представляли в рабочих графиках зависимостей от размеров кристаллов по пирамидам роста (100) и (111) (см. ниже, с. 199, рис. 83).

Массовая кристаллизация алмаза

Зависимости массового выхода кристаллов от длительности процесса имеют характерный S-образный вид (рис. 75, а). В исходной системе Ni—Mn—Г при пониженном давлении 4.1 ГПа кристаллизация малоинтенсивна, но с повышением давления до 4.5 ГПа переходит в лавинообразную, быстро затухающую. Поэтому эксперименты в системе, легированной соединениями азота, проводили при $p = 4.3$ ГПа, обеспечивающем устойчивое протекание процесса

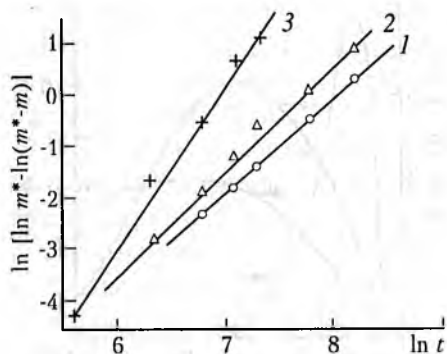


Рис. 76. К оценке коэффициентов уравнения массовой кристаллизации в исходной системе Ni—Mn—графит при различных давлениях: 1 — 4.1; 2 — 4.3; 3 — 4.5 ГПа.

в относительно широкой области концентраций лигатуры и его эффективной продолжительности порядка $36 \cdot 10^2$ с.

Эмпирическое уравнение изотермической спонтанной кристаллизации алмаза было найдено с использованием метода выравнивания экспериментальных кривых $m(t)$:

$$m(t) = m^*[1 - \exp(-at^b)], \quad (58)$$

где m^* — масса кристаллов, полученных в циклах длительностью $90 \cdot 10^2$ с, соответствующая практически выположенному участку S-образной кривой; a и b — эмпирические коэффициенты, для вычисления которых опытные данные представляли в виде линейных зависимостей в координатах $\ln [\ln m^* - \ln(m^* - m)] \sim \ln t$ (рис. 76, табл. 22).

Проверку адекватности уравнения (58) экспериментальным данным проводили по критерию Фишера [68]:

$$F = \sigma_{aq}^2 / \sigma^2(\bar{m}), \quad (59)$$

где σ_{aq}^2 и $\sigma^2(\bar{m})$ соответственно дисперсия адекватности и средневзвешенная дисперсия воспроизводимости среднего результата, вычислившиеся как:

$$\sigma_{aq}^2 = \sum_j (\hat{m}_j - \bar{m}_j)^2 / (j - 1); \quad (60)$$

$$\sigma^2(\bar{m}) = \sum_j \sum_i (m_{ji} - \bar{m}_j)^2 / i(i - 1)j. \quad (61)$$

Здесь \hat{m}_j — предсказанное значение массы кристаллов, j — число экспериментальных точек S-образной кривой, i — число циклов при фиксированной длительности. Результаты оценки σ_{aq}^2 , $\sigma^2(\bar{m})$, F и табличные значения критерия $F_{табл}$ для стандартного уровня значимости 0.05 и соответствующего числа степеней свободы числите-

Таблица 22

Коэффициенты эмпирического уравнения кристаллизации алмаза в исходной системе и с добавками азота и оценка его адекватности

Концентрация (мас. %) и тип азотсодержащей добавки к металлу-растворителю Ni—Mn	C_N , мас. %	p , ГПа	m^* , 10^{-6} кг	a , 10^{-8} с $^{-b}$	b	σ_{aq}^2 , 10^{-10}	$\sigma^2(\bar{m})$, 10^{-10}	F	$F_{табл.}$
Не вводилась	—	4.1	662	3.96	2.13	112.74	49.88	2.26	2.3
Не вводилась	—	4.3	803	3.65	2.21	10.06	5.59	1.80	2.1
Не вводилась	—	4.5	1022	282.4	1.94	172.36	76.60	2.25	2.3
0.25 Ni(HCN ₂) ₂	0.10	4.3	853	3.03	2.24	114.81	56.00	2.05	2.4
0.65 CaCN ₂ (пром.)	0.13	4.3	822	7.18	2.11	11.99	7.01	1.71	2.1
0.57 CaCN ₂	0.20	4.3	1250	129.0	1.72	96.76	45.86	2.11	2.3
0.72 CaCN ₂	0.25	4.3	867	5.16	2.16	85.50	38.34	2.23	2.4
0.70 MgCN ₂	0.30	4.3	521	0.44	2.47	1.67	0.86	1.95	2.5
0.90 MgCN ₂	0.39	4.3	336	0.03	2.80	12.81	5.96	2.15	2.4

ля и знаменателя приведены в табл. 22. Выполнение неравенства $F < F_{табл.}$ указывает на адекватное описание процесса кристаллизации уравнением (58).

Параметр a в (58) имеет смысл характерного времени процесса. Значение показателя b формально определяется геометрическим фактором [36]. При кристаллизации в плоском слое, что характерно и для алмазообразования в условиях послойного размещения металла-растворителя и графита, теоретическое значение $b = 3$. Однако приводимые в литературе [36, 39] и наши, в частности (табл. 22), экспериментальные оценки b имеют меньшие значения. Известной причиной такого понижения показателя b в общем случае является зарождение на имеющихся в системе посторонних частицах или кластерах кристаллизующей фазы [36]. Сопоставление этому полученного результата подтверждает представление о наличии в системе Me—Г активных центров (по-видимому, на поверхности графита), на которых образуются жизнеспособные зародыши алмаза сразу после плавления металла и создания пересыщения в слое расплава, контактирующем с графитом.

Выражение для скорости массовой кристаллизации следует из (58):

$$\frac{dm}{dt} = m^* abt^{b-1} \exp(-at^b). \quad (62)$$

Эта зависимость имеет максимум, который с повышением номинального рабочего давления интенсифицируется и достигается за более короткое время (рис. 75, б). Последующее снижение во времени скорости процесса явно указывает на уменьшение движущей силы кристаллизации, то есть пересыщения ΔC в системе роста алмаза. Для оценки характера изменения ΔC сопоставим эмпирическое соотношение (62) с уравнением, связывающим скорость кристаллизации с факторами, действующими в системе [4, 70]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D\beta}{D + \delta\beta} S\Delta C, \quad (63)$$

откуда

$$\Delta C = \frac{D + \delta\beta}{D\beta S} m^* abt^{b-1} \exp(-at^b). \quad (64)$$

Здесь D — коэффициент диффузии; β — кинетический коэффициент скорости процессов на поверхности кристаллов; δ — толщина диффузионного слоя, принимавшаяся равной толщине пленки металла, отделяющей грани кристалла от гранита; S — суммарная площадь кристаллов алмаза, оценивавшаяся как $S = \pi\gamma \sum_j r_j^2 \cdot m_j / m_j'$,

где m_j — общая масса кристаллов, m_j' — масса отдельного кристалла, r_j — средний размер кристалла в j -ой фракции; γ — коэффициент, учитывающий отклонение формы кристаллов от сферической (для кубов 1.91, кубоктаэдров 1.27, октаэдров 0.9). Результаты оценок ΔC в исходной системе Ni—Mn—Г, выполненных в приближении диффузионного контроля роста кристаллов, т. е. полагая $(D + \delta\beta)/D\beta \approx \delta/D$, показывают, что пересыщение за исключением начальной стадии снижается (рис. 77). С увеличением исходного давления темп снижения пересыщения возрастает.

Введение в систему роста соединений азота принципиально не изменяет S-образного вида кинетических кривых $m(t)$ и временных зависимостей скорости процесса (рис. 78). Однако с повышением концентрации добавки интенсивность кристаллизации сначала несколько возрастает, затем падает вплоть до нуля. Причем для

* Оценки для интервала длительностей до 300 с не производили в связи с начальной нестационарностью температуры в камере.

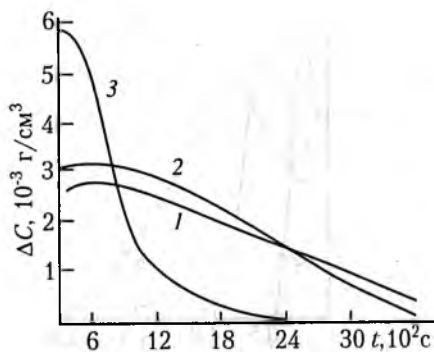


Рис. 77. Изменение пересыщения в процессе цикла кристаллизации в исходной системе при давлении 4.1 (1), 4.3 (2), 4.5 ГПа (3) и температуре 1520 К.

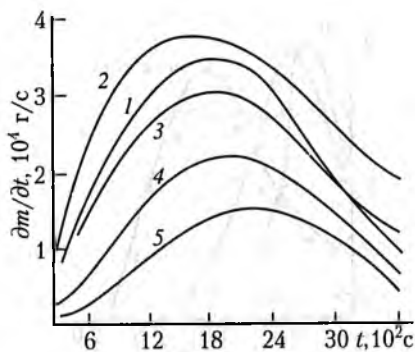


Рис. 78. Зависимости скорости массовой кристаллизации от длительности цикла в системе Ni—Mn—графит, содержащей 0.25 мас. % Ni(HCN)₂ (1), 0.65 % CaCN₂ (пром.) (2), 0.57 % CaCN₂ (3), 0.70 % MgCN₂ (4), 0.90 % MgCN₂ (5).

соединений азота с большим его содержанием эта тенденция отмечается при меньшем их количестве в системе. Учитывая нестабильность пересыщения, влияние концентрации и типа азотсодержащей добавки на ход процесса оценивали по изменению относительной степени перекристаллизации графита в алмаз [71]:

$$\xi = \frac{m_N^a/m'}{m_0^a/m'} = \frac{m_N^a}{m_0^a}, \quad (65)$$

где m_N^a , m_0^a и m' — соответственно масса алмаза, полученного без и в присутствии азотсодержащих добавок, и масса исходного графита.

Характер концентрационных зависимостей степени перекристаллизации практически одинаков для использовавшихся соединений (рис. 79). Каждая из них имеет максимум, острота которого коррелирует с относительным содержанием азота в соединении. По абсолютной величине различие значений ξ_{\max} не велико и находится в пределах погрешности оценки ξ . Однако концентрации, соответствующие характерным точкам зависимостей — максимуму превращения и подавления кристаллизации, для различных добавок отличаются. Вместе с тем значения содержания вводимого азота, обеспечивающие ξ_{\max} , хорошо совпадают (табл. 23). То же самое, хотя и с несколько большим разбросом, наблюдается и для концентраций

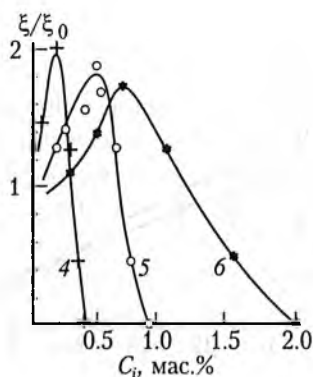
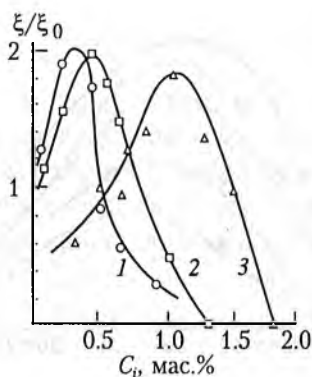


Рис. 79. Зависимости относительной степени перекристаллизации графита в алмаз от содержания в системе добавок $MgCN_2$ (1); $CaCN_2$ (2); $CaCN_2$ (пром.) (3); ДЦДА (4); $Ni(HCN)_2$ (5); $Ni_2[Fe(CN)_6]$ (6).
 $p = 4.3$ ГПа, $T = 1520$ К, $t = 18 \cdot 10^2$ с.

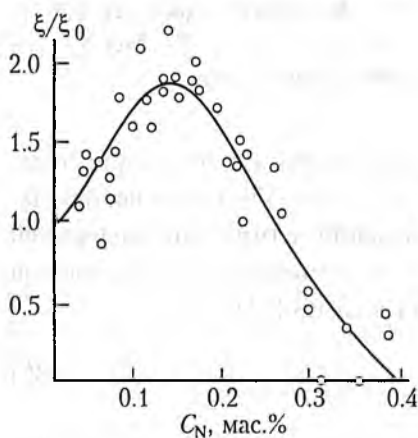


Рис. 80. Зависимость степени перекристаллизации графита в алмаз от содержания в системе примесного азота.
 $p = 4.3$ ГПа, $T = 1520$ К, $t = 18 \cdot 10^2$ с.

азота, подавляющих процесс. Кривая $\xi(C_N)$, результирующая данные частных зависимостей (рис. 79), представлена на рис. 80.

Сопоставление значений степени перекристаллизации с концентрацией вводимых в систему цианогрупп не выявило закономерных связей этих величин. Это свидетельствует, что в указанных условиях кристаллизации алмаза комплексы $(-C \equiv N)$, поставляемые легирующими добавками, не являются формой азота, активно влияющей на зарождение и рост алмаза. Сопоставление полученных данных с теорией регулярных растворов легких элементов в жидких металлах [72] показывает, что в расплаве Ni—Mn преимущественной формой присутствия азота являются комплексы, образованные его катионами с атомами металла—растворителя.

Таблица 23

Влияние азотсодержащих примесей на кристаллизацию алмаза

Соединение	Содержание добавки соединений, мас. %		Содержание азота, мас. %		
	C^*	C^0	C_N	C_N^*	C_N^0
MgCN ₂	0.30	1.00	43.5	0.131	0.43
CaCN ₂	0.40	1.30	35.0	0.140	0.455
CaCN ₂ (пром.)	0.90	1.76	21.0	0.160	0.32
Ni(HCN ₂) ₂	0.50	0.90	40.0	0.190	0.36
Ni ₂ [Fe(CN ₆)]	0.55	1.7–2.0	25.5	0.140	0.43–0.51
ДИЦА	0.20	0.40	66.7	0.133	0.27

Примечания. C^* и C_N^* — содержания добавки соединения и азота, соответствующие максимуму степени перекристаллизации; C^0 и C_N^0 — содержания, соответствующие подавлению кристаллизации алмаза; C_N — содержание азота в исходном соединении.

Эти комплексы локализованы в разупорядоченной межкластерной зоне расплава. Именно они, по-видимому, и выступают в качестве активной при кристаллизации алмаза формы азота. Тип азотсодержащей добавки определяет начальную стадию процесса — термическую диссоциацию соединения с выделением азота в расплав. Очевидно, что с повышением термостойкости соединения лимитирующая роль первого этапа возрастает.

Сравнение концентрационных по азоту зависимостей степени перекристаллизации $\xi(C_N)$ (рис. 80) и краевого угла смачивания ($\Theta_{Me-\Gamma}$) выявляет их симбатное изменение. При этом максимум перекристаллизации и ее подавление достигаются при $C_N^* = 0.149 \pm 0.021$ и $C_N^* = 0.39 \pm 0.07$ мас. %, что хорошо совпадает со значениями концентраций азота, обеспечивающих наилучшее смачивание $C_N = 0.125$ и его отсутствие $C_N = 0.36$ мас. %. Корреляция зависимостей $\xi(C_N)$ и $\Theta_{Me-\Gamma}(C_N)$ свидетельствует о влиянии азота при относительно малых его вводимых количествах преимущественно за счет повышения адгезионной активности расплава к графиту. Это находится в соответствии с представлениями о гетерогенном характере кристаллизации алмаза в системе Me–Г. При высоких содержаниях азота спад интенсивности и подавление процесса определяются снижением растворимости углерода при образовании в расплаве стойких соединений азота [67].

Кинетика зародышеобразования алмаза

Наблюдения распределения алмазов в реакционном объеме камеры показывают, что в условиях массовой кристаллизации зародыши алмазной фазы возникают в слое металла вблизи или непосредственно на контакте металл—графит в случайных точках и в случайные моменты времени. Имеющаяся нестабильность пересыщения приводит к нестационарности скоростей зародышеобразования I ($\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$) и роста кристаллов V ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$). Объем, которого кристалл, зародившийся в момент времени t' , достигнет к моменту t , составит:

$$v = \gamma \frac{4\pi}{3} \left[\int_{t'}^t V(t'') dt'' \right]^3, \quad (66)$$

где γ — коэффициент, учитывающий отклонение формы кристаллов от сферической. Масса всех кристаллов, образовавшихся с начала процесса к моменту t :

$$m(t) = \frac{4\pi}{3} \gamma \rho_a \Omega \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t V(t'') dt'' \right]^3 dt', \quad (67)$$

где Ω — объем зоны кристаллизации. Учитывая, что интеграл в скобках равен приращению размера кристаллов за время $t - t'$, дифференцируем (67) по параметру t , т. е. найдем скорость массовой кристаллизации. Сопоставляя результат с выражением (62), получим:

$$I(t) = \frac{3m^* abt^{b-4} \exp(-at^b)}{4\pi\gamma\rho_a\Omega V^3}. \quad (68)$$

Рассчитанные по (68) и экспериментальным данным зависимости $I(t)$ приведены на рис. 81. Из них следует, что скорость зарождения быстро достигает максимума, затем снижается по закону, близкому к экспоненциальному. Причина этого — нестабильность пересыщения, на что указывает корреляция зависимостей $I(t)$ (рис. 81) и $\Delta C(t)$ (рис. 77). Менее очевидна обусловленность другой выявленной закономерности, а именно, возрастания интенсивности зарождения при введении малых концентраций примеси азота и снижения при повышенных ее содержаниях. Для детализации этой связи оценим изменение энергии активации зародышеобразования алмаза (E_a) в зависимости от содержания в системе роста азота.

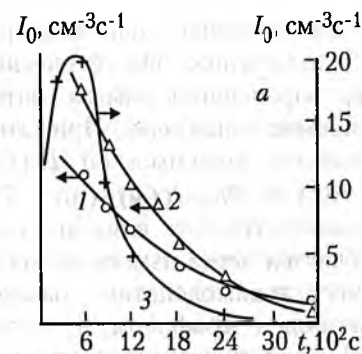
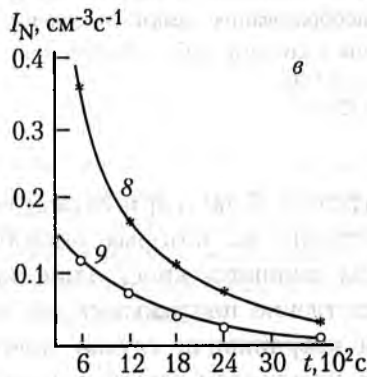
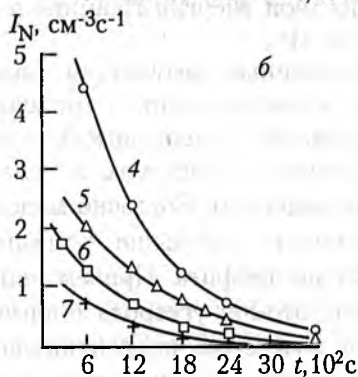


Рис. 81. Изменение скорости зародышеобразования в исходной системе (а) при давлении 4.1 (1), 4.3 (2), 4.5 ГПа (3) и с добавками азота (б, в) 0.1 (4), 0.13 (5), 0.2 (6), 0.25 (7), 0.3 (8), 0.4 мас. % (9) при $p = 4.3$ ГПа. $T = 1520$ К.



Согласно общим положениям [36], представим скорости зарождения алмаза в исходной и легированной азотом системах как:

$$I_0 = A \exp(-E_a^0/kT), \quad (69)$$

$$I_N = A \exp(-E_a^N/kT). \quad (70)$$

Откуда, полагая предэкспоненциальный множитель A неизменным [22], получим:

$$E_a^N = E_a^0 - kT \ln(I_N/I_0). \quad (71)$$

Расчет по экспериментальным данным значений отношения I_N/I_0 показывает, что от времени оно практически не зависит, но существенно определяется концентрацией вводимого азота C_N . Тем самым выражение (71) позволяет оценить связь энергии активации зародышеобразования алмаза с содержанием азота. Результаты такой оценки для типичных в наших экспериментах p , T -условий приведены на рис. 82. Здесь в качестве исходной E_a^0 принята величина $9.2 \cdot 10^{-20}$ Дж, определенная в работе [327] для системы Ni-Mn-графит при идентичных нашим p , T -параметрам. Из полученных данных следует, что с увеличением вводимых содержаний азот

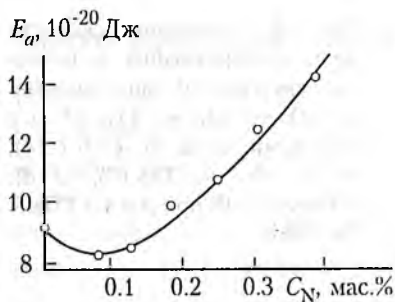


Рис. 82. Зависимость энергии зародышеобразования алмаза от содержания в системе добавки азота при $p = 4.3$ ГПа. $T = 1520$ К.

выступает первоначально как примесь, понижающая энергетический барьер зарождения алмаза, затем как повышающая его. При этом корреляция зависимостей $E_a(C_N)$ (рис. 82) и $\Theta_{Me-\Gamma}(C_N)$ (рис. 74) указывает, что это влияние осуществляется через изменение адгезионного взаимодействия расплава металла с графитом, т. е. поверхностной энергии границы раздела Me-Г.

Полученные результаты находятся в соответствии с моделью гетерогенного зародышеобразования алмаза в системах металл—

графит [5, 6, 60, 73] и служат ее подтверждением. Согласно модели центрами, на которых способны возникать зародыши алмазной фазы, являются кристаллические кластеры графита. Причем непосредственно подложками для осаждения атомов углерода в алмазной координации служат поверхности кластеров, перпендикулярные плоскостям гексагональных сеток графита, где характер ненасыщенных σ -связей близок к алмазным (в отличие от π -связей на базисных (0001)-поверхностях кристаллитов) [74]. Энергия активации такого гетерогенного процесса при прочих равных условиях (p , T -параметрах, концентрациях, пересыщениях и т. п.) определяется величиной поверхностной энергии граница—подложка, т. е. адгезионной активностью расплава металла к графиту. Эта связь отчетливо прослеживается в симбатном ходе экспериментальных зависимостей $\Theta_{Me-\Gamma}(C_N)$ и $E_a(C_N)$ и, как следствие, в закономерном соответствующем изменении скорости зародышеобразования алмаза в зависимости от концентрации примеси азота.

Кинетика роста кристаллов

В реакционном объеме камеры роста кристаллы алмаза локализованы вблизи границы раздела графит—металл. Центры зарождения индивидов, как правило, располагаются примерно в плоскости границы, но для преимущественной доли кристаллов большая часть объема каждого из них (от $1/2$ до $2/3$ объема) находится в графите и отделена от него пленкой металла.

Различие растворимостей графита и алмаза $C_z > C_a$ определяет возникновение по толщине пленки между фронтами растворения графита и роста алмаза перепада концентраций $\Delta C = C_z - C_a$. Толщина пленки в процессе роста кристалла возрастает вследствие перехода менее плотной фазы — графита в более плотную — алмаз. При этом, как следует из непосредственных измерений размеров кристаллов (r) и толщины окружающей их пленки (δ), начиная с определенных размеров кристаллов ($r \geq 20 \cdot 10^{-3}$ см), зависимость между δ и r прямо пропорциональная (рис. 83). Введение добавок азота в систему роста алмаза принципиально не изменяет характера данной зависимости, однако наблюдается систематическое уменьшение толщины пленки. Малая толщина пленки, на 1–2 порядка меньшая линейного размера грани кристалла, и относительно высокая вязкость расплава позволяют считать перенос углерода в пленке чисто диффузионным, а концентрацию раствора в ней изменяющейся только по нормали к растущей грани (при условии стабильных p и T). Это дает основания рассматривать пленку металла как диффузионный пограничный слой и использовать для анализа особенностей роста кристаллов алмаза известную зависимость [36]:

$$V = \frac{1}{(1/\beta) + (\delta/D)} \cdot \frac{C_z - C_a}{\rho_a}, \quad (89)$$

где V — линейная скорость роста кристалла (см/с); β — кинетический коэффициент кристаллизации из раствора (см/с); δ — толщина пограничного слоя (см); D — коэффициент диффузии (см²/с); ρ_a — плотность алмаза (г/см³).

Полагая, что величина, условно принимаемая как «сопротивление» кристаллизации, складывается из диффузионного (δ/D) и «сопротивления» на фронте роста алмаза ($1/\beta$), получим подобно

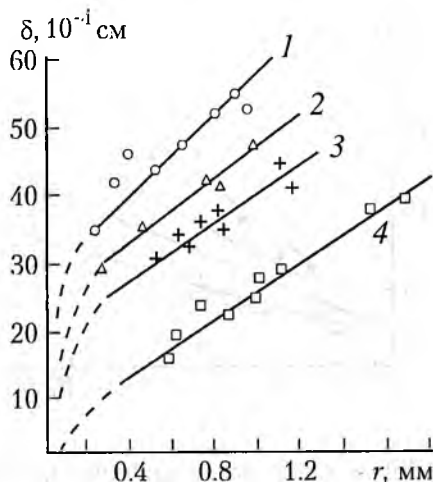


Рис. 83. Зависимость толщины металлической пленки от размера кристаллов, выращенных в исходной и содержащей 0.1 мас. % добавки азота (1) и при концентрациях добавок 0.2 (2), 0.25 (3), 0.4 (4) мас. %.

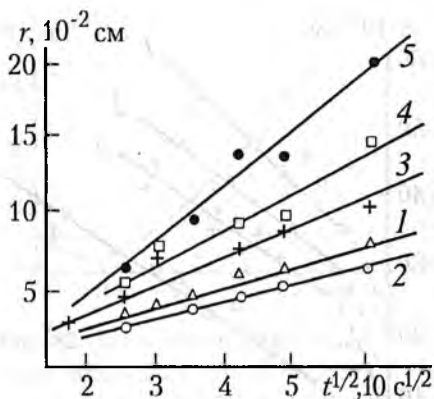


Рис. 84. Зависимость размера кристаллов от длительности процесса роста в исходной системе (1) и в присутствии добавок азота 0.1 (2), 0.2 (3), 0.25 (4), 0.4 мас. % (5). $p = 4.3$ ГПа, $T = 1520$ К.

[36] условие разграничения кинетической и диффузионной областей роста, соответственно:

$$\delta \ll D/\beta \text{ и } \delta \gg D/\beta. \quad (73)$$

В первом случае скорость роста практически полностью определяется кинетикой поверхностных процессов и не зависит от размера кристаллов, который увеличивается со временем линейно:

$$r \cong \frac{\beta (C_s - C_a)}{\rho_a} t. \quad (74)$$

Во втором — скорость роста со временем падает по закону $V \sim 1/r$, а размер кристалла растет как:

$$r \cong \frac{2D (C_s - C_a)}{\rho_a} t^{1/2}, \quad (75)$$

т. е. целиком лимитируется диффузией.

Представление экспериментальных зависимостей размера кристаллов алмаза от длительности процесса роста в координатах $r-t$ и $r-t^{1/2}$ выявляет во втором случае для диапазона $r > (15-20) \cdot 10^{-3}$ см область линейного возрастания r (рис. 84). Это убедительно свидетельствует, что в реализованных условиях эксперимента диффузия, начиная с указанного размера кристаллов алмаза, играет лимитирующую роль в процессах их роста. При этом достаточно очевидно, что с увеличением толщины пограничного слоя металла (δ) и, соответственно, размеров кристалла, процесс все глубже переходит в диффузионную область. Отклонение от линейного закона в диапазоне размеров $r < (15-20) \cdot 10^{-3}$ см, по-видимому, является следствием существенного вклада поверхностной кинетики. Дифференцируя по времени выражение (75), легко видеть, что в диффузион-

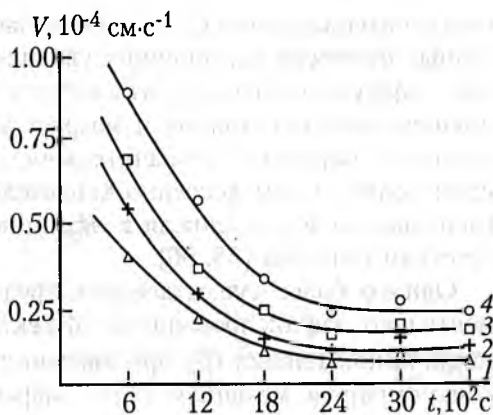


Рис. 85. Изменение скорости роста кристаллов в процессе цикла кристаллизации в исходной системе (1) и содержащей 0,1 (2), 0,25 (3), 0,4 мас. % (4) добавки азота.
 $p = 4,3 \text{ ГПа}$. $T = 1520 \text{ К}$.

ном режиме изменение линейной скорости роста происходит по закону $V \sim t^{-1/2}$. Этому действительно соответствует ход экспериментальных кривых снижения преимущественных скоростей роста кристаллов алмаза в течение цикла (рис. 85).

Введение примеси азота в среду кристаллизации алмаза до максимальных в наших экспериментах значений $C_N \cong 0,4$ мас. % принципиально не изменяет линейного характера связи размера кристаллов с $t^{1/2}$ (рис. 84). Данный факт однозначно свидетельствует, что процесс остается в диффузионной области. Вместе с тем с повышением концентрации примеси азота угловой коэффициент этой зависимости возрастает. Соответствующим образом изменяется и взаимное положение зависимостей $V(t)$, выявляя закономерное увеличение скоростей роста кристаллов (рис. 85).

По аналогии с электротехникой можно полагать, что в диффузионном режиме роста «кристаллизационный ток» (V) пропорционален «кристаллизационной разности потенциалов» ($C_c - C_a$) и обратно пропорционален диффузионному сопротивлению доставки вещества (δ/D). Следовательно, зафиксированное увеличение скоростей роста при введении в систему кристаллизации азота будет определяться повышением разности растворимостей графита и алмаза либо уменьшением диффузионного сопротивления металлической пленки или совместным действием этих двух факторов.

Анализируя первую из данных возможностей, отметим, что известное для расплавов металлов группы железа общее снижение растворимости углерода в присутствии азота [55, 56] в условиях кристаллизации алмаза в большей степени будет иметь место для термодинамически менее устойчивой фазы — графита, чем для более стабильного алмаза. Сопутствующее этому уменьшение «раз-

ности потенциалов» ($C_z - C_a$) позволяет исключить первый из указанных факторов как причину увеличения скоростей роста. Снижение диффузионного сопротивления пленки возможно в результате уменьшения ее толщины и возрастания коэффициента диффузии углерода. Вероятно, незначительное увеличение D действительно происходит, о чем косвенно свидетельствует слабое возрастание в расплавах железа и никеля коэффициентов диффузии азота в присутствии углерода [55, 56].

Однако более существенным представляется влияние экспериментально зафиксированного эффекта уменьшения толщины металлической пленки (δ) при введении в систему добавок азота. Не конкретизируя механизм этого эффекта, отметим, что в качестве возможной его модели могут служить представления о пленке металла как о плоском капилляре, в котором постоянство глубины заполнения жидкостью при изменении условий смачивания обеспечивается изменением толщины зазора между стенками. Связь соответствующих величин устанавливает хорошо известное (см. например [75]) соотношение:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g}, \quad (93)$$

где h — глубина заполнения капилляра; σ — поверхностное натяжение на границе жидкость—стенка; θ — краевой угол смачивания; δ — толщина зазора; ρ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести. Очевидно, что при $h = \text{const}$ δ и θ являются обратно коррелированными величинами. Полагая протяженность капилляра как длину огибающей поверхности кристалла в части, которая контактирует с пленкой, и соотнося h с размером кристалла r , получим $h = \pi k r$, где k — обобщенный коэффициент, учитывающий отклонение формы кристалла от сферической и долю его объема, обращенную в графит (см. выше). Следовательно, при изменении условий смачивания расплавом металла хотя бы одной из поверхностей (графита или алмаза), толщина пленки для кристаллов идентичных размеров будет различна. Этому действительно отвечает тенденция к уменьшению толщины пленки с увеличением краевого угла смачивания графита металлом в присутствии добавок азота (рис. 74 и 83).

Анализируя влияние примеси азота на габитус кристаллов алмаза, отметим только, что с повышением содержания примеси в облике кристаллов все большее развитие получает форма октаэдра. Это хорошо прослеживается по зависимости отношения размеров кристаллов по пирамидам роста куба и октаэдра ($r_{\langle 100 \rangle} / r_{\langle 111 \rangle}$) от

количества вводимого в среду кристаллизации азота (рис. 86). При используемых p , T -параметрах габитус алмазов изменяется от кубооктаэдрического с приблизительно одинаковым развитием граней (100) и (111) в недопированной системе до октаэдрического при концентрации добавки азота $C_N \geq 0.2$ мас. %. Отклонение симметрии питания индивидов, находящихся в различных зонах реакционного объема, от сферической ведет к возникновению ложных форм роста, которые однако также образованы преимущественно элементами ограничения октаэдра.

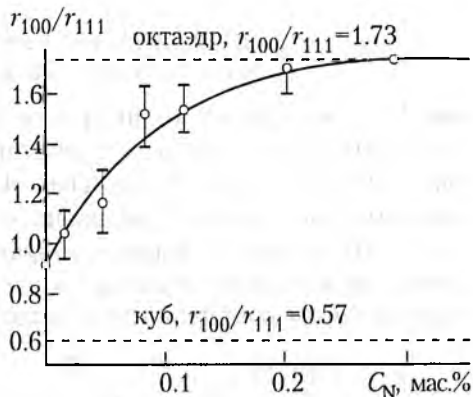


Рис. 86. Изменение габитуса кристаллов алмаза в зависимости от количества введенного в систему роста азота.

Захват примеси азота кристаллами

Как указывалось выше, источником примеси азота для растущего кристалла алмаза служит расплав, а именно, его пограничный с кристаллом слой. Если концентрация азота непосредственно перед фронтом роста $C_N(0)$, а в кристалле C_N^S , то характеристикой вхождения примеси служит коэффициент захвата $K = C_N^S / C_N(0)$. Однако в реальных условиях эксперимента измерение $C_N(0)$ практически неосуществимо. Известна лишь та часть средней концентрации примеси азота в объеме расплава (C_{NP}), которая вводится в виде добавки (C_{ND}). Полагая подобно [36], что в пределах пограничного слоя δ концентрация примеси удовлетворяет стационарному уравнению диффузии:

$$D_N \frac{d^2 C_N}{dz^2} + V \frac{dC_N}{dz} = 0 \quad (77)$$

при граничных условиях:

$$D_N \frac{dC_N}{dz} = -C_N(0)(1-K)V \quad \text{при } z=0 \quad \text{и} \quad C_N|_{z=\delta} = C_{NP} = \text{const}, \quad (78)$$

получим для распределения примеси в расплаве:

$$C_N(z) = C_{NP} \frac{K + (1 - K) \exp(-Vz/D_N)}{K + (1 - K) \exp(-V\delta/D_N)}, \quad (79)$$

где D_N — коэффициент диффузии азота в расплаве; V — скорость движения фронта роста; z — координата, отсчитываемая по нормали от фронта в сторону расплава. Поскольку количество примеси, захватываемое кристаллом равно $C_N^S = KC_N(0)$, то выражение (79) при $z = 0$ позволяет характеризовать вхождение примеси относительно ее концентрации во всей массе расплава, т. е. соотнести K с эффективным коэффициентом захвата $K_{эф}$:

$$K_{эф} = \frac{KC_N(0)}{C_{NP}} = \frac{K}{K + (1 - K) \exp(-V\delta/D_N)}. \quad (80)$$

Используя приведенные выше экспериментальные оценки V и δ и принимая $D_N \cong 10^{-5}$ см²/с, легко убедиться, что во всем диапазоне реализованных условий роста кристаллов $V\delta/D_N \cong 1.5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$, т. е. $\exp(-V\delta/D_N) \cong 1$. Последнее позволяет принять и $K_{эф} \cong K$, а также, согласно [36], рассматривать захват примеси азота кристаллами алмаза определяющимся главным образом процессами на поверхности фронта роста.

Практически содержание в кристаллах азота (его парамагнитных форм) анализировали с помощью метода ЭПР*. Использовали радиоспектрометр «Bruker» ER-200D-SRC с рабочей частотой клистрона 9.76 ГГц при сканировании магнитного поля до 200 Гс. Измерения проводили при температуре жидкого азота. Масса большинства проб кристаллов составляла не менее $5 \cdot 10^{-2}$ г. Учитывая искажающее спектр азота влияние ферромагнитных включений в кристаллах [38], анализируемые образцы предварительно очищали путем измельчения до размера не более $8 \cdot 10^{-3}$ см с последующей обработкой в смеси соляной и азотной кислот. Это позволяло на 2–2.5 порядка снизить интенсивность мешающей широкой линии ферромагнитного резонанса включений металла-растворителя. Кроме того, для ряда кристаллов были получены ИК-спектры в области 1000 – 1450 см⁻¹ (спектрофотометр UR-20, $T = 295$ К).

Спектры ЭПР полученных кристаллов не содержали каких-либо существенных отличий от описанных в литературе для синтетического алмаза [38, 76]. Их вид определялся суперпозицией двух спектров, один из которых обусловлен примесью азота в дисперсной форме (N-центр, ему соответствует узкая, шириной $(3-7) \cdot 10^{-4}$

* Измерения и обработка спектров ЭПР выполнены к. ф.-м. н. Новожиловым А. И.

(3–7)·10⁻⁴ Тл, линия), другой — парами атомов азота, расположенных не в ближайших узлах решетки, и более сложными парамагнитными комплексами атомов азота, связанных сильным обменным взаимодействием. Некоторая асимметрия в спектрах боковых компонентов сверхтонкой структуры свидетельствовала о повышенном содержании примеси азота в комплексной форме. Измерения проводили относительно эталона — навески синтетических алмазов с известным содержанием примеси азота. Концентрацию числа азотных центров C_N^S [см⁻³] рассчитывали по известному соотношению [77], а массовую долю примеси согласно:

$$C_N^S [\text{мас. \%}] = \frac{A_N \cdot 100 \%}{A_C} \cdot \frac{C_N^S [\text{см}^{-3}]}{1.766 \cdot 10^{23} [\text{ат} \cdot \text{см}^{-3}]}, \quad (81)$$

где A_N и A_C — атомные веса азота и углерода; $1.766 \cdot 10^{23}$ ат·см⁻³ — число атомов углерода в 1 см³ алмаза.

Основной особенностью ИК-спектров кристаллов, полученных в системах с повышенным содержанием азота, являлось заметное усиление полосы 1135 см⁻¹ и появление и интенсификация полосы в области 1270–1290 см⁻¹. Последнее в соответствии с [38, 49] указывает на вхождение значительной доли азота в виде ассоциаций, по-видимому пар N₂, о чем дополнительно свидетельствует присутствие полос 1100 и 1215 см⁻¹. В спектрах кристаллов, выращенных при наиболее высокой концентрации азота в системе, зафиксированы также полосы 1010, 1175, 1330 см⁻¹. Сопоставление этой группы со спектрами природных алмазов позволяет предположить присутствие N_{S(III)}-центров, образованных дислокационными петлями, возникшими при конденсации вакансий [42, 78].

Результаты анализов общего содержания парамагнитного азота (дисперсной и комплексной форм) в кристаллах представлены на рис. 87 в функции концентрации его добавки, вводимой в металл-растворитель. Полученную зависимость хорошо аппроксимирует уравнение нелинейной регрессии:

$$C_N^S = 0.387 \cdot 10^{-2} + 0.107 C_{ND}^{0.781} \quad (82)$$

с коэффициентом корреляции 0.987. Соотношение (82) позволяет оценить количество азота, изначально присутствующего в среде кристаллизации (C_{N0}), и, тем самым, устранить отмеченную выше неопределенность значения общей концентрации азота в расплаве: $C_{NP} = C_{ND} + C_{N0}$. Соответствующий расчет дает $C_{N0} \cong 0.014$ мас. %. Найденные по этим данным оценки $K_{эф}$ свидетельствуют, что в реализованных условиях синтеза алмаза, средний эффективный коэф-

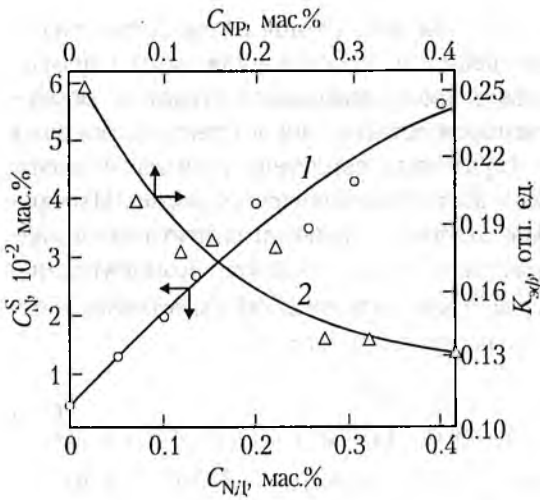


Рис. 87. Зависимость концентрации парамагнитного азота в кристаллах от содержания добавки азота в системе (1) и эффективного коэффициента захвата от общего содержания азота в системе (2).

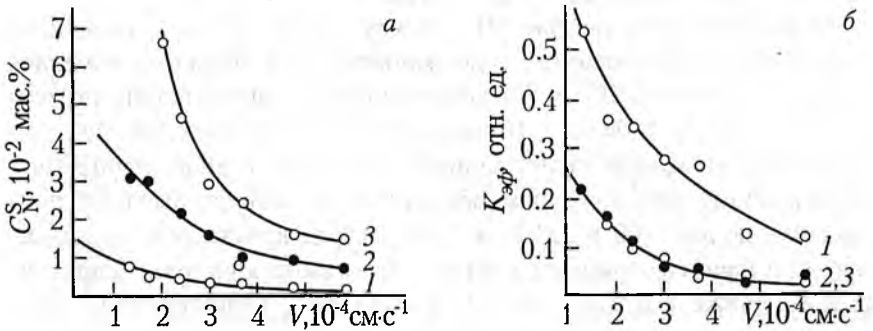
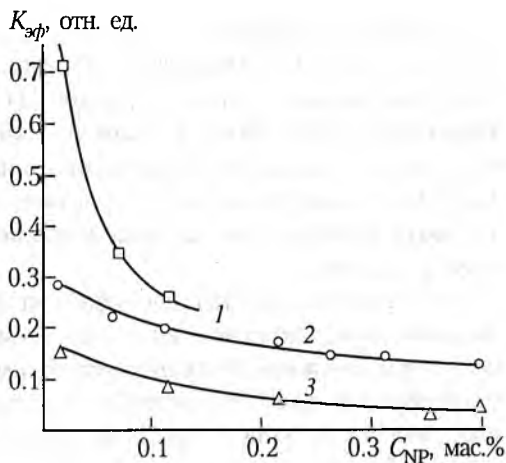


Рис. 88. Зависимость концентрации парамагнитного азота в алмазах (а) и эффективного коэффициента его захвата (б) от скорости роста кристаллов в исходной системе (1) и содержащей 0.2 (2) и 0.4 мас. % (3) добавки азота.

коэффициент захвата кристаллами примеси азота снижается по мере увеличения ее содержания в системе (рис. 87).

Данные измерений концентрации азота в кристаллах в зависимости от скорости их роста обнаруживают закономерное с ее повышением уменьшение интенсивности захвата примесей как в исходной, так и в допированных добавками азота системах (рис. 88). Тенденция к снижению содержания захваченного азота имеет место и с изменением формы роста кристаллов от куба к октаэдру (рис. 89). Последнее указывает, что грани (100) адсорбируют азот (по крайней мере, в парамагнитной форме) более интенсивно, чем грани (111).

Рис. 89. Зависимость эффективного коэффициента захвата от общего содержания азота в расплаве для кристаллов кубического (1), кубо-октаэдрического (2) и октаэдрического (3) габитуса.



В целом полученные результаты показывают, что с повышением в среде кристаллизации содержания лигатуры азота возрастание его концентрации в кристаллах происходит преимущественно за счет захвата азота в парамагнитных формах и, в меньшей степени, в виде непарамагнитных ассоциаций. При высоких содержаниях лигатуры в расплаве адсорбция в ассоциативных парамагнитных и непарамагнитных формах интенсифицируется. Последнее отмечается по коррелированному усилению широкой линии в спектрах ЭПР и соответствующих полос в ИК-спектрах. Наибольшие зафиксированные содержания парамагнитного азота в кристаллах составляют 10^{20} см^{-3} (0.066 мас. %).

При анализе данных по кинетике захвата азота кристаллами полагали, что захват происходит в соответствии с принципом статистического отбора [36], согласно которому акты присоединения частиц примеси являются случайными событиями, а частоты их присоединения в изломы на фронте роста грани кристалла зависят от концентрации примеси. Поскольку при постоянной концентрации примеси в среде эти частоты фиксированы, то с увеличением числа собственных частиц, отложенных за время между двумя последовательными актами встраивания примеси, ее концентрация в кристаллизуемом материале будет падать. Т. е. с увеличением скорости роста кристалла, например, в результате повышения пересыщения, общая концентрация захваченной им примеси уменьшается. Вместе с тем плотность распределения мест встраивания примеси для граней кристалла отличающихся кристаллографическими индексами неодинакова в силу их различной атомной шероховатости. Последнее при прочих идентичных условиях определит разное содержа-

ние примеси в индивидах кристаллизовавшихся в различных габитусных типах. Как известно [79], для кристаллов алмаза атомно-гладкими являются грани октаэдра {111}, атомно-шероховатыми — грани куба {100}. Этим фундаментальным положениям хорошо соответствует характер экспериментальных зависимостей $C_N^S(V)$, $K_{эф}(V)$ и выявленная тенденция снижения интенсивности захвата азота кристаллами алмаза в последовательности форм роста куб \rightarrow октаэдр.

Отметим также, что несмотря на лимитирующее захват азота влияние поверхностной кинетики, некоторая зависимость от скорости диффузионного транспорта примеси все же имеется — главным образом для обращенной в графит и питаемой через пленку расплава части кристалла. Учитывая невысокую скорость диффузии азота в расплаве, можно полагать, что с увеличением скорости роста концентрация примеси в пленке все больше отстает от ее среднего содержания в среде кристаллизации. Это усиливает регресс зависимостей $C_N^S(V)$ и $K_{эф}(V)$.

Менее определены причины снижения интенсивности захвата азота с увеличением его содержания в среде кристаллизации. В качестве наиболее вероятных можно указать следующие: развитие в облике кристаллов граней октаэдра, адсорбирующих азот менее интенсивно, чем грани куба; относительное возрастание доли азота, захватываемой в виде непарамагнитных форм, не фиксируемых использованным аналитическим методом; связывание все большей доли лигатуры азота в среде кристаллизации в пассивные стойкие соединения с компонентами расплава. Какой из этих факторов превалирует, в настоящее время не ясно. По-видимому, зафиксированные максимальные концентрации примеси парамагнитного азота в алмазах 10^{20} см⁻³ (0.066 мас. %) являются для реализованных условий синтеза предельными. Они достигаются при содержаниях лигатуры в расплаве, близких к их значениям, полностью подавляющим процесс кристаллизации.

Заключение

Таким образом, комплекс проведенных исследований убедительно свидетельствует, что при синтезе алмаза в системе металл—графит примесь азота оказывает существенное влияние на все процессы кристаллизации. Прежде всего это связано с изменением межфазных взаимодействий на границах раздела алмаза и графита с расплавом металла. Указанные изменения, в частности на контакте графит—металл, достаточно сложным образом зависят от концент-

рации введенной лигатуры азота. Результатом чего является интенсификация процесса массовой кристаллизации алмазов в области малых количеств добавки и его подавление при высоких ее содержаниях. Анализ составляющих процесса массовой кристаллизации — зародышеобразования и роста кристаллов, отчетливо показывает, что в первой фазе процесса допирование среды азотом закономерно изменяет энергетический барьер образования центров кристаллизации, во второй — снижает «диффузионное сопротивление» на фронте роста. Во всем реализованном диапазоне концентраций азота в системе кинетика его захвата кристаллами лимитируется главным образом процессами на фронте роста граней. Неодинаковая адсорбционная способность основных граней алмаза {100} и {111} приводит к неоднородному распределению между ними примеси азота, что, в свою очередь, различным образом изменяет для них и кинетику отложения основного компонента. Следствием этого является секторность распределения примеси азота в кристаллах комбинированного формами куба и октаэдра габитуса и зависимость формы роста кристаллов от содержания лигатуры в расплаве. Хотя установленные особенности захвата азота относятся прежде всего к его парамагнитному состоянию в алмазе, можно полагать, что захват азота в иных формах вхождения в основном подчиняется тем же закономерностям.

С практической точки зрения результаты исследования убедительно свидетельствуют, что азот является весьма эффективной технологической добавкой при кристаллизации алмаза в системе металл—графит. Оптимальный выбор ее концентрации позволяет в зависимости от задач синтеза в широких пределах и с высокой воспроизводимостью варьировать число центров кристаллизации, гранулометрический состав, форму и общий массовый выход кристаллов. В этом отношении соединения класса цианамидов металлов более предпочтительны, поскольку в силу их физико-химических особенностей они лишены как технологические добавки ряда недостатков, присущих многим другим апробированным при синтезе алмаза азотным соединениям.

Глава 7

**СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА
И ТЕРМОСЕНСОРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

*Н. Г. Санжарлинский, В. А. Крячков, Ю. А. Детчуев,
С. Е. Хряпков, М. И. Самойлович*

Введение

Полупроводниковые свойства природного алмаза обнаружены в 1954 г., а выращены первые синтетические полупроводниковые алмазы (СПА) в 1962 г. [80]. Согласно физической классификации алмазов они были отнесены к группе Пв. Алмазы имели p -тип проводимости, что обусловлено примесью бора в узле алмазной решетки с энергией активации 0.37 эВ. Второй примесью, способной замещать атом углерода в узле решетки алмаза, является азот. Азот присутствует в алмазе в различных формах А, В1, В2, С, причем электрически активной является парамагнитная форма С, которая наблюдается в незначительной доле природных алмазов (около 0.1 %) и преимущественно в синтетических алмазах. Установлено, что азот в виде С-дефекта является донором с энергией активации 1.7 эВ от дна зоны проводимости.

Промышленный синтез алмаза осуществляется при высокой температуре и высоком давлении из растворов углерода в расплавах, хорошо растворяющих углерод металлов преимущественно двумя методами: методом спонтанной кристаллизации и методом роста на затравку в поле температурного градиента [57]. Легирование осуществляется в процессе роста соответствующими примесями, вводимыми в среду роста. Из-за высокой, сопоставимой по величине растворимости бора и азота кристаллы СПА p -типа проводимости являются компенсированными полупроводниками. Примесь азота попадает в кристалл в процессе роста в виде фоновой примеси из расплава металлов-растворителей и атмосферы. Для уменьшения концентрации примеси азота в кристаллах в зону кристаллизации одновременно с примесью бора вводят материалы, способные геттерировать азот и тем самым уменьшать степень его вхождения в растущий кристалл (Ti, TiC, Al и др.). Легирование алмаза другими примесями в процессе роста, в том числе с целью получения n -типа проводимости, весьма затруднено, и до настоящего времени в этом направлении не получены конкретные технологические решения, позволяющие создать качественные p - n -

переходы. Наиболее полно разработана технология синтеза кристаллов СПА p -типа проводимости размером до 1 мм методом спонтанной кристаллизации в аппаратах высокого давления. Это стало возможным на основе модернизации базовой промышленной технологии синтеза диэлектрических алмазов для инструментальной промышленности.

Несмотря на хорошие перспективы приборов алмазной электроники, обоснованные практически одновременно с зарождением полупроводниковой электроники, до настоящего времени практически отсутствуют их конкретные промышленные образцы, способные оказать воздействие на электронику, сопоставимое с приборами на традиционных полупроводниковых материалах. Тем не менее на кристаллах природного и синтетического алмаза в течение последних 30 лет постоянно обрабатываются основные базовые технологические процессы микроэлектроники (эпитаксия, ионное легирование, литография, плазмохимические и др.), в результате чего реализован ряд образцов изделий электронной техники, в том числе на основе $p-n$ -переходов и МДП структур. Однако для подавляющего большинства алмазных полупроводниковых приборов отсутствуют данные о надежности и конкретные результаты применения, без чего нереально вести речь об их коммерческих перспективах. Тем не менее алмаз, наряду с карбидом кремния и кубическим нитридом бора, сохраняет свои позиции в качестве перспективного «резервного» материала для полупроводниковой электроники и микроэлектроники XXI века [81].

Разработки в области синтеза кристаллов СПА в последние годы позволяют более точно определить ближайшие перспективы приборов алмазной электроники. Кристаллы СПА p -типа проводимости, выращенные методом спонтанной кристаллизации, имеют размер до 1 мм. Технология синтеза позволяет легировать кристаллы примесью бора в широком интервале концентраций и обеспечить форму кристаллов от куба до октаэдра. В таком виде они могут использоваться для изготовления дискретных приборов твердотельной электроники. Метод является групповым, и синтез проводится в относительно короткое время в течение 30–40 мин. Нам представляется, что СПА спонтанной кристаллизации перспективен для дискретных полупроводниковых приборов, использующих для своей работы объемные свойства полупроводника. К таким приборам относятся терморезисторы, фоторезисторы и др.

Кристаллы алмаза, выращенные на затравку в поле температурного градиента, характеризуются размером до 10–15 мм. Технология синтеза позволяет получать кристаллы, по своим свойствам не уступающие природным группы IIa (так называемые «безазотные»

алмазы) [82]. Легирование бором осуществляется в процессе роста из расплава металлов-растворителей. Синтез, в процессе которого выращиваются единичные кристаллы, проводится в течение десятков часов, и процесс не является групповым. Кристаллы СПА, предназначенные для изготовления приборов, подлежат дальнейшей резке на пластинки, шлифовке и полировке. В таком виде на кристаллах СПА можно проводить базовые процессы планарной технологии микроэлектроники [83].

Рассматривая современное состояние разработок изделий электронной техники на алмазе, следует отметить практически полное отсутствие работ по таким направлениям, как герметизация и надежность приборов, метрология СПА и алмазных приборов, методы испытаний, без которых не может состояться становление алмазной полупроводниковой электроники.

Настоящая работа посвящена разработке физико-технологических и конструктивных основ синтеза кристаллов СПА *p*-типа проводимости методом спонтанной кристаллизации и терморезисторов на его основе.

Несмотря на то, что терморезисторы являются одними из первых полупроводниковых приборов, они до настоящего времени широко применяются в электронике, в частности, в качестве первичных преобразователей информации (термосенсоров) в электронных тепловых датчиках контроля параметров окружающей среды [84]. Принцип действия подобных датчиков основан на анометрических, кондуктометрических, термохимических и других физических электротепловых явлениях. Подобные датчики, например, расхода жидкости и газа, концентраций, разреженности газов, повсеместно используются в системах автоматического управления технологическими процессами и различными аппаратами. Применение СПА в качестве материала термосенсоров позволяет по сравнению с используемыми в настоящее время для подавляющей номенклатуры терморезисторов прямого подогрева с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) металлооксидными полупроводниками существенно повысить максимально допустимую температуру эксплуатации, уменьшить допустимую величину отклонения номинального сопротивления, повысить быстродействие, а также размещать алмазные термосенсоры непосредственно в агрессивных средах без применения защитных чехлов. Подобные возможности существенно расширяют область применения электронных тепловых датчиков с алмазным термосенсором на ранее недоступные области, например, в автомобильной промышленности в системах подачи и дозировки топлива, в системах управления технологическими процессами микро- и нанoeлектрони-

ки и др. В этом отношении нам представляется, что с применением алмазных термосенсоров можно говорить о новом поколении электронных тепловых датчиков [85].

Однако промышленное освоение алмазной полупроводниковой технологии связано с потребностью относительно высоких первоначальными инвестиций, определяемых, прежде всего, ее высокой наукоемкостью. Речь, прежде всего, идет о наиболее эффективном первоначальном вложении капитала. В силу вышесказанного развитие датчикоостроения на спонтанных кристаллах СПА представляется в настоящее время наиболее подходящей сферой для инвестиций в алмазную электронику, тем более, что по оценкам экспертов ближайшее десятилетие может стать десятилетием датчиков [86].

В данной работе решались следующие основные задачи:

- создание функционально полного класса алмазных терморезисторов прямого и косвенного подогрева с отрицательным ТКС в различном конструктивном исполнении для применения в качестве чувствительных элементов электронных тепловых датчиков;
- разработка технологии синтеза и легирования СПА p -типа проводимости приборного качества методом спонтанной кристаллизации;
- разработка технологии изготовления алмазных терморезисторов на принципах технологии дискретных полупроводниковых приборов с применением лазерного излучения;
- разработка корпуса, совместимого с алмазом и реализующего его достоинства по теплопроводности, теплоемкости, высокой химической и температурной стойкости;
- апробирование полученных физико-технологических и конструктивных решений в конкретных типах алмазных терморезисторов и чувствительных элементах датчиков.

Учитывая указанную область применения алмазных терморезисторов, в дальнейшем мы используем более подходящее для них определение как термосенсоров (ТС) прямого и косвенного подогрева.

Синтез полупроводникового алмаза методом спонтанной кристаллизации

Состояние технологии синтеза полупроводникового алмаза

В полупроводниковом материаловедении получению сверхтвердых материалов типа алмаза, нитрида бора уделяется относительно мало внимания. Поэтому представляет интерес рассмотреть состоя-

ние технологии синтеза полупроводникового алмаза с точки зрения требований, предъявляемых развитием полупроводниковой электроники. Основные из них следующие.

1. Термодинамические и кинетические исследования равновесных и неравновесных систем твердых растворов полупроводник—легирующая смесь. Разработка методов и аппаратуры контроля технологического процесса получения материала на основе математических моделей.

2. Разработка методов контроля, в том числе неразрушающих, распределения легирующих примесей и структурных дефектов в кристалле и их поведения при тепловых и радиационных воздействиях, а также групповых статистических методов контроля.

3. Исследование преобразования кристаллической и аморфной структур, механических напряжений и поверхностных физико—химических процессов при механической, химической и тепловой обработке. Разработка теоретических основ очистки поверхности материала.

4. Разработка методов диагностики электрофизических свойств материала и экспресс—методов контроля свойств материала и параметров приборов на его основе.

5. Обеспечение высокой стойкости к деградации параметров материала, определяющих стабильность и надежность приборов на его основе.

Ниже рассматривается достигнутый уровень технологии синтеза полупроводникового алмаза, позволяющий оценить степень реализации некоторых из указанных требований [57, 87—89].

При статическом давлении прямое превращение графита в алмаз осуществляется при давлении около 13 ГПа и температуре 3000 К. С применением металлов—растворителей углерода синтез алмаза можно осуществлять при статических давлениях порядка 5 ГПа и температурах, которые определяются температурой плавления металлов—растворителей. Растворителями углерода являются металлы восьмой группы периодической системы (железо, кобальт, никель, марганец и др.), а так же их сплавы между собой и с другими металлами. Именно этот способ синтеза алмазов стал основой для получения полупроводниковых кристаллов размером до 1 мм (спонтанная кристаллизация) и свыше 5 мм (метод температурного градиента) [57, 82].

Другим способом получения синтетического алмаза является метод ударного сжатия: графитовый образец сжимается в волне, образующейся при взрыве мощного заряда. Давление достигает примерно 30 ГПа, температура составляет 1500—2800 К. Этим способом в настоящее время получают очень мелкие с большими

структурными нарушениями алмазы, практически не пригодные для электронники.

Существует способ синтеза алмаза (в области его метастабильности) осаждением из газовой углеродсодержащей среды. Этот метод используется для получения эпитаксиальных слоев полупроводникового алмаза.

Процесс синтеза алмаза при высоких статических давлениях происходит следующим образом. После создания в реакционной камере давления, отвечающего области термодинамической стабильности алмаза, и температуры, необходимой для расплавления металла-растворителя углерода, исходные вещества подвергают выдержке, которая может варьироваться от нескольких секунд до нескольких часов и даже суток. Длительность цикла определяет размер выросшего кристалла и зависит от возможности поддержания постоянных параметров синтеза. Для оценки давления в камере синтеза применяется метод калибровки при комнатной температуре, основанный на сопоставлении усилия пресса и давления, при котором реперные вещества, помещенные в реакционный объем, претерпевают полиморфные превращения. В качестве реперов используют чистые металлы Ce, Bi, Tl, Ba, Yb. Полиморфные превращения в указанных веществах фиксируются по изменению их электропроводности, для чего разработаны специальные схемы, входящие в комплекс электрооборудования установок высокого давления.

Легирование кристаллов осуществляется в процессе роста путем внедрения в кристалл соответствующих примесей, введенных в исходную шихту. Для СПА важно отметить, что такая примесь, как азот, всегда присутствует в ростовой системе, так как этот элемент достаточно легко адсорбируется из воздуха материалом контейнера и реакционными компонентами, и поэтому его концентрация в растущем алмазе может достигать достаточно высоких значений. Необходимую температуру в камере получают пропусканием электрического тока либо непосредственно через реакционный объем, либо через специальный нагреватель. Контроль температуры наиболее оптимален при сочетании измерения с помощью термопар (хромель-алюмелевая до 1570 К и платино-платинородиевая в интервале 1570–1870 К) и оценки температуры по ее зависимости от подаваемой электрической мощности нагрева.

Для передачи давления на реакционный объем используются специальные аппараты высокого давления (АВД), отличающиеся конструкцией, геометрией и размерами реакционной камеры (контейнера из упругопластического материала). Этот контейнер должен пластически деформироваться в условиях высокого давления,

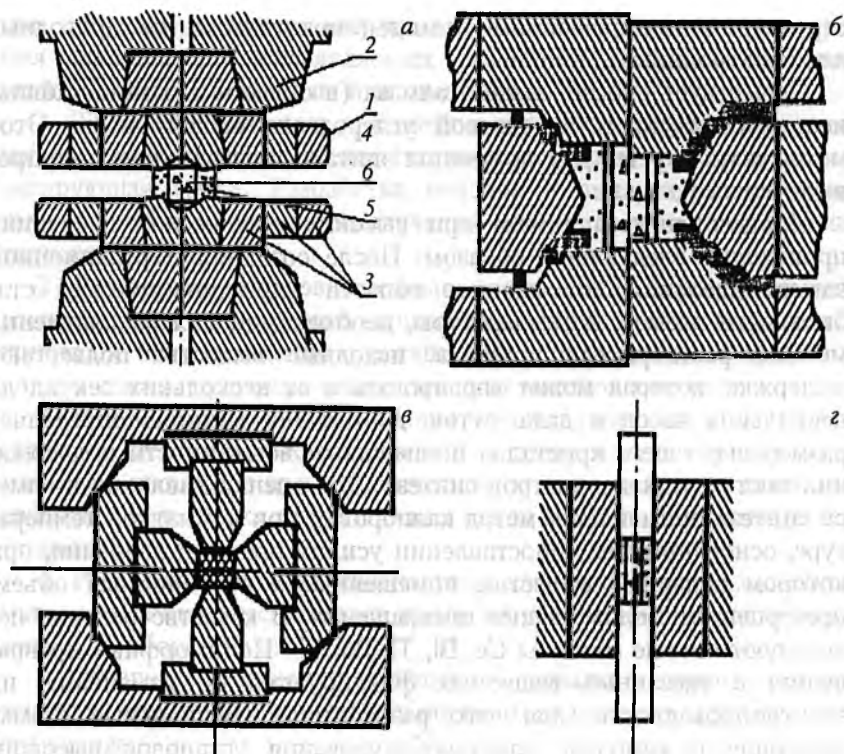


Рис. 90. Аппараты высокого давления: наковальня с лункой (а), аппарат «белт» (б), многоуансонный (в), поршень—цилиндр (г).

обладать низким сопротивлением к сдвигу и высоким внутренним трением на контакте с поверхностью наковален. Кроме этого, материал контейнера должен быть термостойким, химически инертным к среде кристаллизации алмаза, обладать низкой тепловой электропроводностью. Этим требованиям наиболее удовлетворяют пиррофиллит (алюмосиликат), литографский камень, а так же компоненты на их основе.

Для синтеза алмаза разработаны четыре типа АД: 1 — наковальня с лункой, 2 — белт, 3 — многоуансонный, 4 — поршень—цилиндр. Схемы этих АД показаны на рис. 90, а—г.

В отечественной промышленности наибольшее распространение получил АД типа «наковальня с лункой» (рис. 90, а), за рубежом — камера типа «белт» и различные ее модификации (рис. 90, б). Они сочетают простоту конструкции со значительным рабочим объемом (до 25 см³ в первом и до 200 см³ во втором). Высокое давление создается за счет сжатия контейнера и так называемого

замка, препятствующего значительному истечению материала контейнера и запиранию рабочего объема. Именно эти АДВ используются в промышленной технологии получения абразивных алмазов и синтеза СПА до 1 мм.

Рассмотрим более подробно АДВ типа «наковальня с лункой», который используется в данной работе (рис. 90, а). Он выполнен из двух блок-матриц 1, состоящих из центральной твердосплавной матрицы 4 и поддерживающих колец 3, двух опорных плит 2, служащих для мультипликации давлений. В центральном углублении 4 размещается контейнер из литографского камня 5, в который загружается послойно графит и смесь металлов-растворителей с легирующими добавками. Основной недостаток данного АДВ — сложность поддержания заданного давления в течение длительного времени, наличие значительных термоградиентов в реакционном объеме.

Многопуансонные аппараты (рис. 90, в) имеют полость высокого давления, образуемую торцами пуансонов в форме квадрата, треугольника, ромба, а также их сочетания. Высокое давление создается за счет одновременного движения пуансонов к центру и сжатия помещенного в рабочий объем контейнера, из материала которого образуется деформируемое уплотнение. На основе подобных АДВ разработана технология синтеза крупных алмазов методом температурного градиента в течение нескольких суток. Основной недостаток многопуансонных АДВ — сложность сборки и разборки, отдельные гидроприводы на каждый пуансон.

Аппарат высокого давления типа поршень-цилиндр (рис. 90, г, д) пока находит применение лишь в экспериментальных установках синтеза.

Основными параметрами, определяющими рост кристаллов алмаза, являются давление и температура. Температура синтеза существенно влияет на конечный размер кристаллов и их габитус. Увеличение температуры синтеза при постоянном давлении приводит к изменению габитуса от кубического до октаэдрического. Величина давления влияет на количество зародившихся кристаллов. Кроме того, чем дальше мы находимся при синтезе от линии равновесия алмаз-графит, тем выше скорости роста алмаза и, следовательно, хуже качество кристаллов. Влияют на кинетику кристаллизации, на средний размер кристаллов, их габитус, качество различные добавки в шихту, состав и структура углеродографитового материала.

Все указанные АДВ можно применять как для спонтанной кристаллизации, так и для выращивания на затравку. При спонтанной кристаллизации образуются монокристаллы алмаза разнооб-

разной формы (от куба до октаэдра) и размером от нескольких мкм до 1.0 мм. В случае использования АД типов 1 и 2 процесс синтеза методом спонтанной кристаллизации характеризуется непродолжительным временем (менее одного часа) и образованием большого количества кристаллов (несколько сотен), в случае типа 3 длительность процесса в поле температурного градиента составляет несколько суток, а рост осуществляется на единичных кристаллах с размером до 10—15 мм. Такая классификация процессов синтеза является принципиальной для полупроводниковых кристаллов, ибо спонтанный синтез при одновременном легировании предполагает последующий отбор кристаллов для изготовления дискретных приборов, а синтез единичных кристаллов перспективен для подложек интегральных схем и получения гомо- и гетероэпитаксиальных слоев.

Метод спонтанной кристаллизации наиболее приспособлен для синтеза полупроводниковых алмазов в силу того, что в течение более 30 лет его использования в абразивной промышленности, а также для получения СПА *p*-типа проводимости с целью изучения их электропроводности найден ряд технологических решений, удовлетворяющих требованиям получения полупроводникового материала приборного качества. Это, прежде всего, следующие.

1. Групповой процесс синтеза кристаллов в приемлемом диапазоне размеров и формы в ряду куб—октаэдр. Отработаны специальные технологические приемы, позволяющие получать, например, преимущественный выход кристаллов в форме куба или кубооктаэдра с размером ребра в интервале 0.4—0.6 мм до 70 % с одного процесса и общим количеством свыше 50 шт.

2. Процессы геттерирования глубокой донорной фоновой примеси азота, являющейся компенсирующей примесью при синтезе СПА *p*-типа и существенным образом влияющей на основные электрофизические параметры СПА, в том числе на стабильность характеристик материала и надежность приборов.

3. Использование методов электронного парамагнитного резонанса и ИК-спектроскопии для определения концентрации различных примесей и дефектов, в том числе донорного азота в кристаллах.

4. Разнообразные методы контроля качества кристаллов по содержанию микро- и макровключений, в том числе метод магнитной сепарации, позволяющий отбраковывать кристаллы с включениями металлов—растворителей.

5. Установлена неравномерность вхождения примесей бора и азота по различным кристаллографическим граням, а тем самым

секториальное и зональное распределение примесей по кристаллу и анизотропия электропроводности.

6. Даны оценки дрейфовой подвижности дырок в СПА, свидетельствующие о возможности его применения для ряда изделий электронной техники [90]. Однако в процессах синтеза СПА остался нерешенным ряд принципиальных вопросов для полупроводниковой электроники. Это, прежде всего, отсутствие единого подхода к синтезу СПА с точки зрения выполнения требований вакуумной гигиены и входного контроля чистоты исходных материалов, определения минимально допустимых фоновых концентраций примесей в кристалле и в исходных компонентах шихты, определения предельных растворимостей примесей в алмазе, коэффициентов распределения примесей в процессе роста и др. Остаются открытыми вопросы легирования алмаза в процессе роста другими примесями помимо бора и азота.

Подводя итог краткому рассмотрению соответствия достигнутого уровня технологии синтеза СПА требованиям полупроводниковой электроники, можно заключить, что в целом технология синтеза СПА *p*-типа может быть использована для получения дискретных полупроводниковых приборов, например, терморезисторов.

Легирование кристаллов СПА

Как отмечалось выше, легирование бором осуществляется в процессе роста кристаллов из расплава металлов-растворителей. Для обеспечения концентрации бора в кристаллах СПА до 10^{20} – 10^{21} см⁻³ в исходную шихту необходимо ввести примесь бора до 0.4 мас. % [57]. Что касается минимальной концентрации примеси бора в кристаллах, то она ограничивается фоновой концентрацией бора в шихте, определяемой степенью очистки от бора используемых для синтеза материалов и оснастки: графита, металлов-растворителей, литографского камня и др. Кристаллы с концентрацией бора менее 10^{17} см⁻³ удавалось выращивать в условиях «обедненного» источника примеси, когда содержание бора в шихте всего лишь в несколько раз превышает его фоновую концентрацию [91]. Следует отметить, что если не применять специальных мер, из-за присутствия фоновой примеси азота в среде кристаллизации, в кристаллах СПА наблюдается разброс концентраций донорного азота примерно в том же интервале, что указан для бора. Вследствие этого кристаллы СПА в зависимости от степени легирования бором оказываются компенсированными полупроводниками, полупроизолаторами и изоляторами. Применение геттеров позволяет уменьшить концентрацию азота в кристаллах примерно на два по-

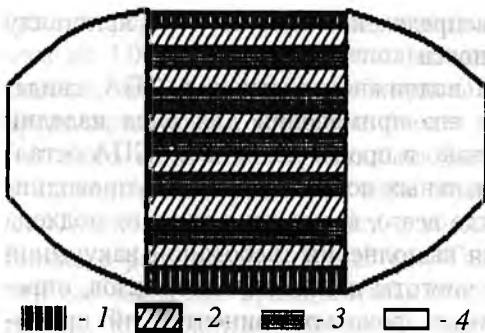


Рис. 91. Схема снаряжения контейнера.

рядка и получать слабокомпенсированные кристаллы СПА при относительно высоких уровнях легирования.

Другой возможностью уменьшить влияние примеси компенсирующего азота на электропроводность СПА является введение в среду кристаллизации одновременно с бором примеси мышьяка, но не с целью получения

n -типа проводимости, а для снижения электрической активности донорного азота как компенсирующей примеси [92]. Мышьяк характеризуется существенно меньшей растворимостью в решетке алмаза по сравнению с бором и азотом (10^{17} – 10^{18} см⁻³) и образует сложный донорный уровень с энергией активации около 0.7 эВ. В этом случае необходимо реализовать условия легирования, когда концентрация мышьяка в кристалле меньше концентрации основной легирующей акцепторной примеси бора, но сопоставима с концентрацией глубокой донорной примеси азота. Подобный подход используется в технологии легирования арсенида галлия и получил название метода двойного легирования.

Технология синтеза СПА содержала известные этапы, подробно рассмотренные в [57], а именно: приготовление шихты и снаряжение контейнера; проведение процесса синтеза; выборка кристаллов из спека; химическая очистка; отбор кристаллов по внешнему виду, форме, размерам, наличию микро- и макродефектов; магнитная и электрическая сепарация. Ниже рассмотрены основные технологические уточнения, используемые нами для реализации вышеуказанных требований к уровню легирования и степени компенсации кристаллов СПА p -типа.

На рис. 91 показана схема снаряжения контейнера для камеры УОС-40, с помощью которой осуществляется синтез СПА. Загрузка контейнера производится путем чередования слоев графита и смеси порошков металлов-растворителей никеля и марганца с размером частиц меньше 100 мкм. В последнюю вводятся легирующие примеси бора и (или) мышьяка. Графит использовался с содержанием бора, по результатам спектрального анализа, не более 0.0005 мас. %.

Для обеспечения равномерного распределения бора по реакционному объему, что особенно важно при соизмеримости концентрации бора, вводимого в шихту, с концентрацией «паразитного» бора, содержащегося в графите, использовалось перемешивание компонентов шихты с легирующими добавками в среде поверхностно-активных жидкостей. При приготовлении шихты с добавками легирующих компонентов традиционным способом (т. е. перемешиванием в специальном смесителе) недостаточно полно разбиваются комочки легирующей примеси (аморфного бора, карбида титана и т. д.), которые образуются вследствие высокой склонности мелких частиц к коагуляции. Использование поверхностно-активных жидкостей способствует диспергированию комочков на отдельные частицы. При одновременном перемешивании компонентов шихты происходит более равномерное распределение легирующих добавок в ее объеме.

С целью уменьшения разбросов сопротивления кристаллов введение бора в реакционный объем осуществлялось нетрадиционным способом с помощью специальных графитовых таблеток, содержащих бор от 0.15 до 20 мас. %. Специальная методика приготовления таблеток обеспечивала равномерное содержание бора по объему таблетки и высокую точность концентрации. Однако это не позволило существенно снизить разброс электрического сопротивления кристаллов как в пределах одной партии, так и от партии к партии синтезируемых СПА. Поэтому этот способ легирования не использовался.

Оптимальный режим синтеза кристаллов находится с использованием методов контроля давления и температуры и визуального контроля спеков и кристаллов. Преимущественный выход кристаллов с требуемой формой в ряду куб—октаэдр осуществлялся при использовании соответствующих термодинамических условий синтеза, приведенных на p — T -диаграмме (рис. 92) [89]. Однако наличие неоднородного температурного поля приводит к образованию кристаллов различного габитуса, от кубического до октаэдрического, что снижает выход требуемой формы. Отобрать максимально схожие по форме кристаллы позволяет сепарация на вибростоле. Использование магнитной и электрической сепарации способствует выделению кристаллов с минимальным содержанием включений.

Наиболее серьезными недостатками синтеза СПА на данном этапе являются отсутствие обоснованных и четко сформулированных требований к вакуумной гигиене и входному контролю используемых материалов. Решение данных вопросов позволило бы приблизить уровень технологии СПА к стандартным требованиям

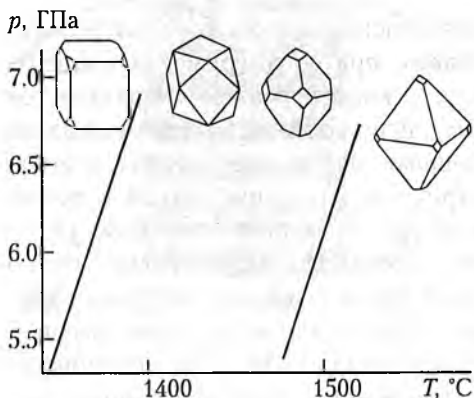


Рис. 92. Зависимость формы кристаллов от температуры и давления синтеза.

полупроводниковой электроники и тем самым, возможно, снять ряд технологических проблем, связанных с качеством СПА.

Наращивание диэлектрических и проводящих слоев алмаза на затравку

Наращивание слоя алмаза на алмазную затравку в АД типа «наковальня с лункой», используемого в синтезе алмазов методом спонтанной кристаллизации, рассмотрено в [57]. Этот процесс использовался в данной работе для герметизации кристаллов СПА, предназначенных для термосенсоров, а также для получения тонких сильнолегированных слоев алмаза с «металлической» проводимостью в качестве пленочного терморезистивного подогревателя. В первом случае удалось создать совместимый с алмазом и алмазной технологией корпус (по типу пластмассового), реализующий достоинства алмаза по теплопроводности, высокой химической стойкости, температуростойкости, во втором — разработать миниатюрные термосенсоры косвенного подогрева, по массогабаритам практически не отличающиеся от термосенсоров прямого подогрева.

Идея выращивания алмаза на затравку возникла в связи с необходимостью получения крупных качественных кристаллов с заданными физико-механическими свойствами. В условиях спонтанной кристаллизации получить такие кристаллы невозможно из-за больших трудностей поддержания в камере необходимого давления в течение длительного времени. К тому же уже в первых работах по синтезу алмазов указывалось на необходимость максимально возможного снижения скоростей роста по сравнению со спонтанным методом.

В 1970 году американскими учеными впервые был выращен крупный кристалл хорошего качества. При этом было отмечено, что если в качестве исходного вещества берется графит, то в твердофазных аппаратах трудно осуществить постоянство давления и температуры. Это связано с тем, что при размере кристалла больше 1 мм происходит локальное уменьшение давления, вызванное наличием разности плотностей графита и алмаза, изменяются условия теплопередачи. Учитывая то обстоятельство, что растворимость углерода в расплавленном никеле увеличивается с повышением температуры, можно путем помещения заправки в более холодную часть реакционного объема, добиться необходимого и контролируемого пересыщения к растущему кристаллу в области стабильности алмаза.

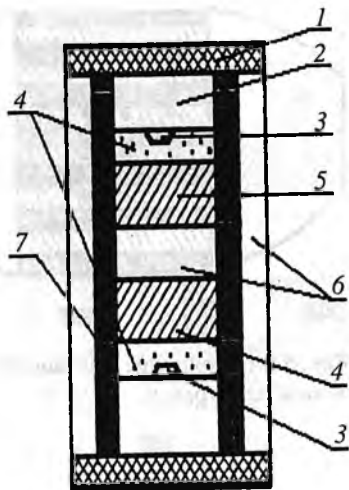


Рис. 93. Снаряжение контейнера для получения крупных кристаллов алмаза.

На рис. 93 показано снаряжение контейнера, в котором могут быть реализованы такие условия. Исходный мелкокристаллический алмаз в качестве источника углерода помещается в более горячую среднюю часть ($1450-1500^{\circ}\text{C}$), а заправки располагаются по торцам реакционного объема. При градиенте температуры 50 K/cm перепад температуры между зонами роста и растворения составляет 30 K . Плотность расплавленного металла падает по мере увеличения растворенного в нем углерода. Сохранение необходимого пересыщения, регулирование скорости зарождения новых слоев оказалось довольно сложной задачей. Совершенные кристаллы размером 3 мм требовали 55 -часового выращивания вместо теоретически вычисленных 22.5 ч .

На полученных кристаллах изучались особенности морфологии поверхности граней. При этом было установлено, что осаждение атомов углерода происходит по механизму слоевого роста. Скорость образования и высота ступеней слоев увеличиваются с пересыщением. Высота ступеней составляет несколько мкм.

В дальнейшем метод температурного градиента получил развитие, что повлекло за собой создание камер нового типа.

Уже отмечалось, что наибольшее распространение в отечественной промышленности получили аппараты высокого давления типа

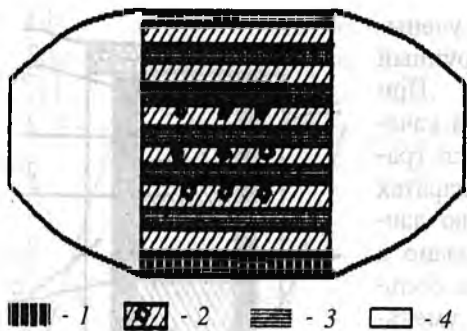


Рис. 94. Snаряжение контейнера для роста алмаза на затравку.

«наковальня с лункой», у которых отношение высоты к диаметру реакционного объема близко к единице. Такая геометрия камеры при прочих равных условиях исключает возможность создания необходимых вертикальных градиентов температуры в достаточно большой по объему зоне для роста крупных кристаллов алмазов на затравке, а размещение источника углерода в виде таблетки в

центральной части реакционного объема приводит к существенному снижению полезной его части, где располагаются затравки. Для наших целей, т. е. для получения слоя диэлектрического алмаза, использована специально разработанная методика, реализуемая в аппаратах высокого давления типа «наковальня с лункой» с применением стандартной схемы снаряжения контейнера (рис. 94).

Минимальное давление, измеренное при комнатной температуре, обеспечивающее устойчивую во времени кристаллизацию на затравке, составляет 4.15 ГПа. При повышении давления до 4.25 ГПа среди продуктов синтеза уже фиксируются спонтанно образовавшиеся кристаллы, и это свидетельствует о незначительной (около 0.1 ГПа) ширине метастабильной области на p - T -диаграмме состояния углерода, наиболее оптимальной для проведения кристаллизации на затравке в системе Ni—Mn—графит.

Процесс кристаллизации протекает в несколько этапов, схематически изображенных на рис. 95. После достижения в ячейке температуры, достаточной для образования расплава, происходит интенсивное растворение контактирующих с расплавом участков поверхности затравок, сопровождающееся проникновением расплава вдоль межфазной границы графит—алмаз. При увеличении длительности цикла на участках границы растворявшихся и не подвергавшихся растворению поверхностей затравочных кристаллов образуются макрослои алмаза, при этом наращенные слои всегда отделены от источника углерода тонкой пленкой расплава. Толщина пленки не превышает 15 мкм. Смыкание слоев наращиваемого алмаза происходит на гранях или вершинах, наиболее удаленных от основного слоя расплава. При завершении данного этапа наращивания затравочные кристаллы полностью покрыты слоем алмаза за

исключением части поверхности, контактирующей с основным слоем расплава. На следующем этапе кристаллизации через пленку расплава осуществляется транспорт углерода от источника к растущим граням.

Время от момента выхода на заданные параметры процесса по давлению и температуре до начала образования первичных наростов существенно уменьшается с увеличением давления. При 4.4 ГПа и 1520 К наличие слоя зафиксировано через 10 с, а при 4.2 ГПа и 1520 К — только через 50 с. При этом необходимо отметить,

что на скорость продвижения первичных макрослоев в тангенциальном направлении более сильное влияние оказывает повышение температуры, а при повышении давления скорость увеличивается незначительно. Толщина первичного макрослоя зависит от параметров кристаллизации и граней затравочного кристалла. Так, на гранях {100} образование первичных макрослоев происходит раньше, чем на {111}. Высота первичного макрослоя (до 0.5 мкм) на грани куба больше, чем на гранях октаэдра, причем увеличение давления приводит к увеличению высоты нарастающих слоев на обеих гранях, а повышение температуры от 1470 до 1520 К способствует некоторому уменьшению высоты первичных макрослоев. Очевидно, что для получения слоя алмаза хорошего качества на затравочном кристалле необходимо производить наращивание при минимальном давлении и максимальной температуре и использовании затравок октаэдрического габитуса. Длительность цикла кристаллизации на затравке при этом не превышает 180 с.

Исследование влияния структуры и примесного состава источника углерода на кинетику наращивания алмаза на затравке, качество границы затравка—наращенный слой и качество самого слоя показали, что одним из основных требований к материалу источника углерода является, помимо достаточно высокой степени совершенства его кристаллической структуры, минимальное количество примесей, особенно газообразных.

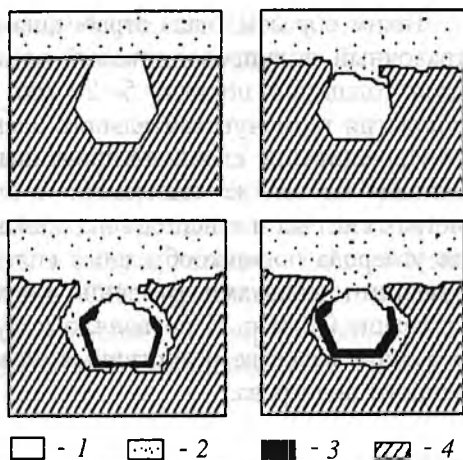


Рис. 95. Этапы кристаллизации алмаза на затравку:

1 — затравочный кристалл; 2 — расплав; 3 — нарост; 4 — графит.

Таким образом, была отработана технология наращивания на затравочный полупроводниковый алмаз алмазного диэлектрического слоя толщиной порядка 5—20 мкм в качестве герметизирующего покрытия термочувствительного элемента.

Наращивание слоев, легированных различными добавками, происходит по той же технологии с небольшими отличиями в параметрах синтеза и с использованием в качестве металла-растворителя углерода порошкообразного сплава Ni—Mn с различными легирующими добавками. Введение в исходную шихту бора в количестве свыше 0,2 мас. % позволяло получать слои вырожденного СПА p -типа в качестве резистивных элементов для термосенсоров косвенного подогрева.

Методы оценки параметров легирования СПА

Метод температурной характеристики электрического сопротивления СПА

Температурная зависимость электрического сопротивления кристаллов СПА позволяет оценить основные электрофизические параметры компенсированного полупроводника: концентрацию акцепторной примеси и ее энергию активации, степень компенсации — отношения концентрации акцепторной примеси (в p -типе полупроводника) к концентрации донорной примеси.

Температурная зависимость электрического сопротивления (электропроводности) кристаллов СПА в данной работе получалась путем снятия зависимости электрического сопротивления алмазных терморезисторов (АТР), когда на грани кристаллов нанесены омические контакты, и к ним присоединены выводы. Таким образом возможно по температурной характеристике одновременно с оценкой основных электрофизических параметров кристаллов СПА (концентрации акцепторной примеси бора (N_a) и компенсирующей примеси азота (N_d), степени компенсации K , энергии ионизации акцепторной примеси E_a) определить основные эксплуатационные параметры терморезисторов (величину номинального сопротивления R_n при комнатной температуре, температурную постоянную B , температурный коэффициент сопротивления ТКС, максимально допустимую рабочую температуру).

При разработке методики исследования основных параметров СПА по температурной зависимости сопротивления кристаллов p -типа проводимости $R(T)$ использовались следующие положения физики полупроводников:

1. Электрическое сопротивление кристаллов СПА и его зависимость от температуры выражается в следующем виде:

$$R(T) = \rho(T)(l/S), \quad (83)$$

где $\rho(T)$ — удельное сопротивление кристалла, l — длина прямоугольного образца, S — площадь его поперечного сечения. Кристаллы СПА, использованные в работе для исследования электропроводности, имели форму, близкую к кубу с размером ребра 0.5 мм. В этом случае (83) в системе СИ переписывается в виде $R(T) = 2000 \cdot \rho(T)$ и температурная зависимость сопротивления $R(T)$ кристалла определяется соответствующей зависимостью удельного сопротивления $\rho(T)$:

$$\rho(T) = \frac{1}{e \mu(T) p(T)}, \quad (84)$$

где e — заряд электрона ($1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл); $\mu(T)$ — дрейфовая подвижность дырок, $p(T)$ — концентрация дырок.

При температуре выше комнатной ($T > 400$ К) температурная зависимость подвижности определяется рассеиванием на оптических фононах в виде

$$\mu = \mu_0(T/300)^{-2.8}, \quad (85)$$

где μ_0 — подвижность дырок в алмазе при комнатной температуре, принимаемая в данной работе $100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [90].

С учетом того, что СПА p -типа проводимости, как правило, компенсированный полупроводник, концентрация дырок определялась из решения уравнения нейтральности для компенсированного полупроводника p -типа проводимости, которое сводится к следующему:

$$p(N_d + p)(N_a - N_d - p) = N_v \exp(-E_a/kT), \quad (86)$$

где N_v — эффективная плотность состояний у потолка валентной зоны. Для алмаза [93]

$$N_v(T) = 5 \cdot 10^{19} (T/300)^{3/2}. \quad (87)$$

В (83) используется решение (86) в следующем виде

$$p(T) = 0.5 \cdot (1 - K) / K \cdot N_v(T) \cdot \exp(-E_a/kT). \quad (88)$$

На основании (83)–(88) зависимость электрического сопротивления кристалла СПА p -типа проводимости от температуры представляется в следующем виде

$$R = 0.0725(1 - K) / K \cdot \exp(-E_a/kT). \quad (89)$$

В аррениусовых координатах $\lg R - 1000/T$ указанная зависимость имеет вид

$$\lg R = -1.14 + \lg \frac{K}{1-K} + 5 \cdot E_a (1000/T). \quad (90)$$

В таком виде это выражение удобно для графического определения по тангенсу угла наклона $\operatorname{tg} \alpha = 5 \cdot E_a$ энергии ионизации примеси бора $E_a = 0.2 \operatorname{tg} \alpha$, а затем по (90) — степени компенсации K .

В (90) не учитывались температурные зависимости подвижности и эффективной плотности состояний. С учетом этих зависимостей, приведенных выше, равенство (90) уточняется следующим образом

$$\lg (R \cdot (T/300)^{-1.3}) = \lg \left(\frac{2.24 \cdot K}{1-K} \right) + 5.0 \cdot E_a (1000/T). \quad (91)$$

С использованием (91) для аппроксимации температурных характеристик удается более точно определять энергию активации E_a за счет спрямления температурной характеристики.

В данной работе используется следующий порядок определения параметров СПА по экспериментальным точкам температурной характеристики:

1. На экране дисплея высвечивается температурная характеристика в координатах $\lg R (T/300)^{-1.3} - 1000/T$.

2. По величине сопротивления при двух температурах — 50 и 300°C (соответственно $1000/T_1 = 0.0018$ и $1000/T_2 = 0.0031$) — определяется тангенс угла наклона и энергия активации.

3. Степень компенсации рассчитывается по формуле (90) для двух температур T_1 и T_2 , которая приводится к виду

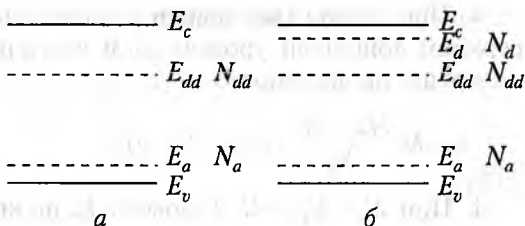
$$K = \frac{15 \cdot 10^{(\lg R_2 \cdot 0.0031 - \lg R_1 \cdot 0.0018) / 0.0013}}{1 + 15 \cdot 10^{(\lg R_2 \cdot 0.0031 - \lg R_1 \cdot 0.0018) / 0.0013}}. \quad (92)$$

Основные параметры терморезисторов рассчитываются следующим образом:

$$B = \frac{E_a}{k} = \frac{0.2 \operatorname{tg} \alpha}{8.5 \cdot 10^{-5}} \approx 2326 \operatorname{tg} \alpha. \quad (93)$$

На отдельных кристаллах СПА спонтанной кристаллизации при слабом легировании бором обнаруживаются со стороны низких температур участок «целого» наклона E_a/k , характерный для компенсированной проводимости, и участок «половинного» наклона $E_a/2k$ при высоких температурах, характерный для некомпенсированной проводимости [28]. Кроме того, при максимальных температурах свыше 450°C можно наблюдать участок насыщения, свя-

Рис. 96. Энергетическая зона алмаза: двухуровневая (а) и трехуровневая (б) модели.



занный с истощением основной примеси. В этом случае появляются дополнительные возможности для оценок концентрации бора в кристаллах по температуре истощения — T_s . Для СПА справедлива следующая формула

$$N_a = 0.8 \cdot (T_s/300)^{3/2} \cdot 10^{18}, \text{ см}^{-3}. \quad (94)$$

Наконец, еще одна возможность оценить концентрацию бора в кристаллах СПА — это использование эмпирического соотношения [81]:

$$E_a = 0.37 - 4 \cdot 10^{-8} N_a^{1/3},$$

где E_a в эВ, N_a в см^{-3} .

На основании приведенных соотношений анализировались основные параметры легирования кристаллов СПА, синтезируемых в «стандартных» условиях легирования, в том числе из обедненного источника.

Для анализа температурной зависимости электропроводности в случае одновременного легирования СПА бором, мышьяком и азотом использовалась трехуровневая модель (рис. 96, б). При различных соотношениях концентраций легирующих примесей концентрация основных носителей определялась по формулам, приведенным в [94].

1. При $N_a > N_{dd} + N_d$ (уровень E_d полностью ионизирован при любых температурах)

$$p = N_v \frac{N_a - (N_{dd} + N_d)}{N_{dd} + N_d} \cdot \exp(E_d/kT);$$

2. При $N_d < N_a < N_{dd} + N_d$ (уровень E_d полностью ионизирован в зависимости от соотношения $(N_a - N_{dd})/N_d$)

$$p = N_v \frac{N_a - N_d}{(N_{dd} + N_d) - N_a} \cdot \exp(E_d/kT);$$

3. При $N_a < N_d$ (все дырки с акцепторного уровня переходят на верхний донорный уровень E_d и частично его ионизируют) имеем инверсию проводимости и

$$n = N_c \frac{N_{dd} - N_a}{N_c} \cdot \exp(-E_{dd}/kT);$$

4. При $N_a = N_{dd} + N_d$ (уровень E_d полностью ионизирован) получается довольно громоздкое выражение для концентрации дырок, которое здесь не приводится, так как указанные условия точного равенства концентраций реализовать практически невозможно.

Приведенные соотношения использовались при исследовании особенностей электропроводности СПА, синтезируемого методом двойного легирования.

Измерения концентрации глубоких доноров методом ЭПР

Метод ЭПР позволяет определить концентрацию парамагнитного азота. Анализ формы спектра поглощения, обусловленного диспергированным парамагнитным азотом, показал, что отношение коэффициента поглощения в максимуме основной полосы 1135 см^{-1} к коэффициенту поглощения при 1290 см^{-1} (район «полочки» $1240-1320 \text{ см}^{-1}$) в диапазоне значений коэффициента поглощения α от 3 до 25 см^{-1} остается постоянным и равным $\alpha_{1135}/\alpha_{1290} = 2.9 \pm 0.3$. Кроме того, для всех алмазов типа Ib соблюдается соотношение $\alpha_{1345}/\alpha_{1290} = 0.9 \pm 0.1$.

Любые отклонения от наблюдаемых соотношений в пределах указанных значений α_{1135} можно рассматривать как проявление дополнительного поглощения, которое может быть связано с наличием поглощающего центра другой природы или неэквивалентностью пространственного окружения одиночных замещающих атомов азота в кристаллической решетке алмаза.

Использование имеющихся в литературе значений коэффициента пропорциональности при оценке концентрации парамагнитного азота в кристаллах алмаза по спектрам ИК-поглощения требует определенной осторожности. По-видимому, наблюдающийся разброс значений K отражает не только методические особенности получения и обработки экспериментальных результатов, но также связан с различными условиями получения монокристаллов синтетического алмаза (СА), на которых проводились исследования.

Абсолютное значение концентрации примеси азота в каждом кристалле определялось сравнением интенсивности спектров ЭПР этого кристалла и стандарта. Концентрация примеси азота в промежуточных стандартах $5 \cdot 10^{22}$ спин/Тл и $3 \cdot 10^{23}$ спин/Тл. Для уве-

личения точности измерялись и относительные концентрации в этих образцах.

Величина концентрации парамагнитного азота в исследуемом образце рассчитывалась по формуле

$$N_{обр} = N_{ст} \frac{[J(\Delta H)^2]_{обр} P_{ст}}{[J(\Delta H)^2]_{ст} P_{обр}}, \quad (96)$$

где $N_{ст}$ — концентрация парамагнитных центров в стандартном образце; $J_{ст}$ и $J_{обр}$ — амплитуды производной кривой поглощения; $\Delta H_{ст}$ и $\Delta H_{обр}$ — ширина линий между точками максимального наклона в спектре ЭПР стандартного и исследуемого образца, соответственно; $P_{ст}$ и $P_{обр}$ — массы стандартного и исследуемого образцов. Формула применима в тех случаях, когда в спектре ЭПР отсутствует линия обменных азотных пар. Для контроля идентичности условий регистрации спектров ЭПР при исследовании большого количества образцов в течение длительного промежутка времени спектр стандартного образца записывался до и после каждого исследуемого образца.

При относительно высоких значениях концентрации парамагнитного азота ($> (1-2) \cdot 10^{23}$ спин/Тл), когда вклад парных азотных центров в общую концентрацию становится существенным, определение $N_{обр}$ проводилось сравнением интегральных интенсивностей спектров ЭПР исследуемого и стандартного образцов, рассчитанных по нулевым моментам соответствующих спектров.

Регистрация спектров ЭПР проводилась как при комнатной температуре, так и при высоких температурах (670–870 К). Исследования при высоких температурах были необходимы по двум причинам. Во-первых, при изучении ряда образцов с низкой концентрацией азота для получения интенсивного спектра ЭПР приходилось увеличивать мощность сверхвысокочастотного (СВЧ) облучения, что приводило к насыщению наблюдаемых спектров и искажению их форм. Измерения при высокой температуре позволяли снять насыщение и получить неискаженные интенсивные спектры ЭПР при высоком уровне СВЧ мощности. Во-вторых, хотя в основном использовались кристаллы, не содержащие ферромагнитных включений, искажающих спектр ЭПР, в отдельных образцах такие включения все-таки имелись, и чтобы устранить их влияние на спектры ЭПР измерения проводились при температурах выше точки Кюри ферромагнетика, составляющего включения.

До значений концентраций $\approx 5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ зависимость между содержанием азота и интенсивностью полосы 1135 см^{-1} описывается линейным уравнением $N = K\alpha_{1135}$, где $K = 1.6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ (коэффициент

корреляции на линейном участке экспериментальной зависимости равен 0.96). Полученная величина K близка к значениям, приведенным в других работах ($0.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $0.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно). Эти результаты относятся к небольшим по размеру кристаллам СА, выращенным примерно в идентичных по промышленной технологии условиях. Значение $K = 4.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ было получено при исследовании крупных кристаллов, синтезированных в особых лабораторных условиях при низких скоростях роста, что могло привести к несколько другому характеру вхождения и распределения примесного азота в кристаллах. При значениях $N > 5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ экспериментальные точки ложатся левее прямой, и отклонение от линейной зависимости с увеличением азота в кристаллах СА возрастает.

На основании данных опытов с учетом результатов анализа продуктов сжигания СА в вакууме было сделано предположение, что при высоких концентрациях диспергированного азота ($2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) весь примесный азот фиксируется методом ЭПР. Впоследствии было показано, что парамагнитный азот распределен в кристаллах случайным образом и при концентрациях выше $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдается интенсивный рост числа сложных парамагнитных комплексов и непарамагнитных центров. Появление непарамагнитных азотных центров, аналогичных центру А в природных алмазах типа Ia, должно привести к появлению в спектрах поглощения СА дополнительного поглощения при 1290 см^{-1} . Для таких кристаллов отношение $\alpha_{1135}/\alpha_{1290}$ было бы меньше, чем для кристаллов чистого типа Ib. В исследованиях использовались кристаллы СА с $\alpha_{1135}/\alpha_{1290} = 2.9$ даже при самых высоких концентрациях парамагнитного азота. Если для СА справедлив закон случайного распределения примесного азота, то появления непарамагнитных азотных центров следует ожидать при расстояниях между атомами азота $\sim 3.5a$, где a — постоянная решетки алмаза. При таких расстояниях локальная симметрия дефектного центра в виде атома азота в замещающем положении, очевидно, сохраняется. Следовательно, при концентрации азота в кристаллах выше некоторой критической часть атомов азота уже непарамагнитна и не фиксируется в спектрах ЭПР, тогда как в колебательных спектрах эти атомы остаются оптически активными.

Другие парамагнитные центры с близким к «азотному» g -фактором также могут присутствовать в кристаллах СА с низким содержанием азота, но в количествах, не обнаруживаемых методом ЭПР. При увеличении содержания парамагнитного азота в кристаллах СА концентрация этих центров также увеличивается. Вклад

их в сигнал ЭПР становится ощутимым при концентрации парамагнитных центров $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Если это предположение справедливо, то этот вклад для кристаллов с $\alpha_{1135} = 40 \text{ см}^{-1}$ составляет $1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Такие концентрации дефектных центров хорошо фиксируются методами оптической спектроскопии. Однако отсутствие в спектрах поглощения исследованных кристаллов дополнительных полос поглощения, не свойственных кристаллам СА чистого типа Ib, делает это предположение маловероятным.

Наблюдаемые отклонения от линейности полученной зависимости между интенсивностью ИК-полосы поглощения 1135 см^{-1} и концентрацией парамагнитного азота, по-видимому, связаны прежде всего с отклонениями от основного закона светопоглощения — закона Бугера-Ламберта-Бера. В случае СА эти отклонения становятся заметными при концентрации поглощающих центров $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Электропроводность полупроводникового алмаза

Основные экспериментальные данные (краткий обзор)

В большинстве работ электропроводность СПА исследовалась в интервале температур от гелиевых до 600°C на кристаллах p -типа проводимости, выращенных методом спонтанной кристаллизации. Ниже рассматриваются основные результаты этих исследований по материалам отечественных публикаций при сопоставимых условиях синтеза, используемых АВД, качестве исходного сырья. Легирование бором осуществлялось в процессе роста из среды кристаллизации как с применением специальных мер к уменьшению концентрации азота в кристаллах, так и без них. Концентрация бора в кристаллах СПА находилась в интервале 10^{16} – 10^{21} см^{-3} , азота 10^{17} – 10^{21} см^{-3} . Минимальные значения концентраций ограничивались чистой используемого сырья и присутствием атмосферного азота в АВД. Следует отметить, что в условиях спонтанной кристаллизации в пределах даже одного процесса синтеза концентрации бора и азота от кристалла к кристаллу могут отличаться в десятки раз.

Отмеченные интервалы концентраций бора и азота в кристаллах позволили в [81] предложить четыре группы классификации по уровню легирования бором и степени компенсации, а именно, выделить группы сильно- и слаболегированных, а в каждой из них соответственно слабо- и сильнокомпенсированных кристаллов СПА. Исходя из технологических возможностей легирования бором и азотом, методом спонтанной кристаллизации весьма труд-

но получить наиболее чистые некомпенсированные и слаболегированные кристаллы СПА.

Следует отметить, что при высоких и сопоставимых значениях концентрации бора и азота в кристаллах возможно образование парных центров типа бор—азот в виде двух атомов В и N в соседних узлах решетки (В—N комплексы или D-центры). Использование геттеров азота одновременно с уменьшением концентрации азота уменьшает и концентрацию D-центров. Следует ожидать сильное влияние D-центров на концентрацию дырок в валентной зоне, а следовательно, на электропроводность алмаза. Однако эти вопросы практически не исследованы.

В последние годы интенсивно проводятся работы по синтезу крупных кристаллов СПА на затравку в поле температурного градиента [82]. Исследования электропроводности подобных кристаллов показали, что в отличие от кристаллов спонтанной кристаллизации для них характерна низкая степень компенсации в широком интервале концентраций бора.

Электропроводность СПА в широком интервале температур характеризуется несколькими компонентами проводимости, обусловленными различными физическими механизмами переноса носителей, что проявляется на зависимости электрического сопротивления кристаллов от температуры, построенной в аррениусовых координатах, в виде участков с различным наклоном (различной энергией активации), рис. 97.

В общем виде электропроводность СПА p -типа можно представить в виде суммы компонентов, определяемых переносом дырок по валентной зоне за счет ионизации акцепторного уровня бора σ_1 , по ионизованным акцепторам A^+ — σ_2 , по локализованным состояниям примеси (прыжковая проводимость) — σ_3 , по поверхностным состояниям — σ_0 :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_0. \quad (97)$$

Компонент собственной проводимости σ_i за счет переходов носителей зона—зона в реальном интервале температур пренебрежимо мал из-за большой ширины запрещенной зоны алмаза.

В области высоких температур в случае некомпенсированного полупроводника компонент σ_1 -проводимости характеризуется наклоном $E_a/2k$, для сильно компенсированного — E_a/k . При промежуточных значениях компенсации $k = 0.1-0.8$ по мере роста температуры на зависимости электрического сопротивления от температуры (температурной характеристике — ТХ) можно наблюдать переход от «целого» к «половинному» наклону. В зависимос-

ти от степени легирования бором переходная область занимает относительно большой интервал температур до 100°C . Среди многочисленных работ по электропроводности СПА указанная особенность ТХ кристаллов СПА отмечена лишь в [81], что, вероятно, связано с технологическими трудностями синтеза методом спонтанной кристаллизации кристаллов с низкой степенью компенсации.

В области высоких температур, превышающих $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$, также в зависимости от уровня легирования бором, отмечается область истощения примеси, когда электропроводность СПА практически перестает зависеть от температуры. Такой участок показан на рис. 97.

Сложная температурная характеристика электропроводности кристаллов СПА ограничивает возможности их практического применения, в частности, в качестве терморезисторов прямого подогрева с отрицательным ТКС. В последнем случае в интервале температур эксплуатации $20\text{--}500^{\circ}\text{C}$ предпочтительно иметь температурную характеристику с одним, или, по крайней мере, с двумя участками постоянного наклона, причем желательно, чтобы эта характеристика формировалась за счет одного компонента электропроводности, а именно σ_1 -проводимости. Это связано не только с большим разбросом электрических параметров приборов, но и с возможным появлением дополнительных причин нестабильности и снижения надежности приборов [95]. Поэтому для применения СПА в терморезисторах необходимо подбирать такие условия синтеза и легирования, которые позволили бы в рабочем интервале температур обеспечить действие преимущественно одного механизма переноса носителей σ_1 . Как видно из дальнейшего рассмотрения, выполнить это требование для СПА весьма трудно.

В СПА спонтанной кристаллизации в широком интервале температур преимущественно проявляются компонент высокотемпературной проводимости по валентной зоне за счет ионизации примеси бора (σ_1 -проводимость) и компонент низкотемпературной прыжковой проводимости (σ_3 -проводимость), причем в последнем

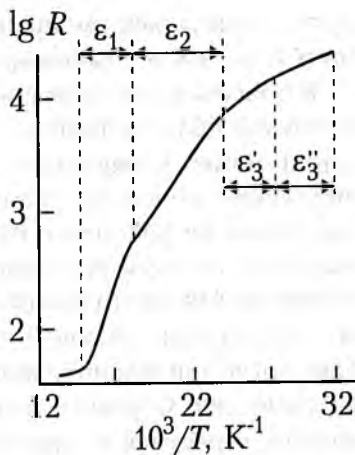


Рис. 97. Зависимость сопротивления СПА от температуры и компонента электропроводности.

случае отмечались как прыжки носителей по соседним атомам примеси — σ'_3 , так и с переменной длиной прыжка — σ''_3 .

В слабокомпенсированных полупроводниках ($K < 0.2$) в промежуточной области температур и ограниченном интервале концентраций может проявляться σ_2 -проводимость, связываемая с передвижением дырок по однократно ионизированным акцепторам A^+ . Состояние второй дырки на нейтральном акцепторе имеет большой радиус, и поэтому при промежуточной концентрации примесей их волновые функции сильно перекрываются, что позволяет говорить об образовании широкой A^+ -зоны. σ_2 -проводимость должна наблюдаться при значительной концентрации примесей и при малой компенсации. С уменьшением легирования A^+ -зона сужается, и ее энергия стремится к энергии активации, близкой к σ_1 . Увеличение компенсации облегчает условия σ_3 -проводимости и ухудшает условия σ_2 -проводимости.

Энергии активации проводимостей в (97) соотносятся как $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3$, причем $\varepsilon_2 = 0.9\varepsilon_1$. При концентрациях примеси бора менее 10^{17} см^{-3} значение $\varepsilon_1 = 0.37 \text{ эВ}$. С ростом концентрации бора энергия активации ε_1 уменьшается согласно (95).

Возбужденные состояния атомов бора образуют дискретные уровни 0.305, 0.348, 0.364, 0.291 эВ [96], однако их роль в электропроводности алмаза не исследована.

Компоненты проводимости σ_2 и σ_3 не являются характерными для традиционных материалов полупроводниковой электроники, и их роль в стабильности и надежности приборов практически не изучена. (Под стабильностью здесь понимается прежде всего отсутствие гистерезиса и воспроизводимости с точностью не хуже 10 % температурной характеристики сопротивления при многократном термоциклировании кристаллов в интервале температур 20–500°С.)

Присутствие в (97) компонента поверхностной проводимости может вызвать трудности с обеспечением надежности алмазных приборов из-за невоспроизводимости температурной характеристики в интервале температур от комнатной до 250°С [97]. Поверхностная проводимость связывается с электронным обменом носителей тока с поверхностными состояниями вследствие процессов адсорбции и десорбции на поверхности.

Обработывая поверхность алмаза различными химическими соединениями, можно изменять ее способность адсорбировать различные вещества и влиять на величину поверхностной проводимости [98].

Наличие на поверхности алмаза функциональных групп типа С-Н, С-ОН и других приводит к локализации свободных валентностей поверхностных атомов. Только на поверхностях, сколотых в высоком вакууме, нет покрова из функциональных групп. Химическая обработка (природа среды, температура, продолжительность) существенным образом влияет на химическое состояние поверхности алмаза. Так, обработка поверхности с различным исходным состоянием смесью 50 объемных частей 96 %-ного H_2SO_4 , 30 объемных частей олеума и 30 объемных частей 75 %-ной HNO_3 (смесь Муассона) в течение 10–15 мин при 300°C приводит к однородной в химическом отношении поверхности за счет создания одинаковых функциональных групп. К такому же эффекту приводит четырехчасовая обработка поверхности алмаза парами воды в присутствии КОН при 900°C [28].

В [97] исследовалась поверхностная электропроводность алмаза методом газовых циклов, использованных ранее для германия и кремния. Показано, что нагрев на воздухе свыше 620 К заряжает поверхность алмаза отрицательно за счет хемосорбции кислорода и увеличивает дырочную проводимость поверхности, а также повышает концентрацию активных центров адсорбции паров воды; обработка этиловым спиртом заряжает поверхность положительно, понижая дырочную проводимость и разрушая или нейтрализуя центры адсорбции воды; пленка воды стабилизирует активные центры, и во влажной атмосфере повышенная проводимость сохраняется более 30 суток. Подобные результаты указывают на необходимость герметизации электронных приборов на алмазе и на важную роль защиты и стабилизации поверхности для обеспечения высокой надежности приборов.

В области промежуточного легирования бором в зависимости от степени компенсации отмечается проявление всех трех компонентов электропроводности с энергиями активации ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_3 .

На рис. 98 приведены результаты исследования различными авторами электропроводности кристаллов СПА в широком интервале концентраций бора и степени легирования [96, 99, 100].

Для кристаллов с концентрацией бора свыше 10^{18} см^{-3} и различной компенсацией характерно присутствие высоко- и низкотемпературных экспоненциальных участков с широким спектром энергий активации. Анализ зависимости энергии активации от концентрации бора этих участков ТХ позволил связать их появление с прыжковой проводимостью. В случае слабой компенсации $K \ll 0.1$ энергия активации прыжковой проводимости определяется как

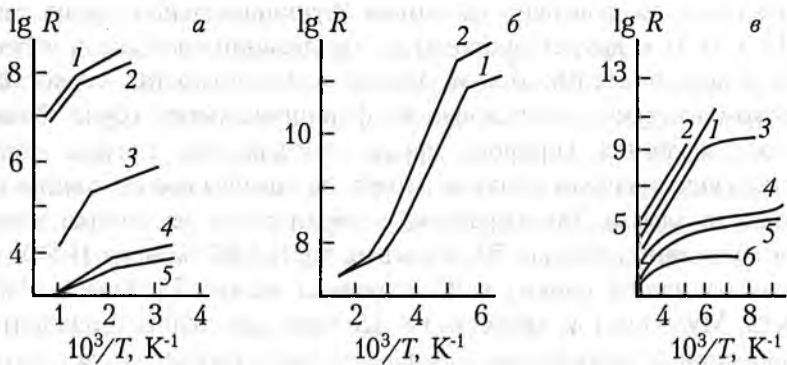


Рис. 98. Зависимости сопротивления от температуры кристаллов СПА *p*-типа с различным уровнем легирования бором N_a и степенью компенсации k по данным различных авторов:

а) 1 — $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $k = 0.98$; 2 — $N_a = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $k = 0.9$; 3 — $N_a = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $k = 0.2$; 4 — $N_a = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $k = 0.06$; 5 — $N_a = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $k = 0.04$ [96];

б) слаболегированный СПА при сильной компенсации $N_a + N_d < 10^{17} \text{ см}^{-3}$: 1 — $\varepsilon_1 = 0.42 \text{ эВ}$, 2 — $\varepsilon_2 = 0.46 \text{ эВ}$ [100];

в) 1, 2 — природный алмаз. 3—6 — СПА с различным содержанием бора. Масштабы кривых: 1 — $\times 10$; 2 — $\times 3$; 3, 4 — $\times 1$; 5 — $\times 0.1$; 6 — $\times 0.01$ [99].

$$\varepsilon_3 = \frac{0.61e^2}{\chi d} \quad (98)$$

В случае сильной компенсации $(1 - K) \ll 1$

$$\varepsilon_3 = \frac{e^2}{\chi d \sqrt{2} \sqrt[3]{1 - k}} \quad (99)$$

где d — среднее расстояние между атомами примеси, связанное с концентрацией соотношением $d = 0.62 N^{-1/3}$, χ — диэлектрическая постоянная.

Было показано, что энергия активации низкотемпературных участков определяется энергией активации прыжковой проводимости, причем последняя для сильнокомпенсированных алмазов превышает энергию активации проводимости слабокомпенсированного алмаза в соответствии с (98), (99).

Механизм электропроводности на высокотемпературных участках интерпретировался по-разному для сильно- и слаболегированных СПА. В первом случае из-за очень низкой энергии активации (значительно ниже 0.37 эВ) предполагался механизм электропроводности по дислокациям или по зоне возбужденных состояний. Во втором случае энергия активации проводимости связывалась с

энергией активации ε_2 — проводимости по однократно ионизированным акцепторам.

В [99] по обращению в нуль энергии активации проводимости оценена концентрация бора, отвечающая переходу СПА в металлическое состояние, которая оказалась равной $(0.8-2.8) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

В [96] исследовались кристаллы СПА в виде октаэдров и с пригупленными гранями куба размером до 0.1 мм, выращенные в условиях геттерирования азота. Методом магнитосопротивления была измерена подвижность дырок. Электрическое сопротивление образцов составляло 23—204 кОм, что соответствовало концентрации бора около 10^{17} см^{-3} при довольно высокой степени компенсации азотом — около 0.9. Подвижность дырок находилась в интервале $600-800 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Энергия активации составляла около 0.35 эВ.

Близкие к случаю слабокомпенсированного СПА результаты приведены на рис 98, б. В этом случае синтез осуществлялся с геттерированием азота, а бор специально не вводился в среду кристаллизации, т. е. использовалось фоновое легирование бором, содержащимся в графите до 0.01 мас. %. При комнатной температуре электрическое сопротивление кристаллов составляло около 10^5 Ом , что связывалось с малой концентрацией бора и сильной компенсацией, а отмеченное увеличение энергии активации бора свыше 0.37 эВ объяснялось повышением уровня бора потенциалом заряженных примесных центров при сильной компенсации.

Электропроводность сильнолегированного СПА в интервале температур 2—700 К, легированного бором с одновременным геттерированием азота, исследовалась в [101] — рис. 98, в.

В интервале температур 90—700 К при $5 \cdot 10^{19} < N_a < 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ электропроводность описывается соотношением

$$R = R_1 \exp(\varepsilon_1/kT) + R_2 \exp(\sigma_2/kT).$$

Электропроводность по валентной зоне преобладает при $T > 290 \text{ К}$ с $\varepsilon_1 = 0.15-0.08 \text{ эВ}$. Авторы отмечают, что по сравнению со случаем легирования бором менее 10^{19} см^{-3} температура, при которой становится превалирующим компонент прыжковой проводимости, снижается с 500 К до 300 К. Превышение легирования бором свыше $7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ приводит к металлическому характеру электропроводности во всем исследованном интервале температур, что связывается с проводимостью по узкой зоне примесных состояний, отделенной от валентной зоны.

Из-за присутствия с СПА неизбежных микро- и макровключений металлов-растворителей и материала контейнера следует ожи-

дать нарушения дальнего порядка алмазной решетки и, как следствие, появления дополнительных механизмов электропроводности, связанных с присутствием хвостов зоны проводимости и валентной зоны и локализованных состояний в запрещенной зоне [102]. Однако данные по подобным исследованиям в СПА практически отсутствуют.

Рассмотренные результаты исследований электропроводности на кристаллах СПА спонтанной кристаллизации позволяют сделать следующие выводы.

1. Наиболее полно исследована электропроводность кристаллов СПА, в которой преобладают компоненты σ_1 - и σ_2 -проводимости, т. е. обусловленные соответственно дырками в валентной зоне, перешедшими с уровня бора, с энергией активации 0.15–0.35 эВ и прыжковой проводимостью с энергией активации менее 0.1 эВ. Для применения в твердотельной электронике наиболее приемлемы кристаллы с преобладающей σ_1 -проводимостью в интервале рабочих температур.

2. Отмечается возможность проявления компонента σ_2 -проводимости с энергией активации, близкой к энергии активации акцепторного уровня, но имеющиеся данные не позволяют сделать заключение о ее возможном использовании в электронных приборах.

3. В интервале температур от комнатной до 500°C выделение в кристаллах СПА одного механизма электропроводности с постоянной энергией активации является чрезвычайно сложной технологической задачей синтеза и легирования.

4. Отмечается зависимость физико-химического состояния поверхности алмаза от состояния окружающей среды, что ставит задачу разработки методов стабилизации поверхности и герметизации алмазных приборов.

5. Практически отсутствуют данные по стабильности сопротивления кристаллов СПА при воздействии различных дестабилизирующих факторов и надежности приборов алмазной электроники.

Кристаллы СПА для терморезисторов

Кристаллы СПА p -типа проводимости приборного качества для терморезисторов должны удовлетворять, прежде всего, требованиям, предъявляемым к величине номинального сопротивления при 25°C — R_{25} и допустимому отклонению сопротивления от номинального значения (допуску). Последнее требование является достаточно жестким, так как предполагает, что в условиях эксплуатации величина номинального сопротивления не должна выходить за допустимый интервал, который для современных требований к

применению терморезисторов составляет, как правило, не более 1 %. В подавляющем большинстве случаев применяются терморезисторы с отрицательным ТКС, особенно в качестве чувствительного элемента в электронных тепловых датчиках, в которых используются номинальные значения сопротивления в интервале 1—20 кОм. Допуск на номинальное сопротивление серийно выпускаемых терморезисторов на металлооксидных аморфных полупроводниках находится в широком диапазоне значений от нескольких процентов до многих десятков процентов, что свидетельствует о невысокой стабильности температурной характеристики. Монокристаллические полупроводники, например кремний, позволяют существенно улучшить стабильность электрического сопротивления терморезисторов и уменьшить величину допуска. Однако температурная характеристика сопротивления кремния часто не удовлетворяет требованиям к другим параметрам. К тому же максимальная температура подавляющего большинства серийно выпускаемых терморезисторов не превышает 150—300°C, чего недостаточно для многих применений.

В данной работе основной задачей синтеза кристалла СПА методом спонтанной кристаллизации являлось обеспечение преимущественного выхода кристаллов с сопротивлением при комнатной температуре в интервале 0.05—50 кОм, способных обеспечить допуск на номинальное сопротивление при комнатной температуре или в интервале рабочих температур 1—3 %.

Ниже приводятся результаты исследований электропроводности кристаллов СПА, выращенных методом спонтанной кристаллизации, в интервале температур от комнатной до 500°C. Термодинамические и кинетические условия синтеза сохранялись примерно одинаковыми для всех рассматриваемых кристаллов. Легирование бором осуществлялось таким образом, чтобы обеспечить максимально возможные интервалы его концентрации в кристаллах и иметь возможность получения кристаллов СПА от полуизолирующего и слаболегированного до сильнолегированного и вырожденного (с металлической проводимостью) алмаза.

Использовались следующие способы легирования бором.

1. Путем введения в исходную шихту бора 0.1—0.4 мас. %, при отсутствии в ней добавок геттера азота или при содержании в шихте геттера азота (Ti или TiC) до 6 мас. %.

2. Использование обедненного источника с содержанием бора в шихте не менее 0.03—0.05 %.

3. Применение «двойного легирования», когда в дополнение к «глубокой» компенсирующей примеси азоту в шихту вводилась «мелкая» компенсирующая примесь мышьяк.

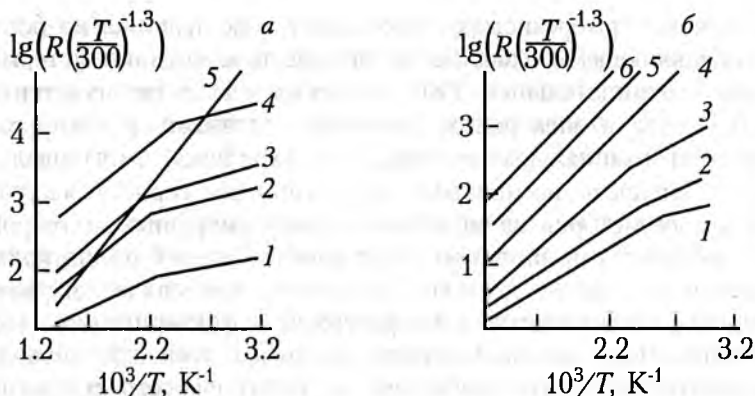


Рис. 99. Температурные зависимости сопротивления кристаллов СПА, синтезируемых при отсутствии геттера азота в шихте (а) и в присутствии геттера (б). Температурная поправка на оси ординат учитывает зависимость подвижности дырок в алмазе от температуры. Содержание бора в шихте (мас. %, в квадратных скобках — содержание геттера в шихте):
 а) 1 — 0.2; 2 — 0.1; 3 — 0.07; 4 — 0.05; 5 — 0.03;
 б) 1 — 0.2 [1.0 TiC]; 2 — 0.1 [1.0 Ti]; 3 — 0.07 [1.0 Ti]; 4 — 0.05 [1.0 Ti]; 5 — 0.03 [6.0 TiC]; 6 — 0.01 [6.0 TiC].

На рис. 99, а приведены наиболее характерные ТХ кристаллов СПА, выращенных при различном содержании бора в шихте без использования геттеров азота, а на рис. 99, б — с использованием геттеров азота.

Кристаллы СПА в случае синтеза без применения геттера азота являются сильнокомпенсированными ($K > 0.99$) при изменении концентрации бора в кристаллах в интервале $5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В области низких температур для этих кристаллов характерно присутствие участка прыжковой проводимости с низкой энергией активации (зависимости 1—4 на рис. 99). В области высоких температур наблюдается σ_1 -проводимость, энергия активации которой уменьшается с ростом концентрации бора в алмазе от 0.37 эВ до 0.25 эВ.

В случаях применения геттера азота прыжковая проводимость начинала проявляться при более низких температурах (комнатной и ниже) и отчетливо проявлялась лишь для низкоомных кристаллов при температуре выше комнатной. Кристаллы оставались компенсированными, но степень компенсации была меньше, чем в случае отсутствия геттеров азота в процессе синтеза $0.9 < K < 0.99$. В области высоких температур также наблюдается σ_1 -проводимость примерно с теми же значениями энергии активации, что и для кристаллов, синтезируемых без геттера. В области высоких темпе-

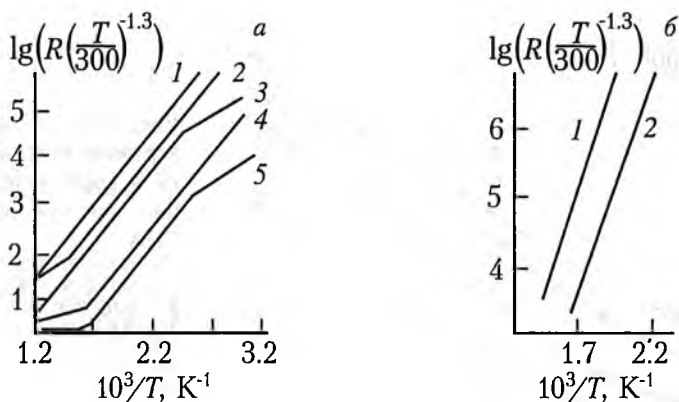


Рис. 100. Температурные характеристики кристаллов СПА из различных партий, синтезируемых из «обедненного» источника бора в присутствии геттера (а) и кристаллов с высоким сопротивлением полуизолирующего СПА (б).

ратур также отмечался механизм σ_1 -проводимости. Следует отметить, что этот механизм был характерен для всей области температур 20–500°C для существенно большего числа кристаллов, чем в случае синтеза в отсутствие геттера (зависимости 4–6 рис. 99, б). Таким образом, наблюдаемые нами температурные характеристики электрического сопротивления кристаллов СПА, выращенных в «стандартных» условиях спонтанной кристаллизации и легирования бором как в присутствии геттера азота, так и без него, принципиально не отличаются от приведенных другими авторами и рассмотренных выше.

На рис. 100 приведены температурные характеристики кристаллов СПА, выращенных в условиях обедненного источника. В этом случае при содержании бора в шихте примерно в 5–10 раз превышающую фоновую концентрацию («обедненный» источник) удавалось преимущественно получать кристаллы с σ_1 -проводимостью во всем интервале температур 20–500°C (зависимость 1 и 3). Кристаллы в большинстве своем характеризовались высокой степенью компенсации, но на некоторых отмечалась промежуточная степень ($K = 0.5$ – 0.9). Энергия активации для этих кристаллов была максимальной — 0.35–0.37 эВ (рис. 100, а). Как следствие низкой концентрации бора в решетке алмаза обнаруживаются кристаллы с насыщением проводимости при 450–550°C (зависимость 5). При промежуточных значениях компенсации в высокотемпературной области можно наблюдать «половинный» наклон температурной характеристики сопротивления (зависимость 2). Однако подобные

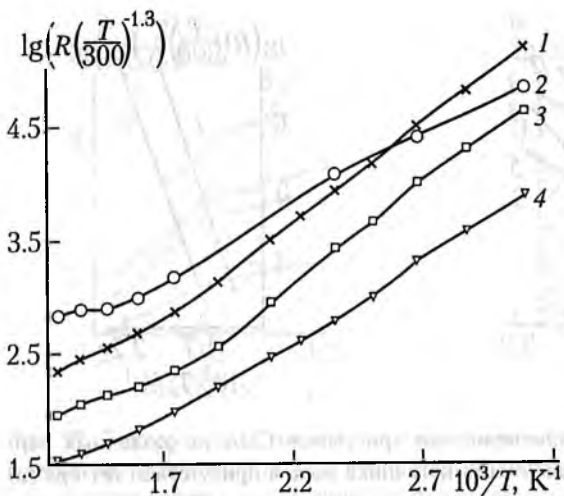


Рис. 101. Влияние содержания бора и мышьяка в среде кристаллизации на сопротивление СПА:

- 1 — 0.1 % В, 2 % As;
- 2 — 0.1 % В, 1 % As;
- 3 — 0.05 % В, 1 % As;
- 4 — 0.1 % В, 0 % As.

кристаллы составляли лишь малую часть из общего числа кристаллов, синтезируемых в одном процессе (10–20 %). Это обусловлено, вероятно, тем, что из-за малого содержания бора в источнике оказывается весьма критичной технология приготовления и перемешивания материалов шихты, вследствие чего возможна перекомпенсация бора фоновой примесью донорного азота и даже инверсия проводимости. Об этом свидетельствует появление полуизолирующих кристаллов с ТХ с энергией активации 1.7 эВ, которая совпадает с энергией активации уровня азота (рис. 100, б). В этом случае отмечаются сильный гистерезис и нестабильность сопротивления.

На рис. 101 приведены ТХ кристаллов СПА, синтезируемых с применением двойного легирования. Сущность метода заключалась в одновременном легировании алмаза двумя компенсирующими примесями: азотом по типовой технологии с использованием геттера и мышьяком путем его специального введения в зону роста. Содержание примесей в зоне кристаллизации подбиралось таким образом, чтобы обеспечить в кристаллах концентрацию мышьяка, примерно равную концентрации азота, не допуская инверсии типа проводимости или получения полуизолирующих кристаллов. В этом случае, вероятно, удавалось подавить электрическую активность азота и обеспечить промежуточные степени компенсации за счет мышьяка.

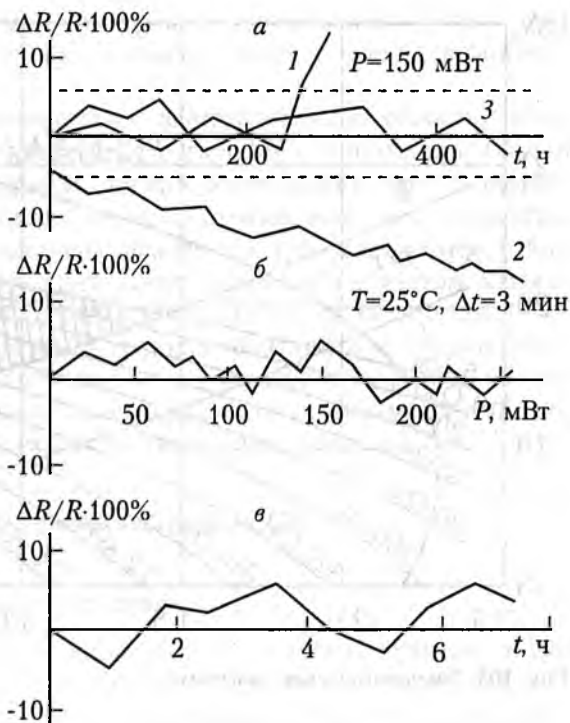
Полученные кристаллы СПА характеризовались невысокой степенью компенсации $K < 0.9$, о чем свидетельствовало наличие «по-

Рис. 102. Изменение сопротивления ТС при различных испытаниях:

a — длительная электрическая тренировка в течение 450 ч при электрической мощности 150 мВт при температуре кристалла, близкой к 500°C;

б — кратковременная электрическая тренировка в течение 3 мин при нарастающей величине электрической мощности (температура кристалла) от 10 мВт до 300 мВт на каждом шаге, с промежуточными трехминутными выдержками и последующим измерением сопротивления;

в — выдержка при 450°C с периодическим измерением сопротивления.



ловинного» наклона в области высоких температур, а электрическое сопротивление составляло 1–100 кОм.

Из приведенных данных можно заключить, что кристаллы СПА можно получать с электрическим сопротивлением при комнатной температуре в широком интервале от единиц до сотен кОм. Однако, чтобы использовать кристаллы СПА в качестве материала терморезисторов, необходимо было оценить возможности обеспечения на них малой величины допуска, т. е. обеспечить изменение сопротивления, по крайней мере, не более 3–5 % при длительных воздействиях основных дестабилизирующих факторов (температуры, термоциклов, электрической нагрузки и пр.), определяемых условиями эксплуатации терморезисторов. Для оценки этих возможностей проводились длительные (до 50 ч) испытания кристаллов отдельных выборок при температуре 400°C и под электрической нагрузкой (150 мВт).

На рис. 102 приведены относительные изменения электрического сопротивления кристаллов СПА в процессе различных испытаний.

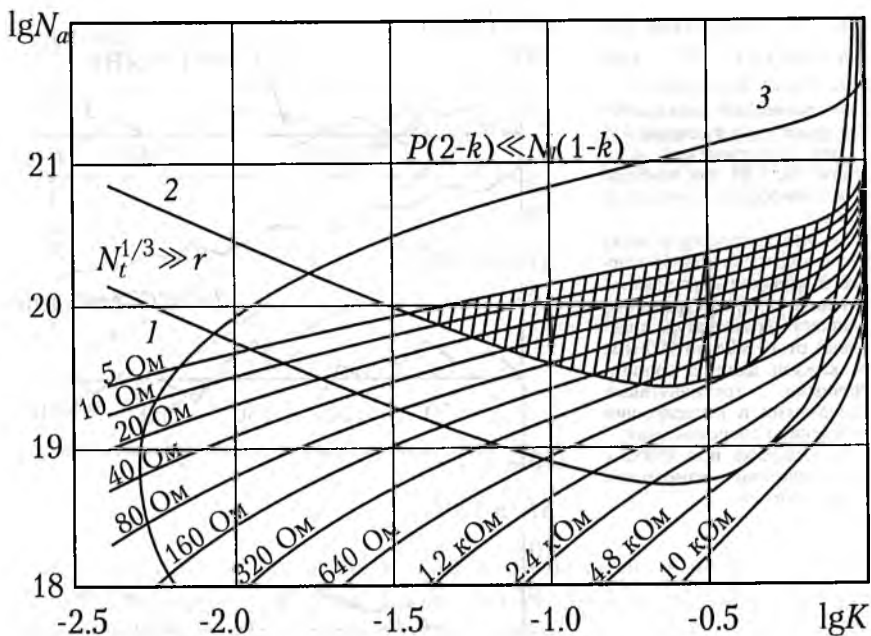


Рис. 103. Технологическая диаграмма.

Подобные испытания показали, что на подавляющем большинстве кристаллов, выращенных в идентичных условиях синтеза и легирования, обеспечить величину допуска менее 10–20 % удастся в следующих случаях: при синтезе с использованием геттеров азота для низкоомных кристаллов (50–1000 Ом) с промежуточной степенью компенсации; для кристаллов, выращенных в условиях обедненного источника, с низкой степенью компенсации $K < 0.5$; для кристаллов, выращенных методом двойного легирования при промежуточной степени компенсации.

Основной вид нестабильности сопротивления заключался в резком выходе за пределы допустимого интервала номинальной величины сопротивления (зависимость 1 рис. 102, а), спустя какое-то время после начала испытаний или, как правило, монотонное увеличение сопротивления в процессе испытаний (зависимость 2 рис. 102, а) с последующей стабилизацией его величины.

Так как величина допуска 10–20 % неприемлема для современных терморезисторов, в [95] проведены теоретические исследования принципиальных возможностей получения кристаллов СПА, способных обеспечить изготовление прецизионных терморезисторов с величиной допуска 1–3 %. Показано, что это можно обеспе-

чить для кристаллов с высоким уровнем легирования (сопротивление кристаллов 20–200 Ом) и промежуточной степенью компенсации $0.2 < K < 0.8$.

Этим значениям соответствует заштрихованная область, показанная на рис. 103 в координатах логарифм концентрации бора в кристаллах СПА — логарифм степени компенсации при различных значениях величины номинального сопротивления как параметра. Указанная область ограничена исходя из требования отсутствия перекрытия волновых функций атомов примеси и с учетом ограничений на радиус экранирования (длину Дебая) (зависимости 1–3). Из рисунка видно, что верхняя граница значений номинального сопротивления с низким допуском может достигать 5–6 кОм, однако в этом случае резко снижается интервал допустимых значений степени компенсации, что технологически трудно выполнить.

Конструкции и технологии терморезисторов на СПА

Базовые конструкции терморезисторов

Разработаны две основные конструкции алмазных прямого подогрева терморезисторов: бескорпусная в виде кристалла СПА с двумя омическими контактами и выводами и корпусная, где кристалл СПА размещен в стеклянной трубке между двумя аксиальными выводами [81]. Последняя конструкция аналогична диодам типа КД521, 2Д413 в стеклянном корпусе.

Базовая конструкция бескорпусного алмазного терморезистора приведена на рис. 104, а. Она представляет собой кристалл СПА 1, на противоположные грани которого нанесены омические контакты 2 и присоединены проволочные выводы 3. На рис. 104, б бескорпусной терморезистор защищен от воздействия окружающей среды тонким монокристаллическим слоем диэлектрического алмаза 4, который выращен на исходный кристалл 1 как на затравку. В этом случае омические контакты 2 наносятся через окна в диэлектрическом слое. Другая модернизация базовой конструкции, в которой кристалл защищен стеклом или керамикой, приведена на рис. 105, а. Последняя конструкция аналогична конструкции пиллистора.

На рис. 104, г и рис. 105, б бескорпусный терморезистор 1 размещен на торце медного стержня 6. Первая конструкция предназначена для применения в качестве чувствительного элемента датчиков расхода жидкостей. В этом случае медный стержень размещается перпендикулярно потоку и выполняет роль нагревательного элемента, температура которого зависит от скорости потока жидкости. Вторая конструкция представляет собой микронагреватель,

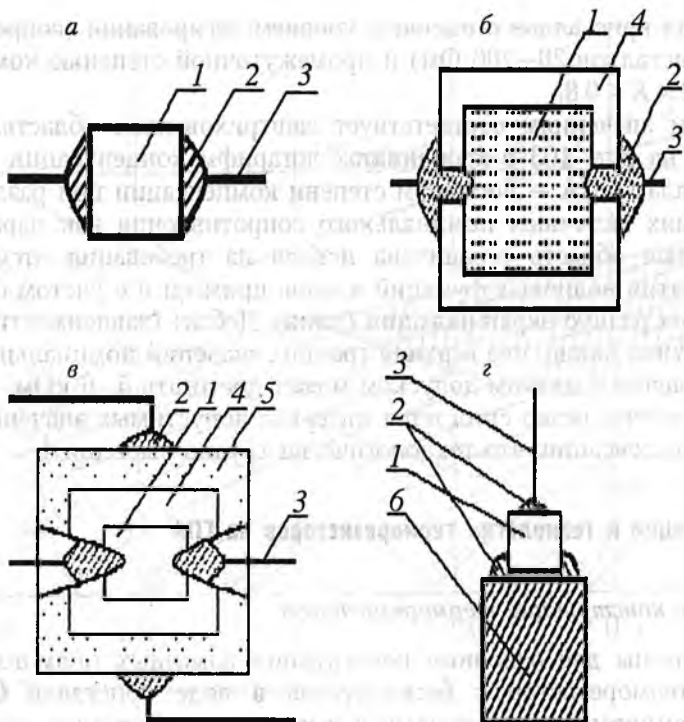


Рис. 104. Конструкции ТС на СПА прямого (а, б, з) и косвенного (в) подогрева.

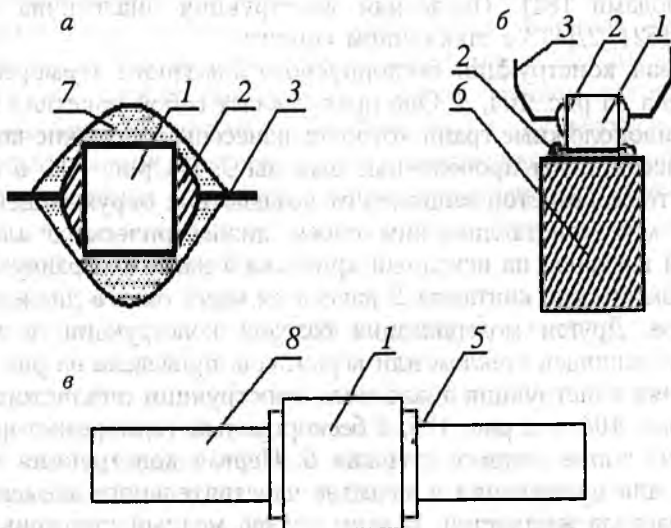


Рис. 105. Модернизированные конструкции ТС на СПА: в керамическом корпусе (а), с использованием стержневого теплоотвода (б) и термохимической ТС (в).

в котором медный стержень может выполнять роль нагревателя, например, как жало микропаяльника.

Конструкция алмазного терморезистора в стеклянном корпусе приведена на рис. 105, в. В этой конструкции кристалл СПА размещен в стеклянной трубочке (1) между торцами двух платиновых проволочек (8), выполняющих роль выводов. Прочный контакт обеспечивается импульсной сваркой, а герметизация осуществляется оплавлением стекла.

Алмазный терморезистор косвенного подогрева приведен на рис. 104, в. Конструкция выполнена в виде кристалла СПА (1), на котором, как на затравке, выращен тонкий диэлектрический слой алмаза (4). На наружной поверхности нанесен резистивный слой (5), выполняющий роль подогревателя. Выводы 2 и 3 соответственно к резистивному слою и к СПА присоединены в перпендикулярном направлении. Для присоединения выводов 3 и фрезерования резистивного слоя для подгонки его сопротивления к величине 50—100 Ом, а также создания изолирующих замкнутых канавок вокруг выводов 2 используется лазерная технология.

Отличительной особенностью бескорпусной конструкции рис. 104 является ее высокая термическая и химическая стойкость при использовании платиновых выводов, химическая стойкость всей конструкции определяется соответствующими показателями для платины. Это обеспечивается тем, что алмаз является наиболее стойким ко многим агрессивным средам материалом, а материал омических контактов представляет собой многокомпонентный сплав, который в результате аморфизации после импульсного лазерного воздействия, используемого для получения контактов, также приобретает химическую стойкость, сопоставимую с алмазом. Термическая стойкость оценивается на уровне 700°C начала графитизации алмаза. Вследствие этого максимальная рабочая температура алмазных терморезисторов, как правило, определяется потерей температурной чувствительности вследствие полной ионизации акцепторной примеси бора и составляет 500—600°C.

Кроме того, в приведенной конструкции бескорпусных терморезисторов используются присущая алмазу наивысшая теплопроводность и низкая теплоемкость, что позволяет обеспечить тепловую постоянную времени менее 0.05 с.

Таким образом, алмазные бескорпусные терморезисторы по сравнению с аналогами на других материалах способны обеспечить рабочую температуру до 500°C, высокое быстродействие и стойкость к агрессивным средам.

Использование синтетических алмазов в электронике требует разработки методов локальной поверхностной и объемной обработки кристаллов. Для изготовления термосенсоров на основе синтетических полупроводниковых алмазов с диэлектрическим слоем (рис. 104, б) требуется создание «контактных окон» в оболочке алмаза-изолятора. Если учесть малые размеры кристаллов алмаза в алмазной оболочке (АВА) и особенности механических и химических свойств алмазного покрытия, становится очевидной сложность решения подобной задачи. Трудности усугубляются тем, что большинство синтетических алмазов содержит в своем объеме включения металлов-растворителей, присутствие которых ограничивает термостойкость кристаллов из-за различия термических коэффициентов расширения алмаза и материала включения. Поэтому термохимические методы обработки традиционных полупроводниковых материалов не эффективны в применении к алмазу. Перспективными представляются способы воздействия на алмаз высококонцентрированными источниками энергии, например, лазерным излучением. Однако высокая пропускная способность алмаза в широком диапазоне видимого и ИК-спектра, накладывает определенные требования на энергетические и временные параметры источников лазерного излучения. В первую очередь это относится к энергетическим возможностям лазеров, так как известно, что любой оптически прозрачный материал имеет некоторый критический предел пропускания электромагнитной энергии, выше которого происходит разрушение материала. Поэтому для размерной поверхностной и объемной обработки алмаза целесообразно использовать мощные твердотельные лазеры на ИАГ с неодимом типа ГОИ-16 с длиной волны излучения 1.06 мкм и плотностью мощности излучения, достигающей 10^7 Вт/см². Применение подобных лазеров оправдано тем, что при работе в режиме модуляции добротности в них допускается регулирование длительности пачек импульсов в широких пределах. Последнее обстоятельство имеет важное значение для выбора теплового режима обработки алмаза, чтобы исключить разрушение образца.

Экспериментально установлено, что при плотности мощности лазерного излучения 10^4 – 10^5 Вт/см² происходит графитизация алмазной поверхности в зоне действия луча. При этом длительность импульсов составляла 10^{-3} – 10^{-4} с. Образование поглощающего графитового слоя на поверхности алмаза облегчает получение конусообразного кратера, и на начальной стадии (в пределах 30 с) происходит интенсивная сублимация материала алмаза и углубление

кратера до 100—200 мкм при диаметре лазерного луча в фокальной плоскости 20—30 мкм. В последующем процесс углубления резко замедляется из-за сильного поглощения энергии стенками кратера, и поэтому для получения более глубоких отверстий необходимо расширить входной канал кратера или увеличить плотность мощности до 10^6 — 10^7 Вт/см².

Как правило, для создания «контактных окон» в структуре типа АВА входной канал расширяется до диаметра 100—300 мкм в зависимости от размера кристалла, а дно кратера, представляющее затравочный полупроводниковый алмаз, выравнивается путем сканирования луча по дну кратера. Эти же технологические приемы используются при резке алмаза, получении сквозных отверстий, фрезеровании поверхностных слоев с целью подгонки сопротивления к требуемому номиналу и электрической развязки (например, в конструкции рис. 104, в).

Характерной особенностью лазерной резки и сверления алмазов, которая в конечном итоге определяет производительность процесса, является выбор оптимального теплового режима обработки.

Малые размеры кристаллов и хрупкость алмазов накладывают определенные требования на режим их охлаждения. Возможно несколько вариантов охлаждения, например струей охлажденного газа или жидкостью. Жидкостный метод сложнее в техническом исполнении и требует подбора жидкости, прозрачной в ИК-области спектра. Газовый способ охлаждения проще, но менее эффективен. Поэтому первостепенное значение приобретает частотный режим лазерного воздействия на кристаллы. Скважность импульсов излучения подбирается в зависимости от размера кристалла и условий их охлаждения так, чтобы монокристалл не разрушался.

Таким образом, реализуются условия резки, сверления, обточки и прочих видов обработки как природных так и синтетических алмазов. В частности, технология обработки алмазов может эффективно использоваться при заточке малогабаритных однокристалльных алмазных инструментов специального назначения.

Получение омических контактов к СПА

Первые попытки получения омических контактов к полупроводниковым алмазам относятся к 50-м годам. Создание надежных механически прочных омических контактов на основе соединений металла с алмазом представляет сложную технологическую задачу из-за особенностей СПА: исключительной химической стойкости алмаза; малой работы адгезии большинства металлов к алмазной поверхности; малого коэффициента диффузии атомов в алмазе из-

за плотной упаковки (в 1 см^3 алмаза содержится $1.76 \cdot 10^{23}$ атомов); слабых эффектов внедрения из-за большой энергии связи атомов в кристалле; большой ширины запрещенной зоны (5.5 эВ); высокого потенциального барьера на контакте металл—алмаз (M—A) и его независимости от химической природы металла. Поэтому традиционные методы получения омических контактов к полупроводниковым материалам малоэффективны в применении к алмазу. Тем не менее в настоящее время разработаны и успешно применяются различные способы получения омических контактов к полупроводниковым и диэлектрическим алмазам [98]. Методы их создания условно можно разделить на четыре группы:

а) жидкофазные способы металлизации поверхности алмаза, связанные с химическими реакциями, в результате которых образуются слои карбидов на границе раздела M—A;

б) методы, основанные на термической активации твердофазных реакций на поверхности раздела M—A, в результате которых также образуются переходные слои карбидов;

в) способы уменьшения ширины потенциального барьера на границе M—A путем создания сильнолегированного алмазного слоя или снижения высоты барьера посредством изготовления сложных структур типа алмаз—карбид кремния—кремний, с последующей металлизацией поверхности;

г) способы получения контактов путем нанесения на дефектную поверхность алмаза различных токопроводящих паст или использования прижимных контактов к предварительно графитизированной при высокой температуре (1500°C) поверхности кристаллов.

Характерной особенностью приведенной классификаций является снижение механической прочности соединения M—A в последовательности от первой к четвертой группе. Поэтому практическую ценность представляют две первые группы способов получения контактов к алмазу. Методы, объединенные в эти группы, требуют получения промежуточного слоя карбидов на границе раздела M—A. Следовательно, для технической реализации этих методов необходимо выполнение, по крайней мере, двух условий: присутствия в зоне создаваемого контакта активных к углероду алмаза металлов; создания определенных энергетических, термодинамических и временных условий, обеспечивающих интенсивное взаимодействие реагирующих атомов. При взаимодействии углерода с металлами в зависимости от свойств последних могут устанавливаться различные типы связей между атомами металла и углерода. Электронная структура углерода ($1s2s2p$ — четыре валентных электрона) такова, что в зависимости от электронной структуры атома металла углерод при взаимодействии с ним может проявлять либо донорные,

либо акцепторные свойства. Последнее обстоятельство играет важную роль в формировании так называемых омических контактов к алмазу, т. е. в понижении потенциального барьера на границе раздела М—А. Поэтому выбор металла при химическом взаимодействии с углеродом алмаза имеет первостепенное значение.

Экспериментально установлено, что металлы побочных подгрупп (Cu, Ag, Au, In, Ge, Sn и т. д.) периодической системы элементов четвертого и шестого периодов практически инертны к углероду и не смачивают поверхность алмаза, а энергия связи (работа адгезии) жидкий металл—углеродная поверхность низка: 70—300 эрг/см при нагреве до 1000—1150°C в вакууме. С другой стороны, переходные металлы (Ti, Cr, V, Mn, Mo, Fe и т. д.) проявляют высокую активность к углероду и образуют соединения—карбиды, обладающие металлическими свойствами. Однако высокие температуры плавления этих металлов в чистом виде не позволяют применять их для получения контактов к алмазной поверхности вследствие интенсивной графитизации алмаза. Но если использовать их в сильно разбавленном виде в качестве небольших добавок к металлам—растворителям (например, меди), то можно достичь хороших результатов в металлизации алмазной поверхности. Причем работа адгезии достигает 2500—3000 эрг/см при нагреве до 1000—1150°C в вакууме, что на порядок выше, чем для непереходных металлов побочной Б-подгруппы элементов четвертого—шестого периодов.

Химическая активность переходных металлов к углероду определяется «дефектностью» d -электронной полосы металла и убывает в ряду Ti, Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zr и т. д. При этом первые элементы ряда (Ti, Cr, V) образуют устойчивые карбиды с прочными химическими связями и металлической проводимостью. Последнее позволяет полагать, что углерод в соединении с этими металлами проявляет донорные свойства (положительная ионизация углерода), отдавая часть валентных электронов в d -полосу металла. В пользу такого вывода говорят и другие экспериментальные факты, в частности, высокая подвижность ионов углерода в карбидах.

Металлоидные свойства углерода проявляются при его взаимодействии с сильными электроположительными щелочными и щелочно-земельными металлами, имеющими низкий потенциал ионизации, и, как правило, в таких типах связи основной является ионная составляющая, образующаяся при внедрении атома щелочного металла в окружение углеродных атомов. Очевидно, что для создания подобных связей к углероду алмаза применение щелочных металлов не перспективно из-за слабого эффекта внедрения в алмаз.

Наконец, достаточно прочные ковалентные связи с углеродом образуют металлические элементы, имеющие внешние p -электроны на энергетических уровнях с главным квантовым числом 2 и 3, например бор и кремний. Но высокие температуры плавления этих элементов и слабая растворимость в металлах Б-подгрупп, также препятствуют их применению для создания контактов к алмазу.

Анализ изложенного показывает, что для достижения механически прочных омических контактов к алмазам наибольший интерес представляют переходные металлы в составе сплавов непременных металлов, имеющих низкую температуру плавления.

Для изготовления ТЧЭ использовались два жидкофазных способа получения омических контактов к СПА: вакуумный и лазерный, отличающиеся энергетическими, термодинамическими и временными параметрами, обеспечивающими условия протекания химических реакций на границе раздела М—А [98]. Если вакуумный способ пайки контактов к алмазам условно можно отнести к статическим, медленно протекающим (в течение нескольких минут) процессам, то импульсный лазерный метод следует рассматривать как динамический процесс, занимающий во времени менее 1 с. В том и другом случае применяли медно-серебряный сплав с добавками карбидобразующих компонентов, в частности титана. Эти сплавы хорошо смачивают поверхность алмаза и обеспечивают высокую работу адгезии. При этом температура разогрева алмаза достигает 950°C , т. е. ниже теплового порога разрушения (1050°C) СПА.

Исходные компоненты припоя использовали в виде порошков крупностью не более 50 мкм и тщательно перемешивали. Порошковую смесь в виде суспензий на органическом клее, легко выгорающем в вакууме при 400°C , наносили на соответствующие грани монокристалла алмаза (характерный размер кристаллов 0,5–0,8 мм) и к ним подводили проволочные или дисковые токовводы. Соединение монокристалла с металлическими токовводами осуществлялось при температуре 930 – 950°C в вакууме 1–10 Па, время выдержки составляло 2–3 мин. При этой температуре происходит расплавление припоя, сопровождающееся протеканием химической реакции с образованием на межфазной границе слоя карбида адгезионно активного металла. Толщина слоя регулируется температурой, временем выдержки и количеством активного карбидобразующего компонента в расплаве. Механическая прочность контактов достигает 5–7 кгс/мм².

Вместе с тем вакуумный способ металлизации алмаза припоем на основе медно-серебряного сплава с титаном имеет недостаток, связанный с трудностью локализации контакта на определенном участке грани монокристалла из-за хорошей смачиваемости алмаз-

ной поверхности. Эта же проблема создает технические сложности получения контактов на монокристаллах малого размера (менее 0.3 мм). Однако она может быть решена путем подбора такого элементного состава припоя, который повысит вязкость сплава в жидком состоянии. Другое решение проблемы может быть получено при применении высококонцентрированных источников тепловой энергии, обеспечивающих локальное осаждение металла сплава на определенные грани монокристаллов. В качестве такого источника энергии может рассматриваться лазерное излучение [99].

Лазерный луч как источник нагрева имеет черты, свойственные всем другим высококонцентрированным источникам, но вместе с тем обладает определенными особенностями и преимуществами.

1. Высокая концентрация подводимой энергии и локальность действия позволяют проводить нагрев и охлаждение обрабатываемого материала с исключительно высокими скоростями при коротком времени воздействия. В результате получаются уникальные структуры и свойства материала в зоне обработки.

2. Возможность регулирования параметров лазерного излучения позволяет направленно изменять свойства и структуру облучаемого вещества.

3. При действии лазерного луча отсутствуют механические усилия.

4. Можно проводить обработку материалов в воздушной или иной газовой среде без вредных отходов.

5. Лазерное излучение можно транспортировать на значительные расстояния и таким образом обеспечивать подвод энергии в труднодоступные участки обрабатываемого материала.

Совокупность достоинств лазерной технологии позволила разработать способ получения омических контактов к алмазам. Технически этот процесс осуществляется следующим образом: на алмазную грань для нанесения контакта наклеивается навеска припоя и после сушки эта сборка переносится в зону действия лазерного излучения, затем одиночным лазерным импульсом производится пайка контакта.

Было установлено, что при длине волны импульсного лазерного излучения 1.06 мкм технологический процесс нанесения контактов на алмаз занимает определенную область в координатах энергия—время, рис. 106 [99]. Качество контактов, их механическая прочность, смачиваемость поверхности алмаза припоем и т. п. определяются несколькими факторами: плотностью мощности лазерного излучения, его распределением в фокальном пятне, направленностью облучения, углом сходимости излучения, временем действия импульса, состоянием поверхности припоя и его толщиной, разме-

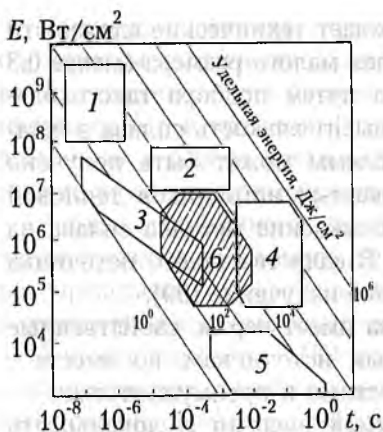


Рис. 106. Энергетически-временные параметры лазерной технологии обработки материалов.

E — плотность мощности; t — длительность воздействия.

1 — ударное упрочнение; 2 — пробивка отверстий; 3 — аморфизация; 4 — сварка с кинжальным проплавлением; 5 — термообработка; 6 — металлизация алмазов.

ром и состоянием поверхности алмаза, кристаллографическим направлением, интенсивностью теплообмена системы металл—алмаз с окружающей средой. При пайке контактов на СПА доминирующее значение имеют четыре параметра: плотность мощности излучения, время действия импульса, количество материала припоя и размер кристаллов алмаза, кроме того, существенное влияние на форму контакта и кинетику процесса металлизации оказывало присутствие электрических и магнитных полей в зоне действия луча. В частности, приложение положительного потенциала к алмазу в момент действия лазерного импульса приводит к интенсивному обугливанню кристалла алмаза, сопровождающемуся образованием кратера в зоне металлизации и, наоборот, при отри-

цательном потенциале на кристалле алмаза образуется механически прочное соединение М—А без разрушения монокристалла. Важную роль при этом играет величина напряженности электрического поля и длительность импульса тока в зоне газо-плазменного факела лазерного луча. Такие результаты косвенно подтверждают отмеченное выше положение о донорной роли углеродных атомов алмаза при металлизации его поверхности медно-серебряным припоем с добавками титана.

Влияние магнитного поля на процесс металлизации алмаза в настоящее время до конца не исследовано, но можно отметить, что, варьируя направление поля и его напряженность, можно изменять форму контактов и их локализацию на алмазной поверхности [100].

Все перечисленные параметры процесса металлизации алмазной поверхности взаимосвязаны и определяются конкретными требованиями получения контактов заданной формы, размера и свойств.

Особый интерес представляет возможность направленного изменения свойств сплава припоя путем вариации временных и энергетических характеристик процесса пайки. На диаграмме лазерной технологии (рис. 106) видно, что технология пайки контактов к ал-

мазам перекрывает в основном две зоны аморфизации и сварки с кинжальным проплавлением. Это обстоятельство открывает возможности направленного изменения антикоррозионных и механических свойств металлических контактов, так как аморфные сплавы обладают повышенной механической и химической стойкостью [101]. Исследования временной зависимости потерь веса контактов, полученных по вакуумной и лазерной технологиям, в кипящей смеси соляной и азотной кислот (3:1) показали повышение коррозионной стойкости лазерных контактов минимум в три раза. Это обстоятельство позволяет полагать, что в процессе быстрого охлаждения сплава припой происходит его частичная аморфизация. Как следует из диаграммы (рис. 106), сокращение времени лазерного воздействия на припой должно способствовать аморфизации сплава. Однако в случае нанесения контактов на алмазную поверхность сокращение длительности лазерных импульсов ограничено в основном двумя причинами: во-первых, скоростью протекания химических реакций на границе раздела М—А и, во-вторых, временем проникновения теплового потока до границы раздела М—А. Вероятно, второе ограничение является доминирующим. Для больших длительностей импульса продолжительность воздействия лазерного излучения на систему припой—алмаз лимитируется процессами окисления компонентов припоя, их испарением и графитизацией алмаза и, следовательно, зависит от свойств внешней среды.

Энергетические границы процесса пайки определялись, с одной стороны, энергетическими параметрами химических реакций на поверхности алмаза, с другой — термостойкостью монокристаллов алмаза и испарением материала припоя.

Разработанная лазерная технология нанесения контактов на СПА отличается тем, что пайка контактов производится на воздухе при атмосферном давлении. Продолжительность пайки составляет доли секунды. Возможно получение нескольких контактов на одной грани алмаза площадью около 0.2 мм^2 . Процесс получения контактов поддается автоматизации.

Лазерная технология пайки контактов к алмазам не конкурирует с другими методами, а дополняет их в зависимости от конечных целей создания контактов. Например, при изготовлении различных датчиков на алмазах предпочтение следует отдать лазерному методу, а при производстве подложек для ЧИПов, теплоотводов и т. п. «масштабных» структур экономически и технически целесообразнее применять вакуумную пайку.

Исследования вольт—амперных характеристик (ВАХ) более двух тысяч монокристаллов СПА, а также диэлектрических синтетических и природных алмазов с контактами, полученными по выше-

описанным технологиям, в широком интервале токов (10^{-9} – 10^{-3} А) показали линейность ВАХ в диапазоне температур 25–500°С.

Характеристики алмазных термосенсоров и области их применения

Основные характеристики и параметры термосенсоров

Основные статические характеристики термосенсоров (ТС) определяют их функциональные возможности как первичных преобразователей информации в различных тепловых датчиках. Для ТС прямого подогрева это, прежде всего, температурная характеристика (ТХ) электрического сопротивления и ВАХ, для ТС косвенного подогрева, кроме того — ВАХ при постоянной температуре среды и различных значениях тока нагревателя [102]. Перечень основных параметров определяется конкретным назначением ТС. Однако обязательными являются величины номинального сопротивления, допуска, температурного коэффициента сопротивления (ТКС или ТКР), коэффициента рассеивания (для ТС косвенного подогрева, кроме того, сопротивление нагревателя). Допустимые отклонения сопротивления от номинала у наиболее распространенных промышленных полупроводниковых терморезисторов составляют ± 20 %, а разброс значений ТКС для партии одного номинала ± 10 %. По совокупности требований к условиям эксплуатации ТС на алмазе принципиально отличаются от аналогичных приборов на других материалах по диапазону рабочих температур и стойкости к агрессивным средам. (Следует также отметить присущую алмазу большую чем в 100 раз по сравнению с кремнием стойкость к ионизирующим излучениям [81]). Что касается других нормативных требований, то они носили в данной работе оценочный характер. Перечень этих требований может быть определен конкретными условиями эксплуатации и подтвержден совокупностью необходимых испытаний.

Температурные характеристики

ТХ термосенсора определяются зависимостью проводимости полупроводникового алмаза от температуры. ТС на алмазе имеют отрицательный ТКС, т. е. с ростом температуры сопротивление уменьшается. Эту зависимость аппроксимируют выражением

$$R_T = R_0 \exp B/T, \quad (100)$$

где R_0 — сопротивление ТС при бесконечно большой температуре, B — постоянная, характеризующая температурную чувствительность сопротивления [102].

Для алмазных ТС установлен рабочий интервал температур 20–500°C (в отдельных случаях до 600°C). Однако это не исключает их применение в традиционной для терморезисторов области низких температур до -60°C, о чем свидетельствуют как данные различных авторов, так и наши исследования.

По виду ТХ термосенсоры разделялись на три группы А, Б, В (рис. 107). Группа А характеризуется одной величиной постоянной B во всем интервале температур, чему соответствует компенсированная σ_1 -проводимость с высокой энергией активации (0.2–0.37 эВ). Группа Б отличалась наличием двух энергий активации σ_1 -проводимости: компенсированной в области низких температур и некомпенсированной при высоких температурах, причем последней отвечала меньшая величина (в предельном случае в два раза). Группа В отличается также присутствием двух участков проводимости: со стороны низких температур (как правило, меньше 350°C) участка σ_3 -проводимости с малой энергией активации (менее 0.1 эВ), со стороны высоких температур участка компенсированной σ_1 -проводимости.

Требование к стабильности сопротивления (допуску) не хуже $\pm 10\%$ можно реализовать для широкого интервала номинальных сопротивлений $R_{25} = 5\text{--}50$ кОм, а допуск $\pm 1\%$ — для ограниченного интервала номинальных сопротивлений 20–200 Ом.

Вольт-амперные характеристики

На рис. 108, а приведены ВАХ бескорпусных ТС при комнатной температуре в спокойном воздухе для различных номинальных сопротивлений. Анализ статических ВАХ проводился в предположе-

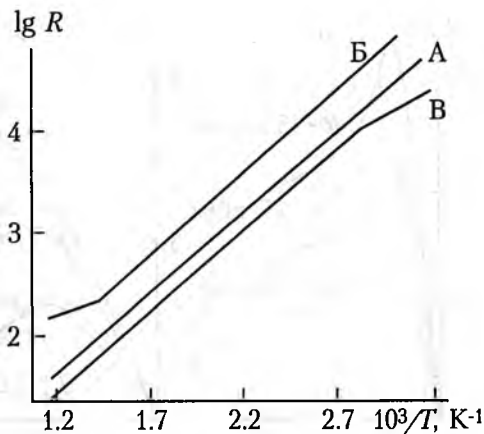


Рис. 107. Классификационные группы ТС.

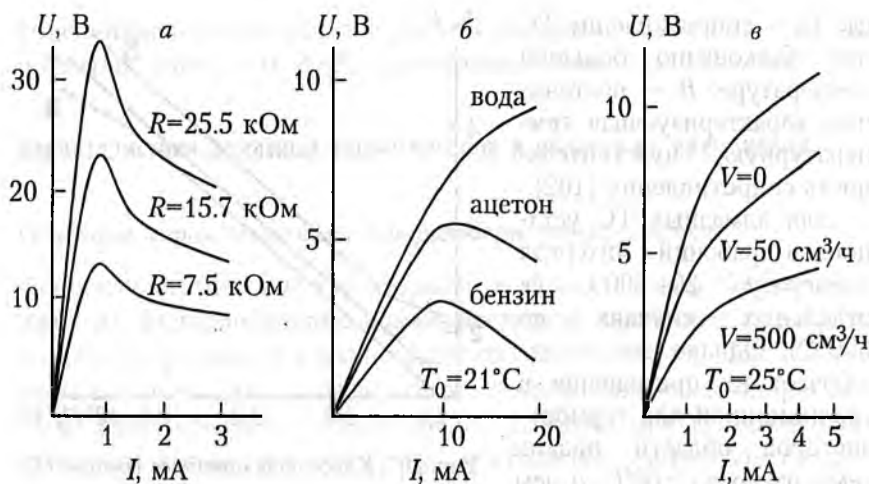


Рис. 108. Вольт-амперные характеристики ТС в спокойном воздухе (а), в различных средах (б), при различных расходах воды (в).

нии, что рассеивание тепла ТС в окружающую среду подчиняется закону конвективного теплообмена [102]:

$$P = k(T_k - T_0),$$

где P — электрическая мощность, рассеиваемая ТС; T_k , T_0 — температура кристалла СПА и окружающей среды соответственно; k — коэффициент рассеивания, равный произведению коэффициента теплоотвода k' на площадь ТС — S . Исходя из ТХ и ВАХ, можно определить коэффициент рассеивания и его зависимость от температуры. Для бескорпусных ТС и ТС типа АВА он составлял 0.5—0.7 мВт/К в интервале рабочих температур и спокойном воздухе.

ВАХ для ТС с номинальными сопротивлениями более 5 кОм имеют четко выраженный участок отрицательной проводимости. Моделирование на ЭВМ подтвердило тепловую природу его возникновения. Форма ВАХ определяется величинами параметров R_{25} , V и k . Следует отметить, что для номинальных сопротивлений менее 100 Ом ВАХ приобретала вид, характерный для варисторов. Это позволяет рекомендовать подобные приборы для применения в качестве варисторов с высоким коэффициентом перегрузки по мощности, что обеспечивается высокими тепловыми свойствами алмаза и его электрической прочностью.

Коэффициент k зависит от температур поверхности тела и окружающей среды, формы тела и других факторов. В общем случае коэффициент теплоотвода равен сумме

$$k' = k_m + k_x + k_u,$$

где слагаемые справа соответственно обозначают теплоотвод путем теплопроводности, конвекцией, излучением [84, 102]. На зависимости коэффициента рассеивания от параметров и состояния окружающей среды основано применение ТС в качестве первичных преобразователей информации (скорости потоков, разреженности газов и т. п.).

На рис. 108, б приведены ВАХ бескорпусных ТС в различных средах при комнатной температуре. Рис. 108, в иллюстрирует чувствительность ВАХ к изменению скорости расхода (объемного расхода) керосина.

ТС косвенного подогрева представляет собой термически связанные электрические цепи, реализованные в одном кристалле и разделенные гальванически: управляющая — цепь подогрева, управляемая — цепь термосенсора. Благодаря первой изменяется температура ТС и, следовательно, его характеристики. Таким образом, ТС с косвенным подогревом являются приборами с двойным управлением, что существенно расширяет их область применения. Традиционная конструкция ТС косвенного подогрева состоит из терморезистора и спирали подогрева, электрически не связанных друг с другом. Конструкция ТС косвенного подогрева на алмазе (рис. 104, в) практически не отличается по массогабаритам, основным параметрам чувствительного элемента и условиям эксплуатации от ТС прямого подогрева.

Статические ВАХ термосенсоров косвенного подогрева устанавливают связь между различными параметрами управляемой и управляющей цепей. Одна из них, показывающая влияние тока подогревателя, приведена на рис. 109.

Основные параметры ТС

Рассмотрим некоторые основные параметры ТС прямого и косвенного подогрева.

Вследствие нелинейности уравнения (100) скорость изменения сопротивления с изменением температуры dR/dT непостоянна и зависит от T :

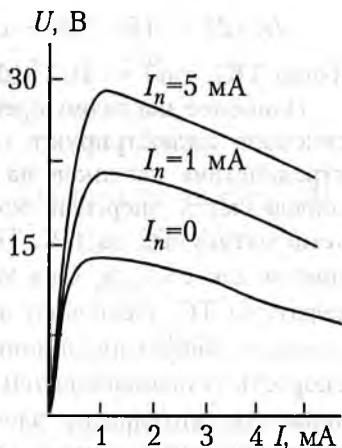


Рис. 109. Вольт-амперная характеристика ТС косвенного подогрева.

$$dR_T/dT = -(B/T^2)R_T = \alpha_T R_T.$$

Тогда ТКС = $\alpha T = -B/T^2 \cdot 100$ %/град.

Наиболее наглядно преимущества алмаза как материала термосенсоров иллюстрируют тепловые параметры, определяющие быстрое действие датчиков на его основе. Объемная теплоемкость C_v определяется энергией, которую надо затратить, чтобы изменить температуру ТС на 1 К. Тепловая постоянная времени ТС определяется как $\tau = C_v/k$. Она характеризует процесс установления температуры ТС. Различают две постоянные времени: τ_1 — характеризующую общую инерционность прибора и τ_2 — характеризующую скорость установления теплового равновесия между нагревателем и термочувствительным элементом. Отношение τ_1/τ_2 представляет динамический параметр D , характеризующий скорость реагирования сопротивления на изменение мощности в нагревателе. Тепловую связь между термочувствительным элементом и нагревателем характеризует коэффициент M , равный отношению мощностей, необходимых для разогрева термочувствительного элемента до температуры $+50^\circ\text{C}$ при прямом P_{np} и косвенном P_k нагреве: $M = P_{np}/P_k$.

Расчеты и измерения показывают, что значения вышеуказанных параметров для алмазных ТС в несколько раз превосходят соответствующие показатели аналогичных приборов на других материалах.

Основные параметры ТС прямого и косвенного подогрева приведены в табл. 24. Здесь же для сравнения в скобках приведены соответствующие показатели ближайших аналогов по конструктивному исполнению и функциональным возможностям (СТЗ-25 и СТЗ-31).

Возможности применения ТС непосредственно в агрессивных средах без применения защитных чехлов определяются химической стойкостью только материала выводов, так как стойкость других элементов конструкции алмаза и омических контактов существенно выше. С этой целью применяются выводы из платины или никеля, характеризующиеся высокой стойкостью ко многим кислотным и щелочным растворам и допускающие непосредственное размещение ТС в разнообразных кислых и щелочных средах. Таким образом, по основным параметрам и условиям эксплуатации ТС на СПА являются перспективными приборами для первичных преобразователей информации в электронных датчиках.

Датчики на основе алмазных термосенсоров

Алмазные ТС позволяют создавать практически всю номенклатуру электронных датчиков, принцип действия которых основан на

Таблица 24

№	Параметр	Значение
ТС прямого подогрева		
1	Номинальное сопротивление R_{25} , кОм	0.05–50.0 (1.5–3.3)
2	Допустимое отклонение от R_{25} , %	± 10 ; ± 1 для $R_{25} = 0.05–0.2$ кОм (± 20)
3	Постоянная B , К	1500–4200
4	Номинальная мощность, мВт	150 (8)
5	Коэффициент рассеивания, мВт/К	0.5–0.8 (0.08)
6	Постоянная времени τ_1 , мс	30–50 (400)
7	Диапазон рабочих температур, °С	15–500 ($-100 \div +125$)
ТС косвенного подогрева		
1	Номинальное сопротивление, кОм	1–10 (0.68)
2	Допуск, %	± 30 (± 20)
3	Постоянная B , К	1500–3500 (3000)
4	Сопротивление нагревателя R_n , Ом	50–200 (100)
5	Допуск на R_n , %	± 30 (± 10)
6	Коэффициент тепловой связи M	> 0.9 (0.8)
7	Постоянная времени τ_2 (расчет), мс	< 100 (4000)
8	Диапазон рабочих температур, °С	15–500 ($-60 \div +85$)

электротепловых явлениях и которые используют в качестве первичного преобразователя информации металлические и полупроводниковые термометры сопротивления, терморезисторы, позисторы, пиллисторы. Отличительными особенностями датчиков с алмазными ТС являются существенно более широкие возможности чувствительного элемента по условиям эксплуатации, точности и быстродействию. Последнее часто является сдерживающим фактором для применения электронных тепловых датчиков, например, расхода жидкостей и газов, разреженности газов в современных системах управления технологическими процессами и в таких областях промышленности как автомобильная, нефтегазовая, химическая и пр. [103].

Измерения с использованием термосенсоров основаны на преобразовании измеряемой величины в температуру и последующем

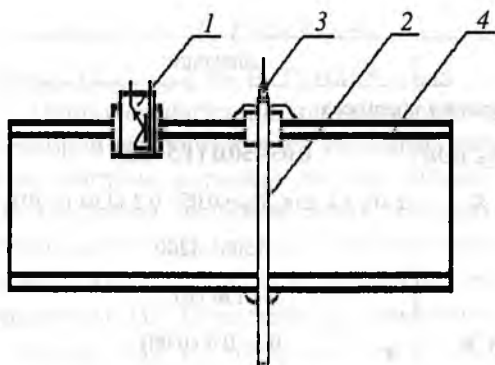


Рис. 110. Конструкция измерительной ячейки датчика расхода воды.

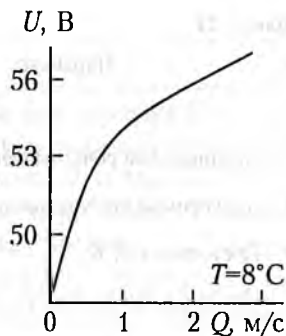


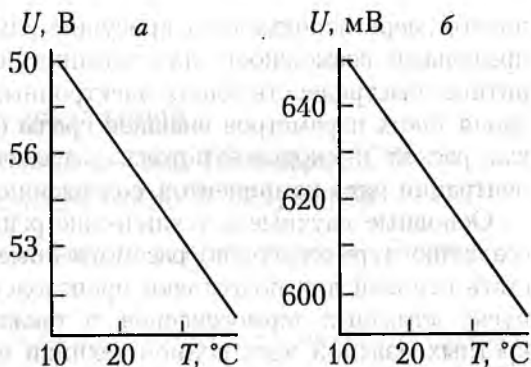
Рис. 111. Зависимость напряжения СПА от расхода жидкости при постоянной температуре.

измерении температуры посредством определения величины электрического сопротивления термосенсора. С этой целью термосенсор включается, как правило, в одно из плеч мостовой измерительной схемы. Влияние температуры окружающей среды на показания датчика компенсируется дополнительным термосенсором, включаемым в смежное плечо моста [104].

На основе бескорпусного алмазного термосенсора выпускается термоанемометр ТА-150А для контроля расхода воздуха (Волгоград, фирма «Мастер и К°»). К достоинствам подобного датчика относятся простота, высокая чувствительность и быстрое действие, высокий уровень сигнала, возможность локального измерения скорости потока.

Перспективны датчики расхода жидкостей с использованием в качестве первичного преобразователя алмазного термосенсора на теплоотводе (рис. 105, б). Возможная конструкция измерительной ячейки приведена на рис. 110. Теплоотводящий медный стержень 2, на одном торце которого установлен алмазный ТС, а другой находится в тепловом контакте с металлической трубой 4, нагревается до определенной температуры электрической мощностью, подаваемой на ТС, и охлаждается потоком жидкости. В зависимости от скорости потока изменяется коэффициент теплообмена стержня, что сопровождается изменением его температуры. В зависимости от метода измерений (постоянная температура или постоянный ток термосенсора) на выходе мостовой схемы появляется сигнал, однозначно определяющий расход [104]. На рис. 111 приведена калибровочная зависимость для датчика расхода керосина.

Рис. 112. Температурные зависимости элементов датчика расхода жидкости: сенсора на СПА (а) и термокомпенсирующего кремниевого $p-n$ -перехода (б).



Для подобного датчика на рис. 112, а показана весьма сильная зависимость показаний измерительного прибора от температуры окружающей среды. Это требует компенсации ее влияния. В качестве элемента, компенсирующего изменение температуры окружающей среды, используется кремниевый транзистор, размещенный в этой же измерительной ячейке 1 (рис. 110). В этом случае зависимость показаний от температуры существенно снижается, о чем свидетельствует рис. 112, б, где показана зависимость изменения показаний измерительного прибора в том же интервале изменения температуры среды, что и на рис. 112, а.

Алмазные термосенсоры могут использоваться в качестве измерителей температуры в узком интервале с точностью до 0.01°C . В этом случае используются следующие свойства алмазных ТС: высокая чувствительность и быстроедействие, малый уровень шума. Для обеспечения высокой точности измерений температуры необходимо, чтобы опорное напряжение не разогрело термосенсор более чем на 0.0025°C .

В [105] приведены другие примеры использования алмазных термосенсоров в разнообразных датчиках контроля состояния окружающей среды.

Заключение

Основным результатом данной работы является разработка технологии синтеза полупроводникового алмаза, пригодного для применения, в качестве материала термочувствительных первичных преобразователей — термосенсоров, предназначенных для разнообразных датчиков контроля параметров внешней среды, а также создания основ алмазной технологии изготовления термосенсоров. Разработанная технология изготовления термосенсоров позволяет в

полной мере использовать присущие алмазу, как полупроводнику, предельные возможности для создания нового поколения малогабаритных быстродействующих электронных тепловых датчиков контроля таких параметров внешней среды (в том числе агрессивной), как расход и скорость потока, разреженность, температура, концентрации ряда компонентов, содержание влаги и др.

Основные научные и технические решения по синтезу алмаза и созданию термосенсоров, рассмотренные в данной работе, могут стать основой для подготовки производства и промышленного выпуска алмазных термосенсоров, а также разработки других дискретных изделий электронной техники на полупроводниковом алмазе, получаемом методом спонтанной кристаллизации.

**ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА p -ТИПА ПРОВОДИМОСТИ,
ВЫРАЩЕННЫХ В ПОЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА**

С. А. Носухин, Н. Г. Санжарлинский, В. А. Крячков, Ю. А. Детцнев

Электропроводность синтетического полупроводникового алмаза (СПА) p -типа проводимости исследовалась на кристаллах, выращенных при высоких температуре и давлении на затравку в поле температурного градиента по методике, изложенной в [57]. Для уменьшения степени вхождения в решетку алмаза фоновой примеси азота, имеющего высокую растворимость в алмазе и образующего глубокий донорный уровень, в зону кристаллизации вводилась геттерирующая азот примесь Ti или TiC. Легирование кристаллов алмаза примесью бора осуществлялось из расплава металла-растворителя, для чего в зону кристаллизации одновременно с геттером вводилось контролируемое количество примеси бора. Кристаллы СПА p -типа проводимости с удельным сопротивлением в интервале 0.02–500 Ом·м получали путем варьирования содержания бора в зоне кристаллизации при постоянной концентрации геттера.

Исследование электропроводности СПА проводилось на основе зависимости электрического сопротивления кристаллов от температуры в интервале 20–500°C. Образцы для измерения готовились путем лазерной резки крупных кристаллов на пластинки по граням (111) с последующим разделением последних на кристаллики размером примерно 0.7×0.7×0.7 мм. На противоположных гранях кристалликов создавались омические контакты, к которым присоединялись проволочные платиновые выводы диаметром 0.1 мм по методике, изложенной в [81].

Применение лазерной резки не приводило к существенным искажениям температурной зависимости электрического сопротивления кристаллов СПА. Об этом свидетельствует рис. 113, на котором в аррениусовых координатах $\lg R-1/T$ приведены температурные характеристики кристаллов алмаза: не подверженного лазерному воздействию 1 (специально выращенный кристалл малого размера — около 0.7 мм) и двух кристаллов 2 и 3, вырезанных лазерным лучом из исходного крупного кристалла СПА.

Целью данной работы являлось определение особенностей температурной зависимости электропроводности, энергии активации

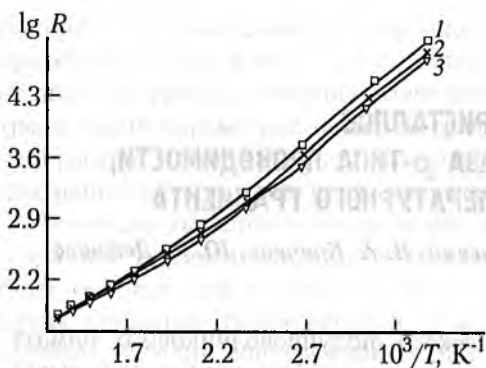


Рис. 113. Влияние лазерной резки кристаллов алмаза на температурную зависимость электрического сопротивления: 1 — кристалл не подвергался лазерной резке; 2, 3 — кристаллы вырезались лазерным лучом из крупного исходного кристалла.

проводимости и степени компенсации кристаллов СПА с различной концентрацией примеси бора. Следует отметить, что именно эти показатели качества СПА являются исходными при проектировании терморезисторов, предназначенных для сенсоров различных датчиков контроля параметров окружающей среды [81].

На рис. 114 в аррениусовых координатах $lg(R \cdot (T/300)^{-1.3}) - 1000/T$ приведены характерные для шести уровней легирования бором температурные зависимости электрического сопротивления кристаллов СПА от температуры, вырезанных по плоскостям (111) (рис. 114, а–г, е–ж), и одна зависимость — для ориентации (100) (рис. 114, д).

Анализ зависимости сопротивления кристаллов СПА от температуры проводился на основе следующих положений физики компенсированных полупроводников.

Электрическое сопротивление образцов СПА в зависимости от температуры определяется как

$$R(T) = \rho(T)A, \quad (101)$$

где $\rho(T)$ — удельное сопротивление; A — геометрический фактор, для кубического кристалла равный $1/a$; a — длина грани куба.

Удельное сопротивление выражается как

$$\rho(T) = \frac{1}{e\mu_p p_0}, \quad (102)$$

где e — заряд электрона; μ_p — дрейфовая подвижность дырок, p_0 — равновесная концентрация дырок в полупроводнике.

Зависимость дрейфовой подвижности дырок в алмазе от температуры при $T > 350$ К выражается как [81]

$$\mu_p(T) = \mu_0 \left(\frac{T}{300} \right)^{-2.8}, \quad (103)$$

где μ_0 — подвижность дырок при комнатной температуре, принимаемая равной $0.21 \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, как для природного алмаза.

Температурная зависимость концентрации дырок в компенсированном полупроводнике p -типа находится из решения уравнения нейтральности и выражается следующим образом [28]:

$$p_0 = \frac{1}{2} (N_d + p_1) \left(\sqrt{1 + \frac{4(N_a - N_d)}{(N_d + p_1)^2}} - 1 \right); \quad (104)$$

$$p_1 = \frac{N_a - N_d}{N_d} N_v \exp(-E_a/kT), \quad (105)$$

где N_v — эффективная плотность состояний у потолка валентной зоны при температуре 20°C , равная $3.3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, $K = N_d/N_a$ — степень компенсации; N_a , N_d — соответственно концентрации акцепторной (бора) и донорной (азота) примесей в кристалле; E_a — энергия активации акцепторной примеси; k — постоянная Больцмана; T — температура в градусах Кельвина.

Следует отметить, что N_v зависит от температуры:

$$N_v(T) = 3.3 \cdot 10^{25} \left(\frac{T}{300} \right)^{1.5}, \text{ см}^{-3}. \quad (106)$$

Для кристаллов алмаза энергия активации примеси бора зависит от концентрации:

$$E_a(\text{эВ}) = 0.37 - 4 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{N_a (\text{см}^{-3})}. \quad (107)$$

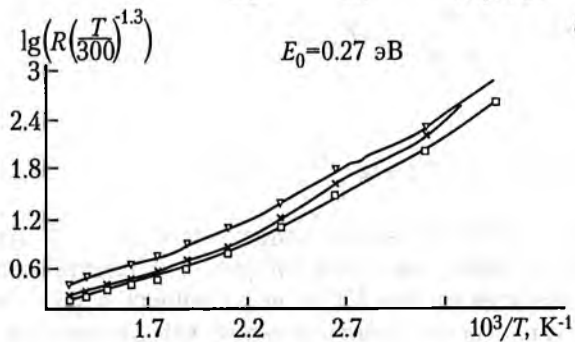
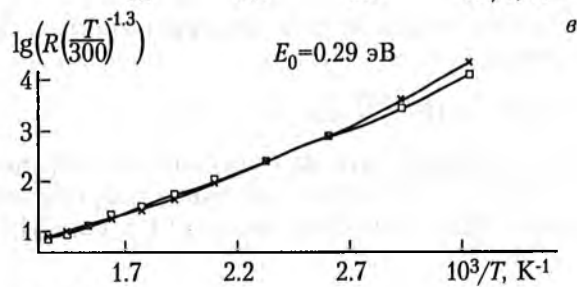
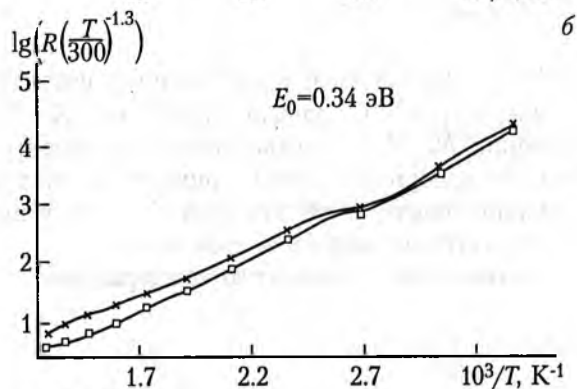
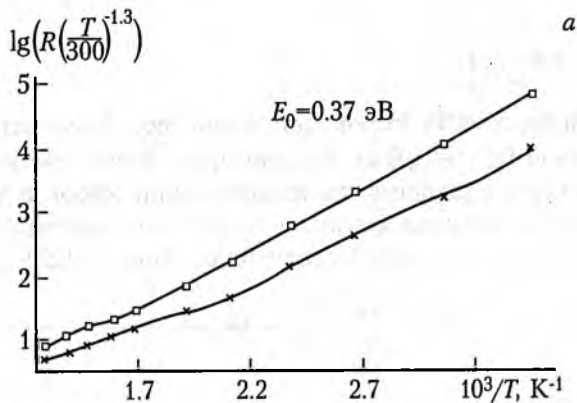
Эта формула используется для оценки концентрации легирующей примеси бора по известной величине энергии активации. С использованием (102)–(106) выражение (101) для СПА принимает вид

$$R(T) = 3.6 \cdot 10^{-3} \frac{K}{1-K} \exp(E_a/kT) \quad (108)$$

или

$$\lg \left[R \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^{-1/3} \right] = -2.4 + \lg \frac{K}{1-K} + 5E_a \left(\frac{10^3}{T} \right). \quad (109)$$

Выражение (109) позволяет определить E_a и K из графиков рис. 114. Из анализа зависимостей рис. 114 следует отметить характерный для кристаллов СПА, выращенных в поле температурного градиента, переход температурной характеристики сопротив-



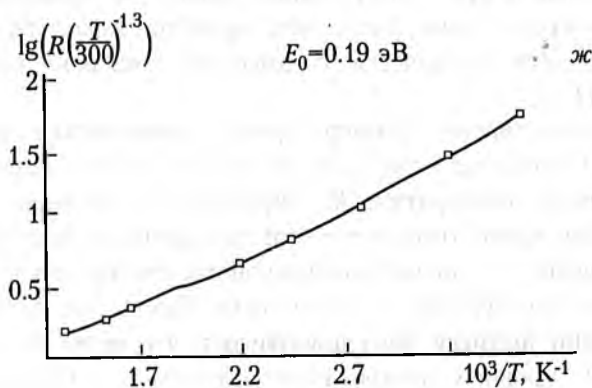
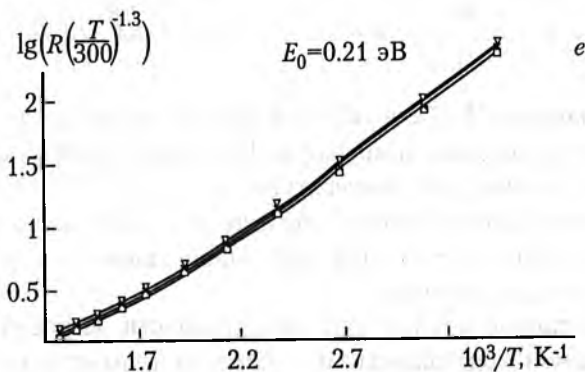
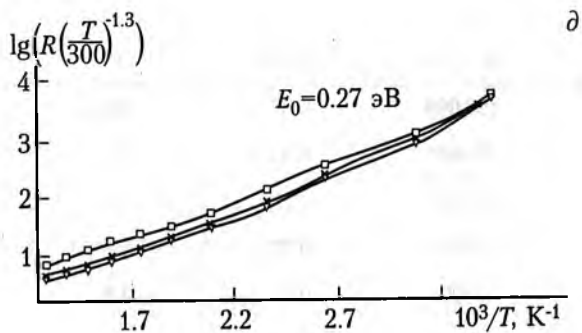


Рис. 114. Зависимости электрического сопротивления кристаллов СПА от температуры в арениусовых координатах.

Концентрация примеси бора в кристаллах (см^{-3}): а — менее 10^{17} , б — $4 \cdot 10^{17}$, в — $8 \cdot 10^{18}$, з — $1.5 \cdot 10^{19}$, д — $1.5 \cdot 10^{19}$, е — $6 \cdot 10^{19}$, ж — $1 \cdot 10^{20}$.

Таблица 25

Номер рис.	R_{av} Ом	E_a , эВ	K	N_a , см ⁻³
113, а	150 000	0.37	0.8	менее 10^{17}
113, б	50 000	0.34	0.5	$4 \cdot 10^{17}$
113, в	10 000	0.29	0.9	$8 \cdot 10^{18}$
113, г	1500	0.27	0.7	$1.5 \cdot 10^{19}$
113, д	4000	0.27	0.8	$1.5 \cdot 10^{19}$
113, е	300	0.21	0.9	$6 \cdot 10^{19}$
113, ж	80	0.19	0.8	$1 \cdot 10^{20}$

ления от наклона $E_a/2k$ в области низких температур к наклону E_a/k в области высоких температур. Подобный перегиб характеристики, наблюдаемый при температуре около 250–300°C, характерен для компенсированных полупроводников с промежуточной степенью компенсации $0.2 < K < 0.9$ [28]. Наши данные (табл. 25) подтверждают это заключение.

Для кристаллов СПА p -типа проводимости, выращенных методом спонтанной кристаллизации в близких термодинамических условиях синтеза и при сопоставимых уровнях легирования бором, в том же интервале температур, как правило, характерен один наклон E_a/k . Это связывается с высокой степенью компенсации $K > 0.9$ [81].

Результаты анализа температурных зависимостей сопротивления рис. 114 сведены в табл. 25. Значения среднего сопротивления при комнатной температуре R_{av} определялись не менее чем по 20 образцам для каждого процесса синтеза. Величина энергии активации приведена для низкотемпературного участка до наступления перегиба температурной характеристики. Оценки по формуле (107) концентрации примеси бора показывают, что ее величина для используемых уровней легирования находится в интервале 10^{23} – 10^{26} м⁻³.

Что касается влияния ориентации, то как и для спонтанной кристаллизации, следует отметить для кристаллов, выращенных на затравку, превышение в несколько раз электрического сопротивления вдоль направления (100) по сравнению с (111) при величине сопротивления в несколько кОм из-за анизотропного вхождения примесей бора и азота в растущие грани кристаллов алмаза.

На основании исследования зависимости электрического сопротивления кристаллов СПА, выращенных при различном содержании легирующей примеси бора в зоне кристаллизации, можно сделать следующие выводы.

1. Кристаллы СПА, выращенные на затравку в поле температурного градиента, характеризуются промежуточной степенью компенсации и широким интервалом концентраций легирующей примеси бора. Последнее представляет практический интерес для изготовления алмазных терморезисторов в диапазоне номинальных сопротивлений от нескольких десятков Ом до нескольких сотен тысяч Ом [81].

2. Температурная зависимость сопротивления в интервале температур 20–500°C характеризуется наличием двух участков, наклон которых в аррениусовых координатах $\lg R-1/T$ отличается в два раза, причем высокий температурный коэффициент сопротивления относится к интервалу температур 20–250°C. Последнее перспективно для разработки высокочувствительных алмазных терморезисторов.

Глава 9**ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
ДЛЯ ДАТЧИКОВ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА**

*В. А. Крячков, Ю. А. Детчугев, В. А. Лаптев, С. А. Мартынов,
Н. Г. Санжарлинский, С. Е. Хряпенков, М. И. Самойлович*

Электронные датчики являются обязательным элементом практически любой системы автоматического управления и регулирования вплоть до информационно-вычислительных комплексов, гибких автоматизированных и роботизированных производств. Однако по сравнению с устройствами и системами обработки информации (микропроцессоры, ЭВМ) основные технико-экономические показатели самих датчиков и их надежность являются слабым звеном систем управления и технической диагностики. Именно этим обусловлено интенсивное развитие в последние годы самостоятельного направления электронной техники — сенсоэлектроники, или «сенсорики» (от англ. *sense* — ощущать, воспринимать). Только в США, например, номенклатура электронных датчиков превышает 3000 наименований; они выпускаются более чем 1500 фирмами, а рынок сбыта в 1985 г. достиг 1 млрд. долларов США при темпах роста около 30 % по сравнению с предыдущим годом [86].

Электронный датчик состоит из чувствительного элемента (ЧЭ) и электрической схемы усиления, преобразования и нормирования сигнала. В качестве ЧЭ наиболее широко используются полупроводниковые приборы: терморезисторы, варисторы, позисторы, магниторезисторы, транзисторы и т. п. Использование микроэлектронной техники и технологии позволило существенно улучшить массогабаритные, электрические, технологические и экономические показатели и создать электронные датчики в виде гибридных и полупроводниковых интегральных схем, в которых ЧЭ и схемотехническая часть, включая микропроцессоры, объединены в одном модуле. Однако в настоящее время наиболее распространены датчики на основе дискретных полупроводниковых ЧЭ, так как они лучше приспособлены для работы в тяжелых условиях эксплуатации, чем интегральные модули. Применение в ЧЭ таких полупроводниковых материалов, как кремний, арсенид галлия, фосфид индия, карбид кремния, существенно расширяет их функциональные возможности. Тем не менее требования ряда отраслей народного хозяйства (ядерная энергетика, нефте- и газодобывающая

промышленность и др.) постоянно возрастают. Особенно актуальны вопросы создания датчиков, способных функционировать в условиях одновременного воздействия на них нескольких тяжелых эксплуатационных факторов.

Так, в процессе добычи нефти, каротаже скважин датчики должны работать в условиях тяжелых механических воздействий при температурах до 250–300°C, а при бурении геотермальных скважин — до 500°C. Системы управления в верхней части реакторов АЭС требуют датчиков, устойчивых к воздействию температур до 400°C и суммарной дозе γ -излучения до $5 \cdot 10^8$ рад с интегральным потоком нейтронов до 10^{14} см⁻².

Датчики в космических аппаратах для исследования Венеры подвергаются воздействию температур до 400°C при давлении 9–10⁶ Па. Для контроля параметров реактивных двигателей требуются датчики, работоспособные при 500–600°C и гигантских механических перегрузках [106].

Следует подчеркнуть, что в таких условиях эксплуатации датчики должны не только удовлетворять современным требованиям по быстродействию, чувствительности, массе и габаритам, которые довольно часто являются противоречивыми, но и надежно и стабильно работать при прямом воздействии на них объекта исследований или диагностики — контролируемой среды и внешних эксплуатационных факторов. Создать датчики для экстремальных условий эксплуатации можно лишь при опережающем развитии сенсорных элементов.

Монокристаллы синтетического полупроводникового алмаза (СПА) в наибольшей степени удовлетворяют требованиям к работе ЧЭ в экстремальных условиях [107]. Использование СПА в электронике стало возможным благодаря успехам в технологии выращивания [57, 101]. Ниже рассматриваются основные вопросы синтеза, исследования физико-технических характеристик и использования монокристаллов СПА для конструирования на их основе ЧЭ дискретных датчиков, применяемых в экстремальных условиях.

Базовые конструкции ЧЭ на монокристаллах СПА

Поскольку до настоящего времени не создана технология получения надежно функционирующих *p-n*-переходов, наиболее близки к практической реализации и серийному производству приборы на монокристаллах СПА, принцип действия которых основан на электротермических явлениях. Это, прежде всего, термочувствительные элементы (ТЧЭ): терморезисторы прямого и косвенного подогрева, варисторы, электротепловые линии [84, 108, 109].

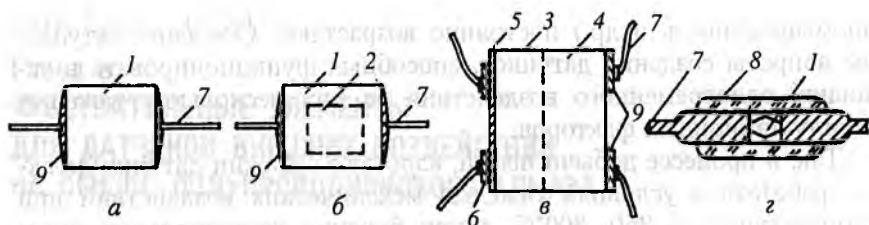


Рис. 115. Базовые конструкции ЧЭ на СПА:

a — бусинковая на монокристалле; *б* — бусинковая на монокристалле с диэлектрической затравкой; *в* — бусинковая на монокристалле диэлектрический—полупроводниковый алмаз; *г* — в стеклянном корпусе;
 1 — монокристалл СПА; 2 — диэлектрическая затравка; 3 — диэлектрический слой, 4 — полупроводниковый слой; 5 — резистивный слой; 6 — контактные площадки; 7 — выводы; 8 — стеклянный корпус; 9 — металлизация омического контакта.

На рис. 115 приведены базовые конструкции указанных приборов на монокристаллах СПА. Основой их являются монокристаллы размером 0,3—1,0 мм, на грани которых нанесены омические контакты и присоединены выводы. При необходимости такая сборка может быть герметизирована. На рис. 115, *a* показан ТЧЭ бусинкового типа, который может быть использован как бескорпусной терморезистор прямого подогрева или варистор. На рис. 115, *б* приведена его модификация для случая, когда монокристалл состоит из полупроводникового слоя, выращенного на диэлектрической затравке. На рис. 115, *в* показана конструкция, в которой используется двухслойный монокристалл СПА, состоящий из полупроводниковой и диэлектрической частей для бусинкового терморезистора косвенного подогрева. На диэлектрическом слое размещен пленочный резистивный подогреватель, а полупроводниковый слой используется в качестве ТЧЭ. Подогреватель и ТЧЭ электрически развязаны и находятся в хорошем тепловом контакте. На рис. 115, *г* монокристалл размещен в серийном стеклянном корпусе типа КД-1 [110].

На основе базовых конструкций возможны различные модификации с учетом конкретных условий эксплуатации и предъявляемых требований к важнейшим параметрам.

Требования к монокристаллам СПА

В отличие от традиционной полупроводниковой технологии, когда рабочий кристалл получается в результате обработки исходного слитка полупроводника (резка на пластины, шлифовка, резка на кристаллы), в алмазной технологии рабочие кристаллы отбираются из совокупности монокристаллов, синтезированных в камере высо-

кого давления и подвергнутых химической очистке. Однако даже при тщательном контроле состава исходной шихты и условий синтеза монокристаллы, полученные в одном процессе, весьма разнообразны по форме, содержанию примесей, включениям дефектов. Основные критерии отбора монокристаллов для ЧЭ датчиков следующие:

1. *Размер и форма монокристаллов СПА, качество и размер граней* определяют выбор метода и трудоемкость получения омических контактов.

Внешняя форма монокристаллов СПА, полученных в системе Мп—Ni—графит, соответствует морфологическому ряду куб—октаэдр (рис. 38, стр. 112). Наиболее приемлемы для базовых конструкций ЧЭ формы 1—4 размером 0.3—1.0 мм с четко выраженными двумя противоположными гранями (100) или (111). Минимальный размер ребра не менее 0.2 мм. Требования к качеству граней определяются конкретным способом получения контактов. Такие макродефекты поверхности граней, как незначительные по высоте слои и ступени роста, спирали, способствуют повышению качества прижимных контактов, получаемых с использованием электроформовки. Получение контактов воздействием лазерного луча на таблетку припоя, помещенную на грань, требует зеркально гладкой поверхности; применение в этом случае вакуумной пайки, напротив, допускает наличие на поверхности граней углублений, воронок и каверн до определенных размеров.

Цвет монокристаллов в значительной степени определяется уровнем легирования и может служить качественным критерием его оценки.

В монокристаллах СПА наблюдается несколько типов включений. В частности, металлы—растворители представлены неравномерно распределенными по объему включениями различной формы, а также отдельными микровключениями размером до 1 мкм или их скоплениями в виде нитей; включения материала контейнера наблюдаются в виде полупрозрачного облака хлопьевидной формы [57].

Отбор кристаллов для ЧЭ осуществляется визуально под микроскопом (при 100—кратном увеличении) исходя, с одной стороны, из минимального количества включений, с другой — из приемлемых коэффициентов использования монокристаллов, получаемых в результате каждого процесса синтеза и выхода годных ЧЭ и приборов. Методика отбора заключается в сравнении с эталонами, для которых нормированы отсутствие трещин и сколов, наличие, по крайней мере, двух параллельных четко выраженных граней с размером ребра не менее 0.2 мм, отсутствие пластинчатых и других

типов макровключений размером более 50 мкм, наличие включений других типов не более чем в $1/4-1/5$ часть объема.

Монокристаллы СПА после визуального контроля подвергались магнитной сепарации с целью отбраковки монокристаллов с повышенным содержанием ферромагнитных соединений металлов-растворителей среды роста.

В магнитном поле с напряженностью $H = (6-7) \cdot 10^5$ А/м подлежат отбору монокристаллы с содержанием по массе ферромагнитных включений менее 0.01 %.

2. *Уровень легирования акцепторной или донорной примесью, степень компенсации, распределение легирующих примесей по кристаллу* влияют на функциональные возможности и основные параметры ЧЭ полупроводниковых датчиков. Из-за малого размера типовые методы измерения концентрации и подвижности носителей в СПА весьма трудоемки. Поэтому концентрация носителей оценивалась по электрическому сопротивлению с введением поправок на геометрию, подвижность, анизотропию и другие факторы, а в качестве классификационного параметра принимались только сильный и слабый уровни легирования.

Как уже отмечалось, акцепторной примесью в СПА является бор, концентрация которого в кристалле может составлять $10^{17}-10^{21}$ см⁻³ в зависимости от его содержания в исходной шихте при синтезе.

Критерий слабого легирования определялся соотношениями [28]

$$N_a^{-1/3} \gg a_p, \quad N_a^{-1/3} \gg r_0,$$

где a_p — боровский радиус, равный для примеси бора в СПА $7.5 \cdot 10^{-6}$ см; r_0 — длина экранирования, которая при комнатной температуре и при $N_a = 10^{17}$ см⁻³ примерно на порядок больше a_p . Поэтому за условную границу сильно- и слаболегированных монокристаллов принимается концентрация бора в интервале $10^{17}-10^{18}$ см⁻³.

При концентрации акцепторов $N_a > 10^{21}$ см⁻³ образуется примесная зона и наблюдается квазиметаллическая проводимость. СПА с таким уровнем легирования для ЧЭ датчиков не используются из-за слабой температурной чувствительности. При концентрации бора более 10^{17} см⁻³ наблюдается уменьшение энергии активации согласно формуле (107).

Азот является компенсирующей примесью для СПА p -типа проводимости и может находиться в СПА в агрегированном и парамагнитном состояниях ($E_d = 1.7$ эВ). Концентрацию парамагнитного азота можно определять с высокой точностью методом ЭПР.

Таблица 26
Классификация СПА

Тип кристалла	Обозначение	Содержание примесей, $\times 10^{18} \text{ см}^{-3}$		Сопротивление, Ом
		Бор	Азот	
Сильнолегированный слабокомпенсированный	p^+N^-	1–100	< 0.1	$10-10^2$
Сильнолегированный компенсированный	p^+N^+	1–100	1–100	10^3-10^4
Слаболегированный слабокомпенсированный	p^-N^-	0.1–1	< 0.1	10^3-10^4
Слаболегированный компенсированный	p^-N^+	0.1–1	1–100	10^5-10^6

Существует возможность в процессе синтеза обеспечить высокое (более 10^{18} см^{-3}) и низкое (менее 10^{17} см^{-3}) содержание азота в монокристаллах и тем самым классифицировать СПА по степени компенсации.

В табл. 26 приведена классификация монокристаллов p -типа СПА по уровню легирования и степени компенсации. Монокристаллы СПА n -типа проводимости при комнатной температуре имеют сопротивление свыше 10^6 Ом и являются полуизоляторами. Это обусловлено ограниченной растворимостью примеси мышьяка в решетке СПА (менее 10^{16} см^{-3}). При температурах 300–500°C сопротивление этих монокристаллов снижается до 10^3-10^4 Ом. Другая особенность СПА n -типа заключается в том, что при указанных условиях синтеза формируются практически безазотные ($N_d < 10^{15} \text{ см}^{-3}$) кристаллы.

Согласно имеющимся в настоящее время представлениям, атом мышьяка располагается в междоузлии (в возможной дивакансии углерода), образуя структурно-примесный дефект в виде многозарядного донорного центра с энергией активации 0.7 эВ [57]. Этот электрически активный центр термически устойчив до 1500°C.

Отбор монокристаллов с затравкой (см. рис. 115, б) проводится по тем же критериям, что и отбор монокристаллов p -типа с введением необходимых поправок на толщину полупроводникового слоя. Для ЧЭ использовались монокристаллы с толщиной полупроводникового слоя в интервале 20–200 мкм, что обеспечивалось условиями синтеза.

Использование таких монокристаллов позволяет при прочих равных условиях не менее чем в 5–10 раз увеличить сопротивле-

ние ЧЭ. Такие монокристаллы являются также перспективными с точки зрения получения более равномерного распределения структурных примесей и снижения дефектности полупроводникового слоя.

Основными требованиями к структурам диэлектрик—полупроводник являются: толщины диэлектрического и полупроводникового слоев 0.2—0.5 мм; удельное сопротивление полупроводникового слоя 10^2 — 10^4 Ом·см; ток утечки между слоями не более 0.1 мкА; минимальные размеры ребра диэлектрической и полупроводниковой грани не менее 0.5 мм. Сопротивление полупроводникового слоя оценивалось по отдельным монокристаллам—спутникам, образующимся в процессе нароста на диэлектрик в той же камере.

Монокристаллы диэлектрик—полупроводник позволяют на диэлектрической грани размещать пассивные элементы гибридных интегральных схем и использовать полупроводниковый слой в качестве ТЧЭ. На рис. 114, в показана базовая конструкция терморезистора косвенного подогрева (аналогичная конструкция характерна для электротепловой линии [112] с использованием монокристаллов диэлектрик—полупроводник).

При использовании СПА *p*-типа в качестве ЧЭ необходим отбор с учетом ориентации кристалла, поскольку из-за анизотропии проводимости сопротивление по направлению пирамид роста (111) значительно меньше, чем по направлению (100). Использование граней (100) предпочтительней из-за меньших разбросов сопротивления и более четко выраженного эффекта компенсации. Классификация монокристаллов по граням, предназначенным для омических контактов, позволяет избежать больших разбросов (более 30 %) номинального сопротивления ЧЭ.

Для монокристаллов СПА характерно неоднородное распределение легирующих примесей по объему, как правило, зональное и секториальное [57, 101], при этом различные пирамиды кристалла отличаются объемом, концентрацией примесей и количеством включений. Сложное распределение примесей затрудняет разработку технологических методов контроля и отбора кристаллов, поэтому отбраковка осуществляется непосредственно по результатам испытаний.

Конструктивно-технологические особенности ЧЭ

Базовая конструкция ЧЭ бусинкового типа (рис. 115, а) в зависимости от функционального назначения, условий применения и эксплуатации может иметь ряд модификаций: монокристалл СПА только с омическими контактами на двух металлизированных гра-

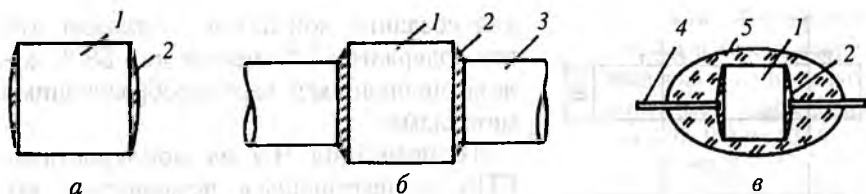


Рис. 116. Варианты бусиновой базовой конструкции:

a — с металлизированными гранями; *б* — с «толстыми» выводами; *в* — с защитным покрытием;

1 — монокристалл СПА; 2 — металлизация; 3 — медный вывод; 4 — платиновый вывод; 5 — защитное покрытие.

нях (без выводов) (рис. 116, *a*); монокристалл СПА с присоединенными медными выводами диаметром 0,4–0,6 мм, соизмеримыми с поперечным сечением кристалла (рис. 116, *б*) или тонкими выводами из серебра, платины или золота диаметром 0,05–0,1 мм значительно меньших сечений (рис. 115, *a*); наконец, бусиновый ЧЭ, защищенный покрытием из пластмассы или стекла (рис. 116, *в*).

Металлизация граней с целью создания омических контактов выполняется путем контактного эвтектического плавления с применением карбидообразующих материалов [113]. В качестве металлизатора используется сплав, содержащий медь, серебро, титан и карбид титана. Припой получается из порошка указанных материалов методом порошковой металлургии в виде шайб толщиной 0,1–0,2 и диаметром 0,2–0,8 мм в зависимости от размера граней СПА. Металлизация осуществляется либо нагревом в вакууме, либо лазерным излучением.

Пайкой в вакууме получается ЧЭ с «толстыми» выводами (рис. 116, *б*), при этом одновременно осуществляются металлизация граней и присоединение выводов. Температура пайки не превышает 1000°C, что исключает графитизацию свободных поверхностей кристалла.

Лазерная сварка используется для металлизации граней и присоединения тонких гибких выводов из Au, Ag или Pt (рис. 116, *a*), повышает коррозионную стойкость [114].

Технология изготовления ЧЭ в стеклянном корпусе основана на создании в области прижимного контакта карбидообразующего состава (в результате взаимодействия материала выводов с алмазом) с последующей его термообработкой и электроформовкой.

Применяются стеклянные корпуса с выводами из платинита с внутренним диаметром 1,2 или 0,6 мм. Платинит обеспечивает качественный спай со стеклом и является подходящим материалом

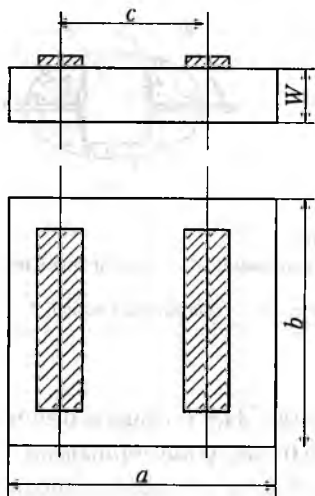


Рис. 117. Конфигурация контактных площадок к грани полупроводникового слоя монокристалла СПА.

для создания контактов с алмазом, так как содержит 42 % никеля или 58 % железа, являющихся карбидообразующими металлами.

Герметизация ЧЭ из монокристалла СПА осуществлялась помещением его между платиновыми выводами, введенными в стеклянную трубку, и нагревом такой сборки в спирали, по которой пропускался ток. Температура 900–950°С достаточна для получения прочного контакта и исключения сколь угодно заметной графитизации алмаза. Стабилизация электрических характеристик достигалась электроформовкой двуполярными импульсами тока или напряжения длительностью 8–10 мс.

Если технология ЧЭ, рассмотренных выше, основана на серийной технологии дискретных полупроводниковых приборов, развитой еще в 60-х гг., то более сложные ЧЭ типа изображенных на рис. 115, в изготавливаются по пленочной технологии гибридных интегральных схем.

В этом случае в качестве материалов подогревателя использовался сплав РС-1714, для контактных площадок — алюминий, наносимый термическим напылением.

Высокая температура алмазной подложки определяет такую последовательность нанесения слоев: контактные площадки ЧЭ — резистивный слой — контактные площадки к резистивному слою [115]. Для ЧЭ использовались, как правило, монокристаллы размером до 0.8–1.0 мм, по форме близкие к кубу. Приведенная конструкция ЧЭ может использоваться в качестве терморезистора косвенного подогрева.

Типичная конфигурация контактных площадок ТЧЭ показана на рис. 117. Сопротивление ЧЭ

$$R = Q\rho/c,$$

где Q — функция геометрических размеров резистивного слоя и контактных площадок; c — ширина контактных площадок.

В [116] приведены графики определения Q для конкретных соотношений геометрических размеров.

Технология изготовления ЧЭ предусматривает электрическую тренировку в режиме максимально допустимой мощности и вы-

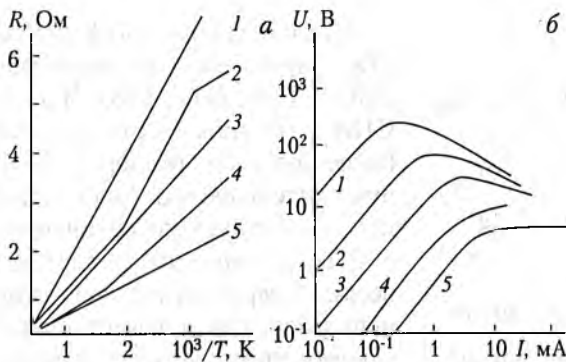


Рис. 118. Температурные зависимости сопротивления (а) и вольт-амперные характеристики (б) ЧЭ на СПА: 1 — n -типа; 2 — p^-N^+ ; 3 — p^-N^- ; 4 — p^+N^+ ; 5 — p^+N^- .

держку при максимально допустимой температуре, что обеспечивает стабилизацию основных параметров.

Основные характеристики ЧЭ

Температурные зависимости сопротивления (ТЗС) и статические вольт-амперные характеристики (ВАХ) (рис. 118) приведены для бескорпусных ЧЭ с серебряными выводами диаметром 80 мкм от омических контактов к граням (100). Технологический маршрут их изготовления предусматривал выбраковывание ЧЭ с гистерезисом ТЗС и ВАХ более -10% , немонотонностью ТЗС, а также при наличии на ВАХ помимо основного участка отрицательного сопротивления, обусловленного разогревом, дополнительных областей с характеристиками S - или N -типа. ТЗС измерены в диапазоне температур $25-500^\circ\text{C}$, причем максимальная допустимая температура T_m ограничивалась появлением участка насыщения на ТЗС из-за истощения уровней примеси. ВАХ измерены в диапазоне токов и напряжений, ограниченных предельно допустимой мощностью

$$P_{\text{пред}} = H(T_m - T_0),$$

где H — коэффициент рассеивания, $\text{мВт}/^\circ\text{C}$; T_0 — температура окружающей среды, $^\circ\text{C}$.

Коэффициент рассеивания рассчитывался из ТЗС и ВАХ по методике, приведенной в [108], и принимался равным $0.5 \text{ мВт}/^\circ\text{C}$.

Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) определялся через постоянную B , которая входит в выражение

$$R = R_\infty e^{B/T},$$

где R_∞ — сопротивление при $T \rightarrow \infty$.

Таблица 27
Характеристики ЧЭ

Тип кристалла	R_{25} , Ом	B , 10^3 К	R_{25}/R_{500}
n	10^6-10^8	5-6	10^4
p^-N^+	10^5-10^6	2.5-4	10^3
p^-N^-	10^3-10^4	1.5-2.5	10^2
p^+N^+	10^2-10^3	0.8-1.2	40-50
p^+N^-	10-100	0.2-0.8	10-15

Каждой группе СПА (табл. 27) присущи характерные ТЭС и ВАХ (рис. 118). ЧЭ на СПА n -типа отличаются более высокой температурной чувствительностью (несколько кОм на градус) по сравнению с СПА p -типа, что делает их весьма перспективными для использования в качестве высокочувствительных первичных преобразователей в сенсоэлектронике.

В табл. 27 приведены для сравнения характеристики ЧЭ (сопротивление при комнатной температуре R_{25} , постоянная термочувствительности B , отношение сопротивлений при 25 и 500°C) для кристаллов СПА с разным типом проводимости и степенью компенсации.

Для компенсированных СПА в интервале температур 25-500°C часто наблюдаются две энергии активации проводимости за счет перехода от участка с наклоном E_a/k (присутствует компенсация) к участку с наклоном $E_a/2k$ (отсутствует компенсация) с повышением температуры.

Статическая ВАХ термочувствительных элементов (рис. 118, б) характеризуется наличием участка отрицательного сопротивления, крутизна которого последовательно уменьшается в ряду СПА: n -типа, p^-N^+ , p^-N^- , p^+N^+ , p^+N^- . Соответственно наблюдается смещение максимума тока на ВАХ от 0.1 мА (400 В) для n -типа СПА до 15 мА (5 В) для p^+N^- СПА. Для ЧЭ на сильнолегированных p^+N^- и p^+N^+ СПА наблюдаются ВАХ варисторного типа с низким классификационным напряжением в интервале 5-20 В при классификационном токе 1 мА.

Наиболее стабильные ВАХ (изменение сопротивления не превышало -10 % после длительного воздействия тепловых и электрических нагрузок) наблюдаются для кристаллов некомпенсированного p -типа с сопротивлением $R_{25} = 0.3-10$ кОм. При большей степени компенсации СПА требуется применение специальных технологических методов (термообработка, электротренировка и др.) для стабилизации характеристик ЧЭ.

ТЧЭ на монокристаллах СПА отличаются большим разнообразием значений ТКС и характера его изменений в диапазоне рабо-

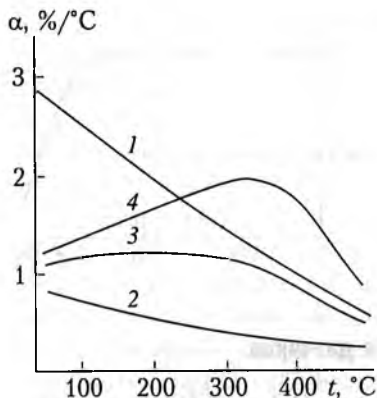


Рис. 119. Зависимость ТКС в рабочем диапазоне температур ЧЭ на СПА:
1 — n -типа; 2 — p^+N^- ; 3 — p^+N^+ ; 4 — p^-N^+ .

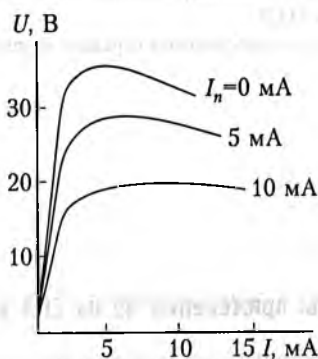


Рис. 120. Вольт-амперная характеристика ЧЭ на СПА с подогревателем.
Сопротивление подогревателя 100 Ом, сопротивление ЧЭ $R_{25} = 55$ кОм.

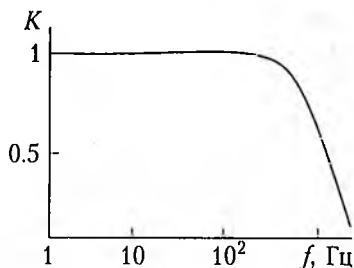
чих температур (рис. 119) в зависимости от степени легирования и компенсации.

При высокой допустимой температуре бескорпусные ЧЭ характеризуются низкой тепловой постоянной времени менее 0,5 с, высокой коррозионной стойкостью, практически ограниченной лишь стойкостью материала выводов (платина, серебро или золото).

Большое разнообразие ТЭС и ВАХ для ЧЭ на монокристаллах СПА позволяет расширить функциональные возможности их применения, как в качестве датчиков, так и самостоятельных приборов, например терморезисторов.

ЧЭ бусинкового типа на кристалле диэлектрик-полупроводник (см. рис. 115, в) может быть использован как терморезистор косвенного подогрева. На рис. 120 приведены его ВАХ при различных токах подогревателя. Миниатюрность, удобство монтажа в гибридных интегральных схемах, низкие тепловые постоянные τ_1 и τ_2 (соответственно менее 0,5 и 0,05 с) позволяют использовать ЧЭ как электротепловую линию (ЭТЛ). На рис. 121 приведена амплитудно-частотная характеристика ЭТЛ на СПА. По сравнению с аналогичными ЭТЛ применение СПА в качестве теплопровода позволяет в 10–100 раз увеличить частоту среза за счет его высокой теплопроводности, что расширяет возможности применения ЭТЛ в качестве линии задержки, фильтра низких частот в элементах и устройствах низкочастотной электроники.

Рис. 121. Амплитудно-частотная характеристика ЭТЛ.
 K — модуль коэффициента передачи напряжения.



Примеры применения ЧЭ на СПА в качестве датчиков

К свойствам, определяющим использование ЧЭ на СПА в качестве датчиков, следует отнести: высокую термочувствительность, которая сохраняется и при повышенной температуре; стойкость к агрессивным средам; малую тепловую постоянную времени (для ТЧЭ, показанного на рис. 115, *a*, она составляет 0.2 с); малые габариты; относительно большую предельно допустимую рабочую температуру (500°C). Это позволяет реализовать, в частности, схемные решения датчиков таких важных параметров, как температура, давление и расход и концентрация газа.

Измерения давления, расхода и концентрации газа основываются на принципе зависимости условий охлаждения нагреваемого ЧЭ от вышеназванных параметров газовой среды. Остановимся подробнее на некоторых примерах применения ЧЭ на основе СПА в качестве датчиков.

Термоанемометры — приборы, основанные на зависимости между количеством тепла, теряемым непрерывно нагреваемым или же предварительно нагретым телом, и скоростью потока газа, жидкости, в котором это тело находится.

Из возможных схем для реализации измерения расхода газа предпочтение было отдано схеме с постоянной температурой ЧЭ, как дающей более надежные и стабильные результаты [117].

В отсутствие потока газа через ЧЭ проходит начальный ток и, нагревая его, уравнивает мост. Резистор R служит для установки температуры ЧЭ с помощью ТЗС. В газовом потоке происходит охлаждение ЧЭ и изменение его сопротивления, вызывающее разбалансировку моста, и на выходе усилителя появляется добавочный ток, часть которого проходит через ЧЭ, выделяя тепло, которое, в свою очередь, компенсирует потери тепла, уносимого газовым потоком. При этом температура и сопротивление восстанавливаются почти до первоначального значения. Измеряемая скорость потока (а следовательно, и расход газа) определяется по зна-

чению тока или напряжения, питающего мост. Применение уравнивающего преобразователя позволяет существенно уменьшить постоянную времени термоанемометра.

С помощью ЧЭ на СПА можно измерять расход горячих (до 300°C) и химически агрессивных газов в широком диапазоне давлений и скоростей, быстротекающих процессов в газовой среде и процессов в локальных точках. Недостатки, присущие всем видам термоанемометров, такие, как зависимость показаний от температуры среды, рода газа, давления газа, присущи также и термоанемометрам с ЧЭ на СПА, но могут быть устранены известными методами [118].

Тепловые вакуумметры основаны на использовании зависимости теплопроводности газа от давления.

Как и в случае с термоанемометром, для измерения давления предпочтение было отдано схеме, обеспечивающей постоянную температуру ЧЭ. Вакуумметр, реализованный с использованием ЧЭ на СПА по этой схеме, позволяет измерять давления газов в диапазоне от $5 \cdot 10^{-2}$ Па до атмосферного. Давление в этом диапазоне обычно измеряется термодинамическими манометрическими лампами (например, ПМТ-2). На рис. 122, а приведена калибровочная кривая, позволяющая по измеренному напряжению определить давление воздуха. Кривая хорошо аппроксимируется двумя участками: в диапазоне давлений выше 2 Па — с большей чувствительностью (около 1 В на порядок изменения давления); в диапазоне $5 \cdot 10^{-2}$ –2 Па — с меньшей чувствительностью (около 0.05 В на порядок), однако это значительно выше чувствительности стандартной лампы ПМТ-2 (рис. 122, б). Малые размеры ЧЭ позволяют встраивать их в газоразрядные и вакуумные приборы.

В литературе описаны многие схемы для измерения температуры с терморезисторами [119], все они могут быть применимы и с ЧЭ на СПА. Однако такие датчики температуры работают по принципу перехода тепла от среды к ЧЭ при возможно меньшем нагреве ЧЭ измерительным током и, как следствие, характеризуются малым сигналом. В некоторых случаях возможно использование обратного механизма — переход тепла от нагретого ЧЭ к среде. Таким образом, принцип температурной компенсации можно ис-

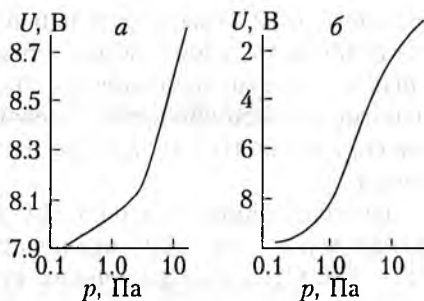


Рис. 122. Калибровочные кривые вакуумметров:

а — с ЧЭ на СПА; б — с лампой ПМТ-2.

пользовать как самостоятельный метод измерения температуры. К достоинствам такого метода можно отнести большой стабильный сигнал, который измеряется с высокой точностью, к недостаткам — некоторые специфические требования к среде измерения, в частности, большого (по сравнению с ЧЭ) объема теплопроводящей среды.

Использование ЧЭ на СПА в описанном режиме возможно и желательно, так как предельная рабочая температура велика ($T = 500^{\circ}\text{C}$), а для получения сигнала уверенной регистрации достаточно превышения температуры ТЧЭ над максимальной температурой среды около 25°C .

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЫДЕЛЕНИЯ АЛМАЗОВ
ИЗ СПЕКОВ В РАСПЛАВЕ СОЛЕЙ****Н. И. Петрова**

В последние годы достигнуты значительные успехи в области промышленного производства синтетических алмазов. Несмотря на многолетний опыт промышленного синтеза алмазов, проблемы выделения кристаллов из продуктов спекания по-прежнему актуальны. Это в основном связано с тем, что неуклонно возрастающее производство синтетических алмазов приводит к выбросу в окружающую среду значительных количеств вредных и токсических веществ.

Используемая на большинстве заводов технология извлечения алмазов из продуктов синтеза трудоемка, малоэффективна, связана с применением большого количества ручного труда и не позволяет достигать высокой степени очистки кристаллов от примесей, ухудшающих работоспособность алмазов в инструменте. В связи с этим актуальное значение приобретают исследования по созданию принципиально новых, высокоэффективных технологических процессов выделения алмазов из спеков практически без использования токсических материалов.

В процессе проведения работы по изучению продуктов превращения металлов, а также остаточного графита в нитратно-щелочном расплаве были использованы различные методы и среди них: элементный, рентгеноструктурный, ИК-спектроскопии, химический, спектральный и др.

Эти методы позволили установить основные продукты превращений в расплаве, не переводя его в водорастворимое состояние. Применение комплексного исследования дало возможность определить структурно-химические превращения графита в расплаве.

Экспериментальная часть процесса изучалась на специально сконструированной установке групповой печи, состоящей из ячеек с тиглями емкостью 0.01–0.012 м³. Работа групповой печи при проведении спекания управляется и контролируется разработанной системой автоматического регулирования заданной температуры. После сплавления охлажденная масса расплава растворяется водой, и водорастворимые компоненты спека отделяются от алмазов. Алмазосодержащая суспензия переносится в стакан, в котором выще-

лачиваются продукты спекания раствором соляной кислоты. Выделенные алмазы передаются на классификацию.

Превращения металлов-катализаторов в нитратно-щелочном расплаве

Принципиальной основой применяемого метода извлечения алмазов из спеков являются окислительно-восстановительные процессы, протекающие при термохимическом сплавлении дробленых спеков и реакционной шихты при последовательном нарастании температуры. Наблюдаемые превращения происходят как во всей расплавленной массе, так и на ее поверхности в различные этапы времени.

При определении химизма протекающих превращений необходимо знать характеристику исходных и конечных продуктов реакции. Получение исчерпывающей информации по исходным продуктам не встречает затруднений. Установление продуктов реакции проводилось на основании свойств элементов и, главным образом, экспериментальных данных. Для объяснения механизма процесса представляется целесообразным разделить процесс на отдельные стадии и при этом рассмотреть отдельно процессы окисления металлов Ni, Mn, Fe и других, входящих в состав спека, а затем неалмазного углерода (не перешедшего в алмаз графита). Задача несколько упрощается тем, что в процессе термохимических реакций металлы как более активные компоненты спека проходят стадию окисления раньше, чем графит. Их активное взаимодействие с реакционной смесью (KNO_3 , KOH, Fe_2O_3) начинается после образования расплава (при температуре ~ 520 K). Этот процесс продолжается до температуры 693–723 K в зависимости от состава спека и соотношения реакционных компонентов. По мере взаимодействия цвет расплава меняется от светло-голубого до интенсивно-синего, который не исчезает до переработки отработанного расплава.

На начальных этапах исследования представлялось важным оценить физическое состояние среды, в которой последовательно накапливаются продукты реакции. С этой целью была определена температурная зависимость плотности расплава. Пробы расплава объемом 10^{-5} м³ отбирались при различных температурах, вплоть до состояния в режиме сплавления, охлаждались до 298 K и взвешивались. Одновременно отмечалась длительность достижения данной температуры. Результаты измерений представлены в табл. 28.

По результатам табл. 28 построена графическая зависимость плотности расплава от температуры. Плотности расплава, отобранного при более низких температурах (640 K и ниже), не принима-

Таблица 28

Зависимость изменения плотности плава от условий обработки спеков

Плотность плава, охлажденного до 298 К, кг/м ³	Температура плава, К	Длительность достижения заданной температуры, с/6·10	ΔT, К	Изменение плотности плава Δρ/ΔT, кг/(м ³ ·К)
1.8472	823	95	10	0.00013
1.8495	813	90	40	0.00022
1.8371	773	87.5	25	0.000284
1.8300	748	82.5	25	0.000596
1.8151	723	80	50	0.000802
1.7750	673	76	20	0.001465
1.7457	653	70		

лись во внимание из-за незначительного загрязнения проб графитом.

При изучении температурной зависимости изменения плотности расплава (рис. 123) прослеживаются два этапа преобразования системы: первый — до 723 К — характеризуется наибольшей скоростью изменения плотности расплава — $1.6 \cdot 10^{-5}$ кг/(м³·К). На втором этапе (в пределах температур 723—773 К) скорость изменения плотности расплава еще более понижается до величины $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ кг/(м³·К), что почти в три раза меньше, чем на первом этапе растворения спека.

Выявленная взаимосвязь параметров растворения алмазосодержащих спеков с аддитивным свойством расплава (плотностью) может служить контролирующим показателем в случае отклонения режима сплавления от заданных параметров; неправильной загрузки реагентов и т. д. Наряду с общей характеристикой, свидетельствующей о растворении металлов в плаве, важным показателем этого процесса является обнаружение групп атомов, комплексов, сопровождающих превращение, и в связи с этим определение степени окисления металлов на различных стадиях. К сожалению, химико-аналитические методы в ряде случаев

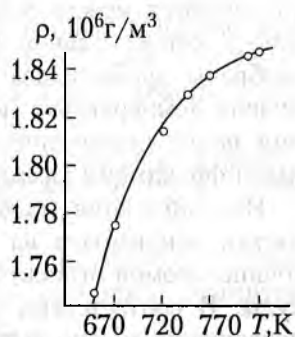


Рис. 123. График зависимости изменения плотности плава ρ от температуры.

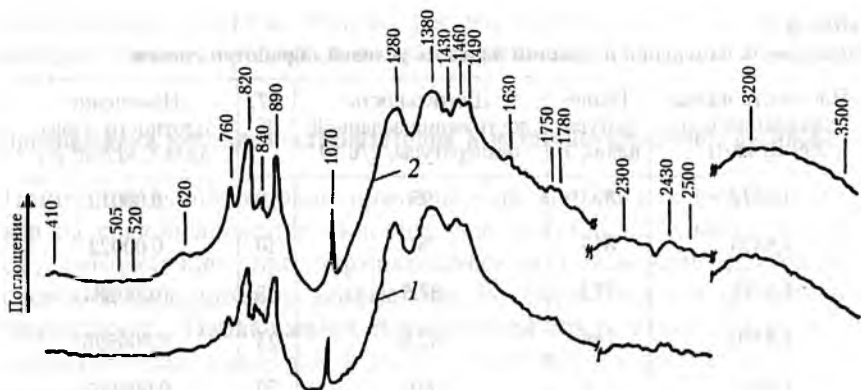


Рис. 124. ИК-спектры поглощения твердых образцов шлава, полученных при значениях температур, равных 500 (1) и 550°C (2).
Цифры — волновые числа, см^{-1} .

дают суммарную картину окисления металлов, что связано со сложностью состава спекаемой массы и продуктов реакции.

Для получения наиболее достоверных результатов необходимо было изучить все возможные группы атомов в шлаве, не переводя его в водорастворимое состояние. С этой целью пробы шлава, отобранные при различной температуре, а также возгона охлаждались до комнатной температуры и исследовались методом ИК-спектроскопии. Образцы для ИК-спектров поглощения готовились методом прессования таблеток с КВг. ИК-спектры поглощения образцов шлава, полученных при различных температурах (820 и 770 К), представлены на рис. 124.

Спектры поглощения, изображенные на рис. 124, незначительно различаются между собой по интенсивности поглощения, что связано с относительной близостью температур, при которых были отобраны пробы шлава для исследования. Анализ проб при более низких температурах не учитывался из-за значительных искажений полос поглощения примесными частицами графита, микронными фракциями алмазов.

Интерпретация полос проводилась в приближении групповых частот, основанном на предположении, что колебания отдельной группы атомов относительно независимы от остальной части молекулы. В соответствии с полученными данными на ИК-спектрах поглощения можно выделить валентные колебания следующих основных групп атомов: CO_3^{2-} (780, 820, 1070, 1380, 1460 см^{-1}); NO_3^- , NO_2^- (820, 840, 890, 1070, 1280, 1380, 1460, 1490, 2300, 2430, 2500 см^{-1}); NH_3^- -комплекс (820, 840, 1070, 1380, 1750, 1780, 3200 см^{-1});

ОН⁻ (620, 810, 1630, 3200, 3500 см⁻¹); окисленные продукты марганца MnO₄⁻—(MnO₂) (410, 520; 760, 820, 890, 1070 см⁻¹); Me—O (760, 820, 890, 1070 см⁻¹); перекисные группы —O—O— (880, 1380, 1430 см⁻¹). При этом в группу окисленных соединений Mn входит K₃Mn⁵⁺O₄.

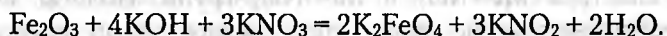
При анализе возможных областей тех или иных групп обращает на себя внимание тот факт, что часть из них, как и следовало ожидать, содержалась в исходных продуктах, таких, как O₃, OH⁻; другая часть — следствие глубоких преобразований исходных продуктов реакционной шихты и компонентов спека. Среди них группы: CO₃²⁻, MnO₄⁻—(MnO₂) и NH₃⁻-комплекс, перекисные цепочки (—O—O—), оксидные соединения и соответствующие комплексы с ионами окисленных металлов Ni, Mn, Fe и др.

Общим для всех выявленных групп атомов является некоторое смещение полос относительно спектров индивидуального вещества, которое может быть обусловлено несколькими факторами, в частности, эффектом координации, который определяет величину частоты в данном образовании. Величину смещения полосы, обусловленную координацией, можно использовать как меру прочности координационной связи [120]. Кроме того, смещение полос может быть вызвано эффектом гидратации, ионизационной изомерией, а также геометрической (цис- и транс-) или координационной изомерией.

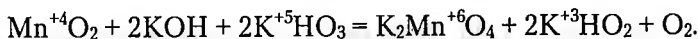
Рассмотрим некоторые особенности положения отдельных выявленных групп (полос поглощения) и возможные соединения, которые могут содержаться в реакционной среде, например карбонатную группу или комплекс, содержащий CO₃²⁻. Возникновение карбонатного иона в изучаемой среде может быть связано частично с поглощением углекислоты воздуха щелочью, а также поглощением щелочью продукта полного окисления графита CO₂ при его выделении с образованием карбоната K₂CO₃, а также комплексных ионов, таких, как, например, K₂[Ni(CO₃)₂] и др.

Наблюдаемые ИК-спектры карбонатов и их комплексов характеризуются следующими полосами поглощения: 760, 820, 1070, 1380 и 1460 см⁻¹.

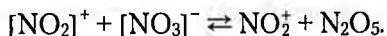
Появление нитрогрупп и нитрокомплексов в изучаемой системе закономерно. В результате взаимодействия исходных реагентов происходит образование NO₂⁻-групп по схеме:



Другая часть нитратных ионов KNO₃ расходуется на окисление металлов и графита до различной степени восстановления азота (+5):

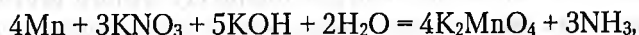


Нитрогруппы, наблюдаемые на спектрах поглощения, характеризуются полосами валентных колебаний: 1280, 1380, 1460, 1490 см^{-1} и деформационных колебаний: 820, 840, 890, 1070 см^{-1} , а также полосами поглощения 2300, 2430, 2500 см^{-1} , происхождение которых связывают с образованием комплекса, содержащего катионы нитрония $[\text{NO}_2]^+$:



Необходимо отметить, что в этой области могут лежать составные частоты и обертоны основных колебаний. При вхождении нитрогруппы в комплексные соединения и металлами спека (Mn, Fe, Ni и др.) полосы поглощения несколько сдвигаются.

Образование аминогрупп в исследуемой системе может быть объяснено частичным течением реакции:



происходящей лишь при плавлении смеси. Проведенный анализ газов не установил аммиака. Так как в щелочном расплаве NH_3 не растворяется, и в то же время ИК-спектры поглощения содержат полосы, ответственные как за $[\text{NH}_4]^+$ (твердая фаза), так и за NH_3 -комплекс, то это служит доказательством того, что образуются аминокомплексы. Ионы $[\text{NH}_4]^+$ характеризуются полосами 830, 1050, 1350 см^{-1} (наблюдаемые 820, 840, 1070, 1380 см^{-1}). Частоты валентных колебаний в аминокомплексах занимают промежуточное положение между частотами NH_3 -комплекса (полосы 1750, 1780, 3200 см^{-1}) и ионами $[\text{NH}_4]^+$, и поэтому связь в аминном комплексе является частично ионизированной. Полосы валентных колебаний NH_3 в комплексах обычно шире, а их частоты лежат обычно ниже, чем в случае свободной группы NH_3 [12]. Частоты валентных колебаний чувствительны также к замене аниона. Аминные комплексы никеля имеют ярко-васильковую окраску. По-видимому, интенсивно синий цвет расплава и его возгона определяется не только соединениями Mn^{+5} и Mn^{+3} , но и дополнен соединениями $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$.

Помимо аминных комплексов, не исключено образование более стабильных комбинированных нитроаминных комплексов. Спектры нитроаминных комплексов можно интерпретировать как результат наложения спектров $\text{Me}-\text{NO}_2^-$ и $\text{Me}-\text{NH}_3$ -групп. Полосы могут взаимно перекрываться, и, кроме того, между этими группами могут существовать значительные взаимодействия. Среди нитроаминных комплексов не исключено образование следующих из

них: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Ni}(\text{NO}_2)_4]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)]_2 \cdot [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ (координационная изомерия). Однако нитроаминные комплексы нестабильны и постепенно превращаются в нитрокомплексы даже при сравнительно небольшом нагревании ($> 470 \text{ K}$).

Рассмотрим аква- и гидрокомплексы. Полосы поглощения кристаллизационной воды, отвечающие антисимметричному и симметричному валентным колебаниям комплекса OH^- , лежат в интервале $3550\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$, а отвечающие деформационному колебанию $\text{H}\text{--}\text{OH}$ — в интервале $1600\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$. Если спектр исследовать при высоком разрешении, то наблюдается тонкая структура этих полос. Кристаллизационная вода поглощает также в низкочастотной области ($600\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$). Например, типичный аквакомплекс $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{OH})_4]$ характеризуется полосой, наблюдаемой вблизи 810 см^{-1} . Однако спектры гидрокомплексов изучены недостаточно. Полосы валентных колебаний OH^- располагаются вблизи $3200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, а деформационных колебаний $\text{Me}\text{--}\text{OH}$ вблизи 1000 см^{-1} .

Образование оксидных и перекисных групп имеет важное значение при рассмотрении химизма процесса. Валентные колебания $\text{Me}\text{--}\text{O}$ проявляются вблизи $760, 890$ и 1070 см^{-1} . Например, для $\text{MnO}_2(\text{MnO}_4^-)$ наблюдаются полосы $410, 520, 820, 840, 890 \text{ см}^{-1}$. Обнаружение ионов MnO_4^- подтверждает протекание окислительно-восстановительного процесса, связанного с окислением марганца до Mn^{+4} , Mn^{+5} , Mn^{+6} или Mn^{+7} . К числу окисных соединений металлов можно отнести продукты типа шпинели, например никель-марганцевая шпинель $\text{Ni}[\text{MnO}_2]$ или $[\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}(\text{Co})]_3\text{O}_4$. Образование их и осаждение на алмазных частицах во многом защищает их от окисления.

Среди других групп на спектрах поглощения наблюдаются полосы, характерные для перекисей щелочных металлов: $\text{K}\text{--}\text{O}\text{--}\text{O}\text{--}\text{K}$. Полосы валентных колебаний $880, 1300, 1430 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о возможном присутствии иона $\text{--}\text{O}\text{--}\text{O}\text{--}$ (перекисной цепочки).

Исходя из полученных результатов можно достаточно достоверно интерпретировать образование различных продуктов превращения металлов-катализаторов. Среди них преимущественное положение занимают нитраты, карбонаты, манганаты, комплексные соединения, содержащие связанный аммиак, перекисные цепочки, гидроксильные группы и др. Вместе с тем полученные данные позволяют представить основные превращения, происходящие при термохимическом окислении металлов: марганца, никеля, железа и др., которые, в свою очередь, могут явиться основой для расчета материальных затрат, связанных с практическим осуществлением процесса.

Химические превращения металлов

Основываясь на результатах изучения продуктов превращения в расплаве солей щелочных металлов, представим преобразования по каждому из металлов Mn, Ni, Fe.

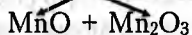
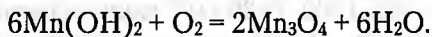
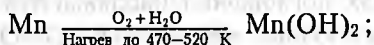
Превращения марганца. В основном состоянии ^{55}Mn имеет структуру внешних электронных слоев $3d^5 4s^2$, $4d^5 5s^2$, $5d^5 6s^2$ и потенциально пятивалентен.

Окисление марганца предполагает перевод его в состояние максимальной валентности в щелочной среде. Первоначально дадим предварительную оценку поведения марганца в различных средах. Суммарному переходу марганца по схеме: $\text{Mn}^{+7} + 7e^- = \text{Mn}^0$ отвечают следующие окислительно-восстановительные потенциалы в кислой и щелочной средах: кислая +0.76 В, щелочная -0.21 В.

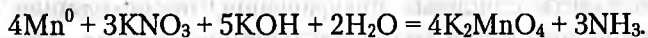
Из этих данных видно, что окисление до высших валентностей у Mn осуществляется легче в щелочной, чем в кислой среде. Наиболее типичные валентные переходы для марганца характеризуются приводимыми ниже значениями потенциалов (в В).

Степень окисления	0	+2	+4	+7
Кислая среда	-1.19	+1.23	-	+1.69
Щелочная среда	-1.55	-0.05	-	+0.59

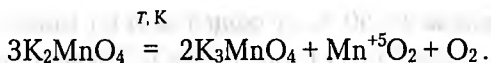
Сравнение валентных переходов Mn в кислой и щелочной среде свидетельствует в пользу щелочной среды. Находясь в продукте синтеза в мелкоизмельченном состоянии, марганец при нагревании окислителя быстро окисляется по схеме



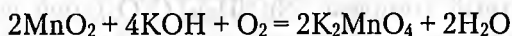
Этот период характеризуется интенсивным кипением расплава и окрашиванием его в бледно-голубой цвет, обусловленный вероятным образованием Mn^{3+} . Иногда в качестве побочной реакции может протекать непосредственное взаимодействие с нитратно-щелочной смесью:



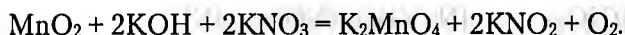
По мере дальнейшего нагревания плава при температуре 520–720 К происходит термическое разложение манганата калия по уравнению



В этот период плав интенсивно голубеет. Можно считать, что синий расплав MnO_2 в KOH содержит смесь Mn^{+3} и Mn^{+5} . Одновременно снова происходит реакция синтеза Mn^{+6} .

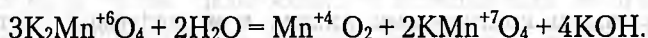


или



Таким образом, в расплаве одновременно присутствует несколько валентных форм марганца, имеющих тенденцию к достижению максимальной валентности в этих условиях +5 и +6. Соединения марганца в высших степенях окисления проявляют окислительные свойства. Образование этих соединений в расплаве играет особую роль при окислении графита при более высоких температурах (670–870 К) и предотвращает образование окиси углерода, являясь селективным катализатором для перевода окиси углерода в двуокись.

По окончании процесса сплавленная масса растворяется водой, при этом манганаты самопроизвольно распадаются по схеме:

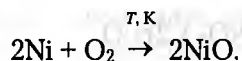


Образование перманганата обнаруживается по характерному фиолетовому окрашиванию и по анализу раствора. При температуре раствора выше 370 К KMnO_4 распадается в растворе:

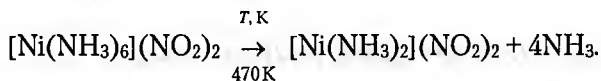


Преращения никеля. В основном состоянии атомы никеля имеют следующее строение внешних электронных оболочек $3d^24s^2$. Суммарному переходу никеля по схеме $\text{Ni}^{+2} + 2e^- = \text{Ni}^0$ отвечают окислительно-восстановительные потенциалы в кислой и щелочной средах: кислая –0.23 В, щелочная –0.72 В. Эти данные свидетельствуют о том, что окисление в щелочной среде предпочтительнее.

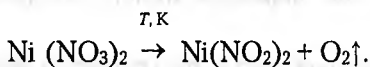
В отличие от марганца никель при нормальных условиях является металлом средней химической активности. Однако, находясь в исходном продукте в раздробленном состоянии, при нагреве плава нитратно-щелочной смеси его взаимодействие протекает с образованием окисной поверхностной пленки по схеме



При избытке едкой щелочи (> 50 % от общей массы) может образовываться гидроксоль $K_2[Ni^{+2}(OH)_4]$ или $K_2^+NiO_2$. Процесс окисления никеля ускоряется при одновременном присутствии едкой щелочи и окислителя с образованием аминонитратных комплексов различного состава, которые претерпевают значительные изменения. Например, аминонитратный комплекс $[Ni(NH_3)_6] \cdot (NO_2)_2$ при подогреве выше 470 К распадается с выделением свободного аммиака:



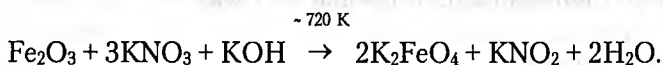
В противоположность аминным нитратные и нитритные комплексы отличаются стабильностью. Особой прочностью обладает нитритный комплекс, для которого характерно вхождение валентной группы NO_2^- во внутреннюю сферу: $K_2[Ni(NO_2)_4]$ или $K_4[Ni(NO_2)_6]$ и др. Вместе с тем при нагревании плава выше 770 К нитратные соединения никеля способны отщеплять часть кислорода с образованием нитритов:



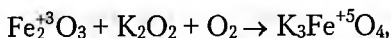
Такой ход разложения характерен только для никеля. Наряду с нитрит-нитратными комплексами никеля в исследуемой системе могут образовываться и карбонатные комплексы (двойные соли), и их координационные изомеры, такие, как $K_2[Ni(CO_3)_4]$ синего цвета. Последовательные превращения ионов никеля и марганца можно наблюдать и визуалью по нарастанию интенсивности окраски расплава, которая постепенно становится ярко-синей в области температур 670–745 К.

Превращения железа. Реакционная способность железа обусловлена строением его внешней электронной оболочки $3d^64s^2$. Окислительно-восстановительные потенциалы железа, отвечающие переходу $Fe^{2+} + 2e^- = Fe^0$, равны -0.44 В в кислой среде, -0.88 В в щелочной среде и показывают преимущественные условия окисления никеля в щелочной среде по сравнению с кислой.

Кроме указанных выше продуктов Ni и Mn, в процессе преобразования системы происходят реакции между железом (содержащимся в виде примесей к металлам Ni и Mn), оксидом железа и реакционной смесью с образованием сильного окислителя K_2FeO_4 — феррата калия — более сильного, чем $KMnO_4$:

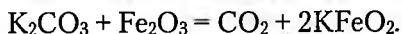


Известны производные Fe^{+5} , которые образуются в присутствии перекисных групп:



но их наличие в исследуемой системе не подтверждено.

При взаимодействии карбонатов щелочных металлов образуются ферриты калия KFeO_2 :



В ферритах общего типа $\text{Me}^{2+}(\text{FeO}_2)_2$ в качестве металлов Me^{2+} могут быть Fe, Mn и Ni. При различной комбинации окисных соединений Ni, Mn и Fe могут образовываться продукты $[\text{Mn}(\text{MnO}_2)_2]$, $\text{Ni}[\text{FeO}_2]_2$, $\text{Mn}[\text{FeO}_2]_4$ и др., которые трактуются как двойные оксиды и установлены методом ИК-спектроскопии. Благодаря существованию в исследуемой среде подобных соединений кристаллы алмазов, по-видимому, защищены от окисления.

Количественная характеристика превращений

Для количественной характеристики окислительно-восстановительных процессов, сопровождающих окисление металлов в нитратно-щелочной среде, целесообразно использовать величины электродных потенциалов. По величине нормальных электродных потенциалов можно определить ЭДС окисления металлов Ni, Mn и Fe. В этом случае ЭДС является количественной мерой превращения.

Зная окислительно-восстановительные потенциалы, можно предвидеть, в каком направлении пойдет процесс. Окислительно-восстановительное превращение может протекать в требуемом (выбранном) направлении при условии, что ЭДС имеет положительное значение. Преимущественное течение имеет та реакция, у которой наибольшая разность потенциалов. Исходя из этого положения, дадим оценку протекания реакции по величине и знаку ЭДС для металлов Mn, Ni и Fe (при их концентрации 1 моль).

Из приведенных в табл. 29 данных видно, что все реакции протекают в выбранном направлении с различным преимуществом. Для характеристики протекающих реакций необходимо знать не только направление процесса, но и полноту его протекания, для определения которой используем зависимость

$$\lg k_p = \frac{(E_{\text{ок}}^0 - E_{\text{восст}}) n}{0.059},$$

где k_p — константа равновесия; n — число электронов при превращении восстановительной формы в окислительную.

Таблица 29

Определение направления реакций окисления металлов Mn, Ni и Fe

Уравнение окислительно-восстановительного процесса	Электродные потенциалы пар $E_{ок}$, В	ЭДС реакции, В	$\lg k_p$	k_p
$2Mn + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_2$	$Mn^0/Mn^{+2} = -1.05$; $O_2/4OH^- = +0.401$	1.451	49.1	$10^{49.1}$
$2MnO_2 + 4KOH + O_2 =$ $= K_2MnO_4 + 2H_2O$	$Mn^{+4}/Mn^{+6} = +0.59$; $O_2^{2-}/2H_2O = +1.77$	1.18	40	10^{40}
$MnO_2 + 2KOH + 2KNO_3 =$ $= K_2MnO_4 + 2KNO_2 + O_2$	$Mn^{+4}/Mn^{+6} = +0.59$; $N^{+5}/N^{+3} = +0.94$	0.35	11.9	$10^{11.9}$
$Ni + K_2O_2 = K_2NiO_2$	$Ni^0/Ni^{+2} = -0.72$; $O_2^{2-}/O^{2-} = +0.82$	1.54	52.2	$10^{52.2}$
$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH =$ $= 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$	$Fe^{+3}/Fe^{+6} = 1.07$; $O_2^{2-}/2H_2O = +1.77$	0.7	35.6	$10^{35.6}$

Сопоставление полученных результатов по $\lg k_p$ и k_p (см. табл. 29) показывает, что константа равновесия для всех изученных реакций довольно значительна. Это значит, что равновесие для изученных реакций наступит тогда, когда произведение концентраций продуктов реакций станет в 10^n раз больше произведения концентраций продуктов, вступивших в реакцию. Ввиду больших значений k для рассмотренных уравнений реакции протекают необратимо.

Окисление графита

При обработке алмазосодержащих спеков различными методами наиболее сложную задачу представляет окисление графита, не перешедшего в алмаз.

Графит — слоистый полимер углерода, в слое которого каждый атом с sp^2 -гибридизацией связан с тремя соседними σ -связями, один электрон находится в π -связи в пространстве между базисными плоскостями. В каждом слое атомы углерода образуют сетку гексагенов с расстоянием между атомами, равным $1.417 \cdot 10^{-10}$ м. Расстояние между слоями в элементарной ячейке в направлении оси c составляет $(3.356-3.44) \cdot 10^{-10}$ м. В слое графита атомы углерода связаны полуторными (1.53) связями.

Как известно, графит — один из инертных материалов по отношению к химическим реакциям с другими элементами и соединениями. Он стоек к действию большинства кислот за исключением хромовой, хлорной, концентрированной серной, азотной. Графит —

один из немногих материалов, стойких к действию растворов плавиковой и фосфорной кислот при любых температурах. Он взаимодействует с расплавами металлов, щелочей, с солями, обладающими сильным окислительным действием: $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, KNO_3 , K_2MnO_4 , а также солями 3- и 5-валентного марганца.

При высоких температурах (670—870 К) в присутствии сильных окислителей графит претерпевает окислительные превращения, которые в конечном счете приводят к образованию газообразных продуктов. При более низких температурах (570—670 К) могут образовываться слоистые соединения графита, в которых еще сохраняется слоистый каркас углеродных сеток. Среди слоистых соединений графита большую группу составляют продукты, содержащие калий и другие щелочные металлы. Так, расплавленный металлический калий поглощается графитом с образованием при 670 К продуктов приблизительно состава C_8K , $C_{16}K$, $C_{24}K$, $C_{36}K$. Атомы калия, внедряясь между базисными плоскостями графита, увеличивают расстояние между ними до $(5.40-5.65) \cdot 10^{-10}$ м. Внедрение атомов щелочных металлов в кристаллическую решетку графита вызывает разрыхление материала. В ряде случаев графит выступает донором электронов в так называемых графитовых солях. Известны синие соли графита, и среди них особой стабильностью обладают нитрат графита $C_{24}+NO_3$, который характеризуется расстоянием между слоями углеродных атомов $8 \cdot 10^{-10}$ м. Существует мнение, что нитрат графита можно рассматривать в качестве некоторого промежуточного продукта, возникающего при одновременном действии температуры и окислителя с образованием предельно окисленного продукта.

Образование оксидных соединений графита сопровождается последовательным изменением окраски от голубой к васильковой и зеленой и далее желтоватой. Более низкие формы окисленного графита имеют голубой цвет. Изучение процесса окисления графита применительно к изучаемому объекту имеет большое значение, так как при этом процессе получают поддающиеся исследованию вещества, которые помогают раскрыть сущность происходящих превращений.

Для понимания происходящих в изучаемой системе превращений, связанных с окислением графита, представляется важным рассмотреть взаимное влияние различных факторов (соотношения и роли компонентов шихты, температуры, времени, окисных катализаторов и др.) на степень очистки синтетических алмазов от примесей. С целью более полного учета влияния реакционной среды, температуры, продолжительности обработки на количество

углерода в выделенных алмазах было составлено уравнение регрессии для параметров оптимизации y (остаточного графита в выделенных алмазах) с учетом его нелинейной части. В безразмерной системе уравнение регрессии имеет вид:

$$y = 1.79 - 0.20x_1 - 0.24x_2 - 0.63x_3 - 0.46x_4 + \\ + 0.35x_1x_2 + 0.02x_1x_3 + 0.22x_1x_4.$$

Анализ этого уравнения показывает, что взаимное влияние факторов x_1x_2 (KNO_3 и KOH), x_1x_4 (KNO_3) и других на параметр оптимизации y соизмеримо с воздействием основных факторов (x_1 — KNO_3 ; x_2 — KOH ; x_3 — температура; x_4 — продолжительность процесса). Для построения графических зависимостей используем уравнение регрессии в натуральном масштабе:

$$y = 93.0867 - 2.5278x_1 - 1.1300x_2 - 0.0405x_3 - 0.1220x_4 + \\ + 0.0389x_1x_2 + 0.0003x_1x_3 + 0.0037x_1x_4.$$

Номограмма (рис. 125), построенная по уравнению регрессии, дает возможность определить необходимые параметры в процессе ведения эксперимента при различных условиях (изменения температурного и временного режима, изменения состава реагентов), а также позволяет вести процесс таким образом, чтобы в выделенных из спеков алмазах содержалось минимальное количество примесей. Для понимания содержания остаточного (примесного) углерода в алмазах необходимо выбрать такие условия, при которых x_1 (KNO_3) и x_2 (KOH) имели бы разные знаки, т. е. при работе на различных уровнях (верхнем и нижнем или наоборот). В противном случае при одинаковых уровнях значимости x_1 и x_2 значение y будет возрастать, что приведет к ухудшению качества выделенных кристаллов. Аналогичная зависимость соблюдается и для взаимного влияния других факторов: x_1x_4 , x_1x_3 .

Характерной особенностью номограммы $y-x_4$, построенной с учетом нелинейной части уравнения, является различная степень наклона кривых, построенных на различных уровнях. Так, наклон кривой на верхнем уровне значительно меньше, чем на нижнем. Из приведенной графической зависимости следует, что для уменьшения содержания примесей графита в алмазах необходимо увеличить содержание окислителя x_1 — KNO_3 или поднять температуру, сократив время.

В том случае, когда обрабатываются марки алмазов с высоким содержанием графита, во избежание перегрева количество окислителя можно выбирать на основном уровне. При снижении расхода дефицитного KOH наилучший результат получается при использовании окислителя при массовой доле 27 %, едкого калия — 50 % к

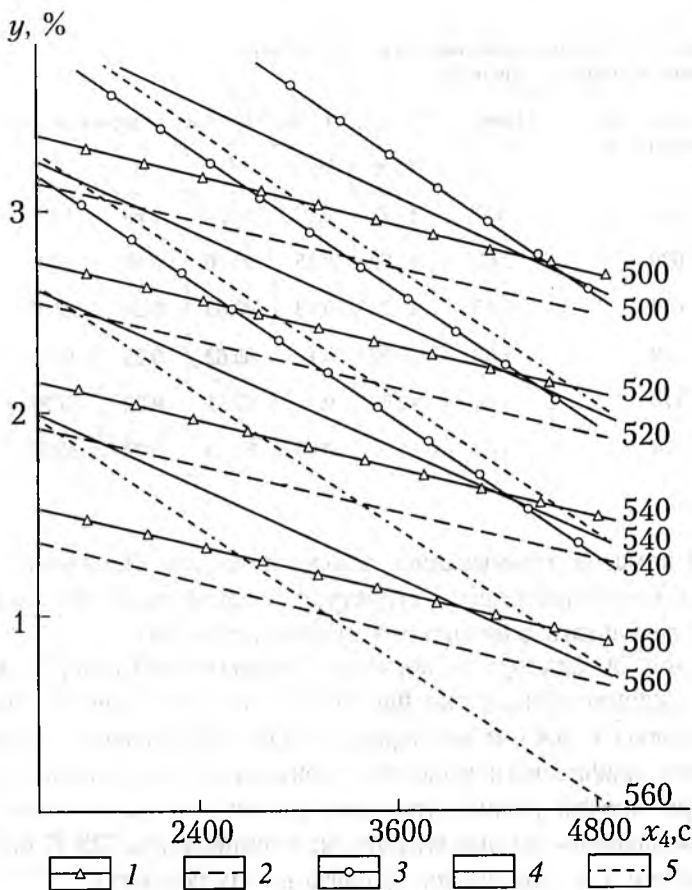


Рис. 125. График зависимости степени очистки алмазов от примесей графита (y) при изменении содержания реакционного состава (x_1, x_2), режима обработки x_3 и продолжительности обработки x_4 .

Реакционный состав, %: 1 — $x_1 = 30; x_2 = 56$ ($x_1 + x_2 = +1$); 2 — $x_1 = 27; x_2 = 53$ ($x_1 = x_2 = 0$); 3 — $x_1 = 24; x_2 = 50$ ($x_1 = x_2 = -1$); 4 — $x_1 = 30; x_2 = 50$ ($x_1 = +1; x_2 = -1$); 5 — $x_1 = 24; x_2 = 56$ ($x_1 = -1; x_2 = +1$).

Цифры на графике — x_3, K .

сплавляемой массе, содержащей, кроме этого, продукт синтеза и оксид железа, при температуре режима обработки 810–830 К.

Для установления температурной последовательности превращения графита, отобранного на различных стадиях окисления, образцы исследовались комплексным методом с применением рентгеноструктурного, элементного анализов, а также ИК-спектроскопии. С этой целью пробы графита были отобраны при растворении сплавленной массы, выдержанной при разной температуре, отделя-

Таблица 30

Результаты элементного анализа образцов графита на различных стадиях окисления

Температура обработки, К	Навеска, 10^{-6} кг	Выход, 10^{-6} кг		Массовое содержание, %			Зола, 10^{-6} кг
		CO ₂	H ₂ O	С	Н	О	
590	4.7	15.72	0.29	91.27	0.69	8.04	0.15
630	3.62	11.62	0.15	90.16	0.46	9.38	0.11
670	5.15	15.22	0.13	80.65	0.28	19.07	0.61
720	5.02	12.02	0.11	65.62	0.25	34.43	0.3
770	5.64	12.89	0.11	62.51	0.22	37.27	0.5
810	5.09	11.37	0.09	61.23	0.20	38.57	0.53

лись от алмазов, промывались и высушивались. Изменения количественных соотношений в структуре графита наиболее полно отражают результаты элементного анализа (табл. 30).

Из табл. 30 видно, что, несмотря на некоторый разброс данных по содержанию золы, четко прослеживается уменьшение содержания углерода с ростом температуры. При разрушении значительной части графитового вещества уменьшается содержание водорода, и при прочих равных условиях растет содержание кислорода. Из сопоставления данных следует, что температура 723 К является критической для разрушения графита в этих условиях.

Предельный состав кислородного производного графита отвечает формуле $C_8O_4H_2$, но практически такой состав не достигается, образуются окисленные структуры типа $C_{13}O_5H_2$.

В качестве критерия изменения структуры графита при различных температурах использовали межплоскостное расстояние $d(002) \cdot 10^{-10}$ м, которое определялось рентгенографическим методом. По полученным данным была построена кривая изменения межплоскостного расстояния $d(002)$ от температуры обработки спека в расплаве (рис. 126). Из представленной зависимости можно видеть, что в интервале температур 720–770 К графит полностью теряет трехмерную упорядоченность структуры и в дальнейшем, как следует из элементного анализа, разрушается, что выражается в уменьшении массового содержания углерода до 61 %. Изменения содержания углерода нанесены на тот же график, который позволяет установить корреляционную связь изменения

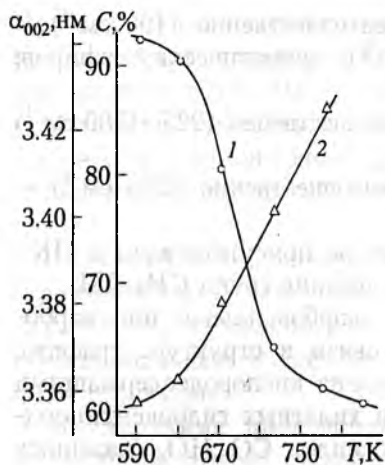


Рис. 126. Графики изменения содержания углерода (1) и структуры графита (2) от температуры обработки.

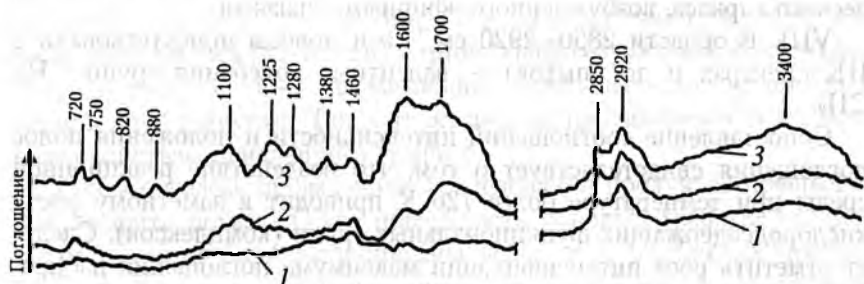


Рис. 127. ИК-спектры поглощения растворимой части графитов, окисленных при различных температурах:
 1 — исходный графит; 2 — при температуре 770 K; 3 — при температуре 810 K.
 Цифры — волновые числа, см⁻¹.

структуры графита, полученную различными методами, на пути к его полному окислению.

Для определения характера различных кислородсодержащих групп были сняты ИК-спектры растворимой в хлороформе части графитов (рис. 127), окисленных при различной температуре по сравнению с исходным графитом. Идентификация полос ИК-спектров поглощения растворимой в хлороформе части графитов после опытов для различного положения полос приведена ниже.

I. В области 750 и 730 см⁻¹ (эти полосы присутствовали в ИК-спектрах растворимой в хлороформе части графитов и до опытов) — (CH₂) n > 4.

II. В области 750, 820 и 880 см⁻¹ — бензольное или нафталиновое кольцо с различной степенью замещения.

III. В области $1000\text{--}1160\text{ см}^{-1}$ (преимущественно 1100 см^{-1}) — валентные колебания групп $\text{C}=\text{O}$: 1) ароматических эфиров; 2) алициклических эфиров.

IV. В области $1160\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ (преимущественно $1225\text{--}1280\text{ см}^{-1}$) фенольные структуры.

V. В области $1205\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ (преимущественно 1225 см^{-1}) — фенольные группы.

VI. В области $1380\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ (полосы присутствовали в ИК-спектрах и до опытов) — валентные колебания групп CH_3 , CH_2 .

VII. В области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ — карбоксильная или карбонильная группа: 1) колебания $\text{C}=\text{C}$ связи в структуре графита; 2) $\text{C}=\text{C}$ ароматики, интенсивность усилена кислородсодержащими группами; 3) колебания групп $\text{C}=\text{O}$ в хелатных гидросихиноидных соединениях; 4) колебания гидроксидов $\text{CO}\dots\text{HO}$, связанных гидроксильной связью; 5) колебания эфирных цепей или ароматического каркаса, возбужденного эфирными связями.

VIII. В области $2850\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ (эти полосы присутствовали в ИК-спектрах и до опытов) — валентные колебания групп CH_3 , CH_2 .

Сопоставление соотношений интенсивности и положения полос поглощения свидетельствует о том, что воздействие реакционной среды при температуре более 720 К приводит к заметному росту кислородсодержащих функциональных групп (комплексов). Следует отметить рост интенсификации максимума поглощения избирательных полос в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, который связан с ростом кислородсодержащих групп; среди них: группы $\text{C}=\text{O}$ в хелатных гидросихиноидных соединениях; связи $\text{C}=\text{C}$ в ароматической структуре графита, усиленной кислородсодержащими группами; эфирные цепи или ароматический каркас, возбужденный эфирными связями; карбоксильные или карбонильные группы и т. д.

В области $1160\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ обнаружены фенольные структуры. Отмеченные выше кислородсодержащие группы не обнаружены в растворимой части исходного графита.

Приведенные данные показывают, что в реакциях, протекающих по окислительно-восстановительному механизму в условиях нарастающих температур, происходит образование функциональных кислородсодержащих групп различного вида. Так, при наличии окислительной среды значительное влияние на появление функциональных кислородсодержащих групп на поверхности графита оказывает степень измельчения графита, которая в условиях нагрева (до 670 К) реакционной смеси обуславливает резко выраженное

образование карбонильных $\text{C}=\text{O}$ и карбоксильных групп $-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$.

При дальнейшем нагреве (при температуре > 670 К) в окислительной среде наблюдается предпочтительное формирование фенольных групп ($-\text{OH}$). Интенсивное жидко- и газофазное окисление графита при температуре ~ 770 К приводит к формированию более сложных функциональных групп типа хиноидных на основе взаимодействия более простых карбоксильных, карбонильных и других групп [37].

Таким образом, регулируя содержание кислорода в реакционном объеме при нагревании, можно изменять в широких пределах как общее содержание кислородсодержащих групп, так и вид функциональных групп, влияющих на устойчивость графитовой фазы структуры.

Кислородные производные графита проявляют слабо выраженный кислотный характер. Они обладают также окислительными свойствами. В связи с наличием окислительных свойств высказывалось предположение [37], что основной формой нахождения кислорода в окисленном графите являются перекисные группы $-\text{O}-\text{O}-$, связывающие отдельные слои углеродных атомов друг с другом. Такая трактовка не противоречит и кислотным свойствам окисленного графита.

Таким образом, проведенные исследования продуктов превращения графита показали, что поверхность порошка графита неоднородна и может быть активирована вследствие различных процессов: механической активации, связанной с дроблением монолитного графита до фракций различного размера, которая приводит к частичному разрушению графита, выходу структурных дефектов в зону разрушения углерод-кислородных и других комплексов; термохимической активации графита, связанной с протеканием основных процессов преобразования реакционного состава, имеющей преобладающее значение.

Принимая во внимание неравноценность поверхностных атомов графита в соответствии с данными ИК-спектроскопии, можно предположить образование нескольких типов поверхностных окислов углерода в зависимости от числа остаточных валентностей различных атомов углерода. Некоторые авторы считают [37], что наиболее прочными углерод-кислородными комплексами являются кетенный и кетонный комплексы. Для удаления кетонных групп в форме окислов необходима весьма значительная энергия для разрыва $\text{C}-\text{C}$ связей (~ 259 кДж) при температуре ~ 2370 К. Кетенный комплекс менее прочен и при 770 К и выше разрушается с отрывом от поверхности окислов углерода (преимущественно в виде CO_2).

На основании изучения окисленных продуктов графита, отобранных при различной температуре, можно констатировать, что процесс окисления сложный, многостадийный, протекающий во времени. Полному окислению графита с выделением газообразных продуктов предшествует образование кислородных соединений как на поверхности углеродных сеток, так и на их периферии. Образование нестойких окисных соединений различного состава на поверхности базисных сеток интенсифицирует окисление, так как при их распаде образуются дефекты в структуре, способствующие дальнейшему окислению графита. При высоких температурах 700—810 К графит может окисляться как по краям углеродной сетки, так и по всей базисной поверхности. Такие процессы сопровождаются перестройкой связей $sp^2 \rightarrow sp^3$ и выделением газообразных продуктов CO_2 .

Кинетические особенности окисления графита, не перешедшего в алмаз

В процессе исследования скорость окисления графита определяли по количеству окисленного графита за единицу времени. С этой целью пробы выделенных из плава алмазов, содержащих остаточный графит, промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались. Неалмазный углерод (графит) удаляли хромовой смесью. Количество графита в пробе алмазов устанавливали по разности. Сопоставление скорости окисления графита при различных параметрах осуществлялось по убыли в массе графита, содержащегося в спеках после синтеза алмазов. Результаты исследований по определению скорости окисления графита приведены в табл. 31. По представленным данным получены кинетические кривые окисления графита, не перешедшего при синтезе в алмаз, отображающие суммарный процесс окисления углерода по основным и побочным реакциям в диапазоне температур 590—820 К.

На основании полученных данных была построена кинетическая кривая (рис. 128) в координатах α — τ , где τ — продолжительность времени от начала опыта, включающая время достижения заданной температуры плюс время выдержки (в с).

Степень окисления графита $\alpha = (C_{исх} - C_{ост})/C_{исх}$, где $C_{исх}$ — содержание графита в спеке после синтеза (в кг); $C_{ост}$ — содержание графита в алмазах после сплавления (в кг). Массовая доля окисленного графита (в %) будет составлять

$$\frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{исх}} \cdot 100.$$

Таблица 31
 Результаты изучения кинетики окисления графита

T, K	τ, с/60		M ₁ , 10 ⁻³ кг	Содержание графита			Δα	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta T}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau\Delta T}$
	τ ₁	τ ₂		C _{исх} , 10 ⁻³ кг	C _{ост} , 10 ⁻³ кг	α, %				
813	90 ¹⁵⁰	60	50.2145	69.7855	0.7393	98.9407	0.2394	0.0478	0.01197	0.00068
793	85 ¹⁴⁵	60	42.6898	77.3102	1.0041	98.7013	3.6778	2.4519	0.1839	0.0317
773	83.5 ^{143.5}	60	40.4630	79.5370	3.9582	95.0235	15.1580	3.0316	0.3032	0.0381
723	78.5 ^{138.5}	60	44.4027	75.5973	15.2211	79.8655	33.0972	6.6194	0.6619	0.0875
673	73.5 ^{133.5}	60	37.3104	82.6896	44.0171	46.7683	26.9788	4.4965	0.6744	0.0543
633	67.5 ^{127.5}	60	45.1131	74.9969	60.0671	19.7895	14.9726	1.4970	0.3743	0.01999
593	57.5 ^{117.5}	60	44.0483	75.9517	72.2932	4.8169				
813	90 ¹³⁰	40	44.2235	75.7765	2.1635	97.1448				
813	90 ¹¹⁰	20	44.3181	75.6819	3.9813	94.7394				
813	90	—	43.9813	76.0187	10.7813	85.8175				

Примечания. T — температура сплавления; τ — продолжительность сплавления от начала опыта; τ₁ — время достижения заданной температуры; τ₂ — время выдержки; M — количество выделенных алмазов (из 0.4 кг спека); C_{исх} — содержание графита в спеке после синтеза; C_{ост} — содержание графита в алмазах после сплавления; α — степень окисления.

S-образный вид кривой 1 является характерной особенностью последовательных реакций, сопровождающих окисление графита, что согласуется с данными элементного и рентгеноструктурного анализов. Несмотря на то, что доля окисленного углерода возрастает, изменение ее в единицу времени неравномерно, и наибольший прирост $\Delta\alpha/\Delta T$ приходится на область температур до 720 К. Последующее снижение $\Delta\alpha/\Delta\tau$ обусловлено, главным образом, уменьшением концентрации углерода в расплаве (см. рис. 128).

Температурная зависимость изменения степени окисления графита в координатах $\alpha-T$ и $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau\Delta T}-T$ приведена на рис. 129. Расположение экспериментальных точек на кривой 1 отражает последовательное окисление графита в температурном интервале 593—813 К. На сложный характер протекающих превращений указывает неравномерное приращение $\Delta\alpha/\Delta T$ с температурой.

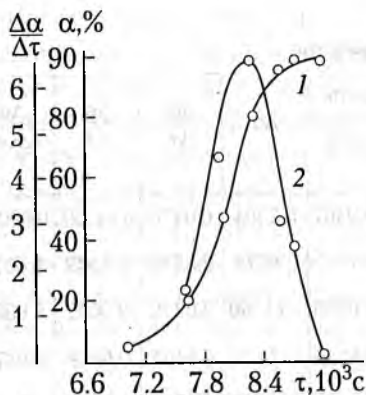


Рис. 128. Графики зависимости степени окисления графита (1) и $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau}$ (2) от продолжительности сплавления (τ).

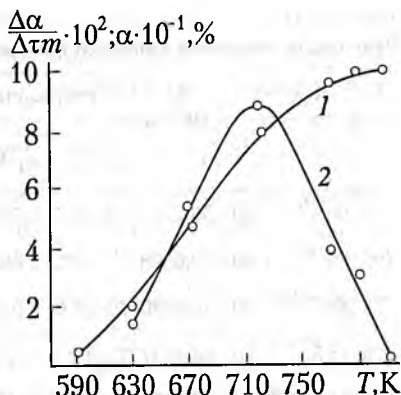


Рис. 129. Графики изменения степени окисления графита (1) и $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} \cdot 10^2$ (2) от температуры сплавления (T).

Первоначально при температуре до 673–723 К приращение $\Delta\alpha/\Delta T$ возрастает в 1.8 раза относительно граничных условий окисления графита (593 К). После прохождения максимума доля окисленного графита уменьшается при 773 К в 2 раза и при 793 К в 3.5 раза против начальных условий, что во многом связано с резким уменьшением содержания графита в расплаве.

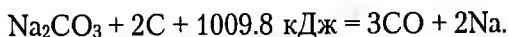
Эта зависимость свидетельствует о том, что скорость многостадийного процесса с различными скоростями отдельных стадий определяется скоростью наиболее медленной стадии. Изменение приведенной скорости окисления графита от температуры, представленное на рис. 129 (кривая 2), подтверждает закономерность, приведенную на рис. 128 (кривая 2).

Исследование скорости окисления графита в различных временных интервалах и при различной температуре затруднено протеканием экзотермической реакции и значительными перепадами температур. В связи с этим изучение изменения степени окисления графита от продолжительности выдержки при постоянной температуре (813 К) проводили в условиях пониженной концентрации углерода в расплаве солей щелочных металлов. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 31, указывают на замедление скорости реакции углерода с расплавом во времени.

Немаловажное влияние на кинетику окисления графита в расплаве солей оказывают не только условия режима сплавления, но

и соотношения исходных реагентов, фракционный состав шихты и продукта спекания и другие факторы

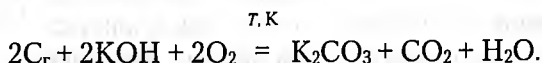
Способность едкой щелочи взаимодействовать с углеродом используется в решении некоторых практических задач. Так, одна из них предполагает применение едкой щелочи или соды для получения металлического натрия при прокаливании с углем:



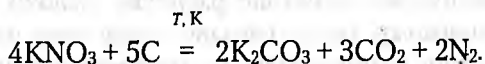
В этой связи использование щелочи в реакционном составе шихты для одновременного окисления металлов и графита вполне обоснованно. Гидроксид калия реагирует не только с продуктами окисления металлов, растворяет карбиды металлов, но и участвует частично в сопутствующих реакциях:



Перекисные соединения частично образуются при прохождении активного кислорода, полученного после разложения KNO_3 , через расплав гидроксида и обнаруживаются в ИК-спектрах поглощения. Не исключено, что на ранних стадиях процесса в интервале температур 600–620 К едкая щелочь усиливает адсорбцию графитом активных кислородных комплексов. Этот температурный период реакции характеризуется закипанием реакционной среды до 660–690 К. В этом случае имеет место преимущественное течение следующей реакции:



Повышение температуры расплава выше 690 К приводит к резкому увеличению скорости окисления графита. Это по существу процесс хемосорбции, сопровождающийся выделением большого количества тепла в виде теплового потока. Проведенные калориметрические измерения интегральной мольной теплоты хемосорбции графита указали величину 293 кДж/моль. При этих условиях становится возможным непосредственное окисление углерода азотнокислым калием по схеме:



Активный характер течения этого процесса возможен, главным образом, при избытке KNO_3 и недостатке KOH . Поэтому при подборе соотношения $\text{KNO}_3:\text{KOH}$ принимали во внимание условия, исключаяющие выброс реакционного состава из рабочего тигля. Одновременно нужно учитывать, что подобное течение реакции может носить лишь локальный характер, так как в области темпера-

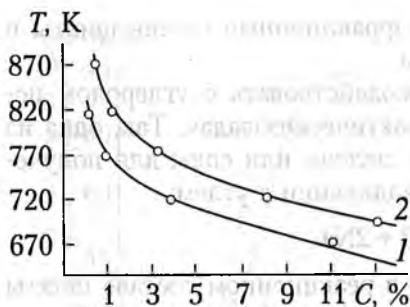


Рис. 130. Влияние катионной части гидроксида на степень очистки алмазов от примесей графита при различных температурах:
1 — при использовании КОН; 2 — при использовании NaOH.

эксперименты, проведенные с гидроксидом натрия NaOH, показали, что окисление графита заканчивается при ~870 К и при 810–830 К, если использовать гидроксид калия КОН. Полученная зависимость (рис. 130) наглядно иллюстрирует различие в действии катиона щелочи в процессе окисления графита. При использовании NaOH в реакционном составе процесс затормаживается на всем протяжении режима обработки. При выдержке режима при 813 К степень очистки алмазов от остаточного углерода в алмазах 0.18 % к массе спека NaOH-содержащий состав должен быть нагрет еще на 370 К. Это приводит к увеличению энергетических затрат на 30 % по сравнению с затратами при использовании КОН-содержащего состава. Помимо этого, достижение цели осложняется возможным ухудшением качества выделенных кристаллов, связанным с повышением температуры режима более 870 К.

Наблюдаемое явление находит свое объяснение исходя из различной каталитической активности ионов калия и натрия при окислении графита, подобно тому, как это наблюдалось в случае окисления алмаза. Каталитическое действие расплава щелочи при окислении графита, по-видимому, также связано с участием ионов калия и натрия в образовании промежуточных комплексов алколятного типа ($\equiv C-O-K$) между ионами и поверхностными гидроксильными группами, локализуя ненасыщенные валентности поверхностных атомов графита, как это имело место в случае окисления алмаза.

Образование каталитического комплекса с ионами калия приводит, по-видимому, к более благоприятному ослаблению связей в

тур 720–770 К исходный KNO_3 претерпевает значительные изменения, связанные с его разложением (сопровождающиеся образованием нитрита калия и кислорода) при более низких температурах.

Попытка значительно увеличить содержание гидроксида калия в расплаве уменьшает долю окислителя, что приводит к неполному окислению графита и увеличивает количество остаточного углерода в выделенных алмазах. Немаловажную роль в процессе окисления графита оказывает катион щелочи. Так, экс-

графите, и процесс идет с большей скоростью, чем в присутствии ионов натрия. Кроме указанных причин, ограничивающих применение гидроксида натрия, нужно учитывать его повышенную гигроскопичность и летучесть, ухудшающие условия труда и санитарно-гигиеническую обстановку.

Глава 11

**ВЫДЕЛЕНИЕ АЛМАЗА ИЗ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ СПЕКОВ
МОДИФИЦИРОВАННЫМ КИСЛОТНЫМ
С ЩЕЛОЧНОЙ ДОРАБОТКОЙ СПОСОБОМ***В. А. Муханов*

Основная масса синтетических алмазов в промышленности выделяется из алмазосодержащих спеков кислотным способом. Раздробленные алмазосодержащие спеки гомогенного снаряжения обрабатывают в стеклянных стаканах кипящей соляной кислотой с добавлением азотной кислоты до полного растворения насыщенного углеродом сплава никель—марганец. Процесс протекает в течение нескольких часов. После окончания реакции основную массу графита, как правило, отделяют от алмаза флотацией или отмучиванием. При этом вместе с графитом теряется и часть мелких кристаллов алмаза. Остатки графита удаляют из алмаза обработкой хромовой смесью, причем большая часть графита при этом фактически отмучивается с некоторым количеством мелкого алмаза, который скапливается в отстойниках.

В ходе выделения алмаза образуется большое количество кислых никель—марганцевых и хромовых растворов, для нейтрализации которых необходимо значительное количество кальцинированной соды или натриевой щелочи, а также сульфита натрия для восстановления шестивалентного хрома (табл. 32).

Выделение алмаза по щелочно—солевой технологии, описанной в предыдущей главе, требует сравнительно большого количества химреагентов и сопровождается потерей мелких кристаллов алмаза на стадии сливания щелочной смеси после размыва щелочно—солевого расплава.

С целью снижения затрат химреагентов и потерь алмаза, исключения использования экологически вредных веществ во ВНИИСИМС разработан модифицированный кислотный с щелочной доработкой способ выделения алмаза из алмазосодержащих спеков [122].

Алмазосодержащие гомогенного снаряжения спеки представляют собой достаточно прочный композиционный материал, состоящий обычно из 40—75 вес. % металла—растворителя углерода, как правило, сплав никель—марганец (40:60 по весу), 10—35 вес. % алмаза, 10—30 вес. % графита. Алмазосодержащие спеки, получаемые во ВНИИСИМС, содержат обычно 72 вес. % металла, насыщенно-

Таблица 32

Затраты химреактивов (кг) на выделение 1000 карат алмаза из спеков
гомогенного снаряжения (с учетом нейтрализации растворов до pH 9.5)

Химреактивы	Способы выделения алмаза				
	Щелочно-солевой	Кислотный с использованием HNO ₃ *	Кислотный без использования HNO ₃ **	Модифицированный с щелочной доработкой	Усовершенствованный с щелочной доработкой
KOH	8	—	—	0.8	0.005
KNO ₃	3.5	—	—	0.2	0.1
HCl***	4.0	2.8	2.0	1.56	1.35
HNO ₃ (58 %)	—	2.6	—	—	—
H ₂ SO ₄ (96 %)	1.0	4.25	4.5	—	—
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.2	1.35	1.5	—	—
Na ₂ SO ₃	0.2	1.35	1.5	—	—
Na ₂ CO ₃ (NaOH)	—	11.0	7.5	1.7 (1.3)	(1.2)

Примечания. Выход алмаза из спеков 14 вес. %.

*При химическом выделении алмаза фактические затраты во ВНИИСИМС в 1977 г. [121].

**Возможные затраты при использовании предварительной обработки спеков электрогидравлическим ударом и ультразвуком [121].

*** В пересчете на 100 %.

го углеродом, 14 вес. % алмаза марки AC20 и AC32 и 14 вес. % графита. Металл играет роль связки между частицами графита и алмаза, причем внутри слоев металла имеются прожилки графита, мешающие кислотному удалению металла, т. е. необходимо увеличить и активировать поверхность спеков. Это достигается дроблением спеков до размера частиц менее 1600 мкм, при этом, как было установлено, алмазные зерна, размер которых не более 315 мкм, практически не разрушаются. Затем проводят термическое активирование спеков при 750–800°C в течение 30–60 мин в инертной атмосфере. В ходе такой термообработки зерна спеков растрескиваются по границам фаз. Для выжигания графита и частичного окисления металла дробленые спеки окисляют на воздухе при 560–580°C в течение 60–90 мин, при этом графит частично выгорает, а часть металла окисляется до окислов MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, NiO, Ni(MnO₂)₂, в небольшом количестве образуется нитрид мар-

ганца Mn_4N (рентгенофазовый анализ продуктов окисления спеков провел ст. н. с. В. С. Коваленко), спекы дополнительно растрескиваются по границам фаз. Алмазы в ходе такой окислительной термообработки практически не окисляются.

Потеря веса спеков составляет 5–12 вес. %. Термоокисленные спекы легко реагируют с 30 %-ной соляной кислотой (на 1 кг спеков обычно требуется 2.5–3 л кислоты).

Реакция 2–3 кг термоокисленных спеков протекает бурно с сильным саморазогревом и выделением перемешивающего реакцию массу водорода в течение 2–3 ч в пластмассовых 12-литровых ведрах, накрытых пластмассовыми тазами с холодной водой для уменьшения выбросов хлористого водорода (остаток +315 мкм составляет не более 4 %). Подверженные термоокислению спекы легко растворяются даже 28 %-ной серной кислотой (на 1 кг спеков 4.6 л 28 %-ной H_2SO_4 , остаток +315 мкм составляет не более 7 вес. %).

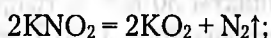
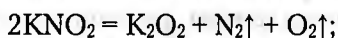
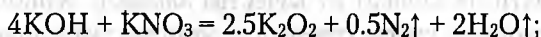
Следует отметить, что спекы с низким содержанием металла-растворителя углерода (40 вес. %) очень плохо реагируют с соляной кислотой без предварительного термоокисления, и для удаления металла требуется длительный нагрев с перемешиванием реакционной массы.

Термоокисление и обработка дробленых спеков кислотой проходят более эффективно, если использовать классифицированный по размеру материал, например, отдельно фракции 1600/630, 630/315 и -315 мкм.

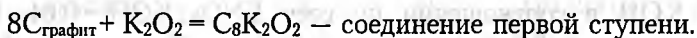
По окончании процесса удаления металла осадок (в основном графит и алмаз) промывается водой и термообрабатывается при $500^\circ C$, затем растирается и просеивается, фракция +315 мкм (~ 3 вес. %) направляется на обработку со следующей партией спеков, фракция -315 мкм для удаления графита термообрабатывается на воздухе при $560\text{--}580^\circ C$ в течение 60–120 мин, причем алмаз в этих условиях не окисляется. В итоге получают алмазный концентрат, состоящий на 75–85 вес. % из алмаза, на 5–10 вес. % из графита, остальное — металл, оксиды металлов, оксид кремния. Этот концентрат направляется на щелочную доработку. Следует отметить, что часто бывает целесообразным отмучить графит и мелкий алмаз от основного концентрата и отжигать на воздухе лишь отмученный продукт, а остаток сразу направлять на щелочную доработку при $510\text{--}560^\circ C$ в расплаве калиевой щелочи с добавлением калийной селитры [122]. После полного окисления графита при щелочной доработке горячая реакционная масса размывается холодной водой, алмазы промываются для растворения щелочи, а для удаления оксидов и гидроксидов металлов проводится обработка соляной кислотой. Как правило, конечный продукт — алмаз, сво-

бодный от посторонних примесей. В редких случаях при обнаружении в полученном алмазе следов графита необходимо обработать алмаз небольшим количеством хромовой смеси.

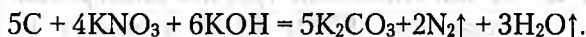
Следует обратить внимание на механизм окисления графита в расплаве: при температуре выше 350°C начинается реакция с образованием перекиси и надперекиси калия [123]:



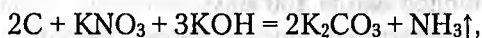
Перекись калия внедряется в графит с образованием соединений первой или второй ступени (по данным В. З. Мордковича [124]).



Но это соединение неустойчиво и при незначительном нагреве разлагается, частицы графита расщепляются и становятся легко доступными к окислению нитритом и нитратом калия. Суммарно реакция окисления графита описывается как:



При использовании избытка мелкодисперсного графита в ходе бурной реакции из реакционной массы выделяется также небольшое количество аммиака. По-видимому, частично происходит реакция:



что косвенно подтверждает образование интеркалятов графита с составом внедренного вещества $\text{KNO}_3 \cdot (3 + x)\text{KOH}$, где $x \geq 0$, аналогично нитрату графита $\text{C}_{24}\text{NO}_3 \cdot 3\text{HNO}_3$ [125].

При осторожном подкислении размытых щелочных калиевых растворов до нейтральной среды из них выделяется кислород, что подтверждает наличие перекисных группировок в расплаве.

Присутствующие в небольшом количестве в алмазном концентрате оксиды никеля и марганца растворяются в щелочи с образованием никелата $\text{K}_4\text{Ni}(\text{OH})_6$, манганата K_2MnO_4 и манганита K_3MnO_4 , распадающегося при размыве расплава до K_2MnO_4 и $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Начало окисления алмаза в системе 90 вес. % KOH + 10 вес. % KNO₃ фиксируется лишь при достижении 560°C. Заметное окисление наблюдается при температуре выше 600°C. Потери алмаза за счет окисления в щелочной плавке не превосходят 0.1 вес. % от содержания алмаза в концентрате.

Затраты химреактивов модифицированным способом на выделение 1000 карат алмазов обратно пропорциональны доле алмазов в исходных спеках и почти не зависят от качества алмазов, зернового и весового состава исходной смеси графита и металла-катализатора. Затраты химреактивов при выделении алмаза другими способами приведены для спеков, полученных из шихты 30 вес. % графита (1250/315 мкм) и 70 вес. % металла-катализатора (-315 мкм) [121] (см табл. 32).

Удельный расход химреактивов можно значительно снизить, используя для улучшения окисления кислородом воздуха «катализатор» окисления, равномерно распределенный по поверхности частиц концентрата (смеси графита и алмаза). В качестве катализатора используется калийная селитра KNO₃ или ее смесь с калиевой щелочью KOH в соотношении по весу KNO₃:KOH = 0.01–100, преимущественно 1:2.2 в количестве 0.1–5 вес. % от веса графита в концентрате. Степень окисления графита может достигать 95–99 % при 560–580°C за 1.5 ч. Скорость окисления графита за первый час не превышает 0.15 г с 1 см² поверхности при толщине свободно насыпанной смеси 15–20 мм. Окисление графита кислородом воздуха с помощью «катализатора» KNO₃–KOH протекает и при более низких температурах (вплоть до 400°C), но с меньшими скоростями. Скорость окисления алмаза на воздухе при 580°C в присутствии KNO₃–KOH (1:2.2 по весу, 1 вес. %) не увеличивается и составляет для порошка алмаза AC6 40/28 мкм около 1 вес. % в час при толщине алмазного слоя около 100 мкм.

Механизм действия «катализатора», по-видимому, связан с образованием перекиси и надперекиси калия K₂O₂ и KO₂. Перекись калия K₂O₂, как указано выше, при 370°C внедряется в графит с образованием соединения графита C₈K₂O₂ [124], которое выше 400°C разрушается с образованием соединений графита C_{8n}K₂O₂, где n = 2–20 в зависимости от соотношения реагентов и температуры.

При образовании соединений графита и особенно при их разложении графитовая матрица расслаивается, резко увеличивается удельная поверхность графита и его реакционная способность.

Благодаря снижению доли графита в алмазном концентрате удалось осуществить в щелочном направлении замену дорогой калие-

Таблица 33

Затраты химреактивов (кг) на выделение 1000 карат алмаза из спеков послыонного снаряжения с учетом нейтрализации растворов до pH 9.5

Химреактив	Способы выделения алмаза				
	Щелочно-солевой	Кислотный с большим использованием HNO ₃ *	Кислотный с малым использованием HNO ₃ **	Усовершенствованный кислотный	Усовершенствованный кислотный с использованием NaOH
KOH	8.0	—	—	1.6	—
KNO ₃	0.5	—	—	0.5	0.5
HCl***	3.5	4.8	5.0	1.8	1.8
HNO ₃ (58 %)	0.2—0.6	8	2.0	—	—
H ₂ SO ₄ (96 %)	2.0	2.3	2.5	—	—
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.5	0.6	0.65	—	—
Na ₂ SO ₃	0.5	0.6	0.65	—	—
Na ₂ CO ₃ (NaOH)	—	13.6	11.0	1.07 (0.8)	(2.15)

Примечания. Выход алмаза из спеков 10 вес. %.

* Фактические затраты во ВНИИСИМС в 1977 г. [121].

** Затраты после предварительной электрогидравлической и ультразвуковой обработки спеков [121].

*** В пересчете на 100 %.

вой щелочи на дешевую натриевую. Для доокисления остаточного графита используется калиевая селитра.

Благодаря использованию «катализатора» на стадиях предварительного окисления спеков и окисления графито-алмазной смеси удалось значительно снизить удельный расход химреактивов при выделении алмаза (см. последний столбец табл. 32).

Выделение алмазов из спеков с послыонным снаряжением проводят аналогично описанному выше. Спекы, предварительно расколотые на 4—8 частей, термообработывают 30—60 мин в инертной атмосфере при 780—800°C. При этом наблюдается растрескивание частиц спеков по границам раздела фаз, что облегчает последующее их окисление на воздухе в муфельной печи при 580—600°C в течение 1 ч и последующее взаимодействие с 30 %-ной соляной кислотой в пластмассовых емкостях (до 2 кг спеков в одной 13-литровой емкости, 3.0—3.5 л 30 %-ной соляной кислоты на 1 кг спеков).

За сутки практически весь металл растворяется. Графитовые шайбы отделяют от алмазов с помощью сита 800 мкм. Оставшиеся графитовые шайбы, содержащие до 5 % алмаза, измельчают в вибрационном измельчителе «ИВ микро» и прокаливают 1–2 ч при 580–590°C на воздухе в муфельной печи. Графит при этом в основном выгорает, а оставшуюся смесь алмаза с небольшим количеством графита вместе с ранее выпавшими кристаллами алмаза очищают щелочной доработкой [122]. При этом расход калиевой щелочи на выделение 1 карата алмаза снижается в 5 раз, исключаются потери алмаза и необходимость использования соединений шестивалентного хрома и азотной кислоты (табл. 33). Калиевую щелочь в щелочной плавке можно заменить натриевой, что значительно удешевляет процесс выделения (табл. 33).

Таким образом, разработанный модифицированный кислотный с щелочной доработкой способ выделения алмаза из алмазосодержащих спеков характеризуется значительно меньшими затратами химреактивов. Кроме этого, исключаются потери алмаза и использование экологически вредных хромовых соединений и азотной кислоты.

ЧАСТЬ 2

ОБОБЩЕННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

УДК 548.0:66.065.5

Глава 12

ПОСТРОЕНИЕ ОБОБЩЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

НА ОСНОВЕ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ. Часть II

А. Л. Талис

Введение

Симплексом трехмерного евклидова пространства E^3 является тетраэдр, поэтому тетракоординированные структуры, в которых каждая вершина связана с четырьмя ближайшими, являются особо важными — базовыми для всех структур. К тетракоординированным структурам относятся в первую очередь алмазоподобные структуры (АС) и цеолиты. Множество вершин и ребер кристаллической структуры образует связную сетку — граф, который определяет структурный тип и реализует одно из разбиений E^3 . На протяжении многих лет вывод возможных структурных типов тетракоординированных кристаллов требовал от кристаллографов эмпирических и интуитивных построений таких графов, и только в 1999 году [126] успехи в области теории разбиений E^3 позволили перечислить все кристаллические тетракоординированные комбинаторно-топологически различные графы, содержащие вершины одного, двух или трех различных типов (рис. 131).

Применяемый в [126] аппарат фактически использует более общие, чем дискретные группы движений в E^3 [127], алгебраические конструкции; таким образом, для адекватного отображения симметрии даже кристаллической структуры (не говоря уже о детерминированных некристаллических структурах) недостаточно «классической» кристаллографии, ограниченной определенными в E^3 федоровскими группами. На необходимость обобщения классической кристаллографии указывалось и в кристаллохимических работах П. М. Зоркого [128] и Л. А. Асланова [129]. Систематическое, но скорее кристаллофизическое, чем структурное обобщение классической кристаллографии изложено в трудах В. А. Копчика [130–132]. В рамках созданного Н. А. Бульенковым модульного

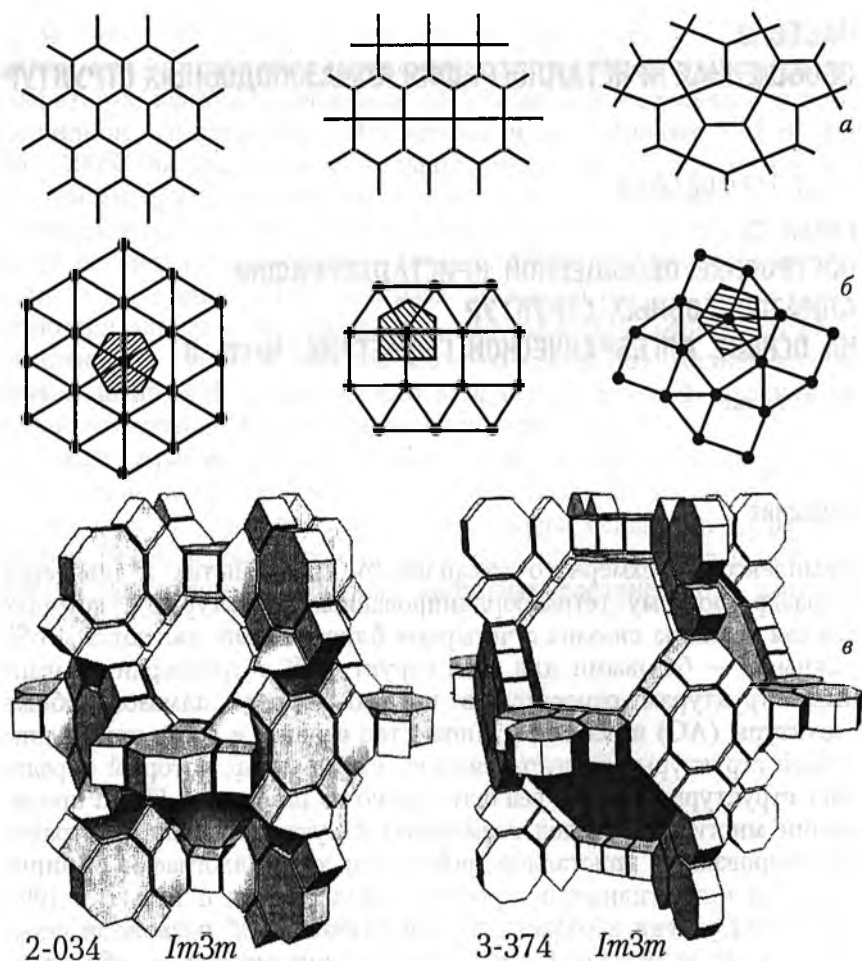


Рис. 131. Разбиение E^2 и E^3 на кристаллические 1, 2, 3-нодальные сетки:
a — разбиение плоскости на планигоны ([179], рис. 6);
б — разбиения Дирихле (*a*) как 1-нодальные разбиения E^2 ([179], рис. 9);
в — 2- и 3-нодальные тетракоординированные разбиения E^3 (2-034 и 3-374) с одной и той же федоровской группой $Im\bar{3}m$ ([126], рис. 3).

подхода им был осуществлен априорный вывод детерминированных АС различных типов [133–139].

Вышеизложенное показывает, что снятие основных ограничений классической кристаллографии требует перехода к E^n , $n > 3$, и неевклидовым геометриям. Помимо широко известных в последнее время работ по квазикристаллам, например, [140, 141], наиболее «структурными» примерами таких работ можно считать работы, использующие аппарат регулярных разбиений трехмерных про-

странств Римана и Лобачевского S^3 и H^3 [142–150], эллиптической геометрии [151], теории расслоенных пространств [152], решеток корней [153] и т. п. Помимо групп (соответствующих геометрий) использовались поля [154], алгебры [152] и другие конструкции. Тем не менее в рамках всех этих расширений классической кристаллографии аппарат для адекватного отображения симметрии детерминированных (не только кристаллических!) АС создан не был. Либо математическая основа была недостаточно широка, либо наоборот — оторванный от АС самый сложный математический аппарат был подкреплен лишь несколькими (довольно абстрактными) двумерными примерами.

По нашему мнению, необходимый аппарат должен быть подобен федоровским группам: строгий (и довольно сложный; например, изложенный в [155], § 48–52), математический аппарат, являющийся основой для предельно наглядного алгоритма отображения симметрии структур (см., например, Интернациональные таблицы [156]). Результаты наших многолетних исследований [157–162] показали, что всем этим требованиям отвечает проективная (а в более широком смысле — алгебраическая) геометрия, включающая в единую схему геометрии Евклида, Лобачевского и Римана ([163], с. 242) и обладающая объектами, рассмотрение которых в E^3 ([163], с. 439) однозначно определяет (под)структуры АС. Наиболее «структурная» часть алгебраической геометрии представлена в работах Г. С. М. Коксетера [164–168], Дж. Конвея и Н. Слоэна [169]; Р. В. Муди и Ю. Патеры [170–172], Г. Рингеля [173]; к ним примыкают геометрические работы Н. В. Ефимова [163], Ф. Картези [174], Д. Гильберта и С. Кон-Фоссена [175], Ж. Лелон-Ферран [176] и др.

Главной целью настоящей работы является построение обобщенной кристаллографии алмазоподобных структур (ОКАС) как структурно-реализуемой в E^3 части (проективной) алгебраической геометрии, которая включает соответствующие разделы классической кристаллографии в качестве предельного случая. Основное содержание данной работы составляет выделение этой части алгебраической геометрии (посредством выработанных на основе работ Дж. Бернала [177, 178] структурных критериев) и доведение ее до структурной реализации в E^3 в форме ОКАС.

Математические конструкции, составляющие основу ОКАС, созданы 20–70 лет тому назад, но (насколько нам известно) их систематический «перевод» на необходимый для обобщенной кристаллографии структурный уровень до сих пор не осуществлялся из-за отсутствия «математико-структурного» словаря. Автор надеется, что ОКАС и представляет собой такой (естественно, далекий от

совершенства) словарь. Построение ОКАС позволяет и априори выводить детерминированные АС, и определять возможные в них структурные фазовые переходы. В отличие от [126] задача перечисления всех возможных структурных типов детерминированных АС не ставилась; хотя если априори выводимые АС являются кристаллическими (и обладают вершинами 1, 2, 3 различных типов), то они, конечно, должны принадлежать к одному из выведенных в [126] типов. Критерием правильности ОКАС мы считаем независимое «воспроизведение» в ее рамках результатов, полученных как в теоретических работах Н. А. Бульенкова [133–139], Р. В. Галиулина [179], Ж. Ф. Сэдока, Р. Мозери, Н. Ривьера и др. [142–148], так и в экспериментальных работах [180–184].

Невозможность эффективного синтеза и исследования кристаллов без применения классической кристаллографии позволяет нам утверждать, что применение ОКАС при исследованиях и синтезе детерминированных АС способно избавить материаловедов, химиков, физиков и ученых других специальностей от трудоемких и неэффективных эмпирико-интуитивных структурных построений. Математикам ОКАС может быть интересна как пример математических приложений. Наиболее эффективным мы считаем применение ОКАС для АС, которые могут реализоваться в кристаллических фазах высокого давления, кристаллах с линейными дефектами, тонких пленках, наноматериалах и других детерминированных АС [180–187]. В силу тетракоординированности (тетраэдричности) цеолитов, силикатов, алюмофосфатов, фуллеритов, сплавов и т. п. определенные разделы ОКАС могут успешно применяться и для этих структур [188, 189].

Данная работа представляет собой II часть [162] и завершает серию работ [160–162]. Работы [160, 161] в основном посвящены определению структурно-топологических и 4-мерных основ ОКАС, а также априорному выводу детерминированных АС. В [162] осуществлялся плавный переход от классической кристаллографии к ОКАС, но за плавность этого перехода пришлось заплатить отказом от применения многих фундаментальных для ОКАС математических конструкций. Эти конструкции из [165, 169, 174] предельно кратко изложены ниже (разделы 1 и 2). Они позволяют завершить и сделать более ясными и удобными для применения многие построения [160–162], ссылки на которые широко используются в данной работе. Введение, заключение и представленный в настоящей работе графический материал (в форме прямого сопоставления математической конструкции и определяемой ею подструктуры АС) уже позволяют составить представление об ОКАС;

в целом же понимание ОКАС требует предварительного ознакомления, например, с работами [163—166, 168, 169, 174, 175].

Как и в [162], текст пересыщен математической символикой, хотя (в силу значительного, но все же недостаточного объема статьи) математической строгостью во многих местах пришлось пожертвовать. Автор приносит за все это извинения читателям, но убежден, что вне рамок ОКАС пути для адекватного отображения симметрии детерминированных АС не существует.

1. Основные положения

теории конечных проективных плоскостей и конфигураций [169, 174]

Проективная плоскость $PG(2, K)$ состоит из евклидовой плоскости $E^2 = EG(2, K)$, к которой добавлено по одной «точке на бесконечности» для каждого пучка параллельных в E^2 прямых. Модель $PG(2, K)$ представлена на рис. 132, а, б. Прямая общего положения в E^3 , проходящая через 0, не содержится в плоскости ($Z=0$), и, значит, пересекает плоскость $Z=1$ в единственной точке. Прямые, лежащие в плоскости ($Z=0$), не пересекают плоскость $Z=1$, следовательно, они соответствуют не точкам из E^2 , а пучкам параллельных прямых в E^2 .

Структура, содержащая n точек P_1, P_2, \dots, P_n и n прямых l_1, l_2, \dots, l_n , $n = q^2 + q + 1$, в которой через каждую точку проходит $q + 1$ «прямая», состоящая из $q + 1$ точки, называется конечной проективной плоскостью $PG(2, q)$ порядка q . Плоскость $PG(2, q)$ однозначно определяется своей таблицей инцидентности (принадлежности), представляющей собой квадратную таблицу $n \times n$, в которой столбцы P_1, P_2, \dots, P_n называются «точками», а строки l_1, l_2, \dots, l_n — «прямыми». Инцидентность точки P_j и прямой l_i определяется заполнением клетки ij (кружком) в этой таблице, пустая клетка означает отсутствие инцидентности. На рис. 133—135 приведены примеры разбиения таблиц инцидентности (ТИ(q)) плоскостей $PG(2, q)$, $q = 2, 3, 4$, на заполненные определенным образом Γ -образные «крюки». ТИ(q), устроенная подобным образом, называется Γ -таблицей и обозначается через $\Gamma(q)$; любая ТИ(q) может быть переведена в $\Gamma(q)$ перестановками строк и столбцов. Значение изоморфизма $ТИ(q) \leftrightarrow \Gamma(q)$ определяется тем, что $\Gamma(q)$ может быть построена по таблицам сложения и умножения поля $GF(q)$ — поля Гаула порядка q . Пример $GF(2^2)$ приведен на рис. 136, а.

В каждой строке и каждом столбце таблицы $\Gamma(q)$ содержится по $q + 1$ кружку; q^2 строк и столбцов $l_{q+2}, l_{q+3}, \dots, l_n$ и $P_{q+2}, P_{q+3}, \dots, P_n$ образуют Θ — внутренность таблицы $\Gamma(q)$, которая может быть пред-

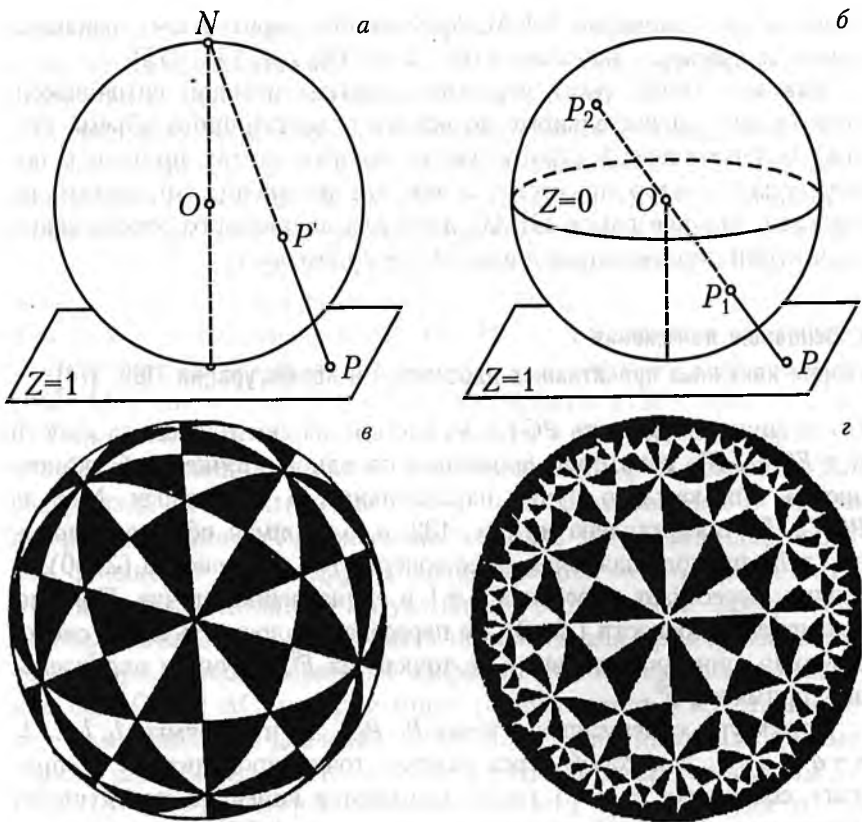


Рис. 132. Евклидова (а) и проективная (б) плоскости, сферическая (в) и гиперболическая (z) мозаики [166]:

а — сфера S^2 однозначно проектируется в плоскость E^2 при проектировании из северного полюса N ;

б — пара диаметрально противоположных точек S^2 проектируется в одну точку проективной плоскости $PG(2, K)$, при проектировании из центра сферы экватор проектируется в бесконечно удаленную прямую, не принадлежащую E^2 ;

в, z — сферическая и гиперболическая мозаики, порождаемые отражениями относительно сторон криволинейного треугольника с углами $\pi/3$, $\pi/5$, $\pi/2$ и $\pi/6$, $\pi/4$, $\pi/2$.

Евклидовы мозаики показаны на рис. 131, а, б слева.

ставлена как квадратная таблица из $q \times q$ квадратов $C^{m \times}$, каждый из которых состоит в свою очередь из $q \times q$ клеток. Расположение знаков в «крюках» P_1-l_1 и $P_2, \dots, P_{q+1}-l_2 \dots l_{q+1}$ — ступенчатое, распределение знаков во всех $q \times q$ квадратах Θ является одним из $q!$ различных диагональных распределений, при котором в каждой строке и каждом столбце встречается ровно один знак. Если первые или вторые индексы двух квадратов $C^{m \times}$ совпадают и не равны нулю, то распределение знаков в этих квадратах различно. Каждый

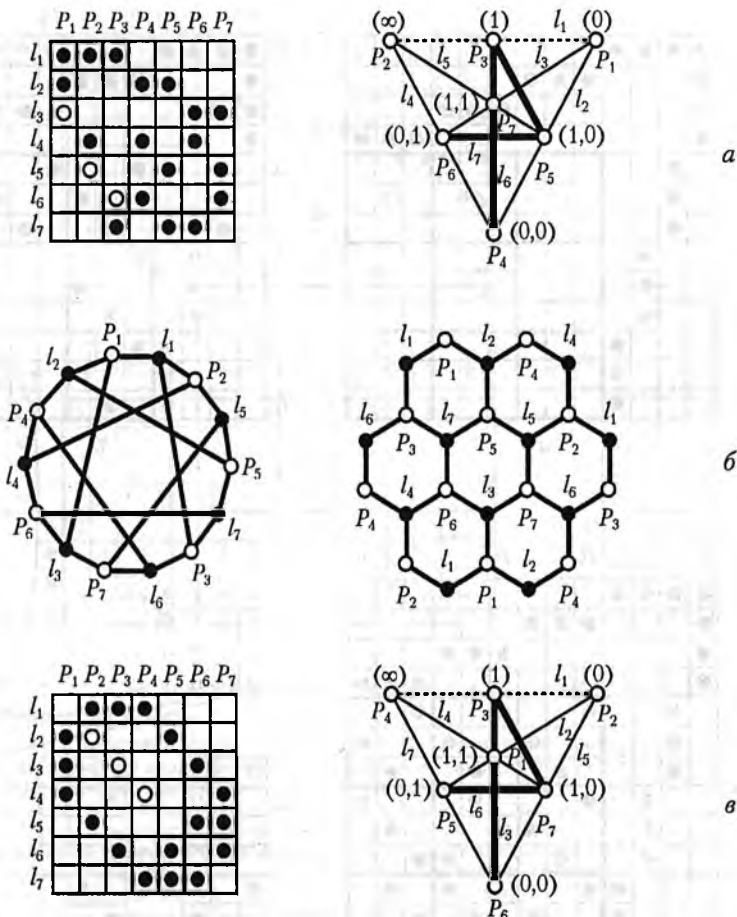


Рис. 133. $PG(2, 2)$ — самодуальная конфигурация Фано 7_3 :

а — ТИ $PG(2, 2)$ и ее графическая модель;

б — граф инцидентности $PG(2, 2)$ как регулярный бихроматический гамильтонов граф степени $3 = 2 + 1$, обхвата 6, имеющий наименьший возможный порядок $2(2^2 + 2 + 1) = 14$; представление этого графа в форме бихроматической карты $\{6, 3\}_2$;

в — смена номеров точек и прямых на рис. а приводит к перестановкам строк и столбцов в ТИ той же $PG(2, 2)$. Без незачерненных знаков инцидентности ТИ $PG(2, 2)$ является ТИ подконфигурации $7_3 \cap 10_3$.

из q^2 квадратов C^{mx} характеризуется своим индексом mx , а каждый знак инцидентности в этом квадрате — индексом by ; $m, x, b, y = 0, 1, \dots, q-1 = Q$. Квадрат C^{mx} соответствует клетке таблицы умножения поля Галуа $GF(q)$, определяемой строкой m и столбцом x ; пусть в этой клетке стоит число $mx = t$. То же число t будет находиться в клетке таблицы сложения поля $FG(q)$: $b + y = t$ (рис. 134). Таким образом, в квадрате C^{mx} клетка со строчным и столбцевым

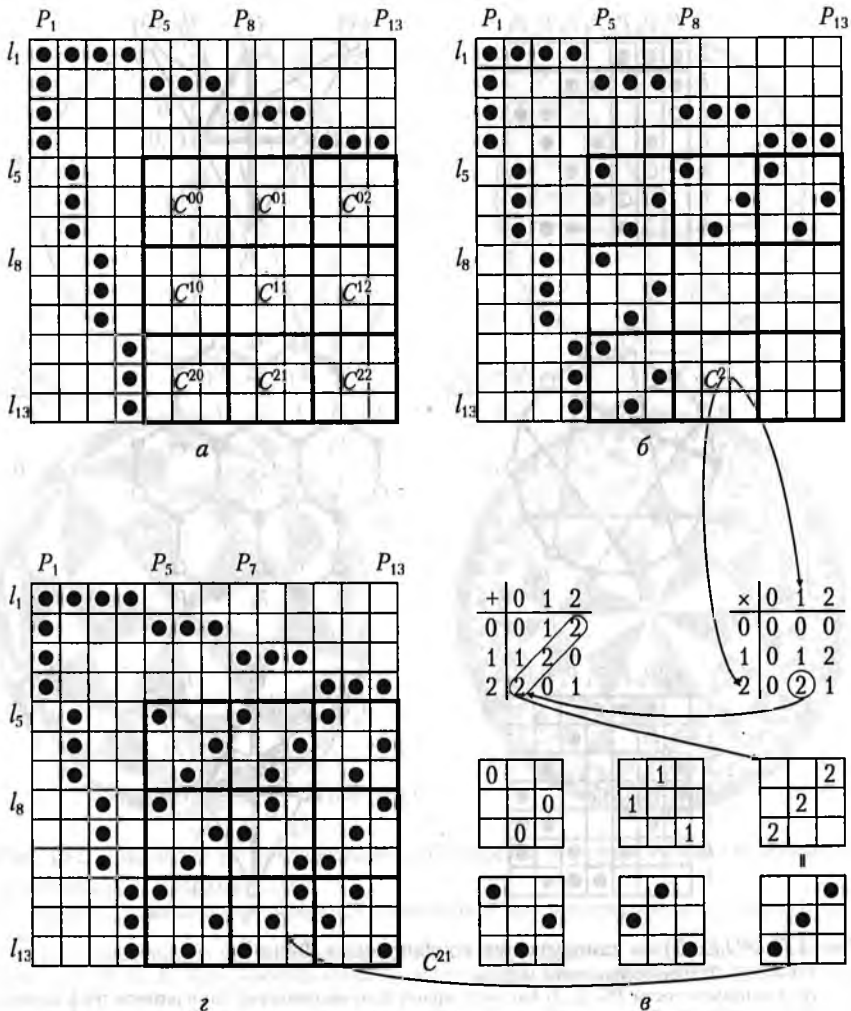


Рис. 134. Таблица инцидентности конечной проективной плоскости $PG(2, 3)$ как плоскости Галуа ([174], рис. 8):

a — точкам P_j и прямым l_i соответствуют столбцы и строки, инцидентность P_j и l_i обозначается черным кружком, ее отсутствие — пустой клеткой; $i, j = 1, 2, \dots, 13$. Первые строка и столбец образуют внешний Г-крюк, строки и столбцы 2—4 — средний Г-крюк; Θ — внутренность таблицы — квадрат из 3^2 квадратов C^{mx} , $m, x = 0, 1, 2$;
 $б-г$ — индексы 2 и 1 квадрата C^{21} совпадают с элементами 2 и 1 строки и столбца таблицы умножения (\times) поля Галуа $GF(3) = \{0, 1, 2\}$. Произведение этих элементов определяет элемент 2, распределение которого в таблице сложения (+) $GF(3)$ и является распределением знаков инцидентности в квадрате C^{21} . C^{mx} с m или x , равными 0, одинаковы и представляют собой распределение 0 в таблице сложения $GF(3)$.

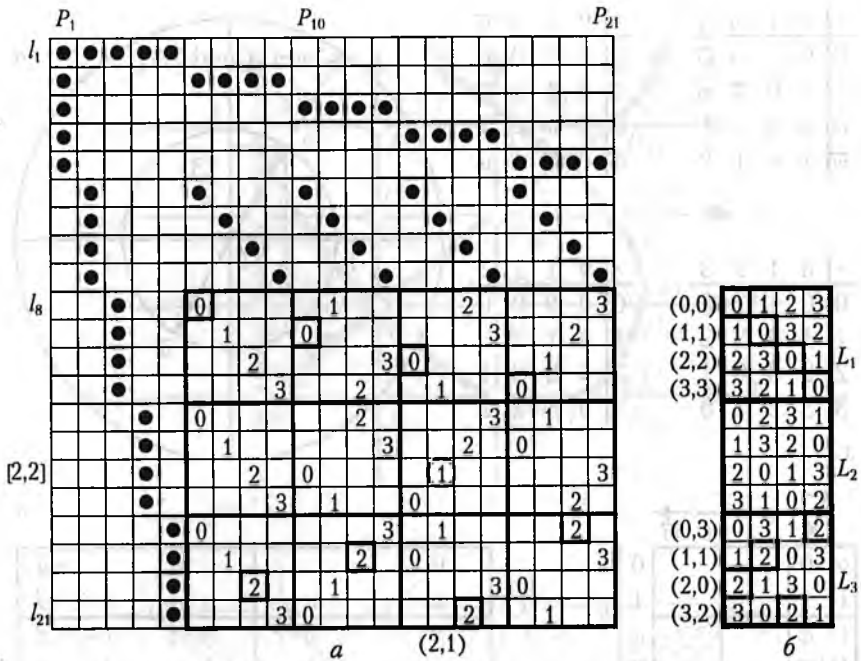


Рис. 135. $PG(2, 4)$ и ее ортогональная система латинских квадратов, определяющая диагональные прямые ([174], рис. 30):

a — ТИ $PG(2, 4)$, в которой выделена подтаблица 16×12 , состоящая из $4 \times (4 - 1)$ квадратов 4×4 . Знаки инцидентности в этой подтаблице заменены номерами (y) столбцов тех квадратов $C^{m \times}$ (см. рис. 134), в которых они находятся. Знаки инцидентности нумеруются также строчными $[m, b]$ и столбцовыми (x, y) индексами квадрата $C^{m \times}$ и точки (b, y) в нем $m, b, x, y = 0, 1, 2, 3$. Строчные и столбцовые индексы выделенного кружком знака инцидентности: $[2, 2]$ и $(2, 1)$; b — совмещение в одном квадрате всех 4 квадратов, принадлежащих каждой из 3 столбцовых полос, приводит к образованию столбца из 3 квадратов L_1, L_2, L_3 , образующих полную ортогональную систему латинских квадратов. Каждое из чисел $i = 0, 1, 2, 3$ и номер $j = 1, 2, 3$ квадрата L_j , в котором оно находится, определяют диагональную прямую $PG(2, 4)$. Координаты выделенных на рисунке клеток с 0 в L_1 $\{(0, 0), (1, 1), (2, 2), (3, 3)\}$ и с 2 в L_3 $\{(0, 3), (1, 1), (2, 0), (3, 2)\}$ являются координатами неидеальных точек, через которые проходят диагональные прямые $[0, 1] = l_{10}$ и $[2, 3] = l_{17}$, заканчивающиеся в идеальных точках 1 и 3 (см. рис. 137).

индексом by будет содержать знак инцидентности лишь при $tx = t = b + y$, т. е. когда $y = tx - b$. Эту клетку t можно рассматривать и как пересечение «строки» $[m, b]$ со «столбцом» (x, y) , поэтому можно говорить о прямой $[m, b]$ и о точке (x, y) и сопоставить $PG(2, q)$ с евклидовой плоскостью (рис. 137, а).

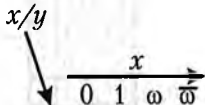
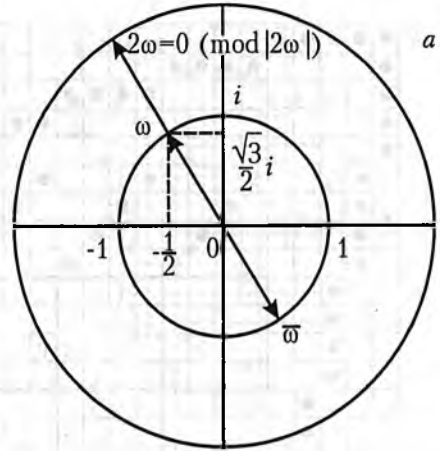
При совмещении в одном квадрате знаков всех квадратов одной строчки полосы, не проходящей через квадрат C^{00} , получается столбцовая полоса из $q - 1$ латинских квадратов $L_1, L_2 \dots L_{q-1}$, образующих полную ортогональную систему. Каждый латинский квадрат — это таблица умножения квазигруппы $q \times q$, заполненная различными элементами q таким образом, что всякая строка и всякий

+	0	1	ω	$\bar{\omega}$
0	0	1	ω	$\bar{\omega}$
1	1	0	$\bar{\omega}$	ω
ω	ω	$\bar{\omega}$	0	1
$\bar{\omega}$	$\bar{\omega}$	ω	1	0

×	0	1	ω	$\bar{\omega}$
0	0	0	0	0
1	0	1	ω	$\bar{\omega}$
ω	0	ω	$\bar{\omega}$	1
$\bar{\omega}$	0	$\bar{\omega}$	1	ω

+	0	1	2	3
0	0	1	2	3
1	1	0	3	2
2	2	3	0	1
3	3	2	1	0

×	0	1	2	3
0	0	0	0	0
1	0	1	2	3
2	0	2	3	1
3	0	3	1	2



∞	0			0
I	1			1
II	ω			ω
III	$\bar{\omega}$			$\bar{\omega}$

0	c	d	c+d
a	a+c	a+d	a+c+d
b	b+c	b+d	b+c+d
a+b	a+b+c	a+b+d	a+b+c+d

Рис. 136. Чудесный генератор октад (MOG) кода Голея ϵ_{24} как расширение $PG(2, 4)$ ([169], рис. 11.22, 11.16):

a — таблицы сложения (+) и умножения (×) поля Галуа $GF(4) = \{0, 1, \omega, \bar{\omega}\} = \{0, 1, 2, 3\}$;
 b — MOG как размещение символов кода Голея ϵ_{24} в таблице 6×4 . Без римских точек I, II, III MOG представляет собой $PG(2, 4)$, точки которой координатизируются тройками элементов из $GF(4)$; 5 точек $(x, y, 0)$ определяются частными y/x и составляют бесконечно удаленную прямую $PG(2, 4)$; совместно с I, II, III они образуют стандартную октаду; 16 точек с нормализованными координатами $(x, y, 1)$ образуют аффинную плоскость над $GF(4)$, отождествляемую со стандартным квадратом, дополняющим стандартную октаду;
 v — при рассмотрении его элементов как векторов, стандартный квадрат приобретает структуру аффинного 4-мерного пространства над $GF(2)$.

столбец содержат ровно по одному элементу каждого вида (рис. 135, б).

Если прямой на евклидовой плоскости $EG(2, K)$ приписать пару координат $[m, b]$, а точке — (x, y) , то инцидентность прямой (строки) и точки (столбца) эквивалентна равенству $y = mx - b$, которое можно рассматривать как тернарную операцию $y = F(x, m, b)$ на множестве действительных чисел. Таблица $\Gamma(q)$ задает тернарную операцию $y = F(x, m, b)$ на $GF(q)$, поэтому наряду с аналогичными для $EG(2, q)$ соотношениями возникают и соотношения, свойственные лишь $PG(2, q)$:

1) Роль идеальных точек играют точки P_1, P_2, \dots, P_{q+1} , которым приписываются обозначения $0, 1, \dots, q-1$ и (∞) . Множество точек

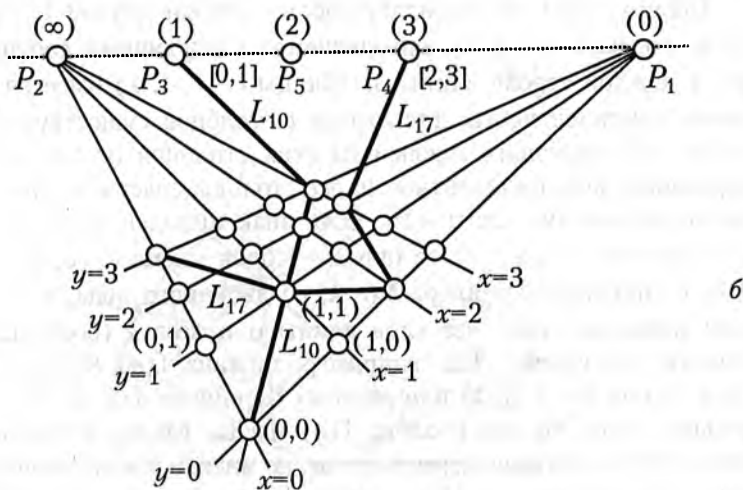
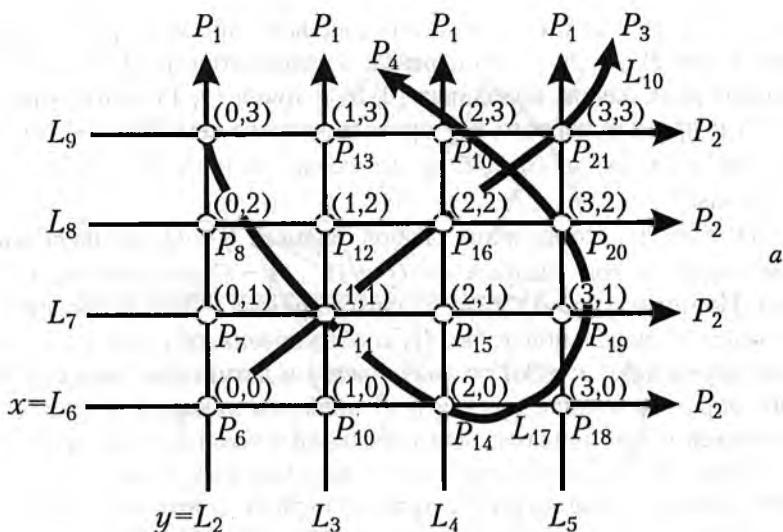


Рис. 137. Графические модели конечной проективной плоскости $PG(2, 4)$ ([174], рис. 10, 34):

a — $PG(2, 4)$ как расширение конечной евклидовой плоскости $EG(2, 4)$, состоящей из 4^2 (неидеальных) точек $(0, 0), (0, 1) \dots (3, 3)$, определяемых пересечением прямых l_2, \dots, l_{4+1} и l_{4+2}, \dots, l_{4+4} . Идеальные точки P_1, \dots, P_5 образуют (не показанную на рисунке) бесконечно удаленную (идеальную) прямую l_1 ; остальные диагональные «прямые» (например, l_{10}, l_{17}) не изображаются в виде прямых $EG(2, 4)$;

b — модель $PG(2, 4)$, на которой представлена (пунктиром) идеальная прямая. Диагональные прямые $l_{10} = [0, 1]$ и $l_{17} = [2, 3]$ заканчиваются в идеальных точках 1 и 3 и изображаются ломаными из четырех звеньев.

(0), (1), ... $(q-1)$ и (∞) образует идеальную прямую l_1 . Обыкновенные точки $P_{q+2} \dots P_n$ — это пары (x, y) элементов из Q , P_{q+2} и P_{2q+3} — играют роль начала координат $(0, 0)$ и точки $(1, 1)$ соответственно.

2) q прямых первого и q прямых второго семейства — это множества $\{(0), (x, y) \mid x, y \in Q, y = \text{const}\}$ и $\{(\infty), (x, y) \mid x, y \in Q, x = \text{const}\}$.

3) Клетки, содержащие любой элемент $j \in Q$ распределены в любом латинском квадрате $f \in Q^* = \{1, \dots, q-1\}$ диагональным образом. Поэтому $q(q-1)$ диагональных прямых — это множество, состоящее из идеальной точки (f) и обыкновенных точек (x, y) , которые определяют клетки со значением j в латинском квадрате f . Таким образом, каждая прямая $[j, f]$ является ломаной, состоящей из q звеньев и заканчивающейся идеальной точкой данной прямой.

Итак, $PG(2, q)$ содержит $q+1$ идеальную и q^2 обычных точек; одну идеальную прямую, $2q$ прямых первого и второго семейства и $q(q-1)$ диагональных прямых (рис. 133, 135, 137, 138).

Таблица $\Gamma(q)$ представляет собой частный случай $(t=2, \lambda=1)$ блок-схемы $t-(v, k, \lambda)$, определяемой следующими соотношениями: в каждой строке длины v таблицы $t-(v, k, \lambda)$ имеется ровно k знаков инцидентности; для любых t столбцов существует ровно λ строк, пересекающих каждый из этих столбцов по квадратам, содержащим знак инцидентности; все столбцы содержат одно и то же число знаков инцидентности. Если знак инцидентности считать 1, а отсутствие знака — 0, то при $\lambda=1$ блок-схема $t-(v, k, \lambda)$ совпадает с системой Штейнера $S(t, k, v)$ двоичного кода, т. е. замкнутым подмножеством его слов длины v и веса k (состоящих из k единиц и k нулей). Так, например, таблица $\Gamma(q)$ $PG(2, 2)$ — это блок-схема $2-(7, 3, 1)$ или система Штейнера $S(2, 3, 7)$. Действительно, какие бы два столбца $\Gamma(q)$ мы ни взяли, всегда найдется одна строка, которая пересекает их по знакам инцидентности, (так как, согласно аксиоме 1 проективной геометрии для любых двух различных точек существует единственная инцидентная им прямая). $S(2, 3, 7)$ — это 7 слов веса 3 в коде Хэмминга H_7 , который включает еще 7 слов веса 4 и по одному слову веса 0 и 7. Сокращенно это записывается в виде: $0^1 3^1 4^7 7^1$ и означает, что $H_7 = \{(0000000), (1101000) \dots (1011100) \dots (1111111)\}$.

В двоичном коде Голея ϵ_{24} слова всегда образуют $S(5, 8, 24)$, эти 759 слов (в каждом из которых 8 единиц и 16 нулей) называются октадами. Слово кода ϵ_{24} определяет соответствующее ему ϵ -множество, т. е. набор мест 6×4 таблицы, где стоят ненулевые символы. ϵ -множества образуют дополнительные пары, т. е. каждое

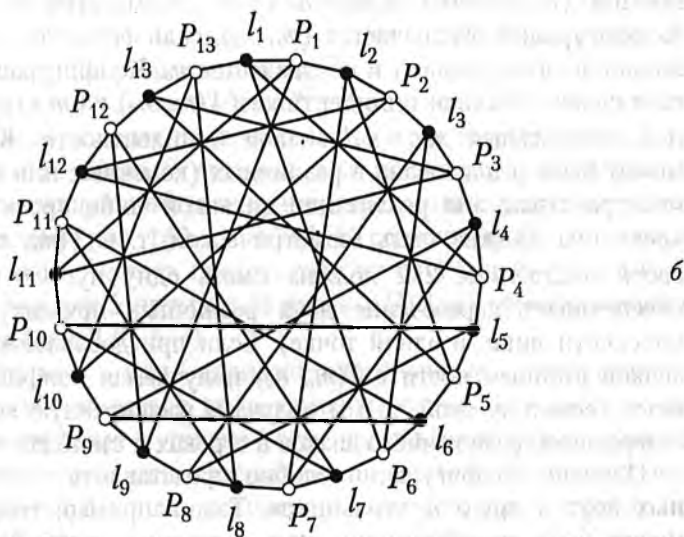
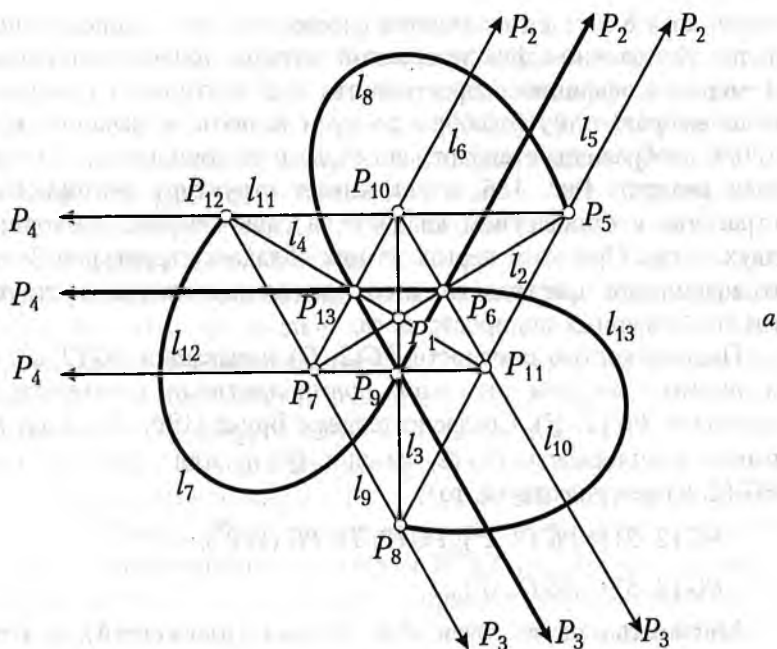


Рис. 138. Графическая модель конечной проективной плоскости $PG(2, 3)$ и соответствующий ей граф инцидентности ([174], рис. 21, 96):

a — $PG(2, 3)$ как расширение конечной евклидовой плоскости $EG(2, 3)$, состоящей из 3^2 не-идеальных точек P_5, \dots, P_{13} . Идеальные точки P_1, P_2, \dots, P_4 образуют (не представленную на рисунке) идеальную прямую l_1 ; l_7, l_8, l_{13} — диагональные «прямые»;

b — граф инцидентности $PG(2, 3)$ как регулярный бихроматический гамильтонов граф степени $4 = 3 + 1$ и обхвата 6, имеющий наименьший возможный порядок $2(3^2 + 3 + 1) = 26$.

слово веса 8 из ε_{24} дополняется словом веса 16 — дополнением октады. Дополнение фиксированной октады приобретает структуру 4-мерного аффинного пространства или векторного пространства, если выбрать одну (особую) точку и назвать ее началом. На рис. 136, б изображены стандартная октада и ее дополнение — стандартный квадрат. Рис. 136, в показывает структуру векторного пространства в стандартном квадрате, в свою очередь, состоящем из двух октад. При этом первая из них обладает структурой 3-мерного аффинного пространства и состоит из двух тетрад со структурами его 2-мерных подпространств.

Подплоскостью плоскости $PG(2, Q)$ называется $PG(2, q)$, точки и прямые которой являются подмножествами соответствующих множеств $PG(2, Q)$. Согласно теореме Брука [190] $PG(2, Q)$ может иметь подплоскость $PG(2, q)$ при $Q = q^2$ или $Q \geq q^2 + q$; так как $PG(2, 6)$ не существует, то

$$PG(2, 2) \subset PG(2, 2^2), PG(2, 7), PG(2, 2^3), \dots;$$

$$PG(2, 3) \subset PG(2, 3^2) \dots$$

Множество из m точек и n прямых (плоскостей), в котором через каждую точку проходит s прямых (плоскостей), а на каждой прямой (плоскости) лежат d точек, называется конфигурацией. Конфигурация обозначается (m_c, n_d) , если $m = n$, то конфигурация является самодуальной и обозначается n_d . Конфигурация определяется своей таблицей инцидентности $\Gamma(m_c, n_d)$ из m строк и n столбцов, содержащей $m \cdot c = n \cdot d$ знаков инцидентности. Конфигурация может быть реализована в различных (конечных или бесконечных) пространствах; для реализации на какой-либо проективной плоскости она должна быть геометрической, т. е. $\Gamma(m_c, n_d)$ во всякой своей подтаблице 2×2 должна иметь одну пустую клетку. (Это обеспечивает пересечение двух различных прямых проективной плоскости лишь в одной точке). Если при добавлении нескольких знаков инцидентности в $\Gamma(m_c, n_d)$ получаемая конфигурация останется геометрической, то мы получаем расширенную конфигурацию, содержащую разное число знаков в строках и столбцах таблицы.

Плоские конфигурации удобно представлять в форме вписанных друг в друга n -угольников. Так, например, теорема Дезарга может быть переформулирована в теорему, согласно которой на классической проективной плоскости существуют два пятиугольника, вписанные друг в друга (т. е. установлено взаимно-однозначное соответствие между сторонами одного и вершинами другого пятиугольника, при котором каждая сторона проходит через соответствующую вершину). Эта конфигурация двойного пятиугольни-

ка 10₃, вершины которой занумерованы числами от 1 до 10, может рассматриваться и как конфигурация, состоящая из пары треугольников {5, 6, 7} и {8, 9, 10}, перспективных относительно центра (перспективы) 1 и оси (перспективы) {2, 3, 4}. Конфигурация 10₃ называется обыкновенной дезарговой конфигурацией (рис. 139, а). При условии сохранения геометричности она может быть расширена посредством добавления 1, 2, 3 и 4 знаков инцидентности.

Теорема Дезарга выполняется на $PG(2, q)$, но существуют и конечные недезарговы плоскости, вкладываемые в конечные дезарговы. Примерами таких плоскостей являются, в частности, «ступени» бесконечной плоскости Холла. На рис. 140 представлены четыре первых таблицы инцидентности из бесконечной последовательности $T_1 \subset T_2 \subset T_3 \subset T_4 \dots$ и вложение T_2 и T_3 соответственно в $PG(2, 2)$ и $PG(2, 3)$.

Если из $\Gamma(q)$ вычеркнуть строку l_1 (идеальную прямую) и столбцы (идеальные точки) P_1, P_2, \dots, P_{q+1} , то мы получим ассоциированную таблицу $\Gamma^1(q)$, определяющую аффинную плоскость $AG(2, q)$, ассоциированную с данной $PG(2, q)$. Эта плоскость состоит из q^2 точек и $q^2 + q = q(q + 1)$ прямых, которые могут быть разбиты на $q + 1$ класс так, что любые две прямые одного класса параллельны, а любые две прямые разных классов пересекаются. «Обратный» переход от $AG(2, q)$ к ассоциированной с ней $PG(2, q)$ осуществляется наложением условия пересечения всех прямых одного класса $AG(2, q)$ в одной точке.

Так, например, $\Gamma^1(2)$ состоит из $2^2 = 4$ точек и $2^2 + 2 = 6$ прямых, каждая «прямая» состоит из двух точек и через каждую точку проходит 3 прямых. Иными словами, мы получили конфигурацию $\{4_3, 6_2\}$, описывающую собственный четырехугольник или вершины и ребра тетраэдра (рис. 140, а). $AG(2, 4)$ состоит из $4^2 = 16$ точек и $4^2 + 4 = 20$ прямых; каждая прямая состоит из 4 точек и через каждую точку проходят 5 прямых; 16 точек $AG(2, 4)$ образуют дополнение октады (рис. 136, б, в).

Автоморфизмом, или взаимно-однозначным отображением $PG(2, q)$ на себя, является такое преобразование, при котором образы трех точек тогда и только тогда принадлежат одной прямой, когда сами эти точки принадлежат одной прямой. Такие автоморфизмы называются коллинеациями. Рассмотрим их подробно на примере $PG(2, 3)$.

На рис. 138 три идеальные точки показаны стрелками, идеальная прямая $l_1 = \{P_1, P_2, P_3, P_4\}$ не показана. Подстановка $\pi_1 = (1, 7, 8, 10, 2, 11, 6, 12)(3, 9, 13, 5)(4)$ является коллинеацией (и однозначно определяет подстановку прямых $\lambda_1 = (1, 12, 13, 11)(2, 9, 3, 6, 5, 10, 7, 4)(8)$, которая является той же коллинеацией), при этом

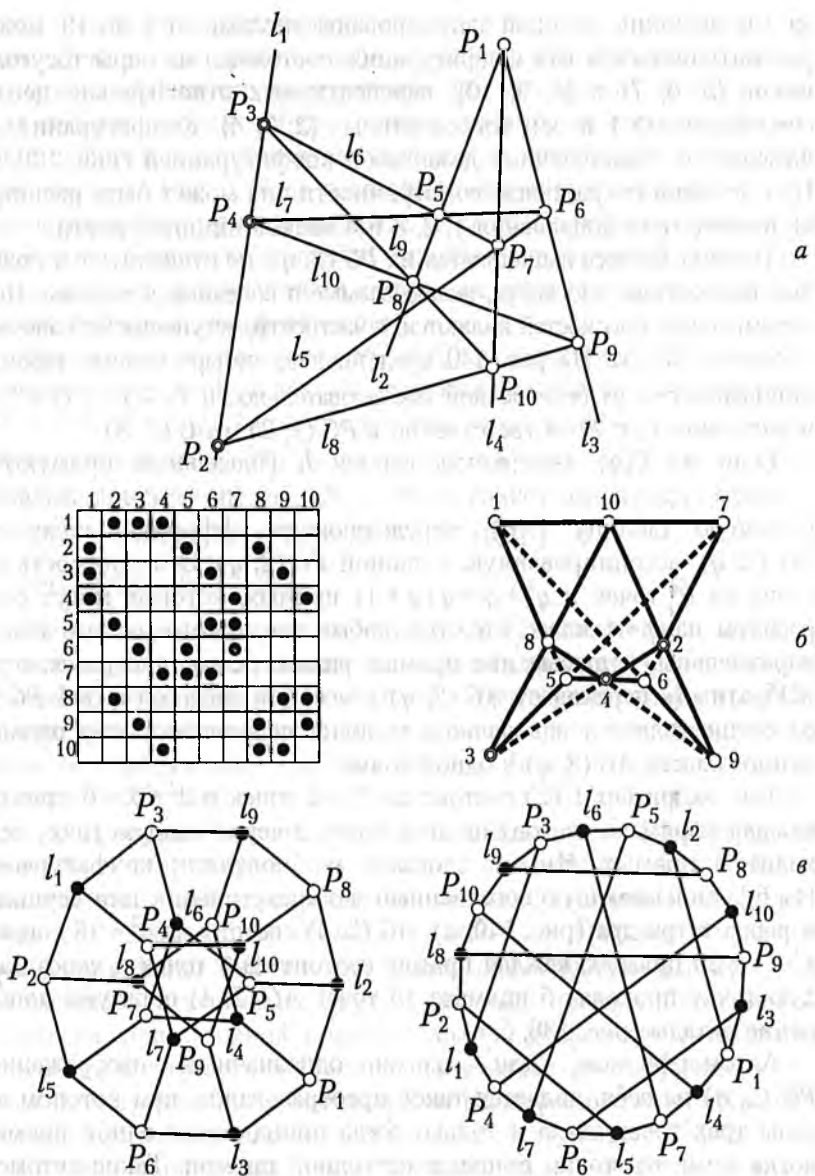


Рис. 139. Самодуальная конфигурация Дезарга 10_3 ([174], рис. 15, 76, 78; [168], рис. 17, 18):

a — треугольники P_5, P_6, P_7 и P_8, P_9, P_{10} обладают центром перспективы P_1 и осью перспективы $l_1 = \{P_2, P_3, P_4\}$;

b — ТИ 10_3 и ее представление в виде вписанных друг в друга пятиугольников (3, 5, 6, 9, 10 и 1, 8, 4, 2, 7);

c — граф инцидентности 10_3 — регулярный бихроматический граф степени 3 и обхвата 6 как граф $\{10\} + \{10/3\}$ и гамильтонов граф.

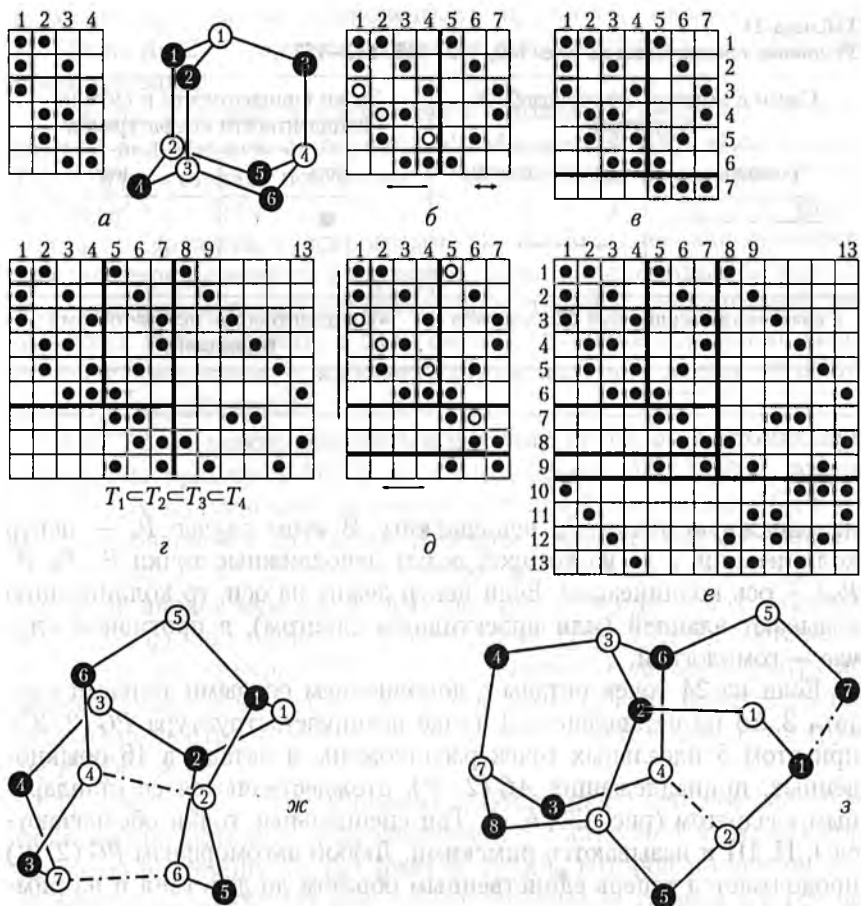


Рис. 140. Конечные недезарговы проективные плоскости модели Холла и определяемые ими кластеры (см. табл. 34):

a — ТИ конфигурации $(4_3, b_2)$ — собственного четырехугольника и определяемый ею ПК алмамантана;

b, d — расширенные (посредством стрелок) ТИ конечных недезарговых плоскостей, которые (без стрелок) вкладываются в подтаблицы 7×6 и 7×8 изображенных на *в, е* ТИ $PG(2, 2)$ и $PG(2, 3)$;

a, б, d, z — последовательность ТИ (без стрелок) — последовательность ступеней T_1, T_2, T_3, T_4 модели Холла, возникающая при попеременном добавлении столбцов и строк к предыдущей ступени. Подтаблица предыдущей ступени выделена в последующей ([174], рис. 16, 18, 19);

ж, з — кластеры с четырьмя гекса- и двумя пента- и гептациклами (ПК D_2^{dc} и $30/11^{-dc}$), определяются ТИ *б* и *д*.

$P_4 \rightarrow P_4, l_8 \rightarrow l_8$, т. е. P_4 и l_8 — неподвижная точка и прямая коллинеации π_1 . При коллинеации $\pi_2 = (1)(2, 3)(4)(5, 12)(6, 13)(7, 11)(8)(9)(10)$ и индуцированной ею $\lambda_2 = (1)(2, 4)(3)(5, 9)(6, 10)(7, 8)(11)(12)(13)$ все четыре прямые $l_1, l_{11}, l_{12}, l_{13}$, проходящие через

Таблица 34

Условные обозначения на рис. 140, 143–145, 147–152

Связи в кластере алмазоподобной структуры		Знаки инцидентности в таблице инцидентности конфигурации	
реальные	гипотетические	есть	нет
—	-----	● ○	×
.....			
Связи между вершинами одного цвета		«Инцидентность» между точками (прямыми)	
-----			↔

неподвижную точку P_4 , неподвижны. В этом случае P_4 — центр коллинеации, а l_3 (на которой лежат неподвижные точки P_1, P_8, P_9, P_{10}) — ось коллинеации. Если центр лежит на оси, то коллинеацию называют элацией (или проективным сдвигом), в противном случае — гомологией.

Если из 24 точек октады с дополнением особыми точками считать 3, то на оставшейся 21 точке возникает структура $PG(2, 2^2)$; при этом 5 идеальных точек расположены в октаде, а 16 обыкновенных, принадлежащих $AG(2, 2^2)$, отождествляются со стандартным квадратом (рис. 136, б, в). Три специальные точки обозначаются I, II, III и называются римскими. Любой автоморфизм $PG(2, 2^2)$ продолжается теперь единственным образом до действия и на римских точках.

2. Группа Матье M_{24}

и (под)группы преобразований $PG(2, q)$ [165, 169, 174]

В общем случае проективное преобразование $P((x, y))$ проективной плоскости $PG(2, K)$ определяется обратимой 3×3 матрицей M дробно-линейного преобразования:

$$P((x, y)) = M \cdot (xy), (x, y) \rightarrow (A_0 \cdot (x, y) + t) / (cx + dy + f),$$

$$M = \begin{pmatrix} A_0 & | & t \\ \hline - & - & - \\ cd & | & f \end{pmatrix}, \quad (110)$$

где A_0 — обратимая 2×2 матрица центроаффинного преобразования; t — вектор сдвига, $\{t | A_0\}$ — элемент группы $A(2) = A_0(2) \cdot T(2)$

всех преобразований (бесконечной) аффинной плоскости $AG(2, K)$. Если $A_0(2)$ — ортогональная матрица, то $\{t | A_0\}$ — евклидово преобразование.

Все подстановки n -элементного множества образуют полную группу подстановок S_n порядка $n!$. Множество всех коллинеаций $PG(2, q)$ составляет подгруппу $P^{koll}(2, q)$ группы S_n , порядок $P^{koll}(2, q) = m(q^2 + q + 1)(q + 1)q^3(q + 1)^2$, где $q = p^m$, p — простое число. Согласно Эрлангенской программе Ф. Клейна конечная проективная геометрия сводится к изучению групп коллинеаций. Коллинеации, квадраты которых являются тождественной коллинеацией, называются инволюциями, в силу связи с группами отражений (простейшая инволюция — плоскость отражения) они имеют глубокий геометрический смысл.

В $P^{koll}(2, q)$ можно выделить подгруппу $P_1^{koll}(2, q)$, сохраняющую идеальную прямую в $PG(2, q)$ и изоморфную $A^{koll}(2, q)$ — группе аффинных коллинеаций конечной аффинной плоскости $AG(2, q)$, ассоциированной с $PG(2, q)$. В общем случае $A^{koll}(n, q)$ является подгруппой $P^{koll}(n, q)$ и содержит подгруппу $A_0(2, q) = GL_n(q)$, которая оставляет некоторую выделенную точку на месте. Прямые из $AG(n, q)$, проходящие через эту точку (рис. 132, б), составляют $PG(n-1, q)$, группа $P^{koll}(n-1, q)$ которой содержит подгруппу проективных коллинеаций $PGL_n(q)$, изоморфную фактор-группе $GL_n(q)$ по центру. $PGL_n(q)$ является подгруппой индекса m в группе $P^{koll}(n-1, q)$.

Группа $GL_n(q)$ — это множество матриц $n \times n$ с ненулевыми определителями; матрицы с определителем 1 составляют в $GL_n(q)$ нормальную подгруппу $SL_n(q)$, фактор-группа которой по центру изоморфна группе $PSL_n(q)$ или $LF_n(q)$. Порядок Ω группы $GL_n(q)$ определяется соотношением:

$$\Omega = (q^n - 1)(q^n - q)(q^n - q^2) \dots (q^n - q^{n-1}). \quad (111)$$

Группы $PGL_n(q)$, $SL_n(q)$ и $PSL_n(q)$ имеют порядок $\Omega/(q-1)$, $\Omega/(q-1)$ и $\Omega/(q-1) \cdot d$, где $d = (n, q-1)$ — наибольший общий делитель. Соотношения между вышеопределенными группами могут быть представлены в виде следующей схемы:

$$\begin{array}{ccccccc} P^{koll}(n, q) & \Rightarrow & A^{koll}(n, q) & \supset & A_0^{koll}(n-1, q) & = & GL_n(q) \triangleright SL_n(q) \\ \cup & & & & & & \downarrow \quad \downarrow \\ P^{koll}(n-1, q) & = & PGL_n(q) \cdot C_m & \Rightarrow & PGL_n(q) \leftrightarrow GL_n(q)/Z & \leftrightarrow & PSL_n(q) \leftrightarrow SL_n(q)/Z, \end{array} \quad (112)$$

где C_m — циклическая группа; Z — центр группы.

При аффинных коллинеациях из группы $A^{koll}(n, q)$ сохраняется параллельность прямых; если центр и ось коллинеации являются идеальной точкой и прямой $PG(n, q)$, то коллинеация называется

переносом; если центр коллинеации — идеальная точка и лежит на оси коллинеации, которая не является идеальной прямой, то это — аффинный сдвиг. Например, на рис. 138 $AG(2, 3)$ задается точками P_5, P_6, \dots, P_{12} и прямыми l_2, l_3, \dots, l_{13} . Отображение точек $\pi = (5, 7, 6)(8)(9)(10)(11, 12, 13)$ и индуцированное им отображение прямых $\lambda = (2)(3)(4)(5, 9, 13)(6, 10, 11)(8, 12, 7)$ является аффинным сдвигом.

В силу (111), (112), при $q = p$, $PGL_2(q) = P^{x_{\infty}}(1, q)$ — группа коллинеаций проективной прямой $PG(1, q) = PL(q)$, содержащей $q + 1$ точку, из которых q соответствуют q элементам $GF(q)$, а одна (обозначаемая символом ∞) — идеальной точке. Например, $PL(4)$ — проективная (идеальная) прямая на рис. 137, б. На проективной прямой $PL(q)$ группа $PSL_2(q) = L_2(q)$ превращается в группу дробно-линейных преобразований (110), порождаемую преобразованиями:

$$\alpha: x \rightarrow x + 1; \quad \beta: x \rightarrow kx; \quad \gamma: x \rightarrow x^{-1}; \quad (113)$$

и только при $q = 3, 5, 7, 11$ группа $L_2(q)$ имеет транзитивные представления перестановками ровно q элементов, причем в каждом из этих случаев эти q элементов могут быть инволюциями, переставляющими $q + 1$ точку.

$N + 1$ -мерная решетка, составленная из максимально близко расположенных копий определенной n -мерной решетки, называется слоистой решеткой и обозначается Λ_{n+1} . Например, если к одномерной решетке $2Z$, состоящей из шаров с центрами в четных целых точках, максимально близко расположены такие же решетки, то мы получим гексагональную решетчатую упаковку A_2 . Если взять слой шаров с центрами в A_2 и максимально близко к нему расположить такой же слой, далее — другой слой на том же расстоянии и т. д., то мы получим ГЦК-решетку $A_3 = D_3$. Слоистые решетки $\Lambda_1, \Lambda_2 = A_2, \Lambda_3 = A_3, \Lambda_4 = D_4 \dots \Lambda_n \dots \Lambda_{24}$ образуют «главную последовательность» сечений 24-мерной решетки Лича Λ_{24} , эти решетки имеют наибольшее контактное число среди решеток Λ_n , т. е. дают плотнейшие слоистые упаковки (рис. 141, а).

Пусть ГЦК-решетка $A_3 = D_3$ порождается векторами $\{A, B, C\}$, а $2D_3 = \{2A, 2B, 2C\}$, где $A = (a + b)/2$, $B = (b + c)/2$, $C = (a + c)/2$. Фактор-группа $D_3/2D_3$ является элементарной абелевой группой $2^3 = C_2 \times C_2 \times C_2$, состоящей из 8 элементов $\{0, A, B, C, A + B, A + C, B + C, A + B + C\}$ по модулю $2D_3$ (т. е. $A + A = 2A \pmod{2D_3} = 0$, $A + (A + B) = 2A + B \pmod{2D_3} = B$ и т. д.) и представляющей собой группу аффинных сдвигов-инволюций. Сопоставление элементам группы 2^3 точек $\{\infty, 3, 5, 0, 6, 2, 1, 4\}$ проективной прямой $PL(7)$,

$PG(2, 2)$ (рис. 133). Группы $L_3(2)$ и $L_2(7)$ изоморфны; $L_2(7)$ — это группа автоморфизмов $\text{Aut } H_7$ кода Хеминга H_7 , ее порядок — 168, а генетический код:

$$S^7 = T^2 = (ST)^3 = (S^4T)^4 = E, \quad (114)$$

где $S = R_2R_3$; $T = R_3R_4$; R_1, R_2, R_3 — отражения относительно гиперболических плоскостей.

Таким образом, для F существует внешний автоморфизм Θ , такой, что:

$$F = 2^3 s L_2(7) \leftrightarrow F^\Theta = 2^3 s L_2^\Theta(7) = 2^3 s L_3(2) \subset A_8 = \bigcup_{i=1}^{15} \Theta_i F, \quad (115)$$

где A_8 — знакопеременная группа, $L_2(7) \cap L_3(2) = L_2(2) = L_2^\Theta(2)$ — группа 6-го порядка, изоморфная точечной группе C_{3v} . Соотношение (115) означает, что группа F обладает двумя различными (транзитивным и нетранзитивным) точными представлениями на 8 элементах.

Вектора $\{A, B, C, A+B, A+C, B+C, A+B+C\}$ проведены из начала координат O в вершины ромбоэдра (при $A = a, B = b, C = c$ — в вершины куба), группой перестановок всех вершин которого является симметрическая группа S_8 порядка $8!$. Эта группа содержит подгруппу A_8 индекса 2 (A_8 изоморфна $L_4(2)$), которая содержит сопряженные подгруппы F индекса 15. Максимальной кристаллографической подгруппой S_8 является группа куба — $2^3 s L_2(2) \leftrightarrow D_{2h} s C_{3v}$ порядка 48, таким образом, между «избыточным» уровнем групп перестановок (порядок $S_8 = 840 \cdot 48$) и уровнем кристаллографических групп находится уровень групп коллинеаций (порядка $28 \cdot 48$):

$$\begin{array}{c} 2^2 s C_3 \subset 2^3 s L_3(2) \subset L_4(2) \leftrightarrow A_8 \\ \cap \qquad \qquad \qquad \cup \\ L_2(2) s 2 \subset 2^2 s L_2(2) \subset 2^3 s L_2(2) \subset 2^3 s L_2(7), \end{array} \quad (116)$$

где $L_2(2) \leftrightarrow C_{3v}$, $L_2(2) s 2 \leftrightarrow D_{3d}$, $2^2 s C_3 \leftrightarrow T$; исключительный изоморфизм групп $L_2(7)$ и $L_3(2)$ обеспечивает возможность перехода от 3-мерного аффинного пространства $A(3, K)$ к $PG(2, q)$ и наоборот.

Группа $L_4(2)$ порядка $7 \cdot 120 \cdot 24$ определена в 4-мерном аффинном пространстве и содержит подгруппу, изоморфную Y' — бинарной икосаэдрической группе. Эта мультипликативная группа состоит из 120 элементов — икосианов:

$$(\pm 2, 0, 0, 0)^4, \quad 1/2(\pm 1, \pm 1, \pm 1, \pm 1)^4, \quad 1/2(0, \pm 1, \pm \delta, \pm \tau)^4, \quad (117)$$

где A означает, что разрешены все четные перестановки координат, $\sigma = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$, $\tau = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$. Икосиан имеет вид $q = \alpha + \beta i + \gamma j + \delta k$, где $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ принадлежат полю золотого сечения $Q(\tau) = \{a + b\sqrt{5}\}$, $a, b \in \mathbb{Z}$; \mathbb{Z} — множество целых чисел; $\bar{q} = \alpha - \beta i - \gamma j - \delta k$ и $q\bar{q} = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2$. Если $v = (q_1, q_2 \dots)$ — вектор, элементами которого являются икосианы, то для таких векторов может быть использована кватернионная норма: $QN(v) = (v, v)$, являющаяся числом вида $a + b\sqrt{5}$; и евклидова норма $EN(v) = a + b$. По отношению к $QN(v)$ икосианы принадлежат к 4-мерному пространству над $Q(\tau)$, по отношению к $EN(v)$ они лежат в 8-мерном пространстве.

Если каждому икосиану (117) (с кватернионной нормой 1) сопоставить вектор E^4 , то мы определим 120 вершин разбиения трехмерной сферы S^3 на 600 правильных тетраэдров. Это разбиение — единственно возможное в E^n , $n \geq 3$ разбиение на правильные тетраэдры, представляет собой политоп $\{3, 3, 5\}$ с группой движений $Y' \times Y' / Z_2$ [142–149, 164–167].

Кольцо икосианов \mathfrak{I} — это множество всех конечных сумм $q_1 + \dots + q_t + \dots + q_n$, где каждое q_t — икосиан из (117). В евклидовой норме $EN(v)$ кольцо \mathfrak{I} изоморфно слоистой решетке Λ_8 , совпадающей с решеткой корней E_8 . Если ГЦК-решетка — это $\Lambda_3 = D_3$ (рис. 141), алмаз — это упаковка $D_3^+ = D_3 \cup [1]D_3$; то $E_8 = D_8^+$ — это 8-мерная алмазная решетка, в которой каждый шар окружен 240 шарами. Согласно [172], эти 240 шаров можно разделить на две орбиты, по 120 шаров в каждой. Это позволяет $240 = 120 + 120$ минимальным векторам решетки E_8 сопоставить 240 вершин тетракоординированного политопа $\{240\}$, возникающего при центрировке 120 тетраэдров $\{3, 3, 5\}$. Группой жестких движений $\{240\}$ является $O' \times Y' / Z_2$, порядка $120 \cdot 48 / 2$ [143, 167, 169].

Если построить трехмерную решетку L над икосианами, состоящую из всех векторов (x, y, z) , $x, y, z \in \mathfrak{I}$, удовлетворяющих условиям: $x \equiv y \equiv z \pmod{h}$, $x + y + z = 0 \pmod{h}$, кватернион $h = \frac{1}{2}(-\sqrt{5}, 1, 1, 1)$, $h\bar{h} = 2$, то (в евклидовой метрике $EN(v)$) L — это копия 24-мерной решетки Лича Λ_{24} , предельно возможной в последовательности слоистых решеток (рис. 141, а). Подгруппой группы автоморфизмов Λ_{24} является группа Матье M_{24} порядка $(16 \cdot \frac{1}{2} \cdot 8!) \cdot 759$, которая транзитивна на множестве элементов из 759 октад двоичного кода Голея ε_{24} (стабилизатором октады является группа $2^4 \times L_4(2)$). Группа M_{24} содержит в качестве подгруппы и $L_3(2^2)$, которая содержит $L_3(2)$. Таким образом, соотношения (116) для группы $L_3(2)$ (играющей, как будет показано ниже, особую роль в ОКАС) могут быть дополнены:

$$L_2(7) \supset L_2(2) \subset L_3(2) \subset L_3(2^2) \quad \cap \quad (118)$$

$$O' \times Y' / Z_2 \subset L_4(2) \subset M_{24}.$$

Соотношения (116), (118) определяют связь (под)групп автоморфизмов (конечных) проективных геометрий $PG(2, q)$, правильных разбиений S^3 , E^3 и H^3 — политопов и сот в E^4 (3-мерные гиперболические соты (рис. 142, в, г) будут рассмотрены ниже в разделе 5) и n -мерных ($n \leq 24$) слоистых решеток Λ_n . Именно эти конструкции и составляют ту область алгебраической геометрии, которая является математической основой ОКАС.

3. Граф кластера алмаза как нерегулярная бихроматическая карта $\{6, 3\}_q^3$ — граф инцидентности рассматриваемой в E^3 конечной проективной плоскости $PG(2, q)$

Осуществляемое $PG(2, q)$ выделение подгрупп симметрической группы S_n , $n = q^2 + q + 1$ возможно и в рамках теории геометрических графов. Геометрический граф — это фигура, составленная из вершин и соединяющих их ребер. Каждое ребро соединяет ровно две различные точки, две точки соединяются не более чем одним ребром. Если в вершине сходится k ребер, то эта вершина имеет степень k . Если все вершины графа имеют одну и ту же степень k , то граф — регулярный, степени k . Длина кратчайшего цикла графа называется его обхватом, а цикл, проходящий через каждую точку графа, — гамильтоновой цепью. (Граф с гамильтоновой цепью — граф Гамильтона). Если множество вершин графа можно разбить на два непересекающихся подмножества (черных и белых точек) таким образом, что любое ребро соединяет точки разных подмножеств (черную и белую), то граф называется бихроматическим. Регулярный граф степени k и обхвата l , имеющий наименьшее число точек, обозначается через $\Gamma(n, k, l)$.

Для проективной геометрии справедлив принцип двойственности: если всюду поменять местами слова «точка» и «прямая», все определения и теоремы не изменятся. Этот принцип позволяет по таблице инцидентности $\Gamma(q)$ для $PG(2, q)$ построить граф, являющийся моделью $PG(2, q)$. Для этого точки P_1, P_2, \dots, P_n и прямые l_1, l_2, \dots, l_n , $n = q^2 + q + 1$ $PG(2, q)$ примем за белые и черные вершины графа, а ребрами будем соединять те и только те пары из одной светлой и одной темной точки, для которых в пересечении соответствующей строки l_i и столбца P_j содержится знак инцидентности, таким образом мы получим граф степени $q + 1$, состоящий из $2(q^2 + q + 1)$ вершин и $(q + 1)(q^2 + q + 1)$ ребер. Можно показать, что

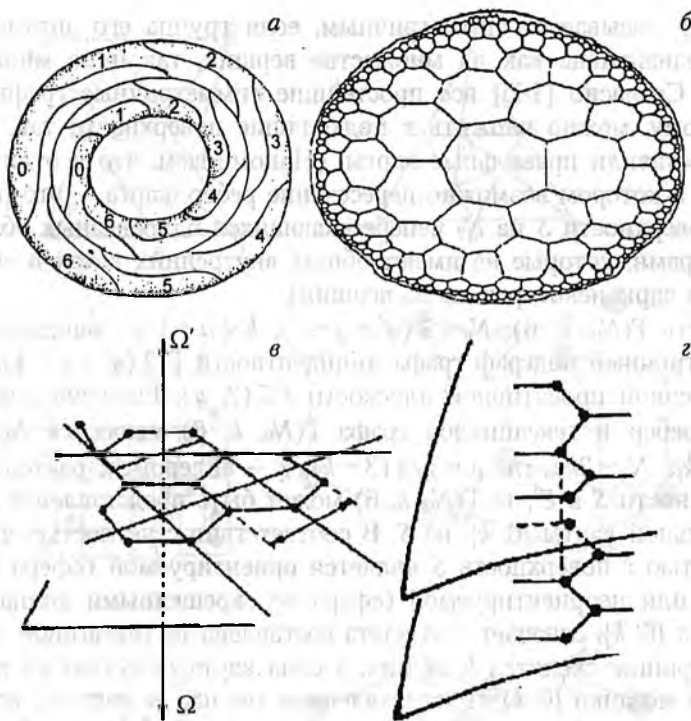


Рис. 142. Карта $\{6, 3\}_{2,1}$, гиперболическая мозаика $\{7, 3\}$ и гиперболические соты $\{6, 3, 3\}$;

a — карта $\{6, 3\}_{2,1}$ на торе с 14 вершинами, 21 ребром и 7 гексациклами ([173], рис. 1.4) вкладывается в евклидову мозаику $\{6, 3\}$;

б — разбиение плоскости Лобачевского на правильные семиугольники ([150], рис. 3), в которое вкладывается карта $\{7, 3\}_8$;

в — гиперболические соты $\{6, 3, 3\}$, ячейками которых являются бесконечные евклидовы мозаики $\{6, 3\}$ ([149], рис. 27, *a*). Каждый гексагон принадлежит двум орисферам (сферам бесконечного радиуса) Ω и Ω' ; каждое ребро принадлежит трем гексагонам и трем орисферам; каждая вершина принадлежит 4 ребрам, 6 гексагонам и 12 орисферам;

г — расположение гексагонов на двух орисферах, перпендикулярных одному и тому же ребру ([149], рис. 27, *б*).

обхват этого графа равен 6, он является гамильтоновым и имеет наименьший возможный порядок. Итак, по таблице $\Gamma(q)$ можно построить эквивалентный ей граф $\Gamma(2(q^2 + q + 1), (q + 1), 6)$, который является моделью $PG(2, q)$.

Вышеизложенное можно сформулировать в виде теоремы: граф инцидентности $PG(2, q)$ является регулярным бихроматическим гамильтоновым графом степени $q + 1$ и обхвата 6, имеющим наименьший возможный порядок [174]. Графы инцидентности $PG(2, q)$ при $q = 2, 3$ (графы Леви самодуальных конфигураций 7_3 и 13_4) приведены на рис. 133, *б*, 138, *б*.

Граф называется симметричным, если группа его автоморфизмов транзитивна как на множестве вершин, так и на множестве ребер. Согласно [165] все простейшие симметричные графы, по-видимому, можно вложить в подходящие поверхности так, чтобы они составили правильные карты. (Напоминаем, что в отличие от графа, в котором возможно пересечение ребер, карта — это разбиение поверхности S на N_2 непересекающихся односвязных областей N_1 ребрами, которые не имеют общих внутренних точек и объединяют в пары некоторые из N_0 вершин).

Пусть $\Gamma(N_0, k, 6)$, $N_0 \leq 2(q^2 + q + 1)$, $k \leq q + 1$ — максимальный симметричный подграф графа инцидентности $\Gamma(2(q^2 + q + 1), q + 1, 6)$ конечной проективной плоскости $PG(2, q)$. Если числами вершин, ребер и гексациклов графа $\Gamma(N_0, k, 6)$ являются $N_0 = 12\mu$, $N_1 = 6k\mu$, $N_2 = 2k\mu$, где $\mu = \chi/4(3 - k)$; χ — эйлерова характеристика поверхности S в E^3 , то $\Gamma(N_0, k, 6)$ может быть представлен в форме правильной карты $\{6, k\}_r$ на S . В соответствии с четностью или нечетностью r поверхность S является ориентируемой (сфера с ручками) или неориентируемой (сфера со скрещенными колпаками). Символ $\{6, k\}_r$ означает, что карта составлена из гексагонов, в каждой вершине сходятся k из них, а сама карта получена из примитивной мозаики $\{6, k\}$ отождествлением тех пар ее вершин, которые разделены r шагами вдоль многоугольника Петри — «зигзага» из h ребер, в котором любые две, но не три последовательные стороны принадлежат одной грани ([162], рис. 1, а). В общем случае всякую регулярную карту $\{p, q\}_r$ на поверхности S можно «развернуть» так, что она составит часть правильной мозаики: при $(p - 2)(q - 2) < 4$ — сферической, при $(p - 2)(q - 2) = 4$ — евклидовой, при $(p - 2)(q - 2) > 4$ — гиперболической. Примеры таких мозаик приведены на рис. 131, а, б; 132, в, г; 142, б.

Общим примером вышеизложенного может служить граф $\Gamma(2 \cdot 13, 4, 6)$ плоскости $PG(2, 3)$ (рис. 138, б), который нельзя представить в форме правильной карты, но это возможно, например, для его подграфа $\Gamma(2 \cdot 9, 3, 6)$, который моделирует самодуальную подконфигурацию $(9_3)_1$ этой плоскости — конфигурацию Паппа (рис. 143, а) и может быть представлен правильной картой $\{6, 3\}_{3,0}$ ([162], рис. 9, б). Граф же инцидентности $\Gamma(2 \cdot 7, 3, 6)$ плоскости Галуа $PG(2, 2)$ может быть представлен и как граф Хивуда [173] — карта $\{6, 3\}_{2,1}$ на торе (рис. 133, б; 142, а).

Аutomорфизмы карты, образующие ее группу, сохраняют отношение инцидентности для любых двух вершин ребра, инцидентные одной из них соответствуют ребрам, инцидентным другой в том же самом (или противоположном) циклическом порядке. Таким обра-

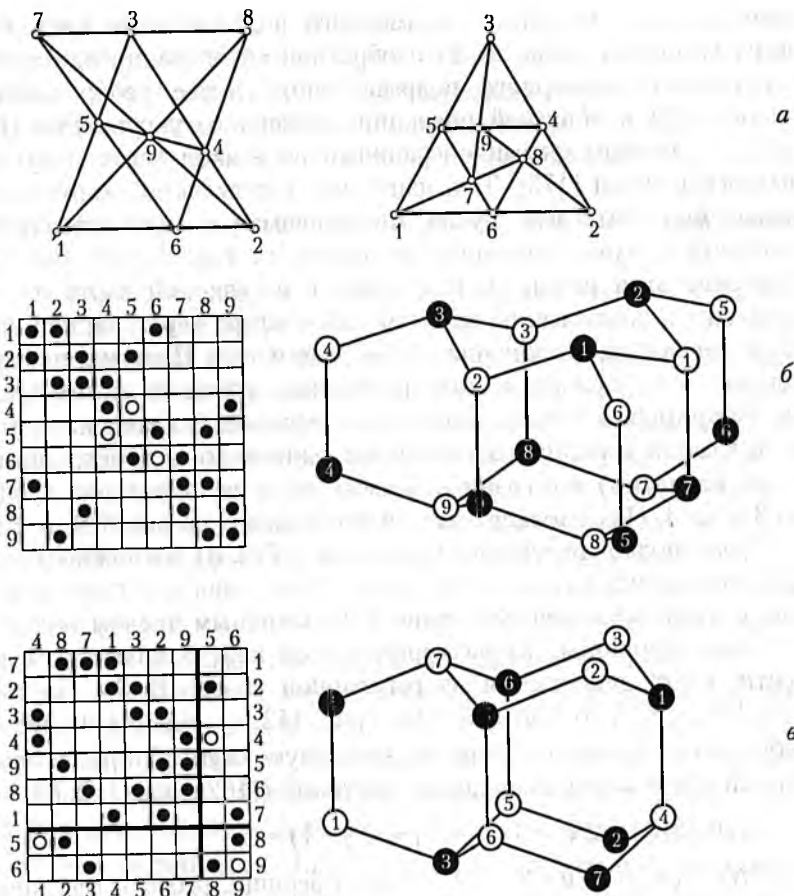


Рис. 143. Правильные конфигурации $(9_3)_1$, $(9_3)_2$ ([174], рис. 72, 73) и кластеры лонсдейлита, определяемые подконфигурациями $(9_3)_2$:

a — конфигурация Паппа $(9_3)_1$ и конфигурация $(9_3)_2$ трех вписанных друг в друга треугольников: $\{1, 2, 3\}$, $\{4, 5, 6\}$, $\{7, 8, 9\}$;
 b — кластер лонсдейлита, определяемый ТИ $(9_3)_2$;
 c — перестановка строк (17) (2) (3) (4) (5 9 6 8) и столбцов (14) (2 6 5 3 7 9 6) в ТИ $(9_3)_2$ (представлена в явном виде посредством размещения их номеров не в порядке возрастания) приводит к возникновению изоморфной ей ТИ, подтаблица 7×7 которой определяет ПК лонсдейлита. Для удобства справа и снизу от полученной ТИ указаны порядковые номера, которым соответствуют вершины изображенного ПК лонсдейлита.

зом, группа автоморфизмов карты $\{6, k\}$ является подгруппой группы коллинеаций и корреляций плоскости $PG(2, q)$, например, группа автоморфизмов конфигурации 10_3 — подгруппа индекса 2.26 в группе коллинеаций и корреляций $PG(2, 3)$ порядка 2.5616.

Две карты называются элементарно-подобными, если они могут быть преобразованы друг в друга посредством конечного числа

элементарных операций: одномерного подразделения (новая вершина разбивает ребро на 2) и обратной ей операции одномерного укрупнения; двумерного подразделения (новое ребро разбивает грань на 2) и обратной операции двумерного укрупнения ([162], рис. 7). Элементарными операциями во всякой карте могут быть выделены ручки [173]. Так, например, в регулярной карте на торе может быть выделена ручка, представляемая в виде изогнутой k -угольной призмы, дополняющей сферу до тора ([162], рис. 2, a). Удаление этой ручки (т. е. k ребер в регулярной карте на торе) приводит к образованию на оставшейся сфере нерегулярной карты. Если регулярные разбиения сферы — это тела Платона, то нерегулярные — «сферические тела Каталани», дуальные телам Архимеда. Например, в кубооктаэдре (теле Архимеда) грани двух типов, но в каждой вершине их схождение одинаково; в ромбододекаэдре (теле Каталани) все грани — ромбы, но в вершинах они сходятся по 3 и по 4. (Их плоские аналоги изображены на рис. 131, $a, б$)

Среди подконфигураций плоскости $PG(2, q)$ возможны и такие, граф инцидентности которых представим лишь нерегулярной картой, осуществляющей разбиение S с различным числом гексагонов у каждой вершины. Такой нерегулярной картой является, в частности, карта, получаемая из регулярной карты $\{6, 3\}_{bc}$ на торе с $N_2 = b^2 + bc + c^2$, $N_1 = 3N_2$, $N_0 = 2N_2$ (рис. 142, a). Удалив из нее $k = 3$ ребра мы получим на сфере нерегулярную карту $\{6, 3\}_{bc}^3$ со свойственной сфере эйлеровой характеристикой ([162], рис. 1, 2, 8):

$$\chi(\{6, 3\}_{bc}^3) = 2N_2 - 3(N_2 - 1) + (N_2 - 1) = 2, \quad (119)$$

где $2N_2$, $3(N_2 - 1)$ и $(N_2 - 1)$ — число вершин, ребер и гексациклов $\{6, 3\}_{bc}^3$. Если вершины карты $\{6, 3\}_{bc}^3$ соединены ρ внутренними ребрами, протыкающими сферу, то для такой карты $\chi = 2 - \rho$, и мы будем обозначать ее $\{6, 3\}_{q,1}^3$.

Как объединение D_3^+ двух конгруэнтных ГЦК-решеток D_3 структуру алмаза можно рассматривать и как регулярный бихроматический граф $\Gamma(D_3^+)$ бесконечного порядка степени 4 и обхвата 6. Ребра этого графа не пересекаются, поэтому общий подграф $\Gamma(D_3^+)$ и $\Gamma(2(q^2 + q + 1), q + 1, 6)$ должен совпасть с нерегулярной картой $\{6, 3\}_{q,1}^3$ (119). Алмаз — это объект евклидовой геометрии, $PG(2, q)$ — конечной проективной геометрии, следовательно, кластер алмаза с графом

$$(\Gamma(2(q^2 + q + 1), q + 1, 6) \cap \Gamma(D_3^+)) \leftrightarrow \{6, 3\}_{q,1}^3 \quad (120)$$

является объектом конечной проективной геометрии, рассматриваемым в евклидовой геометрии ([163], с. 439). Наличие не более 4

связей в вершине кластера заведомо реализуется при $q = 2, 3$; поэтому, в силу (120), можно утверждать что кластеры алмаза с графами $\{6, 3\}_{q,1}^3$, $q = 2, 3$ обладают «оставшейся» от $PG(2, q)$ и в E^3 дополнительной «сверхевклидовой» симметрией, адекватное отображение которой возможно лишь на определяемом (118) уровне групп коллинеаций.

Граф инцидентности плоскости определяет $PG(2, 2)$ или самодуальную конфигурацию $(7_3, 7_3) = 7_3$, поэтому карта $\{6, 3\}_{2,1}^3$, $\rho = 0$ определяет ее самодуальную подконфигурацию, также состоящую из 7 точек и 7 прямых, но с различным числом (3 и 2) прямых, проходящих через 4 и 3 точки и, соответственно, с различным числом точек (3 и 2) на четырех и трех прямых. Если $PG(2, 2)$ соответствует «нормальная» таблица инцидентности, содержащая 21 зачерненный кружок (21 ребро в карте $\{6, 3\}_{2,1}$), то такой ее подконфигурации будет соответствовать таблица с 18 зачерненными кружками (18 ребер в карте $\{6, 3\}_{2,1}^3$) и тремя белыми кружками, соответствующими трем удаленным из $\{6, 3\}_{2,1}$ ребрам (рис. 133, а).

Рассматриваемую самодуальную подконфигурацию можно обозначить как $(1_3 + 3_2 + 3_3, 1_3 + 3_2 + 3_3) = 1_3 + 3_2 + 3_3$, т. к. 7 эквивалентных в 7_3 точек распадаются на три подмножества: через 1 точку проходят 3 прямых, на которых лежат по 2 точки; через 3 точки проходят по 3 прямых, на которых лежат по 3 и 2 точки; наконец, через 3 точки проходят по 2 прямых, на которых лежат по 3 точки. Такая форма записи самодуальной подконфигурации фактически определяет карту $\{6, 3\}_{2,1}^3$. Действительно, в этой карте должно быть $2(1 + 3 + 3) = 14$ вершин и $1 \cdot 3 + 3 \cdot 2 + 3 \cdot 3 = 18$ ребер; при этом одна белая вершина связана с 3 черными, каждая из которых имеет по 2 связи; у трех белых вершин по 3 связи с черными вершинами, не все из которых имеют по 3 связи; у трех белых вершин по 2 связи с черными вершинами.

Рассмотрим, чему соответствует переход от 7_3 к $1_3 + 3_2 + 3_3$, осуществляемый удалением трех ребер в графе инцидентности $PG(2, 2)$, т. е. заменой трех «полных» знаков инцидентности на «пустые» в таблице инцидентности $PG(2, 2)$ (рис. 133, а). На рис. 133, а идеальные точки $0, 1, \infty$ составляют идеальную прямую; 0 и евклидовы точки $(0, 0), (1, 0)$ и $(0, 1), (1, 1)$ — 2 прямые первого семейства; ∞ и евклидовы точки $(0, 0), (0, 1)$ и $(1, 0), (1, 1)$ — 2 прямые второго семейства; 1 и евклидовы точки $(1, 0), (0, 1)$ и $(1, 1), (0, 0)$ — 2 «прямые» диагонального семейства. Согласно аксиоматике $PG(2, q)$ прямые каждого семейства параллельны и сходятся в лежащих на бесконечности точках идеальной прямой. Переименовав точки $0, 1, \infty$ в P_2, P_3, P_4 , а $(0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$ в P_6, P_5, P_7, P_1 ,

элементарных операций: одномерного подразделения (новая вершина разбивает ребро на 2) и обратной ей операции одномерного укрупнения; двумерного подразделения (новое ребро разбивает грань на 2) и обратной операции двумерного укрупнения ([162], рис. 7). Элементарными операциями во всякой карте могут быть выделены ручки [173]. Так, например, в регулярной карте на торе может быть выделена ручка, представляемая в виде изогнутой k -угольной призмы, дополняющей сферу до тора ([162], рис. 2, a). Удаление этой ручки (т. е. k ребер в регулярной карте на торе) приводит к образованию на оставшейся сфере нерегулярной карты. Если регулярные разбиения сферы — это тела Платона, то нерегулярные — «сферические тела Каталани», дуальные телам Архимеда. Например, в кубооктаэдре (теле Архимеда) грани двух типов, но в каждой вершине их схождение одинаково; в ромбододекаэдре (теле Каталани) все грани — ромбы, но в вершинах они сходятся по 3 и по 4. (Их плоские аналоги изображены на рис. 131, a , b)

Среди подконфигураций плоскости $PG(2, q)$ возможны и такие, граф инцидентности которых представим лишь нерегулярной картой, осуществляющей разбиение S с различным числом гексагонов у каждой вершины. Такой нерегулярной картой является, в частности, карта, получаемая из регулярной карты $\{6, 3\}_{bc}$ на торе с $N_2 = b^2 + bc + c^2$, $N_1 = 3N_2$, $N_0 = 2N_2$ (рис. 142, a). Удалив из нее $k = 3$ ребра мы получим на сфере нерегулярную карту $\{6, 3\}_{bc}^3$ со свойственной сфере эйлеровой характеристикой ([162], рис. 1, 2, 8):

$$\chi(\{6, 3\}_{bc}^3) = 2N_2 - 3(N_2 - 1) + (N_2 - 1) = 2, \quad (119)$$

где $2N_2$, $3(N_2 - 1)$ и $(N_2 - 1)$ — число вершин, ребер и гексациклов $\{6, 3\}_{bc}^3$. Если вершины карты $\{6, 3\}_{bc}^3$ соединены ρ внутренними ребрами, протыкающими сферу, то для такой карты $\chi = 2 - \rho$, и мы будем обозначать ее $\{6, 3\}_{q,1}^3$.

Как объединение D_3^+ двух конгруэнтных ГЦК-решеток D_3 структуру алмаза можно рассматривать и как регулярный бихроматический граф $\Gamma(D_3^+)$ бесконечного порядка степени 4 и обхвата 6. Ребра этого графа не пересекаются, поэтому общий подграф $\Gamma(D_3^+)$ и $\Gamma(2(q^2 + q + 1), q + 1, 6)$ должен совпасть с нерегулярной картой $\{6, 3\}_{q,1}^3$ (119). Алмаз — это объект евклидовой геометрии, $PG(2, q)$ — конечной проективной геометрии, следовательно, кластер алмаза с графом

$$(\Gamma(2(q^2 + q + 1), q + 1, 6) \cap \Gamma(D_3^+)) \leftrightarrow \{6, 3\}_{q,1}^3 \quad (120)$$

является объектом конечной проективной геометрии, рассматриваемым в евклидовой геометрии ([163], с. 439). Наличие не более 4

связей в вершине кластера заведомо реализуется при $q = 2, 3$; поэтому, в силу (120), можно утверждать что кластеры алмаза с графами $\{6, 3\}_{q,1}^3$, $q = 2, 3$ обладают «оставшейся» от $PG(2, q)$ и в E^3 дополнительной «сверхевклидовой» симметрией, адекватное отображение которой возможно лишь на определяемом (118) уровне групп коллинеаций.

Граф инцидентности плоскости определяет $PG(2, 2)$ или самодуальную конфигурацию $(7_3, 7_3) = 7_3$, поэтому карта $\{6, 3\}_{2,1}^3$, $\rho = 0$ определяет ее самодуальную подконфигурацию, также состоящую из 7 точек и 7 прямых, но с различным числом (3 и 2) прямых, проходящих через 4 и 3 точки и, соответственно, с различным числом точек (3 и 2) на четырех и трех прямых. Если $PG(2, 2)$ соответствует «нормальная» таблица инцидентности, содержащая 21 зачерненный кружок (21 ребро в карте $\{6, 3\}_{2,1}$), то такой ее подконфигурации будет соответствовать таблица с 18 зачерненными кружками (18 ребер в карте $\{6, 3\}_{2,1}^3$) и тремя белыми кружками, соответствующими трем удаленным из $\{6, 3\}_{2,1}$ ребрам (рис. 133, а).

Рассматриваемую самодуальную подконфигурацию можно обозначить как $(1_3 + 3_2 + 3_3, 1_3 + 3_2 + 3_3) = 1_3 + 3_2 + 3_3$, т. к. 7 эквивалентных в 7_3 точек распадаются на три подмножества: через 1 точку проходят 3 прямых, на которых лежат по 2 точки; через 3 точки проходят по 3 прямых, на которых лежат по 3 и 2 точки; наконец, через 3 точки проходят по 2 прямых, на которых лежат по 3 точки. Такая форма записи самодуальной подконфигурации фактически определяет карту $\{6, 3\}_{2,1}^3$. Действительно, в этой карте должно быть $2(1 + 3 + 3) = 14$ вершин и $1 \cdot 3 + 3 \cdot 2 + 3 \cdot 3 = 18$ ребер; при этом одна белая вершина связана с 3 черными, каждая из которых имеет по 2 связи; у трех белых вершин по 3 связи с черными вершинами, не все из которых имеют по 3 связи; у трех белых вершин по 2 связи с черными вершинами.

Рассмотрим, чему соответствует переход от 7_3 к $1_3 + 3_2 + 3_3$, осуществляемый удалением трех ребер в графе инцидентности $PG(2, 2)$, т. е. заменой трех «полных» знаков инцидентности на «пустые» в таблице инцидентности $PG(2, 2)$ (рис. 133, а). На рис. 133, а идеальные точки $0, 1, \infty$ составляют идеальную прямую; 0 и евклидовы точки $(0, 0), (1, 0)$ и $(0, 1), (1, 1)$ — 2 прямые первого семейства; ∞ и евклидовы точки $(0, 0), (0, 1)$ и $(1, 0), (1, 1)$ — 2 прямые второго семейства; 1 и евклидовы точки $(1, 0), (0, 1)$ и $(1, 1), (0, 0)$ — 2 «прямые» диагонального семейства. Согласно аксиоматике $PG(2, q)$ прямые каждого семейства параллельны и сходятся в лежащих на бесконечности точках идеальной прямой. Переименовав точки $0, 1, \infty$ в P_2, P_3, P_4 , а $(0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1)$ в P_6, P_5, P_7, P_1 ,

идеальную прямую в l_1 , а прямые первого, второго и диагонального семейств в $l_5, l_2, l_7, l_4, l_6, l_3$, мы получим таблицу инцидентности $PG(2, 2)$ (рис. 133, *в*), изоморфную ТИ рис. 133, *а*, в которой белые кружки расположены на диагонали. На каждой из прямых $PG(2, 2)$ лежат по 3 точки, таким образом, прямая состоит из двух звеньев, каждому из которых соответствует ребро в графе инцидентности и «полный» знак инцидентности в таблице (рис. 133, *в*). Удаление ребра графа или замена полного знака инцидентности пустым означает уничтожение соответствующего звена прямой. Подконфигурации $1_3 + 3_2 + 3_3$ соответствует уничтожение звеньев прямых l_2, l_3, l_4 между точками P_1 и P_2, P_3, P_4 . Но в этом случае параллельные прямые l_2 и l_5, l_4 и l_7, l_3 и l_6 не будут пересекаться (в идеальных точках P_2, P_4, P_3), таким образом, мы перешли от проективной к евклидовой геометрии, в которой параллельные прямые не пересекаются. Иными словами, переход от 7_3 к $1_3 + 3_2 + 3_3$ — это переход от проективной к евклидовой трактовке (евклидовому представлению) $PG(2, 2)$. $PG(2, q)$ — это соответствующая проекция векторов из E^3 на плоскость, поэтому данный переход является определенным «обращением» этой проекции (рис. 132, *а, б*).

Если 7_3 отображается на себя группой коллинеаций $L_3(2)$, то $1_3 + 3_2 + 3_3$ будет отображаться на себя изоморфной ей группой «нагруженных» коллинеаций $L_3^W(2)$. В рамках аппарата групп цветной W -симметрии [130, 132] $L_3^W(2)$ — младшая группа, в силу (116):

$$L_3(2) \leftrightarrow L_3^W(2) \supset L_3(2) \cap L_3^W(2) = L_2(2) s_2 \leftrightarrow D_{3d}, \quad (121)$$

где $L_3(2) \cap L_3^W(2)$ — ее подгруппа симметрии, не являющаяся в общем случае нормальным делителем. (Если бы $L_3(2) \cap L_3^W(2)$ была бы нормальной подгруппой индекса 2, то $L_3^W(2)$ представляла бы собой шубниковскую группу антисимметрии [130, 132]). Таким образом, переходу от 7_3 к $1_3 + 3_2 + 3_3$ соответствует переход от $L_3(2)$ к изоморфной ей $L_3^W(2)$, конкретизирующий принцип неубывания симметрии: при переходе от $PG(2, 2)$ в E^3 симметрия не исчезает, а видоизменяется [131].

В силу изоморфизма $L_3(2)$ и $L_2(7)$ мы можем сопоставить точкам $PG(2, 2)$ (рис. 133, *а, в*) точки октады (рис. 136, *б*) таким образом, чтобы трем точкам 3_2 в $1_3 + 3_2 + 3_3$ соответствовали римские точки I, II, III. Согласно [169], в группе Матье $M_{24}(118)$ существуют подгруппы $PGL_3(4)$ и $P\Omega L_3(4)$, действующие на октаде и осуществляющие перестановки (I, II, III) и (I) (II, III). Эти группы принадлежат подгруппе $PGL_3(4)$ группы M_{24} , поэтому можно утверждать, что

$$L_3^W(2) \subset PGL_3(4) \subset M_{24}. \quad (122)$$

4. Граф параллелеэдра алмаза $\{6, 3\}_{2,1}^3$ как граф инцидентности общей для $PG(2, 2)$ и 10_3 подконфигурации $1_3 + 3_2 + 3_3$. Алломорфизм графа инцидентности 10_3 и додекаэдра

Любая дезаргова плоскость (т. е. та, на которой выполняется теорема Дезарга, рис. 139) является плоскостью трансляций — для любой пары ее точек может существовать трансляция [176]. Так как все точки подконфигурации $1_3 + 3_2 + 3_3$ (белые вершины в бихроматической карте $\{6, 3\}_{2,1}^3$ (рис. 133, б)) принадлежат ГЦК-решетке, то $1_3 + 3_2 + 3_3$ должна принадлежать и конфигурации Дезарга 10_3 .

Конфигурация Дезарга 10_3 (рис. 139) представляет собой подконфигурацию $PG(2, 3) = 13_4$ (рис. 134, 138), которая не содержит $PG(2, 2)$, содержащуюся в $PG(2, 2^2) = 21_5$. Согласно [174], минимальной конфигурацией, содержащей $PG(2, 2)$, является расширенная, полная конфигурация Дезарга $\tilde{10}_3^{(3)}$ (полной называется конфигурация, любое дальнейшее расширение которой не будет уже геометрической конфигурацией; полнота конфигурации обозначается тильдой над ее символом), которая так же как и 10_3 состоит из 10 точек и 10 прямых, но 3 прямых состоят из четырех точек и через 3 точки проходит по 4 прямых ([174], рис. 85). ТИ $\tilde{10}_3^{(3)}$ возникает при добавлении в ТИ 10_3 трех знаков инцидентности — это те же три знака инцидентности, добавление которых к ТИ $1_3 + 3_2 + 3_3$ превращает ее в ТИ 7_3 . При добавлении к 10_3 четырех знаков инцидентности (два из которых те же, что и в $\tilde{10}_3^{(3)}$) получаем подконфигурацию $\tilde{10}_3^{(4)}$. Конфигурации $\tilde{10}_3^{(3)}$ и $\tilde{10}_3^{(4)}$ вкладываются в $PG(2, 4)$ и $PG(2, 3)$ соответственно. Таким образом, справедливы соотношения:

$$\begin{array}{ccccccc}
 PG(2, 3) \supset \tilde{10}_3^{(4)} \supset 10_3 \subset \tilde{10}_3^{(3)} \subset PG(2, 2^2) = 21_5 & & & & & & \\
 \parallel & & \cup & \cup & \cup & & (123) \\
 13_4 \supset 1_3 + 3_2 + 3_3 = 10_3 \cap 7_3 \subset 7_3 = PG(2, 2), & & & & & &
 \end{array}$$

определяющие $1_3 + 3_2 + 3_3$ как пересечение (максимально общую подконфигурацию) 7_3 и 10_3 .

Конфигурация Дезарга 10_3 может быть представлена и в форме «собственно теоремы Дезарга» (пара треугольников, перспективных относительно центра перспективы и относительно оси перспективы (рис. 139, а)), и в форме двух пятиугольников, вписанных друг в друга (рис. 139, б). Действительно, на классической проективной плоскости для пятиугольников A и B выполняется условие $A > B > A$, где $A > B$ означает взаимно однозначное соответствие между сторонами A и вершинами B , при котором каждая

сторона проходит через соответствующую вершину. Графом Леви конфигурации 10_3 является граф $\{10\} + \{10/3\}$, представляющий собой объединение декагона $\{10\}$ со звездчатым декагоном $\{10/3\}$, в котором луч, выходящий из центра и не проходящий через вершину, пересекает 3 из 10 сторон (точки пересечения сторон не считаются вершинами). Граф состоит из 20 вершин (каждая вершина входит в шесть гексациклов), 30 (пересекающихся) ребер и имеет обхват 6 (рис. 139, в). Граф содержит 12 декациклов, 6 из которых образуют регулярную карту $\{10, 3\}_5$ с 20 вершинами, 30 ребрами, шестью гранями на неориентированной поверхности характеристики 4 (т. е. на сфере с шестью скрещенными колпаками). Остающиеся 6 декациклов составляют вторую такую же карту и являются многоугольниками Петри первой карты (и наоборот). Группой коллинеаций 10_3 является группа икосаэдра Y_h , группой коллинеаций и корреляций — $Y_h \times Z_2$, которая изоморфна группе карты $\{10, 3\}_5$ [165, 168].

6 многоугольников Петри регулярного додекаэдра представляют собой орбиту декациклов $Y_h\{10\}'$ группы Y_h . На той же поверхности, что и $\{10, 3\}_5$, они образуют карту $\{10, 3\}'_5$, в которой каждый декацикл так же делит две противоположные стороны с другим. Однако обхват додекаэдра 5, а графа $\{10\} + \{10/3\}$ — 6, поэтому, несмотря на ту же группу карты $Y_h \times Z_2$, карта $\{10, 3\}'_5$ не изоморфна, а лишь «алломорфна» карте $\{10, 3\}_5$ [168].

Алломорфизм означает возможность их взаимной трансформации, сохраняющей число вершин, ребер, декациклов и приводящей к возникновению пентациклов вместо гексациклов (и наоборот):

$$\{10\} + \{10/3\} \supset \{10, 3\}_5 \stackrel{al}{\leftrightarrow} \{10, 3\}'_5 \subset Y_h\{10\}' \supset \{5, 3\}, \quad (124)$$

где $\{10\}'$ обладает группой симметрии $D_{5d} \subset Y_h$, al — символ алломорфизма.

Соотношения (122), (123) определяют разбиение ТИ 10_3 на два диагональных блока $(1-7) \times (1-7)$, $(8-10) \times (8-10)$ и два симметричных относительно диагонали недиагональных блока: $(8-10) \times (1-7)$ и $(1-7) \times (8-10)$ (рис. 144, а). Диагональный блок $(1-7) \times (1-7)$ представляет собой ТИ подконфигурации $1_3 + 3_2 + 3_3$ и определяет 14-вершинный кластер алмаза с графом $\{6, 3\}_{2,1}^3$, который выделен на рис. 144, а жирными линиями. (Впервые этот кластер из структуры алмаза выделил Н. А. Бульенков [133]). Этот кластер представляет собой подробно описанный в [161, 162] параллелоэдр алмаза и определяется соотношениями:

$$\{6, 3\}_{2,1}^3 = \Gamma(7_3) \cap \Gamma(D_3^+) = \Gamma(7_3) \cap \Gamma(10_3) = \Gamma(1_3 + 3_2 + 3_3). \quad (125)$$

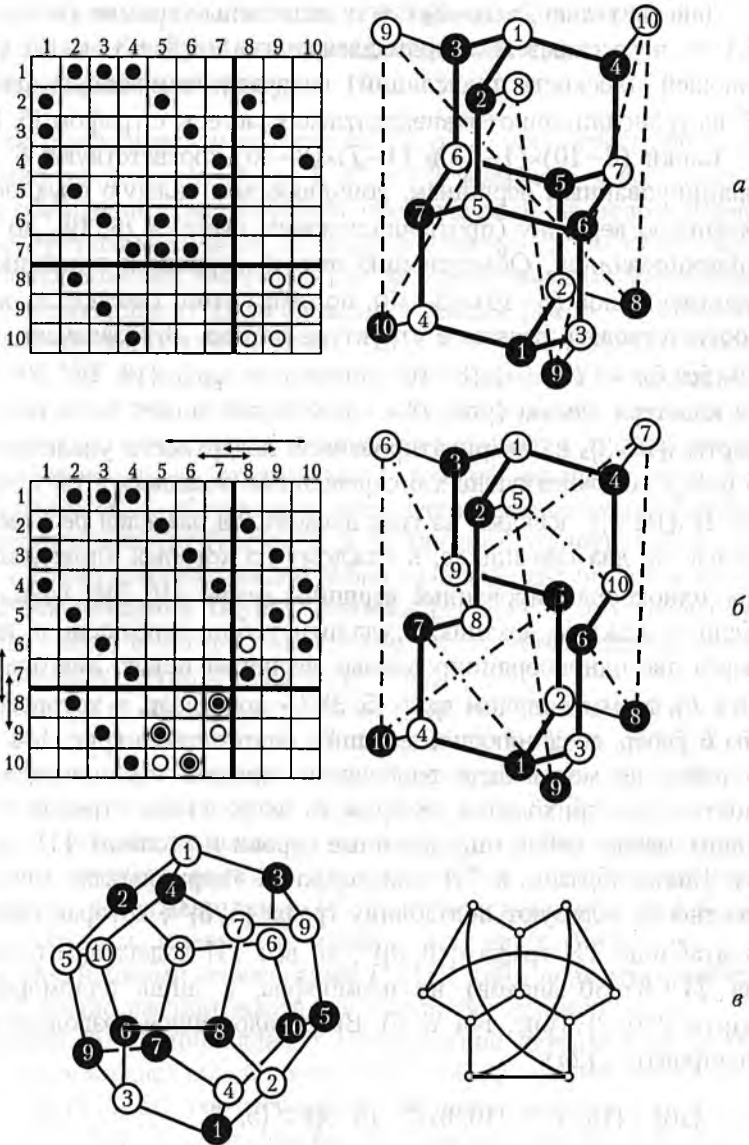


Рис. 144. ТИ 10_3 и трансформация кластера алмаза в додекаэдр:

a — ТИ 10_3 ([174], рис. 78) и определяемый ею кластер алмаза. Подтаблица 7×7 определяет параллелепипед алмаза, показанный жирными линиями;

b — расширенная (добавлением стрелок) ТИ 10_3 и определяемый ею граф додекаэдра. Граф кластера алмаза совпадает с графом додекаэдра при установлении «неалмазных» связей, показанных пунктиром и штрих-пунктиром. Если в ТИ отбросить стрелки и осуществить перестановку столбцов (5, 8), (6, 9), (7, 10), то она совпадает с ТИ (*a*); связям $5-9'$, $6-10'$, $7-8'$ соответствуют \circ в ТИ кластера и \bullet в ТИ додекаэдра;

c — при требовании равенства ребер кластер (*b*) трансформируется в додекаэдр. Наименьший возможный порядок для регулярных графов степени 3 и обхвата 5 достигается в показанном справа 10-вершинном графе Петерсона ([174], рис. 91).

Действительно, в $1_3 + 3_2 + 3_3$ параллельные прямые (в отличие от 7_3) не пересекаются, а принадлежность $1_3 + 3_2 + 3_3$ к 10_3 (определяющей плоскость трансляций) означает возможность разбиения E^3 на трансляционно-эквивалентные кластеры с графом $\{6, 3\}_{2,1}^3$.

Блоки $(8-10) \times (1-7)$ и $(1-7) \times (8-10)$ соответствуют 6 однокоординированным вершинам, дополняющим каждую двухкоординированную вершину (противоположного цвета) в $\{6, 3\}_{2,1}^3$ до трехкоординированной. Объединению этих 6 вершин в гексацикл соответствует блок $(8-10) \times (8-10)$, но ребра этого гексацикла не могут соответствовать связям в структуре алмаза. Это означает, что ТИ 10_3 без блока $(8-10) \times (8-10)$ определяет граф $\{10, 3\}_5^{2,3}$ 20-атомного кластера алмаза (рис. 144, а), который может быть получен из карты $\{10, 3\}_5$ на неориентированной поверхности удалением $2 \times 3 = 6$ ребер, соответствующих 6 скрещенным колпакам этой поверхности. В $\{10, 3\}_5^{2,3}$ каждый из трех декациклов разделен ребром-диагональю на два гексацикла, к каждому из которых «примыкают» по две однокоординированные вершины графа $\{10, 3\}_5^{2,3}$ (рис. 144, а). Если в каждом декацикле удалить ребро-диагональ и провести через две однокоординированные вершины новую диагональ (рис. 144, б), то мы получим граф $\{5, 3\}^{2,3}$ — додекаэдр, у которого удалены 6 ребер, соединяющих вершины одного цвета (рис. 144, в). Эти 6 ребер не могут быть изображены знаками инцидентности ТИ, поэтому их приходится изображать посредством стрелок, соединяющих между собой определенные строки и столбцы ТИ (рис. 144, б). Таким образом, в ТИ додекаэдра 24 «нормальных» знака инцидентности образуют подтаблицу графа $\{5, 3\}^{2,3}$, которая изоморфна подтаблице ТИ графа $\{10, 3\}_5^{2,3}$, но вся ТИ додекаэдра (состоящая из $24 + 6 = 30$ знаков) не изоморфна, а лишь алломорфна ТИ карты $\{10, 3\}_5$ (рис. 144, а, б). Вышеизложенное позволяет конкретизировать (124):

$$\{10\} + \{10/3\} \supset_1 \{10, 3\}_5 \xrightarrow{al} \{10, 3\}_5 \supset \{5, 3\}, \quad (126)$$

$$\cup \qquad \cup$$

$$\{10, 3\}_5^{2,3} \leftrightarrow_1 \{5, 3\}^{2,3}$$

и определить алломорфизм как локальный изоморфизм [190, 191], которому соответствует такая трансформация бихроматического графа $\{10, 3\}_5$ в элементарно-подобный ему граф $\{5, 3\}$, при которой бихроматичность сохраняется лишь для подграфов $\{10, 3\}_5^{2,3}$ и $\{5, 3\}^{2,3}$.

5. Система порождающих кластеров тетраэдрических структур и 14-вершинные самодуальные порождающие кластеры тетракоординированных структур

Конечная проективная плоскость $PG(2, q)$ — это «неметрическое» обобщение полиэдра $\{p, q\}$, но в E^n , $n \geq 3$ возможно и его «метрическое» обобщение. Так, например, обозначаемый символом Шлефли $\{p, q, r\}$ четырехмерный полиэдр (политоп) составлен из правильных Платоновых тел (ячеек) $\{p, q\}$ таким образом, что каждая грань $\{p\}$ принадлежит двум ячейкам, а каждое ребро — r ячейкам. Расположение ячеек при вершине $\{p, q, r\}$ соответствует расположению граней полиэдра $\{q, r\}$, вершины которого — середины ребер, выходящих из данной вершины. Полиэдр $\{q, r\}$ — вершинная фигура политопы, вершины дуального ему полиэдра $\{r, q\}$ являются центрами ячеек $\{p, q\}$, сходящихся у каждой вершины политопы. Для политопы $\{p, q, r\}$ возможно лишь единственное «вырождение» в трехмерную мозаику (соты) $\{4, 3, 4\}$, представляющую собой разбиение E^3 , при котором каждое ребро принадлежит четырем кубам $\{4, 3\}$. Многоугольник Петри политопы $\{p, q, r\}$ — это последовательность ребер, в которой любые три, но не четыре принадлежат многоугольнику Петри ячейки $\{p, q\}$ [164].

Полиэдр $\{p, q\}$ может вкладываться как ячейка и в обычные 3-мерные гиперболические соты: $\{3, 5, 3\}$, $\{4, 3, 5\}$, $\{5, 3, 4\}$, $\{5, 3, 5\}$. Если же $\{p, q\}$ — это двумерная евклидова мозаика, то мы получаем особые гиперболические соты: $\{4, 4, 3\}$, $\{6, 3, 3\}$, $\{6, 3, 4\}$, $\{6, 3, 5\}$, в которых 2-мерные мозаики $\{4, 4\}$ и $\{6, 3\}$ трансформируются в сферы бесконечного радиуса, не являющиеся гиперболическими плоскостями, погруженными в H^3 . Они представляют собой более сложные объекты, именуемые орисферами, но их геометрия совпадает с евклидовыми плоскостями E^2 [149, 166], поэтому «ячейку» в $\{6, 3, 3\}$ можно рассматривать как евклидову мозаику $\{6, 3\}$.

Вершины $\{6, 3\}$ принадлежат объединению двух мозаик $\{3, 6\}$, которое представляет собой составную мозаику, обозначаемую символом $\{6, 3\}$ [2 $\{3, 6\}$] для регулярных составных полиэдров [164], в котором [2 $\{3, 6\}$] означает, что берутся две мозаики $\{3, 6\}$ с общим центром и их вершины образуют мозаику $\{6, 3\}$ ([164], рис. 4.2, д). Объединение трех мозаик $\{3, 6\}$ образует мозаику $\{3, 6\}^*$ — дуальную к исходной ([162], рис. 5); в символике [164]:

$$\{3, 6\}^* = \{3, 6\} [3 \{3, 6\}] 2 \{6, 3\},$$

где $2 \{6, 3\}$ означает принадлежность ребер $\{3, 6\}^*$ двум мозаикам $\{6, 3\}$. В дальнейшем мы будем рассматривать и нерегулярные составные полиэдры, в которых центр может и не совпадать с цент-

рами составляющих его полиэдров, а сами эти полиэдры могут быть нерегулярными и (или) неконгруэнтными. Для нерегулярных полиэдров вместо символики [164] мы можем использовать лишь символ объединения двух полиэдров относительно общего центра, поэтому:

$$\{6, 3\} [2 \{3, 6\}] = \{6, 3\} = \{3, 6\} \cup \varphi \{3, 6\}, \varphi^2 = 1, \{6, 3, 3\} \supset \{6, 3\}, \quad (127)$$

где φ — элемент 2-го порядка, отображающий исходную мозаику $\{3, 6\}$ в конгруэнтную ей мозаику $\varphi \{3, 6\}$. Если $\{6, 3\}$ или $\{3, 6\}$ представляются не в форме (127), то это (как и раньше) регулярная мозаика. Соотношение (127) позволяет заменить «невозможность разбиения сферы на гексагоны» на «невозможность триангуляции сферы с шестью треугольниками у каждой вершины».

Конечная часть 3-мерных сот может быть «свернута» в политоп, например, три куба из евклидовых сот $\{4, 3, 4\}$ могут быть «свернуты» в политоп $\{4, 3, 3\}$ посредством уменьшения числа кубов $\{4, 3\}$ у общего ребра. В гиперболических сотах $\{6, 3, 3\}$ число «ячеек» $\{6, 3\}$ у каждого ребра такое же, как в политопах, поэтому для «сворачивания» этих сот необходимо лишь выделить из каждой ячейки $\{6, 3\}$ такую ее минимальную часть, которая обеспечила бы (нерегулярное) разбиение сферы на гексагоны.

Согласно (119) такое разбиение сферы на гексагоны возникает при удалении трех ребер из карты $\{6, 3\}_{b,c}$ на торе. В силу (127) карту $\{6, 3\}_{b,c}$ можно получить из составной карты $\{6, 3\}_{b,c} = \{3, 6\}_{b,c} \cup \varphi \{3, 6\}_{b,c}$ при отбрасывании в ней ребер и соединении между собой ближайших друг к другу вершин $\{3, 6\}_{b,c}$ и $\varphi \{3, 6\}_{b,c}$; аналогично и из составной карты

$$\{6, 3\}_{b,c}^{3(i)} = \{3, 6\}_{b,c}^{6(i)} \cup \varphi \{3, 6\}_{b,c}^{6(i)}, \quad i = 1, 2, \dots, I \quad (128)$$

можно получить $\{6, 3\}_{b,c}^{3(i)}$ — бихроматическое разбиение сферы на гексациклы, при котором каждая «белая» вершина $\{3, 6\}_{b,c}^{6(i)}$ будет соединена с ближайшими к ней «черными» вершинами $\varphi \{3, 6\}_{b,c}^{6(i)}$. Согласно [161, 162] $\{6, 3\}_{b,c}^{3(i)}$ ($\{3, 6\}_{b,c}^{6(i)}$) имеет на 3 (6) ребер и на 1 (4) грани меньше, чем $\{6, 3\}_{b,c}$, ($\{3, 6\}_{b,c}$); I — число различных вариантов выделения отбрасываемой ручки у тора (сферы с ручкой). При $(b, c) = (0, 1)$ и $(1, 1)$ карта $\{6, 3\}_{b,c}^3$ не обеспечивает разбиение сферы; $\{3, 6\}_{2,0}^6$ определяет тетраэдр, поэтому составной карте $\{6, 3\}_{2,0}^3 = \{3, 6\}_{2,0}^6 \cup \varphi \{3, 6\}_{2,0}^6$ соответствует $\{4, 3\} [2 \{3, 3\}] \{3, 4\}$ — регулярный составной полиэдр [164], представляющий собой объединение двух тетраэдров $[2 \{3, 3\}]$ с общим центром, вершины этого объединения являются вершинами куба $\{4, 3\}$, а грани принадлежат октаэдру $\{3, 4\}$. Таким образом, минимальной картой, удовлетво-

ряющей (128) и определяющей нерегулярное разбиение сферы на гексагоны (не сводящееся ни к какому из ее регулярных разбиений), является бихроматическая карта $\{6, 3\}_{2,1}^{3,0}$, полученная из составной карты:

$$\{6, 3\}_{2,1}^{3,0} = \{3, 6\}_{2,1}^{6,0} \cup \varphi \{3, 6\}_{2,1}^{6,0}, i = 1, 2, \dots I. \quad (129)$$

Карта $\{6, 3\}_{2,1}^{3,0}$ обладает семью белыми и семью черными вершинами, $18 = 21 - 3$ ребрами и $6 = 7 - 1$ гранями; а минимальной картой, определяющей нерегулярную триангуляцию сферы является 7-вершинная карта $\{3, 6\}_{2,1}^{6,0}$ с $15 = 21 - 6$ ребрами и $10 = 14 - 4$ треугольными гранями ([161], рис. 3).

Рассмотренную выше бихроматическую 2-мерную карту $\{6, 3\}_{2,1}^{3,0}$ однозначно определяет составной полиэдр из двух 3-мерных полиэдров табл. 35. Подробно рассмотренный в [161, 162] «политоп» {240} [143, 164, 167] представляет собой 3-мерный граф, возникающий при соединении ближайших вершин составного политопа $\{3, 3, 5\} \cup \varphi \{3, 3, 5\}$, который образован двумя конгруэнтными 4-мерными политопами $\{3, 3, 5\}$. Политоп {240} состоит лишь из гексациклов, поэтому карта $\{6, 3\}_{2,1}^{3,0}$ может представлять собой граф «полиэдра» из «политопа» {240} лишь при выполнении условия:

$$\begin{array}{c} \{240\} = \{3, 3, 5\} \cup \varphi \{3, 3, 5\} \\ \cup \quad \cup \quad \cup \end{array} \quad (130)$$

$$\{6, 3, 3\} \supset \{6, 3\}_{2,1}^{3,0} = \{3, 6\}_{2,1}^{6,0} \cup \varphi \{3, 6\}_{2,1}^{6,0},$$

обеспечивающего образование только равных гексациклов и центрированных тетраэдров в {240}. Для группы $\{3, 3, 5\}$ политопа $\{3, 3, 5\}$ и ее подгруппы вращений $\{3, 3, 5\}^+$ справедливы следующие коды:

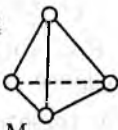
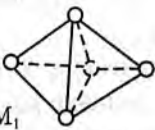
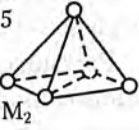
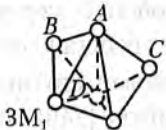
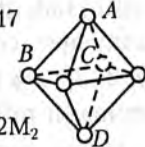
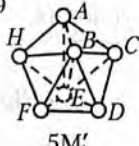
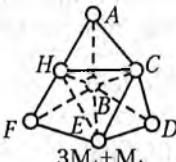
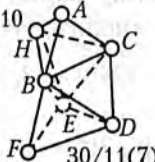
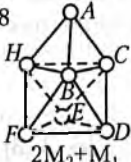
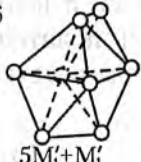
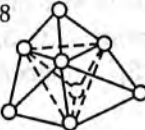
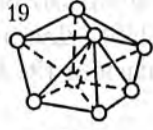
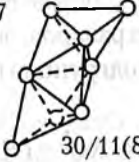
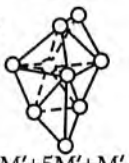
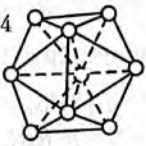
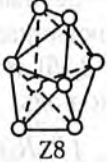
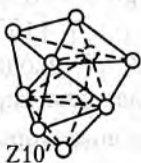
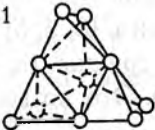
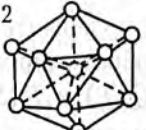
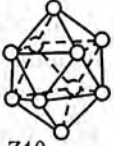
$$\begin{aligned} (R_1 R_2)^3 &= (R_2 R_3)^3 = (R_3 R_4)^5 = Q^6 = P^{10} = (PQ^3)^2 = 1 \\ (R^3 S^5)^2 &= (R^5 S^3)^2 = R^{15} = S^{15} = Z, R^3 \leftrightarrow S^3, R^5 \leftrightarrow S^5, \end{aligned} \quad (131)$$

где R_1, R_2, R_3, R_4 — порождающие плоскости отражений;

$$\begin{aligned} R_1 R_2 R_4 &= Q \subset \{3, 3, 5\} \supset P = R_1 R_3 R_4, \\ R_1 R_2 R_3 R_4 &= R \subset \{3, 3, 5\}^+ \supset S = R_2 R_3 R_4 R_1; \end{aligned}$$

$15 = h/2$, $h = 30$ — число ребер в многоугольнике Петри политопа $\{3, 3, 5\}$; элемент Z порядка 2 содержится и в $\{3, 3, 5\}^+$, и в Y [165]. В неприводимые системы образующих группы $\{3, 3, 5\}$ входят лишь элементы Q и P или $Q(P)$ и $R(S)$. Это позволяет для карт $\{3, 6\}_{2,1}^{6,0}$ в (130) ограничиться лишь наборами тетраэдров, которые определяются осями $6_1, 10_1$ и $30/11$, т. е. принадлежат стержням из

Таблица 35
Система порождающих кластеров тетраэдрических структур

Объединения тетраэдров, определяемых осями политопа {3, 3, 5}			Полиэдры пустоты
ось 10 ₁	ось 6 ₁	ось 30/11	
			14  M_1
	13  $2M_1$		15  M_2
	12  $3M_1$		17  $2M_2$
9  $5M_1'$	11  $3M_1 + M_1$	10  $30/11(7)$	18  $2M_2 + M_1$
6  $5M_1' + M_1'$	8  $M_1 + 3M_1 + M_1$	19  $6M_1'$	7  $30/11(8)$
5  $M_1' + 5M_1' + M_1'$	4  $Z9'$		20  $Z8$
3  $Z10'$	1  $3(2M_1) + M_1$	2  $M_1 + 3M_1 + 3 \cdot 2M_1$	25  $Z10$

(взаимно проникающих) икосаэдров с общей осью 3 или 5 и цепочке Бернала ([162], рис. 1, *a*).

В основополагающих работах [177, 178] были рассмотрены возможные ансамбли из жестких шаров и показано, что случайная упаковка жестких шаров с равными расстояниями между ними (модель идеальной жидкости) содержит только 5 полиэдров пустоты: тетраэдр, октаэдр и три полиэдра Бернала. В [178] были определены конфигурации наиболее вероятного расположения жестких сфер, если число последних достаточно мало. Кроме кластеров из ГЦК-решетки, все конфигурации, названные псевдоячейками, представляют собой объединения (по граням) тетраэдров с числом вершин от 4 до 10. Итак, и полиэдры пустоты, и псевдоячейки характеризуются числом вершин от 4 до 10. Рассматривая это как чисто кристаллографическое требование, мы, таким образом, можем ограничить рост числа вершин в допустимых наборах тетраэдров от 4 до 10.

Выпуклость полиэдра является существенным кристаллографическим критерием, поэтому объединения тетраэдров и элементарно-подобные им, но выпуклые (условно-выпуклые [129]) триангулированные полиэдры мы будем считать кристаллографически различными. Если 5 идеальных тетраэдров имеют в E^3 общее ребро, то между гранями первого и пятого остается зазор в 0.104 идеального тетраэдра [146], это определяет особую роль гексагональной бипирамиды и позволяет считать ее кристаллографически отличной от элементарно-подобного ей объединения тетраэдров. Всего вышеперечисленным критериям кристаллографического различия удовлетворяют 27 триангулированных полиэдров без «внутренних» ребер и 7 с «внутренним» ребром; число вершин в этих полиэдрах от 4 до 10.

Структуры, собранные из таких полиэдров (металлы, металлические стекла и т. п. [146–149]), можно назвать тетраэдрическими структурами, а сами эти полиэдры — порождающими кластерами тетраэдрических структур (пк). В силу вышеизложенного, они образуют систему, представленную в форме табл. 35. (Описанию этой системы.pk посвящен §3 в [162]). В 1–3 столбцах табл. 35 находятся объединения тетраэдров, определяемые осями 10, 6, и 30/11 политопа {3, 3, 5}; в четвертом — выпуклые (условно-выпуклые) полиэдры Залгаллера [129]. Число вершин полиэдров последовательно возрастает от строки к строке; в каждой из 7 строк находятся элементарно-подобные полиэдры. В четвертой строке находятся 7-вершинники, которые определяют порождающие элементы группы [3, 3, 5] (131).

Граф полиэдра из четвертой строки табл. 35 (с точностью до метрических соотношений) совпадает с картой $\{3, 6\}_{21}^{(9)}$, при этом индекс i в символе карты является номером соответствующего столбца табл. 35. Условия вложения в политоп $\{240\}$ выполняются лишь для $\{3, 6\}_{21}^{(6)}$, $i = 2, 3$ и для энантиоморфного элемента φ . Однако пк с графом $\{3, 6\}_{21}^{(9)}$ (или сокращенно пк $\{3, 6\}_{21}^{(9)}$ — табл. 35, № 10) не обладает тригональной симметрией, и, следовательно, не способен обеспечить сохранение вершинной фигуры $\{3, 3\}$ в сворачиваемом из $\{6, 3, 3\}$ «политопе». Таким образом, лишь $\{6, 3\}_{21}^{3(2)}$ (табл. 35, № 11) вкладывается в $\{6, 3, 3\}$ и удовлетворяет (130), обеспечивая при этом регулярное покрытие S^3 , при котором (в отличие от разбиения S^3) полиэдры $\{6, 3\}_{21}^{3(2)}$ могут иметь общий объем. Невыпуклый 14-вершинный полиэдр (впервые описан в [138]), граф которого совпадает с картой $\{6, 3\}_{21}^{3(2)}$ (рис. 145, а, б), можно рассматривать как ячейку нерегулярного «политопа» $\{240\}$. Каждая вершина этого политопа является общей для четырех «ячеек» $\{6, 3\}_{21}^{3(2)}$, которые попарно граничат между собой по общему неплоскому гексациклу — «границе»; каждое из четырех ребер, сходящихся в данной вершине, является общим для трех таких ячеек (рис. 146). Такой подход позволяет нам использовать символику $\{p, q, r\}$ Шлефли и для определения нерегулярного «политопа» $\{240\}$:

$$\{240\} = \{3, 3, 5\} \cup \varphi \{3, 3, 5\} = \{\{6, 3\}_{21}^{3(2)}, 3\}, \quad (132)$$

где 6 — символ «границы» — гексацикла $\{p\}$, общей для двух «ячеек»; $\{p, q\} = \{6, 3\}_{21}^{3(2)}$; 3 — число r «ячеек» у общего ребра; тетраэдр $\{3, 3\}$ — вершинная фигура $\{q, r\}$. Наличие внутренних скобок в символе (132) указывает на то, что он определяет «нерегулярный политоп», осуществляющий лишь регулярное покрытие, но не разбиение S^3 . Так как φ — энантиоморфное преобразование, то и $\{240\}$ энантиоморфный (для определенности правый) «политоп»; что также отличает его от регулярных (неэнантиоморфных) политопов. (Невыпуклые полиэдры $\{6, 3\}_{21}^{3(2)}$ на рис. 145, а, б имеют разную хиральность.)

Граф вершинной фигуры политопа $\{240\}$ совпадает (с точностью до метрических соотношений) с картой $\{6, 3\}_{31}^{3(2)}$ ($N_0 = 2 \cdot 13 = 26$; $N_1 = 3 \cdot 13 - 3 = 36$; $N_2 = 13 - 1 = 12$) ([162], рис. 4, д), а вершины принадлежат сечениям политопа $\{240\}$ гиперплоскостями $E^3(x_4)$ — параллельными E^3 и отсекающими x_4 по X_4 . В силу (130) эти вершины принадлежат к объединению сечений политопа $\{3, 3, 5\}$, начиная с вершины и ячейки (рис. 146):

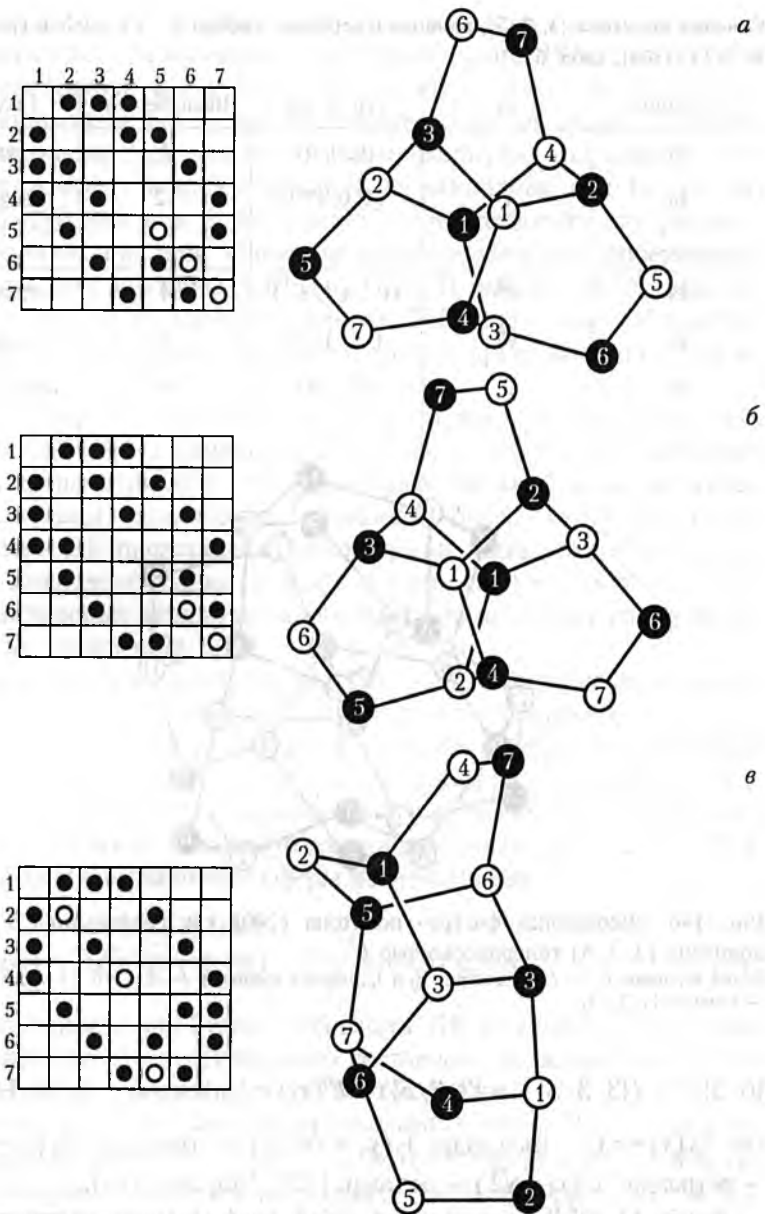


Рис. 145. Ячейки политопа {240} и его многоугольника Петри, определяемые подконфигурациями 7_3 :

a — ячейка «левого» политопа {240}, определяемая подконфигурацией 7_3 , ТИ которой представляет собой ТИ 7_3 (рис. 133) без трех незачерненных кружков;

б — ячейка «правого» политопа {240}, определяемая ТИ *a*, в которой произведена замена строк на столбцы (корреляция);

в — ячейка многоугольника Петри политопа {240} (канала 30/11) и определяющая ее подконфигурация.

Сечения политопа $\{3, 3, 5\}$, начиная с вершины (ребро $2\tau^{-1}$) и ячейки (ребро $2\tau^{-1}\sqrt{2}$) ([164], табл. 5)

Сечения	x_4	(x_1, x_2, x_3)	Число вершин	Полиэдр
0_0	2	$(0, 0, 0)$	1	точка
1_0	τ	$(1, 0, \tau^{-1})$	12	икосаэдр
...
1_3	τ^2	$(\tau^{-1}, \tau^{-1}, \tau^{-1})$	4	тетраэдр ($2l$)
2_3	$\sqrt{5}$	$(-1, 1, 1)$	4	тетраэдр ($2k$)
3_3	2	$(2, 0, 0)$	6	октаэдр ($2k$)
...

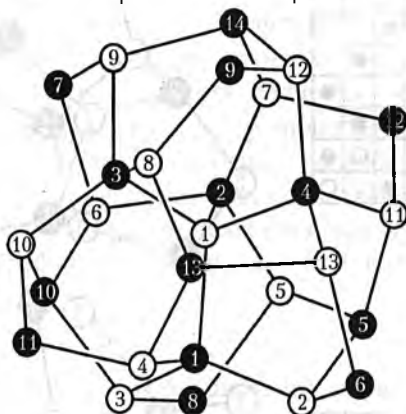


Рис. 146. «Вершинная фигура» политопа $\{240\}$ как объединение 5 сечений политопа $\{3, 3, 5\}$ гиперплоскостью E^3 .

Белые вершины 1; 2—13 — сечения 0_0 и 1_0 ; черные вершины: 1—4; 5, 10, 13, 14; 6—9, 11, 12 — сечения $1_3, 2_3, 3_3$.

$$\{6, 3\}_{3,1}^{3(2)} = (\{3, 3, 5\} \cup \varphi \{3, 3, 5\}) \cap E^3(x_4) = \{1_0 \cup n_3 | n_3 = 1_3, 2_3, 3_3\}, \quad (133)$$

где $1_0(x_4 = \tau)$ — икосаэдр; $1_3(x_4 = \sqrt{\tau^4/2})$ — тетраэдр; $2_3(x_4 = \sqrt{5/2})$ — тетраэдр; $3_3(x_4 = \sqrt{2})$ — октаэдр [137, 143, 164, 167].

Карта $\{3, 6\}_{2,1}^{6(4)}$ представляет собой граф условно-выпуклого политопа — одношапочного октаэдра (табл. 35, № 18); если его 7 вершин считать белыми, а 7 вершин $\varphi \{3, 6\}_{2,1}^{6(4)}$ — черными, то $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)}$ — это рассмотренный в разделах 3, 4 бихроматический граф инцидентности самодуальной подконфигурации $7_3 \cap 10_3 = 1_3 + 3_2 + 3_3$, который является графом параллелоэдра алмаза (рис. 144, а). Анало-

гично граф $\{6, 3\}_{2,1}^{3(2)}$ ячейки $\{240\}$ можно рассматривать как граф инцидентности самодуальной подконфигурации $PG(2, 2)$, но эта подконфигурация $4_3 + 3_2$ (рис. 145, а, б) отлична от $1_3 + 3_2 + 3_3$. Действительно, в $4_3 + 3_2$ все идеальные точки P_2, P_3, P_4 являются «полноценными», так как через них проходит по три прямые. Это означает, что $4_3 + 3_2$ проективная (а не евклидова, как $1_3 + 3_2 + 3_3$) подконфигурация и в E^3 ей должны соответствовать две реализации, возникающие при сопоставлении одной точке проективной плоскости двух векторов в E^3 (рис. 132, б), именно проективность $4_3 + 3_2$ и определяет энантиоморфизм $\{240\}$, при этом ТИ энантиморфных модификаций отличаются друг от друга заменой строк на столбцы (рис. 145, а, б).

В [162] было показано, что алмаз можно рассматривать как соты $\{\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)}, 4\}$. И алмаз, и политоп $\{240\} = \{\{6, 3\}_{2,1}^{3(2)}, 3\}$, порождаются кластерами $\{6, 3\}_{2,1}^{3(i)}, i = 2, 4$, которые, таким образом, являются порождающими кластерами алмазоподобных структур (ПК). Графы этих ПК представляют собой графы инцидентности самодуальных подконфигураций $(\cup_i n_d(i), \cup_i n_d(i))$, $d(i) = 2, 3$ конфигурации 7_3 , в которых вершины одного цвета принадлежат графу pk из четвертой строки табл. 35.

В общем случае самодуальный ПК — это невыпуклый полиэдр, вершинами которого являются вершины нерегулярного составного полиэдра из двух конгруэнтных pk табл. 35, а ребра, соединяющие ближайшие вершины этого составного полиэдра, совпадают (с точностью до метрических соотношений) с ребрами графа инцидентности самодуальной подконфигурации плоскости $PG(2, q)$, $q = 2, 3, 4$, определяющей разбиение сферы на гексациклы:

$$\begin{aligned} N_0(\text{ПК}) &= N_0(\text{пк} \cup \varphi \cdot \text{пк}) \\ \Gamma(\text{ПК}) &= \Gamma(N_0(\text{пк} \cup \varphi \cdot \text{пк})) = \Gamma(\cup_i n_d(i), \cup_i n_d(i)). \end{aligned} \quad (134)$$

В дальнейшем мы будем обозначать ПК символом однозначно определяющего его нерегулярного составного полиэдра, особо оговаривая случай собственно составного полиэдра.

На рис. 145, в показан и вкладываемый в канал 30/11 политопа $\{240\}$ кластер $\{6, 3\}_{2,1}^{3(3)} = \{3, 6\}_{2,1}^{6(3)} \cup \varphi \{3, 6\}_{2,1}^{6(3)}$, где $\{3, 6\}_{2,1}^{6(3)}$ — объединение четырех тетраэдров из спирали Бернала (табл. 35, № 10). Граф $\{6, 3\}_{2,1}^{3(3)}$ может рассматриваться как бихроматический — граф инцидентности подконфигурации $1_3 + 1_2 + 1_3 + 2_2 + 2_3$ плоскости $PG(2, 2)$, которая обладает лишь одной «полноценной» идеальной точкой P_3 . Наличие этой идеальной точки определяет (как и для $4_3 + 3_2$) наличие двух энантиморфных модификаций $\{6, 3\}_{2,1}^{3(3)}$ в E^3 , но так как P_3 это идеальная точка лишь диагонального семейства

«прямых» (рис. 133, *в*), то в E^3 может быть собран бесконечный канал 30/11, состоящий из «черной» и «белой» спирали Бернала ([143], рис. 16, *а*).

6. Порождающие кластеры алмазоподобных структур и их объединения, определяемые дезарговыми подконфигурациями конечных проективных плоскостей $PG(2, \varphi)$

Для построения «политопа» $\{240\} = \bigcup_{i=0}^1 \varphi_i \{3, 3, 5\}$, $\varphi_0 = 1$, представляющего собой алмаз в S^3 , мы центрируем 120 тетраэдров в политопе $\{3, 3, 5\}$. В общем же случае необходимая для кластеров детерминированных АС тетракоординированность может быть достигнута и при центрировании большего числа тетраэдров $\{3, 3, 5\}$; это приводит к «политопу», возникающему при соединении ближайших вершин составного политопа [164], который образован политопами $p^i \varphi_i \{3, 3, 5\}$ с общим центром. Этот политоп [162] мы представим в форме:

$$\bigcup_{i=0}^I p^i \varphi_i \{3, 3, 5\}, \varphi_0 = p^0 = 1, \varphi_i = \varphi, i = 1, 2 \dots I, I \leq 5, \quad (135)$$

где, согласно (131) и [165], $p = R_3 R_4$, $p^5 = 1$, $p \in \{3, 3, 5\}^+$; $\{5, 3, 3\} = \bigcup_{i=1}^5 p^i \varphi \{3, 3, 5\}$ — дуальный $\{3, 3, 5\}$ политоп [164]; при $I = 1$ политоп (135) совпадает с $\{240\}$. Группой $\{3, 3, 5\}$ и $\{5, 3, 3\}$ является $[3, 3, 5]$, следовательно, табл. 35 (определяемая, в силу (131), порождающими элементами $[3, 3, 5]$) содержит пк, вершины пар которых являются вершинами самодуальных ПК, вкладывающихся не только в $\{240\}$, но и в политоп (135).

ПК могут вкладываться и в подструктуры (135), определяемые построением $\{3, 3, 5\}$ по конструкции Госсета [144, 148, 164]:

$$\begin{aligned} \{3, 3, 5\} &= sn-\{3, 4, 3\} \cup \{3, 4, 3\}^* = \\ &= sn-\{3, 4, 3\} \cup \{4, 3, 3\} \cup \{3, 3, 4\}, \end{aligned} \quad (136)$$

где $\{3, 3, 4\}$, $\{4, 3, 3\}$ и $\{3, 4, 3\}$ — 8-, 16- и 24-вершинные регулярные политопы [164]; 96-вершинный нерегулярный политоп $sn-\{3, 4, 3\}$ возникает из политопы $\{3, 4, 3\}$, если на каждом из его 96 ребер разместить вершину, делящую это ребро в отношении 1:τ, политоп $\{3, 4, 3\}^*$ дуален к $\{3, 4, 3\}$. Согласно (135), (136):

$$\{240\} = \bigcup_{i=0}^1 \varphi_i \{3, 3, 5\} = \bigcup_{i=0}^1 \varphi_i (sn-\{3, 4, 3\} \cup \{4, 3, 3\}) \cup \varphi_i \{3, 3, 4\}, \quad (137)$$

где 224 вершины политопа $\bigcup_{i=0}^1 \varphi_i (sn - \{3, 4, 3\} \cup \{4, 3, 3\})$ соответствуют 224 минимальным векторам 8-мерной алмазной решетки E_8 при ее отождествлении с целыми числами Кэли или октавами, а 240 вершин политопа $\{240\}$ соответствуют 240 минимальным векторам E_8 при ее отождествлении с кольцом икосианов [169].

Итак, табл. 35 в конечном счете определяет самодуальные ПК детерминированных АС, вкладывающиеся в (под)структуры политопа $\bigcup_{i=0}^1 p^i \varphi_i \{3, 3, 5\}$, группы (движений и коллинеаций) которых определяются соотношениями (116)–(118).

В разделе 5 мы рассмотрели 3 самодуальных 14-вершинных ПК, графы $\{6, 3\}_{2,1}^{3(i)} = \{3, 6\}_{2,1}^{6(i)} \cup \varphi \{3, 6\}_{2,1}^{6(i)}$, $i = 2, 3, 4$ которых определяются графами инцидентности подконфигураций плоскости $PG(2, 2) = 7_3$. Вложение подконфигураций в 7_3 определяет особо высокую симметрию этих ПК, генерирующих кристаллические структуры в E^3 (алмаз) и S^3 (политоп $\{240\}$), а также канал 30/11.

Полное же число 14-вершинных самодуальных ПК определяется следующими соображениями. Как и ПК $\{3, 6\}_{2,1}^{3(4)}$ с группой симметрии $L_2(2) s 2 = C_{3v} s D_1$ группы коллинеаций этих ПК должны определяться соотношениями, аналогичными (121). Это означает, что (при общей порождающей $L_3(2)$) группы $L_3^W(2)$ этих ПК будут различаться лишь подгруппами симметрии, т. е. подгруппами $C_{3v} s D_1$. Подгруппа второго порядка D_1 соответствует корреляции (переводящей точки в прямые, а прямые в точки при сохранении инцидентности ([166], с. 357)), обеспечивающей самодуальность ПК, поэтому понижать подгруппу симметрии $L_3^W(2)$ мы можем лишь за счет группы C_{3v} . Согласно (122) эта группа C_{3v} осуществляет перестановки римских точек I, II, III, которые соответствуют точкам с двумя связями в самодуальных подконфигурациях ($\bigcup_i n_d(i), \bigcup_i n_d(i)$). Подгруппами C_{3v} являются группы C_3, C_{1v} и C_1 , следовательно, возможны лишь следующие подгруппы $C_{3v} s D_1$, а именно: $C_3 s D_1 = D_3, C_{1v} \times D_1 = D_{1d} \leftrightarrow D_2 \leftrightarrow C_{2v}$ и $C_1 \times D_1 = D_1$, из которых D_3 и D_1 являются подгруппами симметрии ПК $\{6, 3\}_{2,1}^{3(2)}$ и $\{6, 3\}_{2,1}^{3(3)}$ (рис. 145). Таким образом, возможны еще самодуальные 14-вершинные ПК с подгруппами симметрии $D_{1d} (D_2, C_{2v})$.

Существование ПК $\{6, 3\}_{2,1}^{6(1)} = \{3, 6\}_{2,1}^{6(1)} \cup \varphi \{3, 6\}_{2,1}^{6(1)}$, определяемого первым столбцом табл. 35, представляется очевидным. Действительно $\{3, 6\}_{2,1}^{3(1)}$, — пентагональная бипирамида (№ 9 табл. 35), ПК $\{6, 3\}_{2,1}^{3(1)}$ соответствует самодуальная подконфигурация $2_3 + 2_2 + 2_2 + 1_2$, но вкладывается она не в $PG(2, 2) = 7_3$, а в конфигурацию $(9_3)_3$

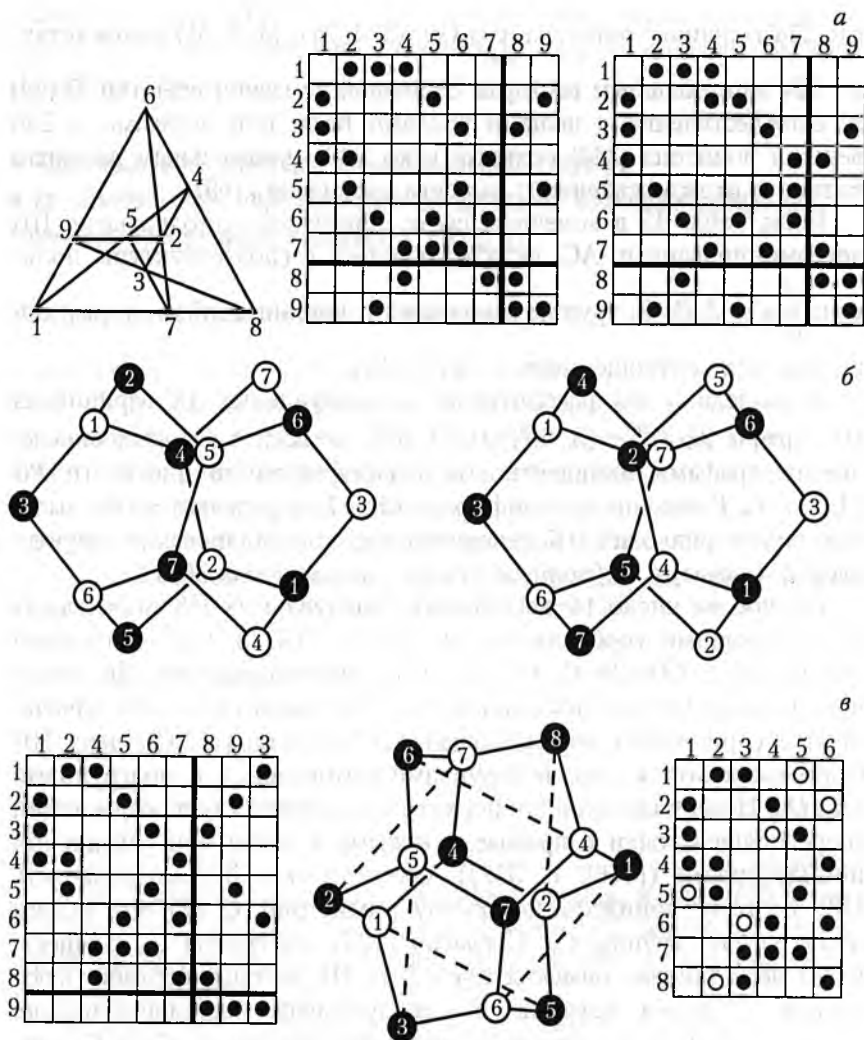


Рис. 147. Неправильная конфигурация $(9_3)_3$ и определяемые ее подконфигурации ПК ядра винтовой дислокации в алмазе и ПК кристалла BC-8:

a — конфигурация $(9_3)_3$ ([175], рис. 116), ее «правая» ТИ и ее «левая» ТИ, полученная из правой посредством замены строк на столбцы (корреляции);

b — правый и левый ПК ядра винтовой дислокации в алмазе, определяемые подтаблицами 7×7 соответствующих ТИ *a*;

v — размещение третьего столбца «правой» ТИ $(9_3)_3$ за 9-м приводит к изоморфной ей ТИ, подтаблица 6×8 которой определяет ПК BC-8. Если в (расположенной справа от ПК BC-8) ТИ негеометрической конфигурации (6₄, 8₃) отбросить ○, то полученная ТИ ее максимальной геометрической подконфигурации также определяет ПК BC-8. Со всеми ребрами графа инцидентности конфигурации (6₄, 8₃) граф ПК BC-8 совпадает с графом ромбодекаэдра.

(рис. 147, а, б). ПК $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)}$ обладает подгруппой симметрии D_2 , представляет собой часть ядра винтовой дислокации вдоль $\langle 110 \rangle$ в алмазе ([180], рис. 3) и был впервые введен в [133]. Вложение $2_3 + 2_2 + 2_3 + 1_2$ в $(9_3)_3$ определяет вложение ПК $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)}$ в политоп $\{480\} = \bigcup_{i=0}^4 p^i \varphi_i \{3, 3, 5\}$, который состоит из $\{3, 3, 5\}$ и 480 вершин дуального ему $\{5, 3, 3\}$ [162].

Так как все столбцы табл. 35 уже задействованы, то самодуальный 14-вершинный ПК, отличающийся от $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)}$, $i = 1, 2, 3, 4$, возможен лишь за счет различных реализаций в E^3 преобразования φ . Таким ПК с подгруппой симметрии C_{2v} является параллелоэдр слоя в лонсдейлите $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)} = \{3, 6\}_{2,1}^{6(4)} \cup \varphi' \{3, 6\}_{2,1}^{6(4)}$, в котором два одношпачных октаэдра $\{3, 6\}_{2,1}^{6(4)}$ отображаются друг в друга зеркальной плоскостью φ' (рис. 143, в), а не центром инверсии φ , как в параллелоэдре алмаза $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)} = \{3, 6\}_{2,1}^{6(4)} \cup \varphi \{3, 6\}_{2,1}^{6(4)}$ (рис. 144, а). ПК $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)}$ соответствует самодуальная подконфигурация $3_2 + 4_3$ конфигурации $(9_3)_2$ (рис. 143).

Аналогично самодуальным 14-вершинным ПК могут быть определены и самодуальные $2n$ -вершинные $n = 8, 9, 10$ ПК. Например, в пятой строке четвертого столбца табл. 35 под № 20 находится полиэдр Бернала Z8, объединение двух Z8 (осью C_2) образует самодуальный 16-вершинный ПК 2Z8, представленный на рис. 148, а. Этому ПК соответствует самодуальная подконфигурация $1_2 + 2_3 + 2_2 + 3_3$ конфигурации $(9_3)_2$, (рис. 148, в), ТИ которой представляет собой подтаблицу 8×8 ТИ $(9_3)_2$, лишь с одним знаком инцидентности, определяющим неалмазоподобную связь 1-7'. Эта конфигурация содержит пересечение $(9_3)_2 \cap 8_3$ (рис. 148, з) конфигураций $(9_3)_2$ (рис. 148, в) и 8_3 (рис. 148, б), которое определяет ПК 2Z8 без двух связей: 6-1' и 7-6' (рис. 148, а). Итак, ПК 2Z8 определяется подконфигурацией $1_2 + 2_3 + 2_2 + 3_3$, удовлетворяющей соотношениям:

$$(9_3)_2 \supset 1_2 + 2_3 + 2_2 + 3_3 \supset (9_3)_2 \cap 8_3 \subset 8_3 \subset 13_4 = PG(2, 3). \quad (138)$$

ТИ всех (под)конфигураций (138) представлены на рис. 148, б-з.

Граф инцидентности 8_3 представляет собой бихроматический граф $\{8\} + \{8/3\}$ степени 3 и обхвата 6 (рис. 148, а) и совпадает с регулярной картой $\{4 + 4, 3\}$ [165, 168], состоящей из $N_2 = 6$ октагонов на сфере с двумя ручками S_2 ([175], рис. 286). Характеристика Эйлера для этой карты с $N_0 = 16$ вершинами и $N_1 = 24$ ребрами:

$$\chi = 16 - 24 + 6 = -2 = 2 - 2p, \quad (139)$$

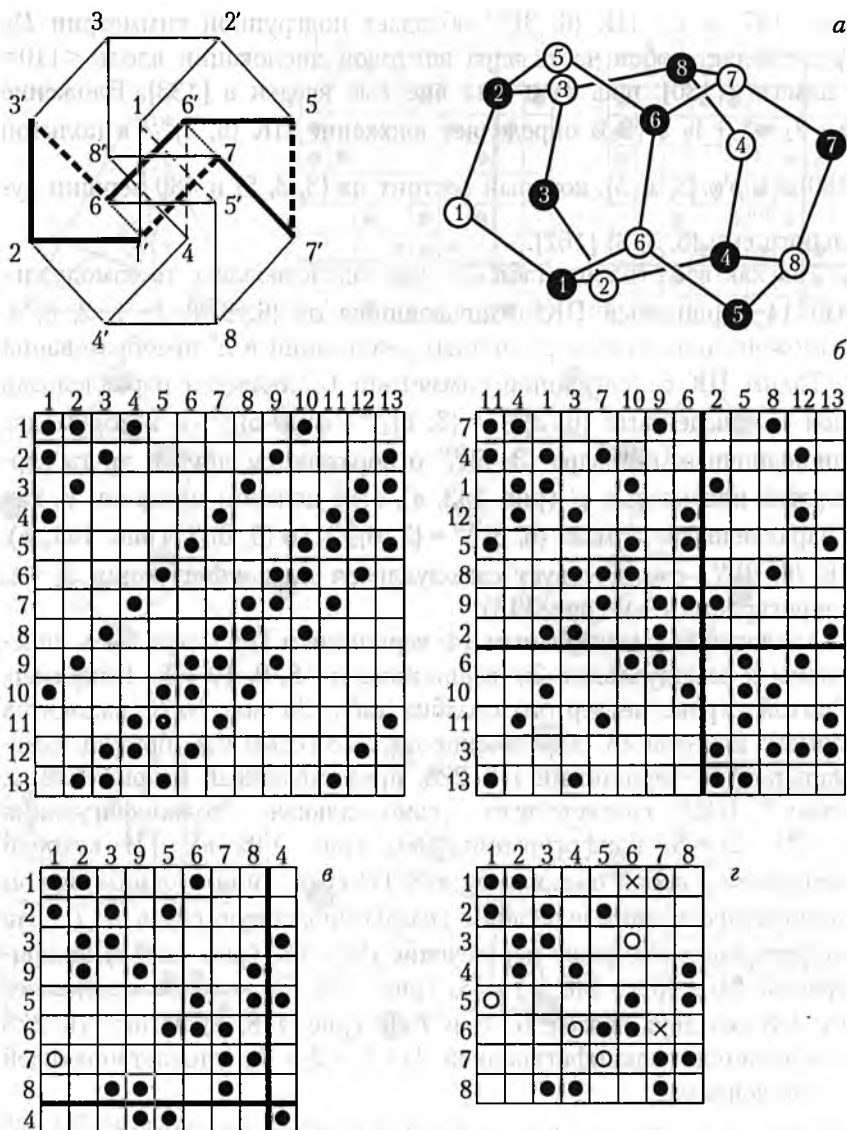


Рис. 148. ПК канала 2Z8 и определяющие его граф $\{8\} + \{8/3\}$ и ТИ подконфигураций 8_3 и $(9_3)_2$:

a — граф $\{8\} + \{8/3\}$ самодуальной конфигурации 8_3 ([168], рис. 11) и ПК канала 2Z8. Ребра 6—1' и 7—6', не принадлежащие графу, делят выделенный жирными линиями октагон 7'71'23'66'5 на три четырехугольника;

b — ТИ $PG(2, 3)$ и выделение в изоморфной ей ТИ подтаблицы 8x8, которая является ТИ 8_3 ;

c — ТИ, полученная перестановкой строк и столбцов 4, 9 из ТИ $(9_3)_2$ (рис. 143, *b*). Ее подтаблица 8x8 определяет ПК 2Z8 лишь с одной неалмазоподобной связью;

d — без показанных \times знаков инцидентности ТИ 8_3 является ТИ графа $\{8\} + \{8/3\}$; с \times , но без \circ она является ТИ ПК 2Z8.

где $p = 2$ — число ручек на поверхности S_p , представляющей собой сферу S_0 с p ручками [166].

Если каждый октагон в $\{4 + 4, 3\}$ разделить двумя ребрами на 3 четырехугольника ([162], рис. 7), то на S_2 будут размещены $6 \cdot 3 = 18$ четырехугольников, разделенных $24 + 6 \cdot 2 = 36$ ребрами. Карту $\{4 + 4, 3\}$, разбитую на четырехугольники обозначим через $\{4 + 4, 3\}$. Отбрасывание ручки в карте $\{4, 4\}_{b,c}$ на торе S_1 приводит к уменьшениям числа ребер на 4, а четырехугольников на 2 [162], таким образом, если отбросить две ручки у S_2 , разбитой на четырехугольники, то это должно привести к карте $\{4 + 4, 3\}^8$ — разбитой на четырехугольники сфере S_0 , на которой ребер и четырехугольников будет меньше на 8 и 4, чем в $\{4 + 4, 3\}$. Если у $\{4 + 4, 3\}$ отбросить лишь одну ручку, то мы получим тор S_1 , на котором размещена карта $\{4, 4\}_{4,0}$ с 16 вершинами, 32 ребрами и 16 четырехугольниками ([162], рис. 1, в, г). Так как отбрасывание общего ребра у двух четырехугольников приводит к образованию гексагона, ([162], рис. 7), то от разбиения сферы на 4-угольники мы можем перейти к ее разбиению на гексагоны. Покажем, что разбиение октагонов на четырехугольники в $\{4 + 4, 3\}$ (например, октагон $7'71'23'66'5$ разбивается ребрами $6-1'$ и $6'-7$ на три четырехугольника, рис. 148, а), отбрасывание в $\{4 + 4, 3\}$ двух ручек и объединение в $\{4 + 4, 3\}^8$ четырехугольников в гексагоны приводит к графу ПК 2Z8, содержащему 16 вершин, 21 ребро, и 7 гексагонов (рис. 148, а):

$$\begin{aligned} \{4 + 4, 3\} &= \{4 + 4, 3\}: & 16 - 24 + 6 &= -2 = 16 - 36 + 18; & (140) \\ \{4 + 4, 3\}^8 &= \{4, 4\}_{4,0}^{(4)}: & 16 - (36 - 8) + (18 - 4) &= 2 = \\ & & = 16 - (32 - 4) + (16 - 2) &= 16 - 28 + 14; \\ \Gamma(\text{ПК } 2Z8): & & 16 - (28 - 7) + 14/2 &= 2 = 16 - 21 + 7, \end{aligned}$$

где $\{4, 4\}_{4,0}^{(4)}$ — карта на S_0 , полученная отбрасыванием ручки в карте $\{4, 4\}_{4,0}$ на S_1 . В пятой строке четвертого столбца табл. 35 находится полиэдр Бернала Z8, если его 12 треугольных граней объединить в 6 четырехугольников, то получим карту [162]:

$$\begin{aligned} \Gamma(Z8) &= \{4, 4\}_{2,2}^{(4)}: & 8 - 18 + 12 &= 2 = 8 - (18 - 6) + 12/2 = \\ & & = 8 - 12 + 6 &= 8 - (16 - 4) + (8 - 2); \end{aligned}$$

таким образом, аналогично ПК вида $\{6, 3\}_{2,1}^{(6)}$ граф ПК 2Z8 можно (с точностью до триангулирования граней) представить в форме

$$\{4, 4\}_{4,0}^{(4)} = \{4, 4\}_{2,2}^{(4)} \cup \varphi \{4, 4\}_{2,2}^{(4)}.$$

Из 12 ребер, разбивающих октагоны на четырехугольники в $\{4 + 4, 3\}$ и не принадлежащих графу $\{8\} + \{8/3\}$, 10 ребер будут отброшены при отбрасывании ручек и объединении четырехугольни-

ков в гексагоны. Но два ребра: $6-1'$ и $7-6'$ (рис. 148, *a*) останутся. Так как они не принадлежат ТИ 8_3 , то на рис. 148, *z* они отмечены крестиками; но так как они принадлежат карте $\{\overline{4+4}, \overline{3}\}$, то подконфигурация $1_2 + 2_3 + 2_2 + 3_3$, состоящая из зачерненных знаков инцидентности и крестиков, будет геометрической. Иными словами, отбрасывание незачерненных знаков инцидентности позволяет ввести в ТИ 8_3 крестики без образования в этой ТИ «запрещенных» прямоугольников (см. раздел 1), соответствующих циклам из четырех ребер.

ПК 2Z8 представляет собой объединение двух Z8, следовательно, граф полиэдра Бернала Z8 может быть чисто аналитически получен из (138)–(140). Как и параллелоэдр алмаза, (рассмотренный в разделах 3, 4) ПК 2Z8 представляет собой объект проективной геометрии (138), (139), рассмотренный (140) в E^3 . Регулярные карты $\{6, 3\}_{2,1}$ на торе S_1 , и $\{4+4, 3\}$ на S_2 представляют собой платоновы тела на S_p , $p \geq 1$; таким образом, ПК представляют собой их отображение на S_0 , приводящее к ее нерегулярным разбиениям. Эти отображения могут быть представлены на плоскости посредством диаграмм Шлегеля ([175], с. 150); диаграммы Шлегеля для всех рассмотренных ранее ПК приведены в [161]. ПК 2Z8 генерирует линейный дефект в алмазе ([161], рис. 6, б)

Помимо самодуальных ПК табл. 35 позволяет определять и не самодуальные ПК, чьи бихроматические графы состоят из разного числа черных и белых вершин. Например, ПК адамантана (рис. 140, *a*) определяется конфигурацией собственного четырехугольника $(4_3, 6_2)$ и представляет собой объединение тетраэдра и октаэдра — пк № 14 и пк № 17 (табл. 35).

14-вершинный ПК BC-8 (рис. 147, *в*) определяется подконфигурацией $(9_3)_3 \cap (6_4, 8_3) = ((9_3)_3 \cap 6_4, (9_3)_3 \cap 8_3)$, представляющей собой пересечение самодуальной конфигурации $(9_3)_3$ и несамодуальной $(6_4, 8_3)$. Конфигурацию $(6_4, 8_3)$ можно рассматривать как множество восьми вершин и шести плоскостей куба; каждая вершина принадлежит трем плоскостям, а каждая плоскость содержит 4 вершины. Заменив каждую грань белой точкой, мы получим бихроматический граф ромбододекаэдра; так как его грани — четырехугольники, то $(6_4, 8_3)$ — негеометрическая конфигурация. Пересечение $(9_3)_3 \cap (6_4, 8_3)$ — это максимальная геометрическая подконфигурация $(6_4, 8_3)$; т. е. граф ПК BC-8 получается из графа ромбододекаэдра при отбрасывании показанных пунктиром ребер (рис. 147, *в*). ПК BC-8 представляет собой объединение пк № 17 и пк № 19 табл. 35: октаэдра и гексагональной бипирамиды. Из ПК BC-8 со-

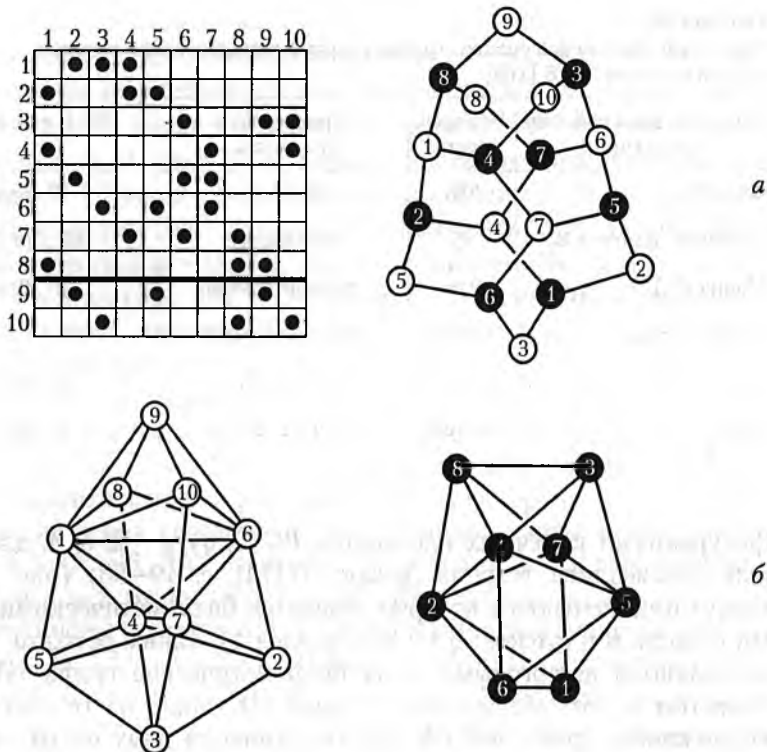


Рис. 149. ПК стержня LD^d и ТИ конфигурации $(10_3)_2$:

a — ТИ конфигурации $(10_3)_2$, подтаблица 10×8 которой полностью определяет ПК LD^d ;

б — белые вершины ПК LD^d образуют объединение 9 тетраэдров $Z10'$ (№ 3 в табл. 35), черные вершины ПК LD^d образуют полиэдр Бернала $Z8$ (№ 20 в табл. 35).

бирается объемноцентрированная фаза высокого давления Si [184], впервые этот кластер был выделен Н. А. Бульенковым [139].

Несамодуальный ПК LD^d (рис. 149, *a*) определяется подконфигурацией $(8_3, 1_3 + 2_2 + 1_3 + 1_2 + 2_3 + 3_2)$ конфигурации $(10_3)_2$ и представляет собой объединение пк $Z8$ и $Z10'$ — № 20 и № 3 из табл. 35 (рис. 149, *б*). ПК LD^d вкладывается в политоп $\{480\}$ и подробно описан в [161, 162].

Графы всех рассмотренных ПК определялись графами инцидентности подконфигураций самодуальных конфигураций n_d , $n = 7, 8, 9, 10$; $d = 3, 4$, помещенных в табл. 36, которая представляет собой часть итоговой таблицы [168]. В табл. 36 помещены лишь конфигурации $(9_3)_1$ и $(10_3)_1$; конфигурации $(9_3)_2$ и $(9_3)_3$ приведены на рис. 143, 147. Помимо конфигурации Дезарга $(10_3)_1$ существуют еще 8 конфигураций 10_3 [175]. Все n_d в свою очередь являются подкон-

Таблица 36

Самодуальные конфигурации, графы (карты) инцидентности которых обладают обхватом 6 [168]

Тип самодуальной конфигурации	Порядок группы	Проективная плоскость	Граф или карта
Фано 7_3	336	$PG(2, 2)$	$\{6, 3\}_{2,1}$
Мебиуса–Кантора 8_3	96	комплексная	$\{8\} + \{8/3\}$
Паппа $(9_3)_1$	216	действительная	$\{6, 3\}_{3,0}$
Дезарга $(10_3)_1$	240	действительная	$\{10\} + \{10/3\}$
13_4	3516	$PG(2, 3)$	$\{6, 3\}_{3,1}$
21_5	69 120	$PG(2, 2^2)$	$\{6, 3\}_{4,1}$

фигурациями конечных плоскостей $PG(2, q)$, $q = 2, 3, 4$, для которых справедлива теорема Дезарга ([174], с. 49–58) (рис. 139) и графы инцидентности которых являются бихроматическими графами обхвата 6 и степени $q + 1$ (см. раздел 1). Таким образом, все эти n_d являются дезарговыми, а их бихроматические графы обладают обхватом 6; это обеспечивает сборку ПК лишь из гексациклов и возможность трактовки ПК как объединения двух пк из табл. 35. Регулярное разбиение сферы на гексагоны невозможно, поэтому сохранение (почти) тетраэдрических углов в ПК возможно лишь при неплоских гексациклах, т. е. в ПК, представляющих собой невыпуклые полиэдры.

Невыпуклый полиэдр с вершинами нерегулярного составного полиэдра из двух пк табл. 35 и ребрами, соединяющими ближайшие друг к другу вершины различных пк, мы назовем дезарговым ПК, если его ребра совпадают (с точностью до метрических соотношений) с ребрами графа инцидентности дезарговой подконфигурации конфигурации n_3 , $n = 7, 8, 9, 10$, определяющей разбиение сферы на гексациклы.

Для всех (идеальных) АС вторая координационная сфера состоит из объединения четырех центрированных тетраэдров, поэтому АС различаются торсионными углами Θ , определяемыми вращениями четырех троек атомов второй координационной сферы. Если эти 12 вершин образуют архимедов кубооктаэдр, то АС — алмаз ($\Theta = 60^\circ$); если они образуют гексагональный кубооктаэдр, то АС — лонсдейлит ($\Theta = 60^\circ, 0$), если образуются оба эти 12-вершинника, то АС — полисинтетический двойник [179]. Если 4 тройки архимедова кубооктаэдра начинают синхронно вращаться на угол ψ , то

кубооктаэдр переходит в косой икосаэдр с группой симметрии T , а торсионный угол Θ становится равным $60^\circ - \psi$. В [192] был построен график изменения расстояний от вершины косого икосаэдра до остальных 11 вершин в зависимости от $\Theta = 60^\circ - \psi$ и показано, что при $\psi = 22.24^\circ$ ($\Theta = 37.76^\circ$) косой икосаэдр наиболее близок к икосаэдру, а 17-вершинник второй координационной сферы (сечения 0_0 , 1_3 и 1_0 , рис. 146) принадлежит политопу $\{240\}$. В [161] было показано, что при $\psi = 16.1^\circ$ в алмазе возникает ПК $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)}$ винтовой дислокации (рис. 147, б). Очевидно, что если ОКАС претендует на адекватное описание АС, то все эти особые кластеры должны быть получены в ее рамках.

Во всех АС 17-вершинник второй координационной сферы определяется ТИ 13×4 , являющейся подтаблицей $PG(2, 3) = 13_4$ (рис. 134). Таким образом, максимальная подконфигурация $PG(2, 3)$, граф инцидентности которой определяет кластер АС, должна быть получена из некоей регулярной 26-вершинной карты. Такой картой является карта $\{6, 3\}_{3,1}$ на торе с 39 ребрами и 13 гексациклами. Отбросив в ней ручку (аналогично отбрасыванию ручки в $\{6, 3\}_{2,1}$, рассмотренному в разделах 3, 4), мы получим нерегулярное разбиение сферы на $13 - 1 = 12$ гексагонов, разделенных $39 - 3 = 36$ ребрами. В подтаблице 13×4 ТИ $PG(2, 3)$ точка P_1 — тетракоординированная; таким образом, ТИ искомой подконфигурации должна содержать $36 + 1 = 37$ знаков инцидентности, а знак в первом столбце первой строки должен соответствовать внутреннему, 37-му ребру кластера АС. Итак, если в ТИ $PG(2, 3)$ выделить подтаблицу 13×4 , а в оставшейся части 13×9 отбросить $52 - 37 = 15$ знаков инцидентности, то полученная ТИ будет максимальной подконфигурацией $PG(2, 3)$, определяющей некий особый кластер АС, собранный из гексациклов. Условие сборки этого кластера из гексациклов (т. е. отсутствие торчащих связей и однокоординированных вершин) требует, чтобы в каждой строке (столбце) подтаблицы 13×9 отбрасывалось не более двух знаков инцидентности. Всем этим условиям удовлетворяет единственная подконфигурация $\{13_4\}^{15}$ плоскости $PG(2, 3)$, однозначно определяющая 26-атомный кластер АС (рис. 150, а). Этот кластер представляет собой объединение трех ячеек политопа $\{240\}$ вокруг общего, внутреннего ребра $1-1'$ (т. е. «реберную фигуру» политопа $\{240\}$ или вершинную фигуру $\{240\}$ без вершины $14'$ (рис. 146)); его белые вершины $2-13$ образуют икосаэдр.

Помимо подконфигурации $\{13_4\}^{15}$ в $PG(2, 3)$ могут быть выделены и иные конфигурации, также определяющие 26-атомные кластеры АС. 26-вершинной картой на торе является и карта $\{4, 4\}_{5,1}$ с

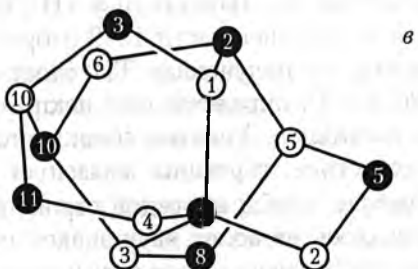
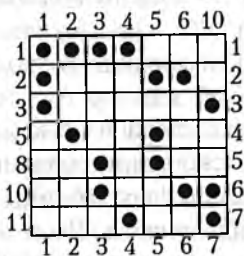
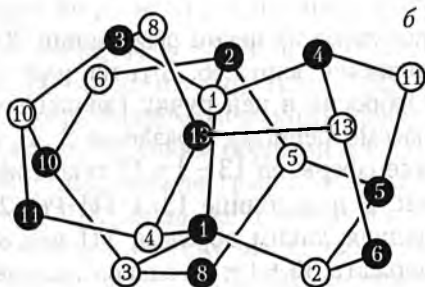
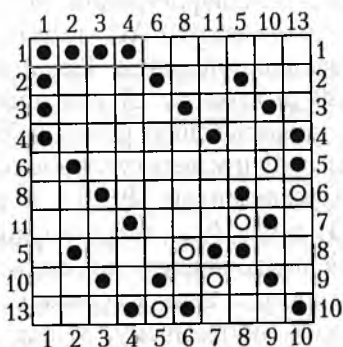
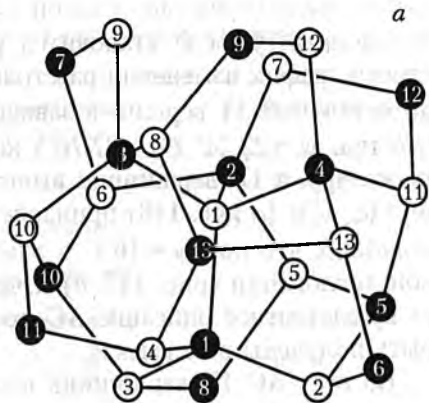
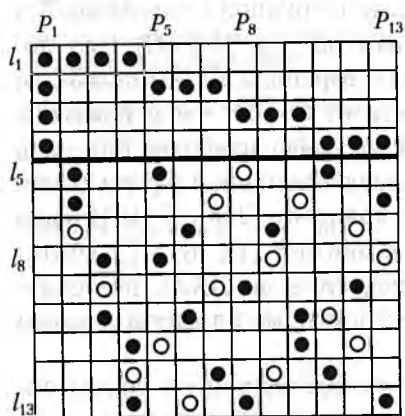


Рис. 150. «Реберная» фигура политопа $\{240\}$, ее «слоевая» часть, ПК канала $40/9$ в $\{240\}$ и определяющие их подтаблицы ТИ $PG(2, 3)$:

a — ТИ $PG(2, 3)$ (без \circ) определяет «реберную» фигуру $\{240\}$ — вершинную фигуру $\{240\}$ (рис. 146) без вершины $14'$. Подтаблица 13×4 ТИ $PG(2, 3)$ определяет 17-вершинное объединение четырех центрированных тетраэдров с общей вершиной;

б — подтаблица ТИ $PG(2, 3)$ как ТИ специальной конфигурации Дезарга $\tilde{10}_3^4$, которая (без \circ) определяет слоевую часть кластера *a*. Слева и сверху от ТИ указаны номера строк и столбцов из ТИ $PG(2, 3)$;

в — подтаблица ТИ $\tilde{10}_3^4$ определяет ПК канала $40/9$ в $\{240\}$. Слева и сверху от ТИ указаны номера строк и столбцов из ТИ $\tilde{10}_3^4$.

52 ребрами и 26 четырехугольниками. Отбрасывание в ней ручки и объединение пар четырехугольников в гексагоны приводит к разбиению сферы на гексагоны, которое определяется соотношениями, аналогичными (140):

$$\begin{aligned} \{4, 4\}_{3,1}^4: 26 - (52 - 4) + (26 - 2) &= 26 - (52 - 4 - 12) + 24/2 = \\ &= 26 - 36 + 12 = 2. \end{aligned} \quad (141)$$

С учетом внутреннего ребра разбиению (141) соответствует подконфигурация $\{13_4\}^{18-3}$ плоскости $PG(2, 3)$, которая определяется отбрасыванием 18 и добавлением трех (отмеченных крестиками) знаков инцидентности в ТИ $PG(2, 3)$ (рис. 151, а). Эти три знака не принадлежат ТИ $PG(2, 3)$, но соответствуют ребрам карты $\{4, 4\}_{5,1}$, поэтому конфигурация $\{13_4\}^{18-3}$ — геометрическая, и определяемый ею кластер АС (рис. 151, а) собран из гексациклов. Однозначно определяемый $\{13_4\}^{18-3}$ кластер является объединением трех параллелоэдров алмаза $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)}$ вокруг общего ребра 1—1' и представляет собой параллелоэдр слоя в алмазе [162]. Так как его граф может быть получен и из карты $\{6, 3\}_{3,1}^{3-1}$ (верхний индекс 3—1 означает, что после отбрасывания трех ребер $\{6, 3\}_{3,1}$ необходимо добавить одно внутреннее ребро), то аналогично параллелоэдру алмаза (129) для него справедливо соотношение:

$$\{6, 3\}_{3,1}^{3-1} = \{3, 6\}_{3,1}^{6-3} \cup \varphi \{3, 6\}_{3,1}^{6-3}, \quad (142)$$

где $\{3, 6\}_{3,1}^{6-3}$ — максимально возможная в жидкости часть плотно упакованного слоя [178], представляющая собой 13-вершинный кластер с $26 - 4 = 22$ треугольными гранями, $39 - 6 = 33$ — наружными и тремя внутренними ребрами; вершины $\{3, 6\}_{3,1}^{6-3}$ принадлежат объединению трех одношапочных октаэдров $\{3, 6\}_{2,1}^{6(4)}$ ([162], рис. 4, ж).

26-атомные кластеры лонсдейлита (рис. 151, б) и двойника алмаза с лонсдейлитом (рис. 151, в) также определяются немасимальными подконфигурациями $\{13_4\}_1^{21-3}$ и $\{13_4\}_2^{21-3}$ $PG(2, 3)$, возникающими при отбрасывании 21 и добавлении 3 (отмеченных крестиками) знаков инцидентности в 13_4 . Отметим, что если к 26-атомному кластеру лонсдейлита добавить вершину 14', то образуется звезда Делоне [179] (вершины 1) лонсдейлита, которая может быть трансформирована (переброской связей) в вершинную фигуру политопа $\{240\}$ ([162], рис. 4, а, з).

Итак, в $PG(2, 3)$ могут быть выделены подконфигурации, реализующие 26-вершинные разбиения сферы на гексациклы, которые однозначно определяют особые кластеры АС (в частности, объединения дезарговых ПК). Среди всех этих подконфигураций

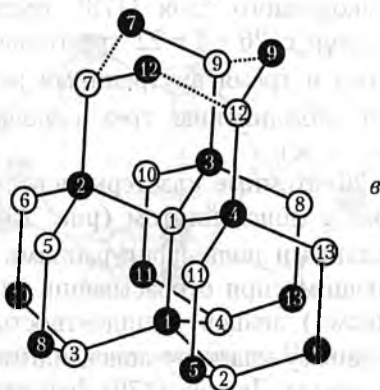
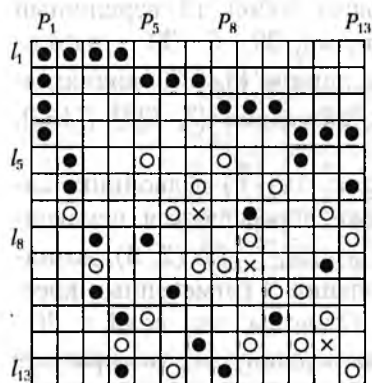
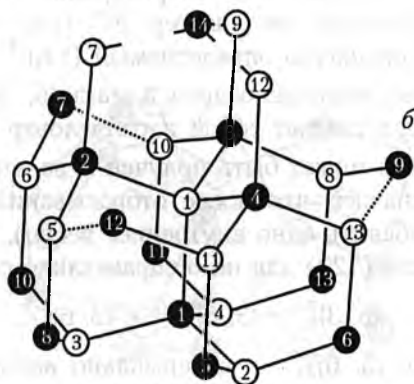
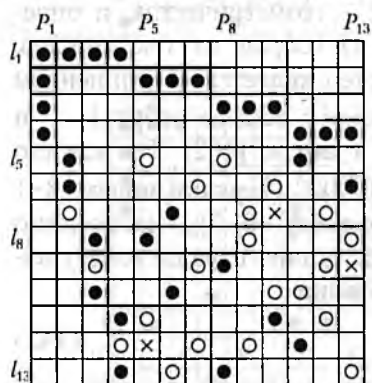
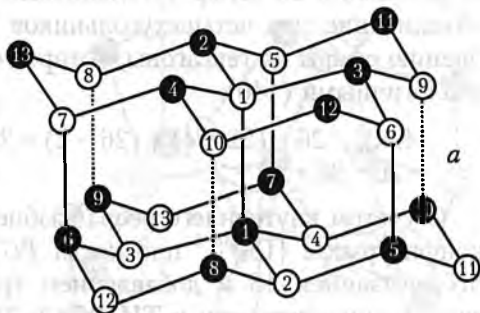


Рис. 151. Параллелоэдр слоя в алмазе, звезда Делоне в лонсдейлите, 26-вершинный двойник алмаза и лонсдейлита и ТИ $PG(2, 3)$. Различный выбор \circ в $PG(2, 3)$ приводит к ее подтаблицам, определяющим:
 а — параллелоэдр слоя в алмазе без связи 8—9', 9—10', 10—8';
 б — звезду Делоне (без 14') в лонсдейлите без связей 5—12', 10—7', 13—9';
 в — 26-вершинный двойник алмаза и лонсдейлита без связей 7—7', 9—9', 12—12'.

существует лишь одна максимальная, т. е. целиком вкладывающаяся в ТИ $PG(2, 3)$ посредством отбрасывания минимума знаков инцидентности. Определяемый ею кластер АС является реберной фигурой политопа $\{240\}$, содержащей икосаэдр, образованный вершинами второй координационной сферы центральной точки. Очевидно, что это и есть решение задачи [192], но на более общем уровне ОКАС.

Отметим, что такое решение является в известной степени предопределенным, так как рассматриваемая в [192] задача является задачей о движении 12 шаров (с центрами на сфере), касающихся центрального, или задачей о 12 планетах ([169], с. 50). Согласно [169], попарные отношения перестановок пяти шаров вокруг шестого порождают группу Матье M_{12} . Учет перестановок и «черных» шаров в кластере АС (а не только «белых») должен привести к группе M_{24} . Таким образом, рассмотренная в [192] задача на групповом уровне представляет собой частный случай соотношений (118) — определяющих для ОКАС.

Плоскость $PG(2, 3)$ содержит полную расширенную конфигурацию Дезарга [174], ТИ которой представлена на рис. 150, б. Эта ТИ получена из строк и столбцов ТИ $PG(2, 3)$ (рис. 150, а), номера которых указаны сверху и слева от нее. Пересечение подконфигураций $PG(2, 3)$ $\{13_4\}^{15} \cap \{10_3^4\} = \{10_3^4\}^6$ определяет 20-вершинный кластер АС с одним внутренним ребром (рис. 150, б), который впервые был введен в [135] и позволил собрать детерминированные АС различных типов [135, 137–139]. Этот кластер представляет собой расширенный дезарговый самодуальный ПК, которому соответствует объединение двух 10-вершинных пк № 2 из табл. 35 ([160], рис. 3, б). ПК $\{10_3^4\}^6$ можно определить как слоевую часть реберной фигуры политопа $\{240\}$, его энантиоморфизм отображается в несимметричном (по отношению к диагонали ТИ) расположении отбрасываемых знаков инцидентности.

Расширенный дезарговый ПК мы определим как дезарговый ПК, граф которого совпадает (с точностью до метрических соотношений) с графом инцидентности подконфигурации расширенной конфигурации Дезарга 10_3^m ($\{10_3^m\}$), $m = 1, 2, 3, 4$, реализующим разбиение сферы на гексациклы при отбрасывании не более m ребер.

ТИ $\{10_3^4\}^6$ содержит подтаблицу 7×7 (рис. 150, в), которая определяет 14-вершинный, несамодуальный, дезарговый ПК канала 40/9 в политопе $\{240\}$ ([143], рис. 17). ПК 40/9 соответствует объединение двух 7-вершинных (но различных!) пк № 9 и № 10 из табл. 35 ([160], рис. 3, г). Из всех 14-вершинных дезарговых ПК этот ПК вкладывается в максимальную (по числу вершин и знаков

инцидентности) конфигурацию $\bar{10}_3^4$ и исчерпывает возможные типы 14-вершинных дезарговых ПК: самодуальные (рис. 144, а, 145, 143, в, 147, б); несамодуальные, с разным числом вершин в соответствующих ПК табл. 35 (рис. 147, в); несамодуальные, с одинаковым числом вершин в двух различных ПК табл. 35 (рис. 150, в).

7. Порождающие кластеры алмазоподобных структур, определяемые недезарговыми подконфигурациями конечных проентивных плоскостей $PG(2, q)$

Все рассмотренные ранее ПК определялись дезарговыми подконфигурациями плоскостей $PG(2, q)$, $q = 2, 3, 4$, но у этих плоскостей могут быть и недезарговы подконфигурации. Например, ступени Холла T_2 и T_3 (рис. 140, б, д) представляют собой конечные недезарговы проективные плоскости [174], вкладывающиеся, соответственно, в $PG(2, 2)$ и $PG(2, 3)$ (рис. 140, в, е). В силу недезарговости T_2 (T_3), выражаемой непересечением между собой части столбцов (строк) в ТИ T_2 (T_3), в бихроматическом графе инцидентности T_2 (T_3) возникнут отсутствующие в графе $PG(2, q)$ циклы, которые могут быть разделены на меньшие при соединении ребрами вершин одного цвета. Это означает, что в расширенной s ($s = 1, 2, \dots, S$) «инцидентностями» между точками или прямыми дезарговой плоскости T_2 (T_3), которую мы обозначим T_2^s (T_3^s), можно выделить подконфигурацию, определяющую разбиение сферы на пента-, гекса- и гептациклы.

Помимо T_2 плоскость $PG(2, 2)$ содержит и подробно рассмотренную ранее подконфигурацию $7_3 \cap 10_3$ (определяющую параллелодр алмаза (рис. 144, а)); она определяется изображенной на рис. 140, в ТИ без знаков инцидентности $1'-5$, $2'-6$ и $3'-7$. Пересечению ($7_3 \cap 10_3$) с T_2 будет соответствовать отбрасывание еще двух знаков ($2'-1$ и $2'-3$) в этой ТИ. Если в этой ТИ отбросить еще знак $6'-4$, а затем посредством стрелок установить «инцидентность» между точками $1-3$ и $5-4$, то полученная ТИ будет определять подконфигурацию $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$, в символе которой верхний индекс 1 означает одно отбрасываемое бихроматическое ребро, а -2 означает введение двух добавочных ребер, не принадлежащих графу инцидентности подконфигурации $7_3 \cap 10_3 \cap T_2$. (В рассматриваемом случае эти 2 ребра соединяют вершины одного цвета, в графе ПК $2Z8$ эти два добавочных ребра $1'-6$ и $6'-7$ бихроматические, но не принадлежат конфигурации 8_3 , рис. 148, а, з). После перестановки строк и столбцов описанная выше ТИ $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$

совпадает с ТИ $\{T_2^3\}^3$ (рис. 140, б), полученной из ТИ ступени Холла T_2 посредством введения $S=2$ стрелок и отбрасывания трех знаков инцидентности: $3'-1$, $4'-2$, $5'-4$.

Подконфигурация $7_3 \cap 10_3$ определяет разбиение сферы $\{6, 3\}_{21}^{3(4)}$ на 6 гексациклов, так как и $(7_3 \cap 10_3)$, и T_2 вкладываются в $PG(2, 2)$, то подконфигурация $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$ так же будет определять разбиение сферы; так как в $(7_3 \cap 10_3 \cap T_2) \subset (7_3 \cap 10_3)$, то это должно быть разбиение, полученное из $\{6, 3\}_{21}^{3(4)}$ посредством элементарных операций [173], ([162], рис. 7). Действительно, $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2} = \{T_2^3\}^3$ определяет граф 13-вершинного ПК с двумя «поперечными» пентациклами и четырьмя «боковыми» гексациклами (рис. 140, б, ж), полученный из $\{6, 3\}_{21}^{3(4)}$ посредством элементарных операций. Подконфигурация $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{-1}$ определяет преобразование $\{6, 3\}_{21}^{3(4)}$ посредством одномерного укрупнения — два ребра и вершина между ними заменяются одним ребром; подконфигурация $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{(1-1)-1} = \{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$ определяет преобразование предыдущего разбиения сферы еще и взаимно-обратными операциями двумерного укрупнения и подразделения (объединения двух циклов в один и разделения одного цикла на два). Итак, для определяемых $7_3 \cap 10_3$ и $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$ разбиений сферы справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} \chi(\{7_3 \cap 10_3\}) &= 14 - 18 + 6 = 2 = (14 - 1) - (18 - 1) + (4 + 2) = \\ &= 13 - 17 + 6 = \chi(\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}), \end{aligned} \quad (143)$$

где $\chi = 2$ характеристика Эйлера сферы, разбиение которой определяется либо $7_3 \cap 10_3$, либо $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$, операция одномерного укрупнения показана уменьшением на 1 числа вершин и ребер.

$PG(2, 3)$ содержит ступень Холла T_3 (рис. 140, д) и конфигурацию 8_3 (рис. 148, б, з), поэтому, аналогично вышеизложенному, можно показать, что граф инцидентности подконфигурации $\{8_3 \cap (9_3)_2 \cap T_3\}^{-2} = \{T_3^3\}^5$ определяет граф 15-вершинного ПК с 2 «поперечными» гептациклами и 4 «боковыми» гексациклами (рис. 140, з). В разделе 6 был подробно рассмотрен ПК 2Z8, граф которого определяется подконфигурацией $\{8_3 \cap (9_3)_2\}^{-2}$ расширенным пересечением конфигураций 8_3 и $(9_3)_2$ (рис. 148, в, з), определяющим граф ПК 2Z8 без двух ребер $1'-6$ и $6'-7$, не принадлежащих графу конфигурации 8_3 (рис. 148, а). Пересечение $\{8_3 \cap (9_3)_2\}^{-2}$ и T_3^3 определяет подконфигурацию, которой в ТИ T_3^3 соответствует подтаблица 7×8 (выделенная жирной линией на рис. 140, д), в которой отброшено 5 знаков инцидентности. Эта же ТИ может быть получена и как подтаблица ТИ $\{8_3 \cap (9_3)_2\}^{-2}$ (рис. 148, з), при отбрасы-

вании в ней столбца и замены крестиков (обозначающих ребра графа ПК 2Z8, не принадлежащие графу инцидентности δ_3) на стрелки, обозначающие «инцидентность» двух белых и двух черных вершин этого графа (рис. 148, а). Если $\{\delta_3 \cap (9_3)_2\}^{-2}$ определяет разбиение сферы на 7 гексациклов (140), то $\{\delta_3 \cap (9_3)_2 \cap T_3\}^{-2} = \{T_3^2\}^5$ преобразует это разбиение посредством элементарных операций:

$$\chi(\{\delta_3 \cap (9_3)_2\}^{-2}) = 16 - 21 + 7 = 2 = (16 - 1) - (-1 + 21 - 1) + (5 - 1 + 2) = 15 - 19 + (4 + 2) = \chi(\{\delta_3 \cap (9_3)_2 \cap T_3\}^{-2}), \quad (144)$$

где $\chi = 2$ — характеристика Эйлера сферы, разбиение которой определяется подконфигурациями $\{\delta_3 \cap (9_3)_2\}^{-2}$ и $\{\delta_3 \cap (9_3) \cap T_3\}^{-2}$; операции одномерного и двумерного укрупнения [173], ([162], рис. 7) отображены в (144) уменьшением на 1 числа вершин и ребер, числа вершин и циклов.

Определяемые (143), (144) ПК мы получали из ПК, имеющих на одну вершину больше; аналогично из 15-вершинного ПК (144) посредством элементарных операций может быть получен 14-вершинный ПК. Можно показать, что пересечение (под)конфигураций 7_3 и $\{\delta_3 \cap (9_3)_2 \cap T_3\}^{-2}$ и последующее расширение этого пересечения определяет подконфигурацию, которую мы обозначим $\{7_3 \cap T_3\}^{5-3}$. На рис. 152, а, б представлены ТИ конфигурации 7_3 , ступени Холла T_3 и подконфигурации $\{7_3 \cap T_3\}^{5-3}$, определяющей граф 14-вершинного ПК, «поперечными» циклами которого являются пента- и гектацикл, а четырьмя «боковыми» — гексациклы (рис. 152, в). Разбиение сферы, определяемое этим графом, задается аналогичными (143), (144) соотношениями:

$$\chi(\{\delta_3 \cap (9_3)_2 \cap T_3\}^{-2}) = 15 - 19 + (2 + 4) = 2 = (15 - 1) - (19 - 1) + (1 + 1 + 4) = \chi(\{7_3 \cap T_3\}^{5-3}). \quad (145)$$

Объединив между собой черные и белые вершины в ПК (рис. 140, ж, з; рис. 152, в), мы получим ПК, которые, с точностью до метрических соотношений, совпадают с ПК табл. 35. Таким образом, вершины ПК $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$, $\{7_3 \cap T_3\}^{5-3}$, $\{\delta_3 \cap (9_3)_2 \cap T_3\}^{-2}$ можно рассматривать как вершины нерегулярных составных полиэдров, образованных объединениями ПК табл. 35: № 18 и № 12; № 18 и № 9; № 18 и № 6.

Невыпуклый полиэдр с вершинами нерегулярного составного полиэдра из двух ПК, совпадающих с точностью до метрических соотношений с ПК табл. 35, и ребрами, соединяющими его ближайшие друг к другу вершины (не все из которых принадлежат различным ПК), мы назовем недезарговым ПК, если его ребра совпадают с ребрами графа инцидентности (расширенной) недезарговой

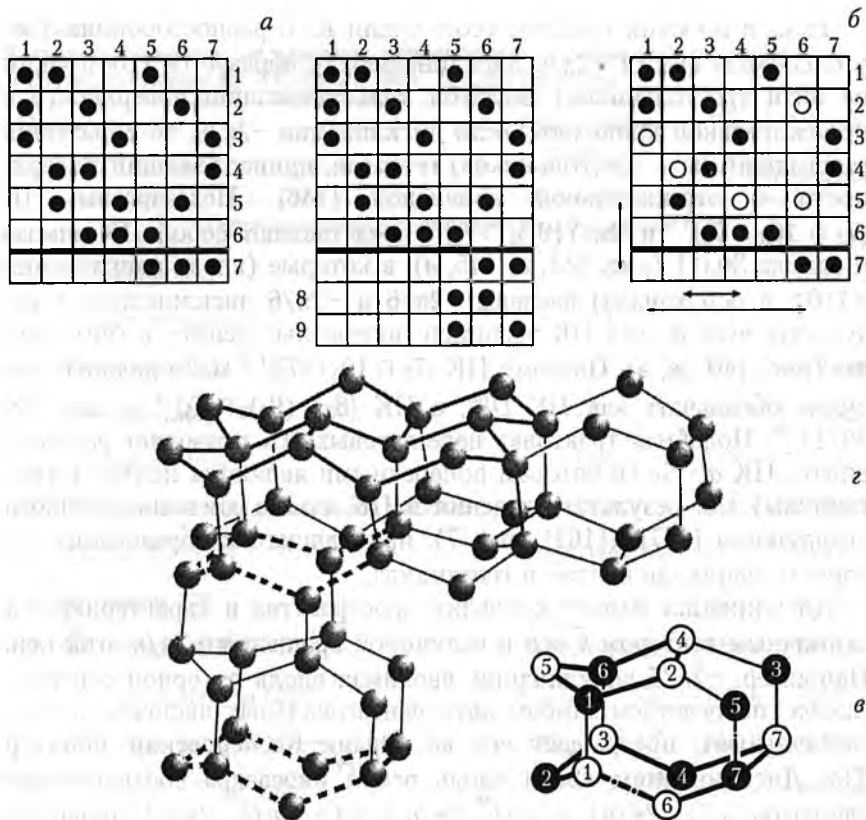


Рис. 152. Кристаллическая структура типа *al-Ge* и ТИ, определяющая его ПК:

a — ТИ конфигурации 7_3 и ступени Холла T_3 ;

б — ТИ подконфигурации $\{7_3 \cap T_3\}^{5-3}$. Выделенные жирной линией подтаблицы 7×6 в *a* и *б* являются ТИ ступени Холла T_2 ;

в — ПК *al-Ge*, определяемый *б*. Пента- и гептацикл выделены жирными линиями;

г — кристаллическая структура типа *al-Ge*, собранная лишь из ПК *в*. Жирными линиями выделено характерное для слоя объединение двух пента и двух гептациклов. Трансляционно-эквивалентные по оси *c* гептациклы показаны жирным пунктиром.

подконфигурации $PG(2, q)$, $q = 2, 3, 4$, определяющей разбиение сферы на пента-, гекса- и гептациклы.

Из недезарговых ПК могут быть собраны и идеальные АС, и детерминированные АС с линейными дефектами. Например, из ПК $\{7_3 \cap T_3\}^{5-3}$ может быть собран кристалл типа *al-Ge*, (рис. 152, *г*) с характерным для кристаллов этого типа объединением пента- и гептациклов в слое [182, 183]. В дальнейшем ПК $\{7_3 \cap T_3\}^{5-3}$ мы будем обозначать ПК *al-Ge*.

Если в плоский гексагон (состоящий из 6 равносторонних треугольников) ввести $+2\pi/6$ дисклинацию, то образуется (состоящий из пяти треугольников) пентагон, принадлежащий поверхности с положительной кривизной; если дисклинация $-2\pi/6$, то образуется (состоящий из 7 треугольников) гептагон, принадлежащий поверхности с отрицательной кривизной [146]. Недезарговы ПК $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$ и $\{8_3 \cap (9_3)_2 \cap T_3\}^{-2}$ представляют собой ПК алмаза и канала 30/11 (рис. 144, а, 145, в), в которые (вдоль направления $\langle 110 \rangle$ и оси канала) введены $+2\pi/6$ и $-2\pi/6$ дисклинации, в результате чего в этих ПК возникли поперечные пента- и гептациклы (рис. 140, ж, з). Поэтому ПК $\{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$ мы в дальнейшем будем обозначать как ПК D_2^{+dc} , а ПК $\{8_3 \cap (9_3)_2 \cap T_3\}^{-2}$ — как ПК $30/11^{-dc}$. Подобная трактовка недезарговых ПК позволяет рассматривать ПК $al-Ge$ (в котором поперечными являются пента- и гептациклы) как результат введения в ПК алмаза дисклинационного квадруплета [147], ([162], рис. 7), приводящего к образованию из пары гексациклов пента- и гептацикла.

Дисклинация меняет кривизну пространства и характеризуется единичным вектором \vec{k} оси и величиной вращения $\pm 2\pi/n$ этой оси. Например, $-2\pi/5$ дисклинация, вводимая вдоль пятерной оси икосаэдра (посредством замены двух пентагональных шапочек на гексагональные), превращает его во Франк-Касперовский полиэдр Z_{14} . Дисклинациям $\pm 2\pi/n$ вдоль оси \vec{k} икосаэдра соответствуют элементы $u_i(\vec{k}, 2\pi/n)$ и $u_i(\vec{k}, 2\pi/n + 2\pi) = -u_i(\vec{k}, 2\pi/n)$ бинарной группы икосаэдра Y (117); это соответствует отображению точки P проективной плоскости в точки P_1 и P_2 на сфере, которые определяют вектора \vec{k} и $-\vec{k}$ с началом в точке 0 (рис. 132, б). Алгебра линейных дефектов в политопе $\{3, 3, 5\}$ определяется первой группой гомотопии [146]: $\pi_1(SO(4)/[3, 3, 5]^+) = [3, 3, 5] = Y \times Y$, циклические подгруппы которой $6_1, 10_1$, и $30/11$ (в конечном счете) определяют табл. 35. Таким образом, введение линейных дефектов в АС также отображается определяющими для ОКАС соотношениями (118), и из (дезарговых и недезарговых) ПК (определяемых объединениями двух ПК табл. 35) могут быть собраны АС, являющиеся объединениями линейных подструктур: каналов, стержней. Эти АС являются либо идеальными (кристаллы, «выпрямленные» в E^3 подструктуры политопов, 3-мерных гиперболических сот), либо идеальными АС с линейными дефектами, либо «детерминированными системами линейных дефектов». Примеры АС всех этих типов подробно рассмотрены в [160–162].

Все рассмотренные ранее ПК и их объединения помещены в табл. 37. В первом столбце указаны порядковые номера этих тетра-

Таблица 37

Тетракоординированные кластеры, определяющие их (под)конфигурации и соответствующие им ПК ([162], табл. 2) или структуры

№	Кластер	(Под)конфигурации	Рис.	ПК или тип структуры
Тетракоординированный кластер с 6-циклами				
1	ПК адамантана	$= (4_3, 6_2)$	140, а	$K_{14,17}$
②	Параллелоэдр алмаза	$= 7_3 \cap 10_3$	144, а	$K_{18,18}$
③	ПК канала 30/11 в {240}	$\subset 7_3$	145, в	$\{240\}_{10,10}$
④	«Ячейка» {240}	$\subset 7_3$	145, а	$\{240\}_{11,11}$
5	ПК лонсдейлита	$\subset (9_3)_2$	143, в	$K_{18,18}$
⑥	ПК ядра винтовой дислокации в алмазе	$\subset (9_3)_3$	147, б	$\{480\}_{9,9}$
⑦	ПК ВС-8	$= (9_3)_3 \cap (6_4, 8_3)$	147, в	$K_{17,19}$
8	ПК канала 2Z8	$= \{8_3 \cap (9_3)_2\}^{-2}$	148, а	$K'_{20,20}$
9	ПК стержня LD^d	$\supset (9_3)_3 \cap (10_3)_2$	149, а	$\{480\}_{3,20}$
10	«Реберная» фигура {240}	$= \{13_4\}^{15} \subset 13_4$	150, а	$\{240\}$
⑪	«Слоевая» часть № 10	$= \bar{10}_3^4 \cap \{13_4\}^{15}$	150, б	$\{240\}$
12	ПК канала 40/9 в {240}	$\subset (\bar{10}_3^4 \cap \{13_4\}^{15})$	150, в	$\{240\}_{9,10}$
13	Параллелоэдр слоя в алмазе	$= \{13_4\}^{18-3} \not\subset 13_4$	151, а	K
14	Звезда Делоне без одного атома в лонсдейлите	$= \{13_4\}_1^{21-3} \not\subset 13_4$	151, б	K
15	26-атомный двойник алмаза и лонсдейлита	$= \{13_4\}_2^{21-3} \not\subset 13_4$	151, в	K'
16	«Вершинная» фигура {240}	$\subset (12_4, 16_3) \subset 21_5$	146	$\{240\}$
17*	Центрированная «вершинная» фигура {240}	$\subset 21_5 \subset MOG$	146	$\{240\}$
Тетракоординированный кластер с 5, 6, 7-циклами				
18	Додекаэдр	$\supset \{5, 3\} \cap 10_3$	144, в	$\{5, 3, r\}$
19	ПК $+2\pi/6$ дисклинации в $\langle 110 \rangle$ -канале алмаза	$= \{7_3 \cap 10_3 \cap T_2\}^{1-2}$	140, ж	$K'_{12,18}$
20	ПК $-2\pi/6$ дисклинации в канале 30/11	$= \{8_3 \cap (9_3)_2 \cap T_3\}^{-2}$	140, з	$\{240\}'_{6,18}$
21	ПК $al-Ge$	$= \{7_3 \cap T_3\}^{5-3}$	152, в	$K_{9,18}$

координированных кластеров; те из них, чьи номера обведены кружком, впервые введены в работах [133—135, 137—139]; кластер № 17 впервые был введен в [167], а затем независимо в [143] и [137]. Во втором столбце приведены названия кластеров, в третьем — помещены определяющие данный кластер подконфигурации, в четвертом — номер рисунка, на котором изображен данный кластер. Рассматриваемые кластеры вкладываются либо в идеальный кристалл K , либо в кристалл с линейными дефектами K' , либо в тетракоординированные политопы и соты: $\{240\}$, $\{480\}$, $\{5, 3, r\}$, $r = 3, 4, 5$; либо в политоп с линейными дефектами $\{240\}'$. В пятом столбце посредством этих символов указан тип структуры, в который вкладывается данный кластер, и (если имеется) его номер в ([162], табл. 2).

8. Система порождающих кластеров алмазоподобных структур и определяемые ею симметрично-возможные фазовые переходы в алмазоподобных структурах

В общем случае определяющий ПК нерегулярный составной полиэдр может быть образован любыми двумя пк из табл. 35. Это означает, что получить все симметрично-возможные ПК можно построив квадрат Кэли табл. 35, т. е. расположив все пк табл. 35 в строку и столбец, а определяющий ПК составной полиэдр (для краткости в дальнейшем просто ПК) определять как произведение pk_i из i -ой строки и pk_j из j -го столбца. Множество всех полученных таким образом PK_{ij} образует систему ПК. Так как в табл. 35 внутренних ребер не имеют 27 пк, то система ПК представляет собой квадратную матрицу из 27 строк и 27 столбцов; если возможен и PK_{ij} , определяемый пк с внутренними ребрами, то в символе PK_{ij} вводятся верхний и нижний индексы $(PK_{ij})_{ij}$, и такому ПК соответствует индекс II. (Система ПК подробно описана в [160—162], поэтому в данной работе приводится лишь необходимый минимум результатов).

$PK_{ij} = pk_i \cup pk_j$ и $PK_{ji} = pk_j \cup pk_i$ соответствуют энантиоморфным модификациям, поэтому в табл. 38, представляющей часть системы ПК, помещен лишь символ PK_{ij} , а вместо (симметрично расположенного относительно диагонали) PK_{ji} приводится минимальная конфигурация или карта, подграфом графа (инцидентности) которой является граф PK_{ij} . Для самодуальных PK_{ii} , расположенных на диагонали, эта информация размещается на пересечении i -го столбца с подтабличной строкой. Число вершин PK_{ij} равно сумме вершин pk_i и pk_j .

Порядок размещения ПК табл. 35 в строке (столбце) выбран так, чтобы система ПК отображала закономерности строения АС, в частности, их деление на три основных типа: «политопно-сотовый», «идеально-кристаллический» и «линейно-дефектный». Действительно, блок $(1-14) \times (1-14)$ системы ПК определяет ПК, представляющие собой выпрямленные в E^3 кластеры политопов или гиперболических сот; блок $(14-27) \times (14-27)$ определяет ПК, являющиеся кластерами идеальных кристаллических АС; блок $(15-27) \times (1-13)$ определяет ПК, которым соответствуют кластеры идеальных АС (кристаллических, политопов, гиперболических сот) с введенными в них линейными дефектами. Грубо говоря, $(1-14) \times (1-14)$, $(14-27) \times (14-27)$ и $(15-27) \times (1-13)$ — это политопный, кристаллический и линейно-дефектный блоки, выделенные в табл. 38 жирными линиями. Разделение АС на блоки системы ПК не абсолютно; например, ПК_{9,9} ядра винтовой дислокации в алмазе — (ПК D^d) находится в политопном блоке (так как вкладывается в политоп (135)), хотя, как линейный дефект в алмазе, должен был бы находиться в линейно-дефектном блоке.

Диагональные ПК с равным числом вершин расположены в табл. 38 по соседству, что отображает симметричную возможность их взаимных трансформаций. Эта возможность определяется (рассмотренным в п. 3 на примере 14-вершинных самодуальных ПК) сопряжением групп «нагруженных» коллинеаций и корреляций этих ПК автоморфизмами группы Матье M_{24} . Если хотя бы один из равновершинных ПК не самодуален, то сопряжение их групп производится посредством более сложных автоморфизмов M_{24} .

В силу (115)–(118) подконфигурациям конфигураций n_d можно поставить в соответствие n -точечные подмножества проективной прямой $PG(1, 23)$, на которой определено действие группы M_{24} . Под действием M_{24} эти подмножества распадаются на 49 орбит ([169], с. 354), связь между которыми изображена на рис. 141, б; при этом числа на линиях, соединяющих n -точечные орбиты типа S_n, T_n, U_n , указывают, сколькими способами множество одного типа может быть посредством добавления или удаления одной точки преобразовано в множество другого типа. Не вдаваясь в детали сложного математического аппарата (изложенного в главах 10, 11 работы [169]), эти переходы между разноточечными орбитами можно считать соответствующими переходам между равновершинными ПК системы ПК. Например, очевидно, что отбрасывание вершин 4, 7' или 5, 2' в ПК_{10,10} (ПК 30/11) эквивалентно (рис. 145, в) и приводит к одному и тому же ПК_{12,12} (ПК 30/11–2) [137]; в то же время ПК_{17,17} (ПК L_2) [138] может быть получен из ПК_{18,18} (ПК

Таблица 38

Часть системы ПК, представленная в форме «таблицы умножения» по строки на по столбца

	1	3	6	9	10	11	12	14	15	17	18	19	20	27
1	<i>Dod'</i>													
3													LD^d	
6											$\frac{30^{-dc}}{11}$			
9		.		D^d	$\frac{40}{9}$						$al-Ge$			
10				$\bar{10}_3^4$	$\frac{30}{11}$						D_2^R L_3^R			
11						{240}			L_2^R					
12							$\frac{30}{11}_2$				D_2^{+dc}			
14								PB L_1		D_1				
15						{3,5}			M_2^2					
17								43,62		L_2			$BC-8_{II}^I$	
18			T_3^2	T_3^3	$\frac{7_3}{(9_3)_2}$		T_2^2				D_2 L_3			
19										64,83				
20		(10 ₃) ₂												2Z8
27														<i>Dod''</i>
	$\bar{10}_3^4$			(9 ₃) ₃	7 ₃	7 ₃	{3,5}	{4,3}	{4,4} _{3,1}	{3,5}	7 ₃ (9 ₃) ₂		(9 ₃) ₂	10 ₃

L_3) отбрасыванием лишь определенной пары вершин — 1, 4' (рис. 143, в). Вышеизложенное позволяет сделать вывод, что строение системы ПК определяется структурой группы Матье M_{24} .

К этому выводу можно прийти и исходя из более общих соображений. Действительно, уникальность структуры алмаза (сохраняющаяся в значительной степени и для других АС) определяется тем, что она является:

1) алмазной упаковкой D_3^* , возникающей в результате самосклейки двух решеток D_3 : $D_3^* = D_3 \cup [1] D_3$, где D_3 — это ГЦК-решетка; $[1]$ — вектор самосклейки [169], ([162], рис. 6);

2) тетракоординированной структурой, в которой каждый атом находится в центре правильного тетраэдра;

3) регулярным бихроматическим графом степени 4 и обхвата 6.

Очевидно, что система ПК, как система определенным образом связанных между собой кластеров, из наборов которых могут быть собраны детерминированные АС, должна определяться взаимосвязанными конструкциями, отображающими уникальность АС. Таковыми фундаментальными конструкциями, отражающими вышеизложенные положения 1)–3), являются:

1) последовательность вложения слоистых решеток (рис. 141, а), представляющих собой сечения 24-мерной решетки Лича Λ_{24} :

$$A_2 \subset D_3 \subset D_4 \subset \dots \subset E_8 \subset \dots \subset \Lambda_{24}, \quad (146)$$

где A_2 — гексагональная решетка, а подгруппой группы автоморфизмов Λ_{24} является группа Матье M_{24} ;

2) политоп $\{3, 3, 5\}$, которому соответствует кольцо из 120 икосианов, определяющее 8-мерную алмазную структуру — решетку E_8 (а в конечном счете и Λ_{24}) и тетракоординированный политоп $\{240\}$; гиперболические соты $\{6, 3, 3\}$, которые отображают положения 2) и 3) уникальности алмаза;

3) конечные проективные плоскости $PG(2, q)$, графы инцидентности которых являются регулярными бихроматическими гамильтоновыми графами степени $q + 1$ и обхвата 6. Конечная аффинная плоскость $AG(2, 4)$ определяет 4-мерную решетку $Z^A = D_4 \cup [1] D_4 = D_4^*$, а группой движений 3-мерного проективного пространства с эллиптической метрикой является $[3, 3, 5]/Z_2$ — фактор-группа группы $[3, 3, 5]$ по центру.

Соотношения (118) показывают, что на уровне конечных подструктур все эти конструкции определяются группой M_{24} , порядок которой, безусловно, велик (244 823 040), но конечен. Таким образом, если исходить из определения M_{24} как «накрывающей» алгебраической конструкции для АС, то система ПК должна быть выде-

лена из нее посредством определенных «структурно-кристаллографических» критериев. Такой подход позволяет внести метрику в определяемый M_{24} (посредством $PG(2, q)$) граф ПК — вершины ПК должны совпадать с вершинами нерегулярного составного полиэдра из двух ПК табл. 35.

Симметричная возможность трансформации ПК друг в друга означает и симметричную возможность структурных фазовых переходов (ФП) между АС, собранными из этих ПК. Определяемые табл. 35 трансформации равновершинных ПК, составляющих ПК, приводят к его трансформации в равновершинный ему ПК. Реализуется эта трансформация посредством переброски связей (т. е. отбрасыванием одних ребер и проведением других), приводящих к кооперативным шарнирным движениям [138, 139, 160–162]. В зависимости от типа автоморфизма группы M_{24} , сопрягающего группы «нагруженных» коллинеаций и корреляций этих ПК, трансформации ПК могут быть разделены на несколько типов.

Наиболее просто происходит ФП между ПК, определяемыми разными самодуальными подконфигурациями одной конфигурации. Подобным примером являются ПК алмаза (рис. 144, *a*), ПК {240} и ПК 30/11 (рис. 145), которым соответствуют разные подконфигурации конфигурации 7_3 . Во всех этих случаях ФП определяются различием вариантов расстановки трех незачерненных знаков инцидентности в ТИ 7_3 . К этому же типу ФП относится и трансформация ПК 2Z8 (рис. 148, *a*) в 16-вершинный кластер лонсдейлита — изображенный на рис. 143, *b* кластер без вершин 4, 4'. Для реализации этого ФП в ТИ ПК 2Z8 (рис. 148, *b*) знак 7'—1 надо зачернить, а 6'—6 сделать незачерненным, т. е. ребро 6'—6 отбросить, а вершины 1 и 7' соединить новым ребром той же длины (рис. 148, *a*). Трансформации этого типа показаны в работе [162] (на рис. 9).

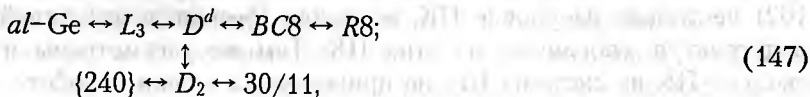
Более сложным является тип ФП, при котором одна подконфигурация может быть получена из другой посредством изменения ее ТИ — добавлением и удалением из нее строк и столбцов общей для них конфигурации. Подобным примером служит трансформация ПК D^d в ПК ВС-8, определяемая добавлением восьмой строки ТИ $(9_3)_3$ к ТИ ПК D^d и удалением из нее третьего столбца ТИ $(9_3)_3$ (рис. 147).

Трансформации ПК, определяемых подконфигурациями различных конфигураций, характеризуются минимальными отличиями в их ТИ. Например, ТИ ПК алмаза (рис. 144, *a*) и ТИ ПК D^d (рис. 147, *a*) различаются расположением лишь одного знака инцидентности (5'—7 и 4'—2), так же как и ТИ ПК D^d и ТИ ПК лонсдейли-

та (рис. 143, в), отличающиеся лишь знаками 2'—1 и 3'—5. При этом ТИ ПК алмаза отличается от ТИ ПК лонсдейлита расположением уже двух знаков инцидентности, поэтому трансформация этих ПК друг в друга происходит не прямо, а через «промежуточный» ПК D^d .

Наиболее сложными для реализации являются трансформации ПК, определяемых дезарговой и недезарговой подконфигурациями. Например, трансформация ПК лонсдейлита (рис. 143, в) в ПК $al-Ge$ (рис. 152, в), ТИ которых существенно отличаются друг от друга, приводит к заметным отклонениям углов в ПК $al-Ge$ от алмазных. (Этот ФП осуществляется посредством трансформации одного из двух составляющих ПК лонсдейлита одношпоочных октаэдров в довольно сильно искаженную пентагональную бипирамиду).

Рассмотренные цепочки ФП реализуются в фазах высокого давления Si и Ge [180—184], в аморфных тетракоординированных полупроводниках [143] и т. п. Опуская буквы ПК, мы схематически представим рассмотренные трансформации:



в которых ПК $R8$ — это ПК ромбоэдрической фазы высокого давления в Si [193], получаемый из ПК $BC-8$ при введении в него дополнительного внутреннего ребра между вершинами 7' и 4' (рис. 147, в). В табл. 38 ПК $BC-8$ соответствует символ $BC-8^I$, а ПК $R8$ — символ $BC-8_{II}$.

ФП между ПК с разным числом вершин были фактически рассмотрены в разделе 7. Все эти примеры трансформаций ПК показывают, что ПК действительно образуют систему; т. е. по известной подконфигурации, определяющей данный ПК, можно найти и подконфигурации, определяющие другие ПК. (В известном смысле это является аналогом определения всего класса сопряженных подгрупп по одной подгруппе данной группы).

Представленная часть табл. 38 та же, что и табл. 2 из работы [162]; поэтому номера ПК из пятого столбца табл. 37 справедливы и для табл. 38. Иными словами, ПК адамантана — это ПК_{14,17}, обозначаемый символом D_1 ; ПК алмаза — это ПК_{18,18}, обозначаемый символом D_2 ; ПК лонсдейлита — это ПК_{18,18}, обозначаемый символом L_3 и т. д. и т. п. Выше мы уже рассмотрели ПК_{12,12}—ПК 30/11—2, ПК_{17,17}—ПК L_2 , ПК $BC-8^I_{II}$. ПК M_2^R — это объединение двух полуктаэдров; L_2^R, L_3^R, D_2^R — «скрученные» ПК L_2, L_3 и D_2 .

«Политопный» Dod' — это $PK_{1,1}$, представляющий собой центрированную вершинную фигуру политопа $\{240\}$ без вершин $1', 2, 3, 4, 6', 8', 11'$ (рис. 146), который может быть трансформирован в додекаэдр [162]; «кристаллический» Dod'' — это 20-вершинный $PK_{27,27}$, изображенный на рис. 144, а. Его трансформация в додекаэдр (рис. 144, в) подробно рассмотрена в разделе 4. $PK\ Dod'$ и Dod'' «завершают» табл. 38, поэтому возможность их трансформации в додекаэдр — PK тетракоординированной, но уже не алмазоподобной структуры означает, что критерий Бернала, ограничивающий число вершин ($4 \leq n \leq 10$) в pk табл. 35, приводит к выделению АС из всего класса тетракоординированных структур. «Начинающий» табл. 38 $PK_{14,14}$ представляет собой объединение тетраэдров: если оно энантиоморфно, то $PK_{14,14}$ — это кластер PB политопа $\{240\}$ [143]; если оно неэнантиоморфно, то $PK_{14,14}$ — это L_1 , являющийся кластером лонсдейлита. При совмещении в L_1 центров тетраэдров мы получаем регулярный составной полиэдр $\{4, 3\} [2 \{3, 3\} \{3, 4\}$.

Примеры ФП, определяемых системой PK , приведены в [160–162] не только на уровне PK , но и для (бесконечных) линейных подструктур, собранных из этих PK . Там же рассмотрены и несколько PK из системы PK , не приведенных в данной работе. Что же касается определения всех PK , а тем более их симметрично-возможных трансформаций, то решение этой задачи потребует, как и в [126], создания специального компьютерного алгоритма (возможно, на базе соотношений (22) из [162] и аппарата глав 10, 11 из [169]).

Итак, (частично представленная в форме табл. 38) система PK содержит все симметрично-возможные PK , из определенных наборов которых могут быть собраны детерминированные АС. Система PK позволяет не только классифицировать АС, но и определять симметрично-возможные структурные ФП между ними. На структурном уровне система PK определяет закономерности строения АС подобно тому, как периодическая система определяет закономерности строения химических соединений.

9. Априорный вывод детерминированных алмазоподобных структур

Граф может рассматриваться и как объединение s -дуг, образованных s ребрами. Граф называется s -регулярным, если его группа транзитивна на множестве всех его s -дуг, но не на множестве $s+1$ -дуг; например, куб — это 2-регулярный граф, так как его группа O_h транзитивна лишь на множестве «уголков» из двух

ребер, но не на множестве всех 3-реберных цепочек куба (это является отображением того, что O_h — лишь подгруппа в симметрической группе S_8 всех перестановок вершин куба) [168].

Граф инцидентности 7_3 (рис. 133, б) является 4-регулярным и совпадает с многоугольником Петри $\{6, 3\}_{2,1}$ [168]. При переходе от 7_3 к ее подконфигурации $1_3 + 3_2 + 3_3$ s-регулярность графа понижается от 4 до 2, и единственный в $\{6, 3\}_{2,1}$ 14-вершинный многоугольник Петри распадается на 4 непересекающиеся цепочки — две 2-реберные и две 3-реберные. В $\{6, 3\}_{2,1}$ все вершины 3-координированные, в цепочках $\{6, 3\}_{2,1}^{3(4)}$ есть и 2-координированные вершины. Чередование 2-координированных и 3-координированных вершин определяет тип I или II этих цепочек: в цепочках типа I 2-координированная вершина находится между двумя 3-координированными, в цепочках типа II — две 3-координированные вершины — между двумя 2-координированными (рис. 153, а). В структуре алмаза эти цепочки представляют собой часть $\langle 110 \rangle$ -цепочек, поэтому, если рассматривать $\langle 110 \rangle$ -канал в алмазе (рис. 153, б), то в цепочке I типа идет чередование 4- и 2-координированных вершин, а в цепочке II типа все вершины 3-координированные.

Вектору в E^3 соответствует точка на проективной плоскости (рис. 132, б), поэтому при проектировании $\langle 110 \rangle$ -цепочки алмаза в точку $\langle 110 \rangle$ -канал в алмазе отображается в ромб с углами 60° и 120° , зачернение или незачернение которых символизирует тип I или II цепочки. Структура алмаза отображается при этом в решетку декорированных ромбов (рис. 153, б), с чередующимся заполнением углов при каждой вершине, которая принадлежит четырем ромбам [160, 161].

Система ПК определяется системой пк (табл. 35), которая, в свою очередь, определяется циклическими подгруппами 6_1 , 10_1 и $30/11$ политопа $\{3, 3, 5\}$. Этим подгруппам, определяющим, в конечном счете, и введение линейных дефектов в идеальные АС, соответствуют линейные подструктуры объединений тетраэдров, а значит возможны и ПК, для которых эта линейность сохранится. Таким образом, существуют ПК, которые подобно ПК алмаза, могут быть разбиты на объединения цепочек типа I и II и, следовательно, генерировать каналы. При проектировании на плоскость такие каналы отображаются в декорированные полигоны, все $n = 3, 4, 5$ вершин которых являются вершинами правильного гексагона, а тип цепочки указан зачернением или незачернением угла в 60° , 120° и 180° . Итак, каналу, генерируемому ПК, сопоставляется декорированный полигон, а объединение каналов в АС происходит по закону «алмазной сборки»: каждая вершина является общей для

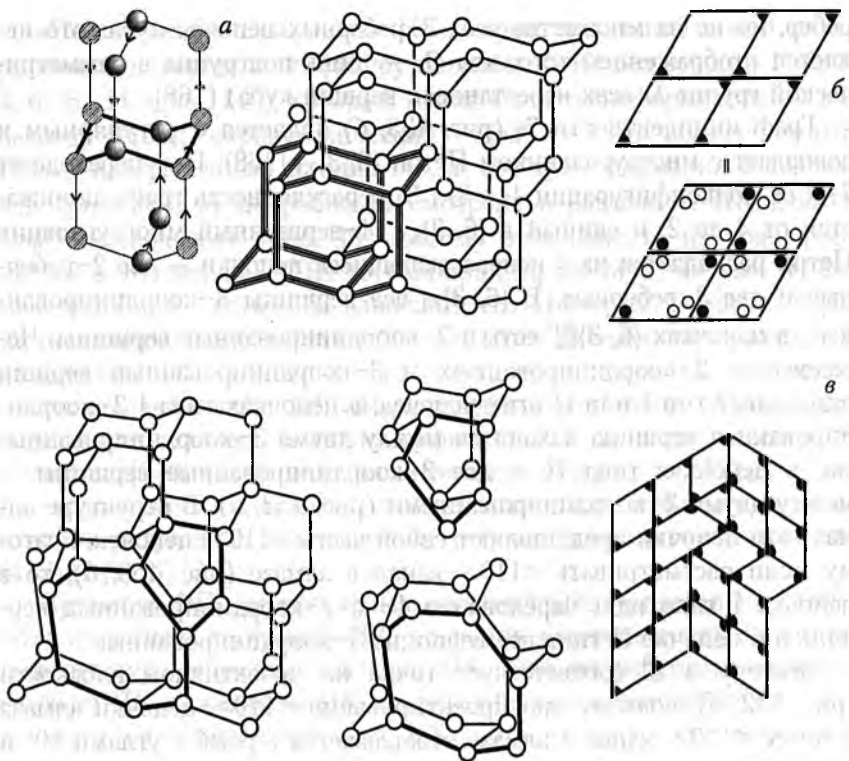


Рис. 153.

a — разбиение графа ПК алмаза на цепочки типа I и II, показанные подсвеченными и заштрихованными шарами, соответственно.

б — отображение структуры алмаза в решетку декорированных ромбов, узел которой соответствует $\langle 110 \rangle$ -цепочке алмаза. Тип (I или II) этой цепочки в выделенном двойными линиями $\langle 110 \rangle$ -канале алмаза определяется зачерненным или пустым углом ромба. Замена зачерненных (зачерненных) углов ромбов черными (белыми) точками приводит к орбите точек группы обобщенной симметрии Виттке-Гарридо $P6mm/Pmm2$.

в — краевая дислокация с плоскостью скольжения (100) в алмазе [180], собираемая из ПК с поперечными пента- и гептациклами, и соответствующее ей разбиение плоскости на декорированные полиэдры.

четырёх полигонов, зачерненные и незачерненные углы при этой вершине чередуются.

Все декорированные полигоны вкладываются в правильный гексагон, поэтому сборка этих полигонов сводится к определённому варианту расстановки черных и белых точек у вершин каждого треугольника мозаики {3, 6}. Множество этих точек образует орбиту одной из младших групп W -симметрии $P6mm^W$, изоморфной группе симметрии $P6mm$ плоской гексагональной решетки. Алмазу соответствует группа $P6mm^W$ с наибольшей подгруппой симметрии — группа Виттке-Гарридо, определяемая символом $P6mm/Pmm2$

[130—132]. Изоморфизм двумерных групп $P6mm$ и $P6mm^W$ означает, что структуры, собираемые из таких ПК, определяются в рамках расширенной федоровской симметрии, и, следовательно, «совместимы» с кристаллами. Двумерность же этих групп означает, что эта совместимость достигается лишь при сборке из линейных подструктур — каналов. Иными словами, из ПК, которым соответствуют декорированные полигоны, по законам «алмазной сборки» могут быть собраны структуры (систем) линейных дефектов в кристаллах: дислокаций, двойниковых границ, межзеренных границ и т. п. [160, 161]. Подобная сборка АС из ПК (явно или неявно) определяется федоровскими группами. Примером же АС, собранной по иному закону, является максимально детерминированная некристаллическая алмазоподобная структура (МДНАС), подробно описанная в [160—162].

Вся проективная плоскость может быть получена как объединение ступеней Холла, образующихся при попеременном добавлении строк и столбцов в ТИ предыдущей ступени (рис. 140). Рассматриваемые в E^3 ступени Холла T_2 и T_3 представляют собой ПК D_2^{+dc} и $30/11^{-dc}$ с поперечными пента- и гептациклами (см. раздел 7). Каждому ПК соответствует определенное проективное многообразие на проективной плоскости [194], а АС, собранной из этих ПК, — «разбиение» этой проективной плоскости на соответствующие многообразия. T_2 вкладывается в $PG(2, 2)$, поэтому в проективной плоскости может существовать и подплоскость, «разбиваемая» на T_2 , T_3 и $PG(2, 2)$. В E^3 этой подплоскости будет соответствовать МДНАС, собранная из ПК: D_2^{+dc} , $30/11^{-dc}$, D_2 и $30/11$. Так как S^3 и H^3 могут быть рассмотрены в проективной геометрии, то МДНАС может быть получена и как аппроксимант линейно-дефектной подструктуры гиперболических сот $\{6, 3, 3\}$, и как результат «качения» по E^2 разбитого на декорированные полигоны (соответствующие генерируемым ПК каналам), кубооктаэдра ([161], рис. 9).

В МДНАС каждый ПК $30/11$ окружен тремя ПК D_2^{+dc} и тремя ПК $30/11^{-dc}$, составляющими его первую корону. (Впервые модель канала $30/11$, окруженного спиралью из чередующихся поперечных пента- и гептациклов с боковыми гексациклами, была построена Н. А. Бульенковым [136]). ПК D_2 возникает как центральная пустота в цикле из четырех таких первых корон, и его первую корону образуют четыре ПК D_2^{+dc} и четыре ПК $30/11^{-dc}$ (рис. 154, 155). При этом каждый атом в МДНАС принадлежит либо ПК $30/11$, либо ПК D_2 (точнее, ПК D_2^R [161]); что позволяет считать реалистичной возможность сборки этой МДНАС из углеродных остовов молекул диамантана и дитгвистана [195], совпадающих с ПК D_2 и

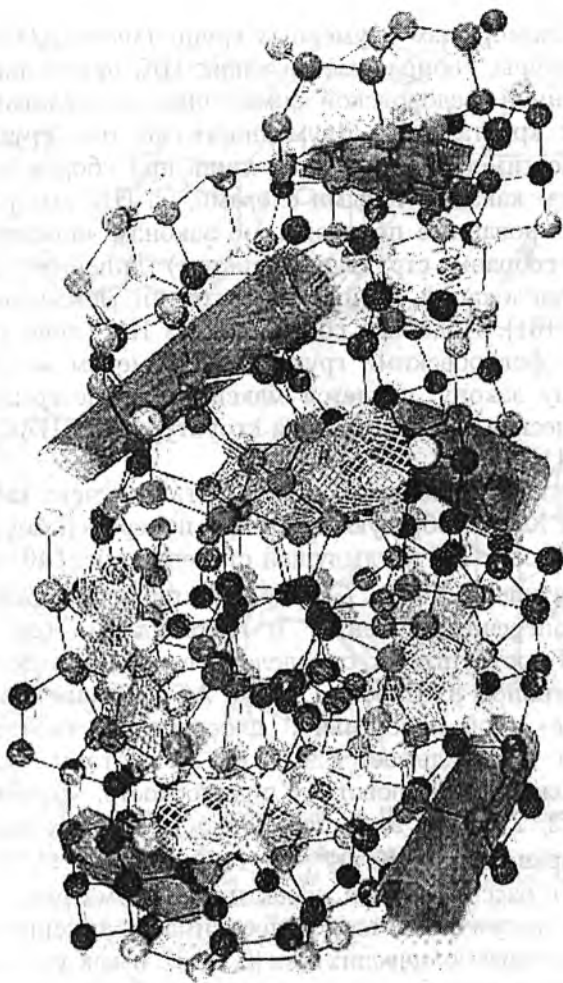


Рис. 154. Общий вид модели максимально детерминированной некристаллической алмазоподобной структуры (МДНАС).

Темные и светлые трубки вставлены в «скрученные» алмазные каналы D_2^R и каналы 30/11 из политопа {240}, состоящие из темных и светлых атомов соответственно. В центре модели отчетливо виден канал D_2^R из темных атомов.

ПК 30/11. Данная МДНАС состоит из пента-, гекса- и гептациклов, что позволяет рассматривать ее как максимально детерминированную модель Полка [196].

Учитывая, что кривизна γ (в смысле [149]) ПК различна:

$$\gamma(D_2) = 0 < \gamma(D_2^{+dc}) < \gamma(30/11^{-dc}) < \gamma(30/11) = \gamma(\{240\}), \quad (148)$$

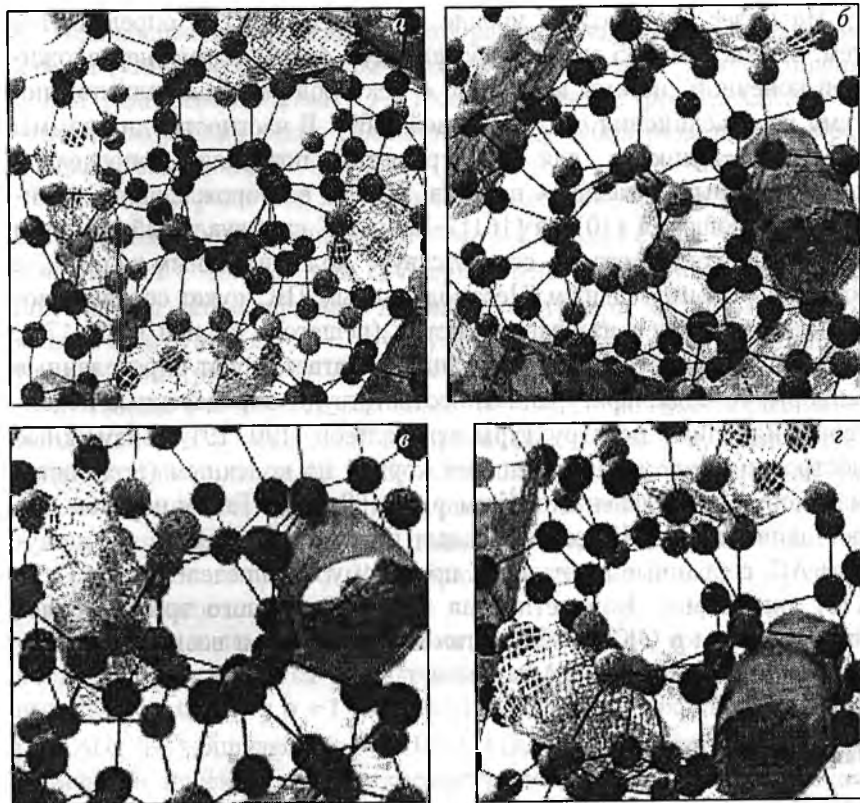


Рис. 155. Каналы в МДНАС.

Каналы с поперечными гексациклами: *a* — скрученный алмазный D_2^R — темные атомы; *б* — 30/11 из политопа {240} — светлые атомы.

Каналы с поперечными пента- и гептациклами, каждый из которых состоит из темных и светлых атомов: *в* — D_2^{+dc} , *з* — 30/11^{-dc} (рис. 140 ж, з).

Каждый из четырех боковых гексациклов D_2^R является и боковым гексациклом одного из четырех D_2^{+dc} , по вершинам D_2^R граничит с четырьмя 30/11^{-dc}. Каждый 30/11 имеет общие боковые гексациклы с тремя D_2^{+dc} и общие вершины с тремя 30/11^{-dc}. Каждый D_2^{+dc} граничит по боковым гексациклам с D_2^R , 30/11 и двумя 30/11^{-dc}, а по вершинам — с четырьмя D_2^{+dc} . Каждый 30/11^{-dc} граничит по боковым гексациклам с четырьмя D_2^{+dc} , а по вершинам — с двумя D_2^R и двумя 30/11.

где $\gamma(\{240\})$ — кривизна политопа {240}; «+dc» увеличивает, а «-dc» уменьшает кривизну; закон сборки МДНАС обеспечивает в ней детерминированное распределение напряжений: наиболее напряженный канал 30/11 через промежуточные каналы 30/11^{-dc} и D_2^{+dc} соединяется с (почти ненапряженным) алмазным каналом D_2^R .

На более абстрактном уровне сборка АС из ПК определяется тем, что ПК табл. 35 задает определенную (под)систему неразложимой конечной системы корней (т. е. векторов решеток) или подсистему из объединения систем корней [169]. В частности, диаграммы Коксетера–Дынкина для ГЦК–решетки позволяют определить одношапочный октаэдр — ПК табл. 35, как ее порождающий полиэдр (соотношения (10) из [161]). Если ПК самодуальный, то один из составляющих его ПК соответствует положительным корням, а второй — отрицательным. Несамодуальным ПК может соответствовать набор корней из разных систем (решеток) корней [169, 170]. Иными словами, если конфигурациям соответствуют определенные алгебры, то подконфигурациям соответствуют определенные подалгебры или иные подструктуры этих алгебр [190, 191]. Возможные построения бесконечных решеток корней по конечным (под)системам корней определены, например, в [169, 170]. Таким образом, сопоставив набору ПК определенные подсистемы корней, мы получим АС, собранные из этих ПК по одному из определенных в [169, 170] алгоритмов. Конкретизация вышележащего требует более высокого, чем в ОКАС, математического уровня и возможна в рамках «алгебраической ОКАС».

Заключение

Математическая основа ОКАС изложена в основном в работах [164–169, 174], предисловие же наиболее общего труда [169] начинается с раздела «Загадки: решетка E_8 и решетка Лича», начало которого мы приведем полностью: «При изучении этих проблем происходят фантастические вещи! Имеются две упаковки шаров, одна в восьмимерном пространстве, называемая решеткой E_8 , и другая в двадцатичетырехмерном — решетка Лича Λ_{24} , неожиданно плотные, очень симметричные и имеющие массу замечательных и загадочных свойств ...». Охарактеризованная таким образом решетка E_8 — это 8-мерная алмазная структура, которая, будучи рассмотренной в E^3 , определяет уникальную структуру алмаза.

Эта уникальность структуры алмаза определяется в первую очередь тем, что она является:

- 1) алмазной упаковкой — объединением $D_3^+ = D_3 \cup [1] D_3$, где D_3 — это ГЦК–решетка;
- 2) тетракоординированной структурой, в которой каждый атом находится в центре правильного тетраэдра;
- 3) регулярным бихроматическим графом степени 4 и обхвата 6.

Необходимость адекватного отображения симметрии структуры алмаза (уникальность которой сохраняется в значительной степени и для родственных алмазу АС) обусловила построение ОКАС на основе следующих, тесно связанных между собой разделов алгебраической геометрии:

1) теории решеток, в которой определена последовательность вложения слоистых решеток $A_2 \subset D_3 \subset D_4 \subset \dots \subset E_8 \subset \dots \subset \Lambda_{24}$, представляющих собой сечения 24-мерной решетки Лича Λ_{24} . Подгруппой группы автоморфизмов Λ_{24} является группа Матье M_{24} , содержащая подгруппу $L_3(4)$ — группу автоморфизмов конечной проективной геометрии $PG(2, 4)$;

2) теории регулярных разбиений S^3 и H^3 ; в частности, реализуемого лишь в E^4 разбиения S^3 на правильные тетраэдры, представляющего собой политоп $\{3, 3, 5\}$, которому соответствует кольцо из 120 икосианов, определяющих и решетку E_8 (а в конечном счете и Λ_{24}) и тетракординированный политоп $\{240\}$. Разбиение H^3 на гиперболические соты $\{6, 3, 3\}$ отображает описанные в 2) и 3) свойства уникальности алмаза;

3) конечных проективных геометрий $PG(2, q)$, граф инцидентности которых является регулярным бихроматическим гамильтоновым графом степени $q + 1$ и обхвата 6. Конечная аффинная геометрия $AG(2, 4)$ определяет $Z^4 = D_4 \cup [1] D_4 = D_4^*$, а группой движений 3-мерного проективного пространства с эллиптической метрикой является $[3, 3, 5]/Z_2$ — фактор-группа группы $[3, 3, 5]$ по центру.

Вышеизложенное определило путь построения ОКАС, этапы которого мы конспективно изложим ниже:

1. Отправная точка построения ОКАС — это реализуемость разбиения на правильные тетраэдры лишь в 4-мерном «икосаэдре» (политопе $\{3, 3, 5\}$), которому соответствует кольцо из 120 икосианов, определяющее уникальную решетку E_8 . Порождающие элементы группы $[3, 3, 5]$ однозначно определяют объединения тетраэдров из $\{3, 3, 5\}$ — порождающие кластеры (пк) идеальных тетраэдрических структур: металлов, металлических стекол и т. п. Эти пак и элементарно-подобные им триангулированные полиэдры с числом вершин от 4 до 10 образуют систему пак, содержащую все полиэдры пустоты и квазиячейки, введенные Дж. Берналом для объяснения строения идеальной жидкости. Тетраэдрические структуры собираются из определенного набора пак, структурные фазовые переходы между ними определяются трансформациями пак, расположенных в одной строке системы пак.

2. Система пак позволяет определить порождающий кластер детерминированной алмазоподобной структуры (ПК) как невыпук-

лый полиэдр, вершины которого являются вершинами нерегулярного составного полиэдра, образованного двумя пк из системы пк, а граф, образованный объединением ближайших друг к другу вершин этих пк, представляет собой граф инцидентности подконфигурации конечной проективной плоскости $PG(2, q)$, $q = 2, 3, 4$. Если граф ПК образован объединением ближайших друг к другу вершин разных пк, то граф бихроматический, собран лишь из гексациклов и определяется дезарговой подконфигурацией $PG(2, q)$; если в ПК ближайшими друг к другу являются и вершины одного пк, то граф содержит пента(гепта)циклы и определяется недезарговой подконфигурацией $PG(2, q)$. Метрические соотношения в ПК определяются принадлежностью его «белых» и «черных» вершин к определенным пк из системы пк.

3. Алгоритм выделения подконфигураций плоскости $PG(2, q)$ основан на выделении из графа инцидентности $PG(2, q)$ его подграфа, определяющего нерегулярное разбиение сферы. Как рассматриваемый в E^3 объект проективной геометрии подконфигурация конечной проективной плоскости $PG(2, q)$ может оказаться и евклидовой. Наиболее важным является пример ПК алмаза (выделенного из структуры алмаза в 1985 г. Н. А. Бульенковым), представляющий собой невыпуклый параллелоэдр алмаза, определяемый евклидовой подконфигурацией, таблица инцидентности (ТИ) которой представляет собой ТИ конечной проективной плоскости $PG(2, 2)$ без трех знаков инцидентности. Группой ПК является группа, изоморфная (под)группе коллинеаций и корреляций $PG(2, q)$, $q = 2, 3, 4$ и содержащая группу симметрии ПК в качестве подгруппы.

4. Система ПК построена по принципу квадрата Кэли для всех пк из системы пк. Каждый ПК определяется как объединение пк строки и пк столбца; число вершин в ПК от 20 до 8; 20-вершинные ПК могут быть трансформированы в додекаэдр, что является принципиальным для выделения АС из всего класса тетракоординированных (клатраты, фуллериты и т. п.) структур. Квадратная матрица системы ПК разделена на подтаблицы, определяющие ее «политопную», «кристаллическую» и «промежуточную» части; конкретные $ПК_{ij}$, находящиеся в этих частях системы ПК, генерируют политопы, кристаллы и кристаллы (политопы) с закономерно введенными линейными дефектами (дисклинациями, дислокациями и т. п.). Группы равновершинных ПК сопрягаются автоморфизмами группы Матье M_{24} , которым соответствуют взаимные трансформации ПК, приводящие к структурным фазовым переходам между генерируемыми ими АС. В конечном счете структура системы ПК

определяется строением группы M_{24} — подгруппы автоморфизмов 24-мерной слоистой решетки Лича, определяемой решеткой E_8 .

5. АС собираются из определенного набора ПК, принадлежащих системе ПК. Например, кристаллические АС в E^3 и S^3 (кристаллы и политопы) генерируются одним ПК; кристаллы с линейными дефектами — минимум двумя (например, алмаз с прослойками лонсдейлита); более сложные детерминированные АС определяются более многочисленными наборами ПК. Фактически, посредством сопоставления вектору E^3 точки проективной плоскости, определяются законы сборки для АС, являющихся объединением линейных подструктур. В общем же случае закон сборки АС определяется соответствием между подконфигурациями конечных проективных плоскостей, определяющих ПК данного набора, и наборами векторов из соответствующих систем (решеток) корней.

Итак, построение ОКАС позволяет априори выводить детерминированные АС (в том числе не только кристаллические!) и определять возможные в них структурные фазовые переходы. Если такие АС являются кристаллическими (и обладают вершинами не более трех различных типов), то они, конечно, принадлежат к одному из указанных в [126] структурных типов.

В рамках ОКАС независимо воспроизводятся «структурные» результаты, полученные как в теоретических [134–139, 142–150, 192, 196], так и в экспериментальных работах [180–184]. Например, в [192] рассматривается синхронное вращение четырех троек вершин второй координационной сферы алмаза, позволяющее перейти от архимедова к гексагональному кубооктаэдру [179] через наиболее симметричное — икосаэдрическое расположение. В рамках ОКАС решение этой задачи описывается следующим образом: в конечной проективной плоскости $PG(2, 3)$ существует единственная максимальная подконфигурация, однозначно определяющая расположение $1 + 12 = 13$ белых и 13 черных вершин кластера АС, при котором 12 белых шаров занимают вершины икосаэдра; в $PG(2, 3)$ существуют и другие (не максимальные) подконфигурации, которые определяют кубооктаэдрические расположения этих шаров.

На геометрическом уровне ОКАС осуществляет замену евклидова базиса структурной кристаллографии на более общий базис алгебраической (проективной) геометрии, что приводит к расширению базисных для классической кристаллографии понятий; например, понятие регулярного полиэдра в ОКАС расширяется до составного регулярного полиэдра, политопа, регулярной карты на поверхности, (графа инцидентности) конечной проективной плоскости. На алгебраическом уровне ОКАС осуществляет переход от

группы, в которой определена лишь одна операция, к множествам (полям, алгебрам и т. п.), в которых определены минимум две операции. По крайней мере для АС, это расширение кристаллографии принципиально и структурно обусловлено.

В [171, 172] решетка E_8 определена как прафаза для всех квазикристаллов (решетка D_6 , определяющая икосаэдрические квазикристаллы [153], вкладывается в E_8), поэтому построенная в рамках ОКАС модель МДНАС (рис. 154, 155) может соответствовать и аппроксимантам «линейно-дефектных» гиперболических сот, и квазикристаллу с бесконечной точечной группой [141, 187].

Аморфные полупроводники продолжают оставаться важнейшими материалами для прикладного использования, но само понятие аморфной структуры остается «аморфным» [186]. Построение ОКАС открывает возможности и для начинающей развиваться [197] симметричной классификации тетракоординированных и тетраэдрических аморфных структур. Традиционная физика твердого тела делала упор на изучении периодических систем, в которых энергетические уровни характеризовались с помощью волнового вектора. В непериодической системе аморфной структуры описание с помощью волнового вектора неприменимо, поэтому необходимость подхода ОКАС для изучения «аморфных» АС представляется очевидной.

«Тетраэдрическая» часть ОКАС может успешно применяться и для адекватного симметричного описания металлов и сплавов, необходимого для объяснения экспериментальных фактов. Примером этого может служить применение ОКАС для объяснения экспериментальных фактов, наблюдаемых при мартенситном превращении [188].

Как и в [162], наиболее эффективным представляется применение ОКАС для исследований и управляемого синтеза тонких пленок, в которых частичный или полный отказ от монокристалльности и наличие напряжений программируется изначально. Малая толщина тонких пленок значительно расширяет возможности согласования напряжений с упругими (и неупругими) характеристиками материала пленки, и вместо кристалла мы можем получить закономерное, но не кристаллическое распределение линейных дефектов, приводящее к закономерной «осцилляции» допустимых напряжений. Построенная в рамках ОКАС модель максимально детерминированной некристаллической алмазоподобной структуры (МДНАС) позволяет утверждать, что для решения ряда задач (например, в микроэлектронике) более перспективными (по сравнению с получаемыми в настоящее время поликластерными алмазными пленками) будут МДНАС, сохраняющие достаточную приемст-

венность физических свойств при уходе от кристаллической структуры. Особенности строения позволяют МДНАС сохранять основные достоинства алмаза, будучи лишенными его определенных недостатков; например, в силу отсутствия плоскостей симметрии (рис. 154, 155) МДНАС будет лишена присущей алмазу хрупкости. Предварительные расчеты [198] позволяют полагать, что пленка с подобной организацией структуры будет представлять собой однородный алмазоподобный материал, который должен удовлетворять всем необходимым требованиям для создания нанoeлектронных систем.

Автор выражает глубокую признательность В. А. Копцику, Н. А. Бульенкову и М. И. Самойловичу за многолетний постоянный интерес к работе и стимулирующие обсуждения. Автор благодарен Л. И. Циноберу за многолетнюю постоянную помощь, сделавшую возможным само появление данной работы. Автор благодарит Л. Данцера, Н. П. Долбилина, С. С. Рышкова, В. С. Крапошина за обсуждение различных аспектов работы. Автор благодарит М. И. Миронова, Г. В. Семенкович, А. О. Семенковича, Ю. П. Буглова и Ю. А. Белякову, Е. В. Полянского за большую помощь в оформлении рукописи и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лейтунский О. И.* Об искусственных алмазах // Успехи химии. 1939. Т. 10. № 8. С. 40—43.
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука.
3. *Ройтбурд А. Л.* Особенности развития фазовых превращений // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 1. С. 184—188.
4. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост кристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
5. *Архипов Р. Т., Варфоломеева Т. Д., Попова С. В.* К вопросу о возникновении зародышей и механизм действия металлических катализаторов в процессе синтеза искусственного алмаза // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 1. С. 55—57.
6. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б. и др.* Контактные свойства марганецсодержащих бинарных расплавов и их влияние на степень превращения графита в алмаз // В кн.: «Сверхтвердые материалы». Вып. 1. Киев, 1979. С. 5—8.
7. *Kennedy C. S., Kennedy G. C.* The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res. 1976. V. 81. № 14. P. 2467—2470.
8. *Литвин Ю. А., Бутузов В. П.* О росте кристаллов искусственного алмаза в системе металл—углерод // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 5. С. 1123—1124.
9. *Кан Д.* О морфологической устойчивости растущего кристалла // В кн.: «Проблема роста кристаллов». М.: Мир, 1968. С. 127—144.
10. *Латтев В. А., Помчалов А. В., Белименко Л. Д., Самойлович М. И.* Влияние сокристаллизации графита на рост монокристаллов алмаза в системе металл—углерод // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1985. № 8. С. 1316—1320.
11. *Хакимов—Мальков В. Я.* Условия роста кристаллов, соприкасающихся с микропрепятствиями // В кн.: «Рост кристаллов». Т. 2. М.: Наука, 1959. С. 26.
12. *Санжарлинский Н. Г., Бокий Г. Б., Помчалов А. В. и др.* Влияние металлов, слабо взаимодействующих с углеродом, на кристаллизацию алмаза в системе углерод—металл // В кн.: «Адгезия расплавов и пайка материалов». Вып. 8. Киев: Наукова думка, 1981. С. 94—96.
13. *Бутузов В. П., Заднепровский Б. И., Латтев В. А.* Поле температур камеры высокого давления для синтеза сверхтвердых материалов // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1976. № 6. С. 19—22.
14. *Прихна А. И., Масленко Ю. С. и др.* Особенности методов измерения давления и температуры в аппаратах высокого давления // В кн.: «Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений». М.: Наука, 1978. С. 189—192.

15. *Кутеладзе С. С.* Основы теории теплообмена. Новосибирск: Наука, 1970. 659 с.
16. *Охотин А. С., Нечаева Т. В. и др.* Теплопроводность твердых тел. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1984. 320 с.
17. *Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 278 с.
18. *Бутузов В. П., Лаптев В. А., Заднепровский Б. И. и др.* Выращивание нитевидных кристаллов алмаза в системе металл—углерод при высоких давлениях и температурах // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 1. С. 88—90.
19. *Хателишвили Г. В., Безруков Г. Н., Лаптев В. А.* Морфологические характеристики и особенности двойниковых образований кристаллов алмаза марки САМ // Алмазы. 1972. Вып. 8. С. 1—8.
20. *Матусевич Л. М.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 362 с.
21. *Строителев С. А.* Образование двойников кристаллов алмаза // Минералогический сборник Львовского госуниверситета. 1967. Вып. 4. № 21. С. 17—19.
22. *Лаптев В. А., Новожилов А. Н.* Влияние среды кристаллизации на содержание парамагнитного азота в синтетических алмазах // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1978. Вып. 10. С. 8—12.
23. *Лаптев В. А., Новожилов А. И. и др.* Влияние состава шихты на содержание парамагнитного азота в алмазах марки САМ // Синтетические алмазы. 1977. Вып. 4. С. 16—18.
24. *Клюев Ю. А., Непша В. И., Безруков Г. Н.* Примесные центры в алмазе с неглубокими энергетическими уровнями // В кн.: «Легированные полупроводники». М.: Наука, 1975. С. 5—8.
25. *Лаптев В. А., Заднепровский Б. И., Фирсов В. И.* Изучение примесного состава синтетических монокристаллов алмаза // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1977. Вып. 12. С. 2—4.
26. *Макаров Е. С.* Изоморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат, 1973. 423 с.
27. *Богданов А. В., Викулин И. М.* Зависимость вида вольт—амперной характеристики синтетических алмазов от степени заполнения локальных уровней // Сверхтвердые материалы. 1984. № 3. С. 18—21.
28. *Бонч-Бруевич Н. Ф., Калашиков С. Н.* Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
29. *Ротнер С. М., Ротнер Ю. М., Кришук Г. В., Лаптев В. А.* О природе донорного центра в синтетическом алмазе // ФТП. 1983. Т. 17. № 2. С. 198—203.
30. *Halperin A., Nahum J.* Some optical and electrical properties of diamond // Phys. and Chem. Solids. 1961. V. 18. № 4. P. 297—306.

31. *Иванов В. Ф., Дятчев Ю. А., Лаптев В. А.* Диэлектрические свойства алмаза в диапазоне СВЧ // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1974. Вып. 7. С. 1–4.
32. *Иванов В. Ф., Никитин А. В., Самойлович М. И. и др.* // А. с. 369635 СССР. МКИ Н 01 С 13/00. Объемный резистор. 1973.
33. *Мартынов С. А., Лаптев В. А., Помчалов А. В. и др.* // А. с. 1658751 СССР. МКИ Н 01 С 7/04. Объемный резистор. 1991.
34. *Мартынов С. А., Лаптев В. А., Помчалов А. В. и др.* // А. с. 1723923 СССР. МКИ Н 01 С 7/04. Полупроводниковый резистор. 1991.
35. *Лаптев В. А., Помчалов А. В., Мартынов С. А. и др.* // А. с. 369635 СССР. МКИ Н 01 L 35/32, G 01 R 19/03. Способ изготовления полупроводникового термоэлектрического преобразователя. 1991.
36. *Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др.* Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980, 407 с.
37. *Федоров В. Б., Шоршоров М. Х., Хакимова Д. К.* Углерод и его взаимодействия с металлами. М.: Metallургия, 1978.
38. *Самойлович М. И., Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Подольских Л. Д.* Азот в алмазе. Исследование структуры дефектов в кристаллах синтетического алмаза с различными примесями // В кн.: «Магнитная и оптическая спектроскопия минералов и горных пород». Казань: Изд. КГУ, 1974. С. 31–53.
39. *Начальная Т. А., Подзярей Г. А., Шульман Л. А., Шульженко А. А.* Концентрация парамагнитного азота в легированных синтетических алмазах и их прочность // В сб.: «Синтетические алмазы». Киев, 1978. Вып. 3. С. 10–14.
40. *Радянский В. М., Никитин А. В., Санжарлинский Н. Г. и др.* Особенности спонтанной кристаллизации алмазов в присутствии связанного азота // Сверхтвердые материалы. 1979. № 2. С. 8–11.
41. *Радянский В. М., Узварик Т. А., Никитин А. В., Самойлович М. И.* О влиянии азота на карбидообразование в системе Ni–Mn–C при высоких температурах и давлениях // В сб.: «Синтетические алмазы». Киев, 1979. Т. 7. № 3. С. 3–5.
42. *Соболев Е. В.* Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза // В кн.: «Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии». Новосибирск: Наука, 1978. С. 245–256.
43. *Бокий Г. Б., Никитин А. В., Пепин С. В.* Химический транспорт углерода азотсодержащими «промежуточными соединениями» как особенность механизма синтеза природных алмазов // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 3. С. 711–714.

44. Божий Г. Б., Кирова Н. Ф. Особенности кристаллизации и некоторые свойства алмазов, синтезированных с азотсодержащими добавками // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 3. С. 631–637.
45. Клюев Ю. А., Дуденков Ю. А., Нетица В. И. Некоторые особенности условий образования алмазов по формам их роста и распределение примесных оптически активных центров // Геохимия. 1973. № 7. С. 1029–1036.
46. Angel B. R., Smith M. J. A., Charettl J. J. Correlation between the nitrogen impurity content and the crystal habit of synthetic diamond // Nature (Engl.). 1968. V. 218. № 5148. P. 1246–1247.
47. Начальная Т. А., Шульман Л. А. О связи между концентрацией парамагнитного азота и габитусом монокристаллов синтетических алмазов по данным ЭПР // В сб.: «Синтетические алмазы». Киев, 1973. Вып. 3. С. 11–13.
48. Evans T. Diamonds // Contemp. Phys. London, 1976. V. 17. № 1. P. 45–53.
49. Клюев Ю. А., Нетица В. И., Безруков Г. Н. ИК-исследования синтетических алмазов // Алмазы. 1972. Вып. 9. С. 1–5.
50. Клюев Ю. А., Налетов А. М., Нетица В. И. и др. Превращение оптически активных центров в синтетических алмазах под действием температуры // Журн. физ. хим. 1982. Т. 56. № 3. С. 524–531.
51. Бутыленко А. К., Игнатьева И. Ю. Диаграмма плавкости системы Mn–Ni–C // Докл. АН УССР. Сер. А. 1976. № 1. С. 79–83.
52. Бутыленко А. К., Игнатьева И. Ю. Влияние давления до 60 кбар на диаграмму плавкости системы Mn–Ni–C // Докл. АН УССР. Сер. А. 1977. № 2. С. 96–100.
53. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Иностран. литер., 1962. 1488 с.
54. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
55. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
56. Фрамм Е., Гебхарт Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980, 712 с.
57. Хаджи В. Е., Цинобер Л. И., Штеренлихт Л. И. и др. Синтез минералов. Т. 1. М.: Недра, 1987. 487 с.
58. Аверин В. В., Ревякин А. В., Федорченко В. И., Козина Л. Н. Азот в металлах. М.: Металлургия, 1976. 153 с.
59. Шиняев А. Я. Фазовые превращения и свойства сплавов при высоком давлении. М.: Наука, 1973. 153 с.
60. Найдич Ю. В., Логинова О. Б., Перевертайло В. М., Шульженко А. А. Межфазные и капиллярные явления в процессе синтеза алмазов при высоких давлениях в присутствии металлических

- расплавов // В кн.: «Адгезия и пайка материалов». Киев: Наукова думка, 1981. Вып. 7. С. 12–20.
61. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б. и др.* Об исследовании смачиваемости твердых тел металлическими расплавами при сверхвысоком давлении // В кн.: «Поверхностные свойства расплавов». Киев: Наукова думка, 1982. С. 183–193.
62. *Самойлович М. И., Заднепровский Б. И., Никитин А. В. и др.* Способ выращивания алмазов // Авт. свид. № 782658 (СССР). Приор. от 30.08.1979.
63. *Hartmann H., Narten H.* Manufacture and thermal decomposition of pure magnesium cyanamide // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1951. V. 267. № 1–3. P. 37–38.
64. *Schroeder J., Kolačzkowski A.* Analysis of kinetics and mechanism of thermal dissociation of calcium cyanamide // *Chem. Stocow.* 1966. V. 10. № 1. P. 19–33.
65. *Bernard M. A., Chemin A.* Nickel and Cobalt cyanamides // *C. R. Acad. Sc.* 1966. V. 262. P. 282–290.
66. *Павлов А. М.* Превращение цианамидных солей некоторых металлов в цианидные соли // Автореф. канд. дисс. Горький, 1965. 10 с.
67. *Самсонов Г. В.* Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969. 265 с.
68. *Зажигаев Л. О., Кишьян А. А., Романников Ю. А.* Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. М.: Атомиздат, 1978. 232 с.
69. *Гельперин Н. И., Носов Г. А.* Основы техники кристаллизации расплавов. М.: Химия, 1975. 352 с.
70. *Хамский Е. В., Подозерская Е. А., Фрейдин Б. М. и др.* Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ. Л.: Наука, 1969. 135 с.
71. *Заднепровский Б. И., Новожилов А. И., Самойлович М. И. и др.* Влияние некоторых соединений азота на кристаллизацию алмаза в системе металл–графит // В кн.: «Химия элементоорганических соединений». Горький: изд. ГГУ, 1983. С. 71–75.
72. *Бурyleв Б. П.* Растворимость углерода в металлах и сплавах // *Журн. физ. хим.* 1969. Т. 43. № 6. С. 1365–1378.
73. *Федосеев Д. В., Дерягин Б. В.* О нуклеации алмаза // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 238. № 1. С. 91–94.
74. *Минков И. И., Шевяков В. П., Дымов Б. К., Бубенков И. А.* Исследование синтеза алмаза из различных углеродных структур // В кн.: «Алмазы и сверхтвердые материалы. М.: НИИМаш, 1979. Вып. 3. С. 1–3.
75. *Яворский Б. М., Детлаф А. А.* Справочник по физике. М.: Наука, 1964. 847 с.

76. Шульман Л. А. ЭПР-спектры на примесь азота в синтетическом алмазе // В кн.: «Синтетические алмазы». Киев, 1968, Вып. 1. С. 8–12.
77. Блюменфельд Л. А. Применение ЭПР в химии. М.: Наука, 1964. 433 с.
78. Квасница В. Н. Мелкие алмазы. Киев: Наукова думка, 1985. 216 с.
79. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 222 с.
80. Вавилов В. С., Гиппиус А. А., Конорова Е. А. Электронные и оптические процессы в алмазе. М.: Наука, 1985.
81. Алмаз в электронной технике. М.: Энергоатомиздат, 1990.
82. Sumiga H., Saton S., Yazn S. Synthesis of high-purity and high-quality diamond crystals // Сверхтвердые материалы. 1998. № 1. С. 14–24.
83. Концевой Ю. А. Особенности построения групповой технологии полупроводниковых приборов на основе алмаза // Труды семинара «Алмаз: физика и электроника». Вып. 4. М. 1993. С. 17–22.
84. Мэклин Э. Д. Терморезисторы. М.: Радио и связь, 1983.
85. Крячков В. А., Хряпенок С. Е., Детчьев Ю. А. и др. Прецизионные алмазные терморезисторы для электронных тепловых датчиков // Матер. междунар. научно-технической конф. «Высокие технологии в промышленности России». М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1999. С. 315–320.
86. Блохин Ю. И., Олеск А. О. Полупроводниковые датчики. Состояние проблемы // Приборы и системы управления. 1989. № 1. С. 14–15.
87. Дигонский В. В., Дигонский С. В. Закономерности образования алмаза. С.-Петербург: Недра, 1992.
88. Field J. T. The properties of natural and synthetic diamond. Academic Press, 1991. P. 395–422.
89. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986.
90. Гонтарь А. Г. и др. Дрейфовая подвижность дырок в кристаллах синтетического полупроводникового алмаза // ФТТ. 1986. Т. 16. Вып. 11. С. 1243–1247.
91. Крячков В. А., Детчьев Ю. А., Санжарлинский Н. Г. и др. Оптимизация технологии легирования синтетических полупроводниковых алмазов // Разведка и охрана недр. 1995. № 3. С. 33–36.
92. Крячков В. А., Пель Э. Г., Детчьев Ю. А. и др. Исследование энергетического спектра в запрещенной зоне СПА // Электронная техника. 1990. Вып. 2. № 1. С. 3–7.
93. Природные алмазы России. М.: Полярон, 1997.
94. Болткас Б. И. Компенсированный кремний. Л.: Наука, 1972.

95. *Крячков В. А., Хряпенок Е. С., Детчнев Ю. А. и др.* О возможности получения прецизионных термосенсоров на кристаллах СПА, выращенных методом спонтанной кристаллизации // Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, структура, применение». Т. 2. Александров, 1999. С. 276–282.
96. *Давыдов А. А., Еремец Е. И., Ревин О. Г. и др.* Спектры примесного поглощения и энергия активации проводимости СПА // Сверхтвердые материалы. 1990. № 2. С. 8–13.
97. *Мухачев Ю. С., Татаринев В. С., Парфианович И. А.* Электронные процессы на поверхности алмаза // Алмаз и сверхтвердые материалы. 1976. Вып. 9. С. 12–17.
98. *Штурман В. Л., Кулакова И. И., Руденко А. П.* Исследования химического состояния поверхности алмаза в зависимости от условий обработки // Алмаз и сверхтвердые материалы. 1979. Вып. 8. С. 3–6.
99. *Баженов В. К., Видулин В. М., Гонтарь А. С.* Синтетические алмазы в электронике (обзор) // ФТП. Т. 19. Вып. 1985. С. 1385–1365.
100. *Вишневецкий А. С., Гонтарь А. С.* Об электропроводности кристаллов синтетического алмаза // ФТП. 1977. Т. 11. Вып. 2. С. 2024–2026.
101. Синтез сверхтвердых минералов. Т. 1. Киев: Наукова думка, 1986. С. 235–240.
102. *Шкловский В. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
103. Измерения в промышленности. В 3-х томах. М.: Металлургия, 1990.
104. *Шашков А. Г.* Терморезисторы и их применение. М.: Энергия, 1967.
105. *Крячков В. А., Детчнев Ю. А., Хряпенок Е. С. и др.* Датчики и приборы на основе синтетического алмаза // Труды семинара «Алмаз: физика и электроника». Вып. 1. М., 1992. С. 25–27.
106. *Бульбасов В. С., Кормилицын Л. М., Мухуров Н. И.* Высокотемпературная микроэлектроника // Зарубежная электронная техника. 1989. № 7. С. 57–77.
107. *Новиков Н. В., Кочержинский Ю. А., Шульман Л. А. и др.* Физические свойства алмаза. Справочник. Киев: Наукова думка.
108. *Шефтель И. Т.* Терморезисторы. М.: Наука, 1973.
109. *Дружинин А. Я.* Импульсные устройства с электротепловыми элементами. М.: Радио и связь, 1985.
110. *Моряков О. С.* Производство корпусов полупроводниковых приборов. М.: Высшая школа, 1985.

111. *Столярчук П. Г., Гаштар Э. М., Вишневский А. С. и др.* Свойства и характеристики термопреобразователей из СПА // Тез. докл. Международного семинара «Сверхтвердые материалы». Т. 1. 1987. С. 169–170.
112. *Букреев И. Н., Шер Ю. А., Шипов В. С.* Электротепловые функциональные элементы // В кн.: «Микроэлектроника». Вып. М.: Сов. радио, 1974. С. 79–90.
113. *Семенов А. П., Поздняков В. В., Крапошина Л. Б.* Трение и контактное взаимодействие графита и алмаза с металлами и сплавами. М.: Наука, 1974.
114. Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987.
115. *Ротнер Ю. М., Голинбиевский Н. Н., Литовченко Л. Ф. и др.* Получение омических контактов к СПА методом вакуумного напыления // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 1. С. 226–227.
116. *Марченко А. Н.* Управляемые полупроводниковые резисторы. М.: Энергия, 1978.
117. *Спектор С. А.* Электрические измерения физических величин. Л.: Энергоатомиздат, 1987
118. *Виглеб Г.* Датчики. М.: Мир, 1989.
119. *Ленк Д.* Электронные схемы. М.: Мир, 1983.
120. *Карапетьянци М. Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
121. *Суптеля В. В., Мартынов С. А., Безделкин В. В. и др.* Отчет по НИР «Исследование возможности повышения интенсивности выделения алмазов из спеков». М.: МИРЭА, 1971. 108 с.
122. *Муханов В. А.* Усовершенствование процесса выделения алмаза из алмазосодержащих спеков // Труды ВНИИСИМС. Синтез минералов и методы их исследования. Т. 14. С. 360–368.
123. *Турова Н. Я.* Неорганическая химия в таблицах. М.: Высший химический колледж РАН, 1999. 140 с.
124. *Mordkovich V. Z., Ohki Y., Yoshimura S. et al.* Potassium oxygen graphite intercalation compounds // Synth. Metals. 1994. V. 60. № 1. P. 79–83.
125. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G.* Intercalation compounds of graphite // Adv. in Physics. 1981. V. 30. № 2. P. 139–326.
126. *Delgado F. O., Dress A. W. M., Huson D. H. et al.* Systematic enumeration of crystalline networks // Nature. 1999. V. 400. P. 644–647.
127. *Федоров Е. С.* Симметрия и структура кристаллов. М.: АН СССР, 1949. 630 с.
128. *Зоркий П. М.* Сверхсимметрия молекулярных кристаллических структур // В кн.: «Проблемы кристаллохимии». М.: Наука, 1984. С. 102–134.
129. *Асланов Л. А.* Структуры веществ. М.: МГУ, 1989. 161 с.

130. *Koptsik V. A.* Advances in theoretical crystallography. Colour symmetry of defect crystals // *Krist. und Technik.* 1975. V. 10. № 3. P. 231–245.
131. *Копцик В. А.* Принципы симметризации–диссимметризации Шубникова–Кюри для составных физических систем // В кн.: «Проблемы современной кристаллографии». М.: Наука, 1975. С. 42–60.
132. *Копцик В. А.* Теретико–групповые методы в физике реальных кристаллов и теории структурных фазовых переходов // В кн.: «Теоретико–групповые методы в физике». Т. 1. М.: Наука, 1980. С. 368–381.
133. *Бульенков Н. А.* Модель диспирационной алмазоподобной аморфной структуры (ДААС) и значение возможности образования микровключений ДААС в бездислокационном кремнии // *ДАН СССР.* 1985. Т. 284. С. 1392–1396.
134. *Бульенков Н. А.* Кооперативный (бимодульный) механизм образования различных преципитатов в бездислокационном кремнии // *ДАН СССР.* 1986. Т. 290. № 3. С. 605–610.
135. *Бульенков Н. А.* Периодические диспирационно–модульные алмазоподобные структуры связанной «воды» – возможные конструкции определяющих конформацию биополимеров в структурах их гидратов // *Кристаллография.* 1988. Т. 33. № 2. С. 422–444.
136. *Bul'enkov N. A., Cynober L. I.* Dispersion–module simulation of sources of helicoidal crystal layers in diamond–like structures // 12–th European crystallographic meeting. Collected abstract. V. 2. Moscow, 1989. P. 45.
137. *Бульенков Н. А.* Самоорганизующиеся триплетные структуры идеальных фракталов «связанной воды» с симметрией D_3 и T . Параметрические фрактально–триплетные структуры связанной воды в виде замкнутых поверхностей и возможность надмолекулярной самосборки на них капсул вирусов // *Кристаллография.* 1990. Т. 35. № 1. С. 147–154; С. 155–159.
138. *Бульенков Н. А.* О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // *Биофизика.* 1991. Т. 36. № 2. С. 181–242.
139. *Bulienkov N. A.* Three possible branches of determinate modular generalization of crystallography // *Fields institute monographs.* 1998. V. 10. P. 67–134.
140. *Danzer L.* Three–dimensional analogs of the planar Penrouse tilings and quasicrystals // *Discrete Match.* 1989. 76. P. 1–7.
141. *Тханг Л. Т. К., Пиунихин С. А., Садов В. А.* Геометрия квазикристаллов // *УМН.* 1993. Т. 48, № 1, С. 41–102.

142. *Mosseri R., Sadoc J. F.* Order and disorder in amorphous, tetrahedrally coordinated semiconductors A curved-space description // *Phil. Mag. B.* 1982. V. 45. № 5. P. 467–483.
143. *Mosseri R., Vincenzo D. P. Di, Sadoc T. F., Brodsky M. H.* Polytope model and electronic and structural properties of amorphous semiconductors // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. № 6. P. 3974–4000.
144. *Sadoc J. F., Rivier N.* Hierarchy and disorder in non-crystalline structures // *Phil. Mag. B.* 1987. V. 55. № 5. P. 537–573.
145. *Sadoc J. F., Mosseri R.* Icosahedral order, space and quasicrystals // In: «Aperiodicity and order». V. 3. Academic press, 1989. P. 163–189.
146. *Nelson D. R.* Order, frustration, and defects in liquids and glasses // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. № 10. P. 5515–5535.
147. *Rivier N., Duffy D. M.* On the topological entropy of atomic liquids and the latent heat of fusion // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15. P. 2867–2874.
148. *Mosseri R., Sadoc J. P.* Polytopes and projection method: an approach to complex structures // *J. De Physique. C-3.* 1986. V. 47. P. 281–297.
149. *Kleman M.* Curved crystals, defects and disorder // *Advances In Physics.* 1989. V. 38. № 6. P. 605–667.
150. *Галиулин П. В.* Высшая кристаллография алмаза // *Материаловедение.* 1999. № 6. С. 2–5.
151. *Руднев С. В.* Групповой подход к решеткам в эллиптическом пространстве // В кн.: «ICS моделирование роста и деформации кристаллов минералов». Томск: изд. Томского ун-та, 1994. С. 43–56.
152. *Манжар В. В.* Твердые тела с ближним порядком в рамках локального подхода, основанного на математическом аппарате теории расслоенных пространств // *Препринт № 9-93.* Львов, 1993. 36 с.
153. *Kramer P., Papadopolos Z., Schlottman M., Zeidler D.* Projection of the icosahedral Danzer tiling from the root lattice D_6 // *Preprint TPT-QC-92-09-1.* Tubingen.
154. *Домрачев Г. А., Лазарев А. И.* Роль чисел в моделях аперiodических структур // XVI научные чтения им. академика Н. В. Белова. Нижний Новгород, 1997. С. 79–81.
155. *Куроп А. Г.* Теория групп. М.: Наука, 1967. 648 с.
156. *International tables for crystallography.* Vol. A. Space-group symmetry. Reidel, 1983. 854 p.; Addition. 1985. 119 p.
157. *Талис А. Л., Котчик В. А.* Веночные алгоритмы построения модульных кристаллических структур // *Кристаллография.* 1990. Т. 35. Вып. 6. С. 1347–1353.

158. *Danzer L., Popadopoulos Z., Talis A.* Full equivalence between Socolar's tilings and the (A, B, C, K)-tilings leading to a rather natural decoration // *Int. J. Mod. Phys. B.* 1993, V. 7. № 6–7. P. 1379–1386.
159. *Талис А. Л.* Тетракоординированные структуры в рамках модульного подхода // *Труды II Международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов».* Александров, 1995. С. 117–144.
160. *Талис А. Л.* Обобщенная кристаллография алмазоподобных структур // В кн.: «Синтез минералов и методы их исследования». Труды ВНИИСИМС. Т. 14. Александров, 1997. С. 161–199.
161. *Талис А. Л.* Априорный вывод алмазоподобных структур в рамках обобщенной кристаллографии // В кн.: «Синтез минералов и методы их исследования». Труды ВНИИСИМС. Т. 15. Александров, 1998. С. 97–132.
162. *Талис А. Л.* Построение обобщенной кристаллографии алмазоподобных структур на основе алгебраической геометрии. Часть I // *Труды IV Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение».* Александров, 1999. С. 219–275.
163. *Ефимов Н. В.* Высшая геометрия. М.: Наука, 1978. 576 с.
164. *Coxeter H. S. M.* Regular Polytopes. Dower, New-York, 1973. 321 p.
165. *Коксетер Г. С. М., Мозер У. О.* Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп. М: Наука, 1980. 240 с.
166. *Коксетер Г. С. М.* Введение в геометрию. М: Наука, 1966. 648 с.
167. *Coxeter H. S. M.* // *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A.* 1930, V. 229. P. 346.
168. *Coxeter H. S. M.* Self-dual configurations and regular graphs // *Bull. Amer. Math. Soc.* 1950. V. 56. P. 413–455.
169. *Конвей Дж., Слоэн Н.* Упаковки шаров, решетки и группы. Т. 1, 2. М.: Мир, 1990. 791 с.
170. *Moody R. V., Patera J.* Voronoi and Delaunay cells of root lattices: classification of their faces and facets by Coxeter-Dynkin diagrams // *J. Phys. A: Math. Gen.* 1992. V. 25. P. 5089–5134.
171. *Moody R. V., Patera J.* Quasicrystals and icosians // *J. Phys. A: Math. Gen.* 1993. V. 26. P. 2829–2853.
172. *Moody R. V., Patera J.* The E_8 family of quasicrystals. Proc. of the NATO Advanced Research Workshop. San Antonio, Texas, January, 1993. 8 p.
173. *Рингель Г.* Теорема о раскраске карт. М.: Мир, 1977. 256 с.
174. *Картези Ф.* Введение в конечные геометрии. М.: Наука, 1980. 320 с.
175. *Гильберт Д., Кон-Фоссен С.* Наглядная геометрия. М.: Наука, 1981. С. 289.

176. *Лелон-Ферран Ж.* Основания геометрии. М.: Мир, 1989. 312 с.
177. *Бернал Дж.* О роли геометрических факторов в структуре материи // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 4. С. 507–519.
178. *Бернал Дж.* О структуре жидкости. Рост кристаллов. М.: Наука, 1965, Т. 5., С.149–162.
179. *Галиулин Р. В.* Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 136 с.
180. *Хорнстра Дж.* Дислокации в решетке алмаза // В кн.: «Дефекты в кристаллах полупроводников». М.: Мир, 1969. С. 15–37; Модели межзеренных границ в решетке алмаза. Там же. С. 72–99.
181. *Tolbert S. H., Herhold A. B., Brus L. E., Alivisatos A. P.* Pressure-Induced structural transformations in Si nanocrystals: surface and shape effects // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 23. P. 4384–4387.
182. *Chadi D. J.* New crystalline structures for Si and Ge // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 6485–6489.
183. *Gruttner A., Nesper R., Schnering H. G.* Neue metastabile Germanium-Modifikationen allo-Ge und 4H-Ge aus Li Ge // Angew. Chem. 1982. Bd. 94. S. 933.
184. *Гончаров А. Ф.* Устойчивость алмаза при высоких давлениях // УФН. 1987. Т. 152. № 2. С. 317–332.
185. *Талис А. Л., Самойлович М. И., Миронов М. И.* Четырехмерная геометрия и структурные особенности тонких алмазоподобных пленок // Материалы X Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». Часть 1. Ярославль, 1999. С. 19–32.
186. *Талис А. Л., Самойлович М. И., Миронов М. И.* Алмазоподобные «аморфные» и «неаморфные» структуры как объекты обобщенной кристаллографии // Тезисы докладов II Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». С.–Пб, 2000. С. 8.
187. *Самойлович М. И., Талис А. Л., Миронов М. И.* Максимально детерминированные некристаллические алмазоподобные структуры как квазикристаллы с точечной группой бесконечного порядка // Материалы II Всероссийской научной конференции «Молекулярная физика неравновесных систем». Иваново, 2000. С. 248–255.
188. *Крапошин В. С., Талис А. Л., Панкова М. Н.* Политопный топологический подход к описанию мартенситного превращения // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999. № 8. С. 23–28.
189. *Крапошин В. С., Талис А. Л., Голиков В. А.* Периодическая и иерархическая укладка икосаэдрических кластеров: фуллериты и квазикристаллы // Тезисы докладов Международной конференции по росту и физике кристаллов, посвященной памяти М. П. Шаскольской. М.: МИСиС. 1998. С. 134–135.

190. *Биркгоф Г.* Теория решеток. М.: Наука, 1984. 564 с.
191. *Понтрягин Л. С.* Непрерывные группы. М.: Наука, 1984. 520 с.
192. *Yasushi I.* Propagating local positional order in tetrahedrally bonded system. Acta cryst. 1988. A44. P. 987–998.
193. *Crain J., Ackland G. J., Maclean J. R. et al.* Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 13043–13046.
194. *Рид М.* Алгебраическая геометрия для всех. Новокузнецк: ИО НФМИ, 1998. 148. с.
195. *Багрий Е. И.* Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
196. *Polk D. E.* Structural model for amorphous silicon and germanium // J. Non-Cryst. Solids. 1971. V. 5. P. 365–376.
197. *Schmitz J., Peters J., Trebin. H.-R. Z.* An icosahedral quasicrystalline for amorphous semiconductor // Phys. B. 1996. V. 100. P. 57–62.
198. *Бульенков Н. А., Талис А. Л., Самойлович М. И., Миронов М. И.* Тонкие алмазоподобные пленки как объект модульного подхода // Материалы 7 Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». Москва—Йошкар—Ола, 1996. С. 54–64.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Детчуев Ю. А.</i>	210, 267, 274
<i>Заднепровский Б. И.</i>	23, 45, 179
<i>Крячков В. А.</i>	210, 267, 274
<i>Лаптев В. А.</i>	75, 274
<i>Мартынов С. А.</i>	274
<i>Муханов В. А.</i>	144, 314
<i>Носухин С. А.</i>	144, 267
<i>Петрова Н. И.</i>	289
<i>Помчалов А. В.</i>	75
<i>Самойлович М. И.</i>	4, 23, 45, 179, 210, 274
<i>Санжарлинский Н. Г.</i>	4, 45, 144, 210, 267, 274
<i>Талис А. Л.</i>	321
<i>Хряпенок С. Е.</i>	210, 274

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
ЧАСТЬ 1 СИНТЕЗ АЛМАЗА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	
Глава 1. Термодинамические особенности прямого превращения графита в алмаз и кристаллизация алмаза из пересыщенного раствора углерода. <i>М. И. Самойлович, Н. Г. Сапжарлинский.</i>	4
Глава 2. Аппаратура для синтеза алмаза. <i>М. И. Самойлович, Б. И. Заднепровский.</i>	23
Глава 3. Физико-химические параметры и их роль в процессе кристаллизации алмаза в системе расплав металла-углерод. <i>М. И. Самойлович, Н. Г. Сапжарлинский, Б. И. Заднепровский.</i>	45
Глава 4. Выращивание диэлектрических и полупроводниковых монокристаллов алмаза и некоторые их свойства. <i>В. А. Латтев, А. В. Помчалов.</i>	75
Глава 5. Кристаллизация алмаза в квазиизотермических условиях. <i>Н. Г. Сапжарлинский, В. А. Муханов, С. А. Носулин.</i>	144
Глава 6. Влияние азота на процессы кристаллизации алмаза в системе металл-графит. <i>Б. И. Заднепровский, М. И. Самойлович.</i>	179
Глава 7. Синтез полупроводникового алмаза и термосенсоры на его основе. <i>Н. Г. Сапжарлинский, В. А. Крячков, Ю. А. Детчугев, С. Е. Хрятеиков, М. И. Самойлович.</i>	210
Глава 8. Об электропроводности кристаллов полупроводникового алмаза <i>p</i> -типа проводимости, выращенных в поле температурного градиента. <i>С. А. Носулин, Н. Г. Сапжарлинский, В. А. Крячков, Ю. А. Детчугев.</i>	267
Глава 9. Чувствительные элементы для датчиков внешних воздействий на основе полупроводникового алмаза. <i>В. А. Крячков, Ю. А. Детчугев, В. А. Латтев, С. А. Мартынов, Н. Г. Сапжарлинский, С. Е. Хрятеиков, М. И. Самойлович.</i>	274
Глава 10. Физико-химические основы выделения алмазов из спеков в расплаве солей. <i>Н. И. Петрова.</i>	289
Глава 11. Выделение алмаза из алмазосодержащих спеков модифицированным кислотным с щелочной доработкой способом. <i>В. А. Муханов.</i>	314
ЧАСТЬ 2. ОБОБЩЕННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР	
Глава 12. Построение обобщенной кристаллографии алмазоподобных структур на основе алгебраической геометрии. Часть II. <i>А. Л. Талис.</i>	321
Список литературы	402
Авторский указатель	415

Производственное издание
Синтез минералов. Том 3

Сдано в набор 20.06.2000. Подписано в печать 21.08.2000.
Гарнитура Петербург. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ 498
Оригинал-макет — А. О. Семенович

Отпечатано в типографии Патриаршего издательско-полиграфического центра
г. Сергиев Посад (тел./факс 721-26-45)

