

Г. Н. БЕЗРУКОВ
В. П. БУТУЗОВ
М. И. САМОЙЛОВИЧ

СИНТЕТИЧЕСКИЙ АЛМАЗ

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
(ВНИИСИМС)

Г. Н. БЕЗРУКОВ,
В. П. БУТУЗОВ,
М. И. САМОЙЛОВИЧ

СИНТЕТИЧЕСКИЙ АЛМАЗ



МОСКВА, «НЕДРА»
1976

Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Самойлович М. И. Синтетический алмаз. М., «Недра», 1976. 119 с. (М-во геол. СССР, Всесоюз. ордена Трудового Красного Знамени науч.-исслед. ин-т синтеза минер. сырья).

В книге рассмотрены проблемы искусственного получения алмазов, аппаратура, применяемая при этом, методика экспериментальных работ. Детально освещены вопросы кристаллизации алмазов, их зарождение и рост, морфологические особенности и некоторые физические характеристики, проявляющиеся в зависимости от заданных условий синтеза.

Работа представляет интерес для минералогов, геологов, физиков и других специалистов, занимающихся синтезом минералов и изучением процессов природного алмазообразования.

Табл. 8, ил. 85, список лит. — 198 назв.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проявляется большой интерес к синтетическим алмазам, обусловленный прежде всего тем, что появилась возможность искусственным путем создавать кристаллы, обладающие способностью обрабатывать самые твердые материалы. Возникла новая отрасль промышленности, выпускающая синтетические алмазы. Если в начальный период работ по синтезу алмазов получаемые кристаллы характеризовались весьма низким качеством и представляли собой отдельные осколки или сrostки, то сейчас синтезируют монокристалльные алмазы достаточно крупного размера. Это позволило не только найти новые области применения их в народном хозяйстве, но и начать углубленные исследования различных физических характеристик синтетических алмазов. В настоящее время установлено, что в процессе роста можно активно влиять на такие физические свойства, как прочность, микротвердость, цвет, создавать определенные дефекты в кристаллах, вводить примеси, изменяющие спектры ЭПР, ИК, термолюминесценции и др.

Сравнение природных и синтетических алмазов показало, что они во многом сходны. Условия формирования синтетических монокристаллов позволяют в некоторой степени судить о влиянии внешних факторов на особенности кристаллизации алмазов в природе.

Авторы уже более десяти лет занимаются синтезом и изучением синтетических монокристалльных алмазов. Ими собран обширный фактический материал, положенный в основу этой книги. В работе лишь упомянуты вопросы, связанные с эпитаксиальным синтезом алмазов, с получением балласа и

карбонадо, поскольку исследования касались лишь одного направления — синтеза монокристаллов алмаза в условиях высоких давлений и температур при выращивании из раствора в расплаве. Это направление наиболее широко развито в промышленности как в СССР, так и за рубежом. Настоящая книга дает представление об аппаратуре, применяемой для синтеза алмазов, методике проведения экспериментальных работ, рассматривает вопросы спонтанной кристаллизации алмазов, их зарождения и роста, а также физические особенности кристаллов, проявляющиеся в зависимости от заданных условий синтеза.

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА АЛМАЗОВ

Алмаз — один из наиболее интересных минералов в природе. Вопросами его происхождения и искусственного получения ученые занимаются уже более ста лет. Несмотря на то, что в настоящее время человечество знает об этом минерале достаточно много, все же ни генезис алмазов, ни оптимальные параметры его искусственного получения окончательно не установлены.

В истории развития синтеза алмазов отражается технический прогресс человечества за последние 100—150 лет. Если в прошлом столетии алмаз использовался как украшение, то в настоящее время он все шире и шире применяется в промышленности. Исключительная твердость алмаза, его высокая абразивная способность позволяют с высокими скоростями и большой точностью обрабатывать самые твердые материалы, проходить в кратчайшие сроки глубокие скважины. Первые опыты по искусственному получению алмазов были обусловлены надеждой на получение ювелирных кристаллов, способных конкурировать с природными драгоценными камнями. В настоящее время направленность работ по синтезу определяется техническим прогрессом.

Первые попытки искусственного получения алмазов связаны с именем основателя Харьковского университета В. Н. Каразина, который в 1841 г. писал: «Случилось мне добыть вещество в кристаллах, которое профессор Сухомлинов почел подходящим еще ближе к алмазу... Это было в январе или феврале 1823 года...» (Блох, 1940). В 1829 г. об успешном решении вопроса синтеза алмазов сообщил Каньяр де ла Тур; дублировавший опыты В. Н. Каразина (Бутузов, 1966). Особое место занимают опыты Д. Геннея (Hannay, 1880), использовавшего для синтеза алмазов смесь углеводов, лития и костного масла. Эта композиция помещалась в герметически запаенные сосуды и подвергалась нагреванию до температуры красного каления. По данным Д. Геннея, плотность полученных кристаллов составляет $3,5 \text{ г/см}^3$ и содержит до 97,85% углерода (Man-made diamonds, 1955). Кристаллы, полученные им, хранятся и сейчас в Лондонском музее и действительно являются кристаллами алмаза, что подтверждено рентгенографическими исследованиями Баннистера и Лонсдейла (Bannister, Lonsdale, 1943). В 1893 г. К. Д. Хрущев, используя способность углерода растворяться в расплавах металлов, провел

серию экспериментов по выращиванию алмазов из расплава серебра, который он выливал в холодную воду (Пыляев, 1896).

Долгое время считалось, что синтез алмазов был успешно проведен французским химиком Х. Муассаном, который, расплавляя металл при температуре свыше 2000°C , насыщал его углеродом и растворял в расплаве сахарный уголь. При быстром охлаждении расплава в холодной воде на поверхности образовывалась корка, увеличивавшаяся при застывании металла. В результате внутри остывшего слитка развивалось высокое давление (Moissan, 1894). После растворения сплава Муассан выделил несколько кристалликов, которые при сгорании в кислороде образовывали углекислый газ. На основании этих данных был сделан вывод о получении искусственного алмаза.

Однако в дальнейшем некоторые ученые, в частности П. Н. Чирвинский, усомнились в том, что К. Д. Хрущев и Х. Муассан действительно получили алмазы. П. Н. Чирвинский написал работу «Трактат по минеральной химии Муассана с минералогической точки зрения», в которой утверждал, что при охлаждении сплавов образуются карбиды металлов, а не алмаз (Шафрановский, 1964). Попытки воспроизвести эксперименты Х. Муассана были безуспешными.

И. Парсонс воспроизвел эксперименты Х. Муассана и Д. Геннея. Затратив почти тридцать лет на эти работы, он пришел к выводу, что им получены шпинели. Все известные способы синтеза алмаза в 1914—1917 гг. проверил немецкий химик Отто Руфф (Ruff, 1917), который провел эксперименты при атмосферном давлении и при давлении около $3 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$. Он получил положительные результаты при воспроизведении опытов Х. Муассана, где были синтезированы частички с алмазным блеском размером не более 0,1 мм, сгоравшие с образованием CO_2 .

Следующим этапом в работах по синтезу алмазов следует считать изучение физико-химической сущности фазовых состояний углерода. О. И. Лейпунский (1939) писал, что практические попытки изготовления алмазов опережали исследования свойств графита и алмаза. А. Нернст и Д. Рот рассчитали теплоемкости графита и алмаза и теплоту перехода графита в алмаз. На основании этого выявлено состояние устойчивого существования обеих модификаций. Оказалось, что все попытки синтеза алмаза осуществляли в условиях, стабильных для графита и метастабильных для алмаза. Соответствующие теоретические расчеты равновесия между алмазом и графитом были проделаны О. И. Лейпунским (1939), Ф. Россини и Р. Джессопом (Rossini, Jessup, 1938).

Используя опытные данные, Ф. Россини и Р. Джессоп рассчитали кривую равновесия графит — алмаз до температуры 1400 К и давления $5,0 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$. О. И. Лейпунский экстраполировал термодинамические расчеты к более высоким давлениям и температурам. Анализируя накопленный материал, он пришел к выводу, что алмаз может быть получен при таких давлениях, при которых он более устойчив, чем графит. При этом температуры также

должны отвечать стабильной для алмаза области. Еще одним необходимым условием выращивания являются малые скорости роста. Это условие должно соблюдаться для того, чтобы не проявлялись преимущества графита, как кинетически более вероятной фазы. Конкретизируя теоретические расчеты, О. И. Лейпунский указывал, что температура должна соответствовать 2000 К, а давление отвечать устойчивой фазе алмаза, т. е. $6 \cdot 10^9$ Н/м². При этом отмечалось, что снижение температуры кристаллизации позволит уменьшить и давление. Существенную роль в кристаллизации алмаза, по мнению О. И. Лейпунского, играет температурный режим. Он подчеркивал, что важно не только обеспечить пересыщение раствора, достаточно большое для обеспечения кристаллизации с необходимой скоростью, но и это пересыщение относительно графита должно быть достаточно мало, чтобы в процессе роста алмаза не зарождались кристаллы графита. О. И. Лейпунский все же допускал, что можно искусственно получить алмазы и в метастабильной для них области, однако условия проведения этого эксперимента «трудные, но не безнадежные». Он отмечал, что в области, более устойчивой для графита, «...получение алмаза не является невозможным, так как во всяком случае алмаз термодинамически более устойчив, чем жидкий или газообразный углерод. Здесь решающую роль должна играть кинетика образования зародышей и роста кристаллов алмаза и графита». Дальнейшие работы в области синтеза алмаза блестяще подтвердили это предвидение. Р. Берман и Ф. Симон (Berman, Simon, 1955) рассчитали кривую равновесия и получили данные, весьма близкие к кривой О. И. Лейпунского. К аналогичным результатам несколько позже пришел Р. Г. Архипов.

Огромное значение в решении проблемы синтеза алмазов имели эксперименты Перси Бриджмена, профессора Гарвардского университета. Основное внимание он уделил разработке аппаратуры высокого давления, способной при высоких температурах поддерживать длительное время параметры кристаллизации. П. Бриджмен в своих экспериментах добился лишь обратного перехода алмаз — графит. Однако он доказал, что интенсивность этого перехода постепенно падает с ростом давления и почти останавливается около $3 \cdot 10^9$ Н/м², т. е. около того предельного давления, которое создавалось на сконструированной им аппаратуре. Это позволило ему сделать вывод о том, что обратный переход графит — алмаз возможен при давлениях и температурах, более высоких, чем те, которые могли быть технически воплощены в те годы. Попытки П. Бриджмена получить алмаз при прямом переходе в условиях давлений свыше $4 \cdot 10^{10}$ Н/м² не увенчались успехом (Bridgman, 1941).

Таким образом, в результате теоретических расчетов О. И. Лейпунского, экспериментальных работ П. Бриджмена и других была установлена причина неудач в попытках искусственного получения алмазов в системе металл — графит. Эта причина связана с тем, что синтез осуществлялся в условиях термодинамической устойчивости графита, а не алмаза.

Искусственное получение алмазов в настоящее время осуществляется практически во всех экономически развитых странах. Методы кристаллизации алмаза могут быть объединены в следующие группы: 1) выращивание алмаза на затравочных кристаллах (или кристалле) в метастабильной для алмаза области из газовой фазы при существенном температурном перепаде и разложении углеродсодержащего вещества с выделением свободного углерода; 2) прямой переход графит — алмаз при сверхвысоких давлениях и температурах, создаваемых за счет взрывной волны; 3) выращивание алмаза на затравочном кристалле (или кристаллах) в стабильной для алмаза области при условии переноса углерода в расплавленном металле; 4) спонтанная кристаллизация в стабильной для алмаза области в системе металл — графит.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет кристаллизация алмаза из раствора углерода в расплавах металлов или окислов. Впервые синтез алмаза в этих условиях был осуществлен учеными шведской фирмы ASEA Х. Лиандером, К. Лильбландом, Е. Лундбладом и Г. Валлином в феврале 1953 г. Одиннадцать лет продолжались работы, приведшие к положительному результату. Осуществив синтез алмаза, шведские ученые держали свое открытие в секрете. В 1955 г. американские ученые Ф. Банди, Г. Холл, Г. Стронг и Р. Венторф сообщили, что в декабре 1954 г. ими впервые синтезирован алмаз (Man-made diamonds, 1955). Вслед за этим последовало сообщение шведской фирмы ASEA (Liander, 1955).

Лиандер с сотрудниками создали аппаратуру, которая позволяла получать давление до $1 \cdot 10^{10}$ Н/м² при температурах до 4000 К и поддерживать эти параметры в течение нескольких часов. Воспроизводимый синтез был осуществлен при давлении $7 \cdot 10^9$ Н/м² и температуре около 3300 К. В результате эксперимента получены октаэдрические прозрачные кристаллы алмаза, которые по данным рентгенографических исследований ничем не отличаются от природных. Исходным материалом служила дисперсная смесь Fe₂C и графита, а стенки реакционной камеры изготавливались из талька. В этом способе синтеза не использовались металлы (Neuhaus, 1961). Образование зародышей начиналось довольно легко и в большом количестве. Было установлено, что помещенные в шихту кристаллы алмаза в процессе синтеза практически не изменялись, хотя в камере и происходило образование новых зародышей и их рост. В 1964 г. Е. Лундблад (Lundblad, 1964) писал, что впервые алмазы в Швеции были синтезированы в системе железо — графит при температуре 2000°С и давлении $8 \cdot 10^9$ Н/м².

Г. Холл, Ф. Банди и др., усовершенствуя разработки П. Бриджмена, создали аппарат, условно названный «белт», в котором в течение длительного времени можно было поддерживать давление свыше $1 \cdot 10^{10}$ Н/м² при температуре до 3000 К. Было установлено, что при температуре 1450—1500 К образуются черные

кубические кристаллы; при температуре 2050—2100 К формируются прозрачные и окрашенные кристаллы кубической, додекаэдрической и других форм, а при температуре свыше 2700 К — бесцветные октаэдры (Neuhauss, 1961). Полученные алмазы содержали около 86% углерода и 14% примесей. Показатель преломления их равен 2.419. Синтез осуществлялся в системе металл — графит, причем чаще всего использовался никель. Кроме никеля можно применять Cr, Fe, Mn, Co, Ru, Os и т. д. Реакционная камера изготавливалась из никелевой фольги, вокруг которой находился плотный пирофиллит. Пирофиллит выполняет функции уплотнения, а также тепло- и электроизоляции. При создании необходимых параметров происходит плавление металла и на границе раздела металл — графит образуются центры кристаллизации. По утверждению Ф. Банди и его соавторов, рост кристаллов алмаза продолжается до тех пор, пока растущий кристалл обволакивается металлической пленкой.

За 15 лет со времени достоверного получения искусственного алмаза синтез осуществлен в ряде стран: ЮАР, Японии, Англии, Франции, ФРГ, СССР, КНР и др. В Советском Союзе впервые синтетические алмазы были получены коллективом сотрудников в Институте физики высоких давлений АН СССР под руководством Л. Ф. Верещагина. Промышленное производство алмазов было освоено Украинским институтом сверхтвердых материалов под руководством В. Н. Бакуля. В 1959 г. журнал «Financial Times» (№ 8, с. 12) писал, что «...к концу 1960 г. русские налаживают опытно-заводское производство, а к середине шестидесятых годов будут производить синтетических алмазов порядка 5 млн. карат, а может быть, значительно больше».

Стабильно воспроизводимый синтез стал возможен прежде всего благодаря решению технической задачи — создания аппаратуры высокого давления. В настоящее время используются прессы с установками усилием до 10 000—15 000 тс. Вопрос создания и конструкции камер высокого давления в литературе рассматривался многократно (Бутузов, Миринский, Кац, 1960, 1962; Свенсон, 1963; Васильев, Ковальский, Черский, 1968; Брэдли, 1972 и др.). Независимо от конструктивных особенностей, целевое назначение камеры высокого давления остается неизменным — создание высоких параметров как по давлению, так и по температуре.

Важным моментом является также и то, что в результате многолетних исследований найдены металлы, их смеси и сплавы, позволяющие осуществлять синтез в широком диапазоне давлений и температур. В начальный период работ по искусственному получению алмазов синтез осуществляется при давлении $6 \cdot 10^9$ Н/м² и более и температуре свыше 1500° С. Существовало даже мнение, что эти параметры не являются пределом и их необходимо увеличивать, чтобы получить более качественные кристаллы. Однако практическая работа и накопленный фактический материал показали, что и при более низких параметрах можно получить хоро-

шо ограниченные монокристаллы, отличающиеся высокой степенью совершенства.

Важную роль в синтезе алмазов сыграл накопленный опыт, позволивший оценивать параметры кристаллизации, определять скорости роста, устанавливать наиболее оптимальные p — T -условия для данной системы и т. д. Все это привело к тому, что в последние годы работы по искусственному получению алмазов развиваются все более широко.

Первые кристаллы синтетических алмазов имели крайне несовершенный облик и низкую прочность. В синтезе использовался графит в сочетании с одним из таких металлов, как Fe, Ti, Ni, Mn, Cr и др. Высокая температура их плавления требовала создания высоких давлений. Это позволяло получать алмазы лишь значительно выше кривой равновесия графит—алмаз. В этой области условия для массовой спонтанной кристаллизации были наиболее благоприятны. Большое число центров кристаллизации и высокие скорости роста приводили к тому, что формировались сростки и дефектные кристаллы, а растущие индивиды мешали друг другу свободно развиваться.

В дальнейшем изучение процесса кристаллизации и многочисленные эксперименты показали, что снижение температуры, а следовательно, и давления способствует образованию более качественных кристаллов с совершенной структурой. Если в начальный период работ по синтезу алмазов получали кристаллы с механической прочностью, которая в несколько раз ниже прочности природных разновидностей, то в настоящее время могут быть синтезированы кристаллы с прочностью равной или даже выше природных кристаллов. Метод спонтанной кристаллизации позволяет выращивать кристаллы размером до 1—2 мм за 20—30 мин.

Экспериментальными работами (Безруков, Бутузов, Лаптев, 1971) установлено, что число центров кристаллизации пропорционально давлению. Таким образом, оптимальным условием роста кристаллов является такое давление, при котором зародыши достаточно удалены друг от друга, что способствует свободному развитию кристаллов при достаточном подтоке питающего раствора. Реальное осуществление подобных условий — задача технически весьма сложная, особенно при серийном производстве. В настоящее время измерения давления могут проводиться практически лишь при комнатной температуре. Метод термобаротриад, разработанный Р. Хэннеманом и Х. Стронгом (Strong, Hanneman, 1967), позволяет измерять давления до $5 \cdot 10^9$ Н/м² при температурах до 600—650°С, что недостаточно для реализации условий кристаллизации алмаза. Метод прямого измерения давления в камере при использовании схемы поршень — цилиндр крайне сложен и может быть применен в очень ограниченных случаях. Наиболее часто давление измеряется до включения нагрева, а в дальнейшем учитывается поправка на изменение давления при деформации камеры в результате нагревания. Однако, несмотря на всю относительность оценки данного параметра, измерение давления в камере непосред-

ственно перед проведением процесса кристаллизации дает вполне ощутимый результат, особенно при определении числа центров кристаллизации.

Температурные условия синтеза в основном определяют габитус образующихся кристаллов (Безруков, Бутузов, Лаптев, 1971). Неизменность этого параметра приводит к тому, что кристалл в период роста сохраняет постоянную форму. Существование локальных температурных зон в камере, где градиент, по нашим наблюдениям, может составлять до 100°C на 1 мм, приводит к тому, что в одном опыте формируются кристаллы различного габитуса. Поддержание постоянной температуры на протяжении всего времени кристаллизации приводит к преимущественному образованию морфологических типов, характерных для данных температур. Стабилизация температуры в процессе выращивания может быть достигнута с помощью автоматических регуляторов мощности.

Значительное влияние на ход процесса кристаллизации оказывает состав исходной шихты. Выше упоминалось, что параметры синтеза были снижены при использовании композиции металлов с относительно низкой точкой плавления эвтектики. Проведение синтеза в системах графит — Ni, графит — Fe, графит — Pt, графит — Cr и т. д. возможно лишь в условиях высоких давлений и температур. При этом характерно, что в 50-е годы и в начале 60-х все исследователи указывали, что давление, необходимое для получения алмаза, должно быть не менее $6 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$ и температура не ниже 2000°C (Righ, Lees, Bland, 1961; Lundblad, 1964 и др.). С конца 60-х годов началось использование двух-, трех- и более компонентных соединений, позволивших снизить параметры кристаллизации («Морфология кристаллов алмаза...», 1966; Strong, 1963), проводя ее вблизи линии равновесия графит — алмаз. Здесь зарождалось относительно небольшое число центров кристаллизации, что в итоге приводило к образованию более совершенных кристаллов.

Экспериментальными работами было доказано, что добавки металлов к исходной шихте весьма существенно влияют на механизм кристаллизации. Это воздействие тем значительнее, чем большее количество примеси вводится в шихту. В одних случаях происходит уменьшение линейных скоростей роста при добавке In, Ti, Sn, в других — их увеличение при добавке B, Al. Некоторые добавки приводят к увеличению числа центров кристаллизации Ca, Al, другие — частичному подавлению центров B, Ge, In. Однако, независимо от используемой примеси, именно давление преимущественно определяет число центров кристаллизации. Поскольку состав исходной шихты играет очень важную роль в процессе выращивания алмазов, то для каждой композиции в зависимости от желаемого конечного результата необходимо применять конкретные параметры кристаллизации. При прочих равных условиях химизм процесса имеет решающее значение в формировании алмазов.

В последние годы появились работы, посвященные алмазообразованию в системах, содержащих окислы, и все большее внимание уделяется вопросам каталитического влияния на процесс минералообразования (Калашников, 1968; Королев, Безруков, Бутузов, 1970). Нельзя забывать, что природные процессы становления алмаза, очевидно, происходили в условиях значительно более сложных систем. Следовательно, изучение физико-химических реакций в проблеме синтеза алмазов выступает на передний план. По-видимому, в дальнейшем алмазы будут выращиваться в более сложных многокомпонентных системах, в результате чего можно будет еще интенсивнее влиять на ход процесса путем введения в исходную шихту тех или иных компонентов. Вероятно, будущее в синтезе алмаза на ближайший период остается за кристаллизацией в твердой фазе при направленном выращивании на затравку или при спонтанной кристаллизации в камерах большого объема в течение длительного времени.

Наряду с этим перспективным является и метод, разработанный в Институте физической химии АН СССР. Метод основан на выращивании алмазных «нитей» в метастабильной области, в вакууме или при небольших давлениях (Дерягин, Федосеев, 1968). На этом этапе развития данный способ позволяет выращивать кристаллы с поперечным сечением, измеряемым микронами. Значение метода прежде всего заключается в возможности получения непрерывного роста в течение длительного времени.

Синтез алмазов в метастабильной области был осуществлен В. Эверсом, который с этой целью использовал реакцию разложения таких газов, как метан, этан, пропан, хлористый метил, окись углерода или ее смесь с двуокисью углерода при температуре 600—1600°С и давлении от 0,1—1 мм рт. ст. до $1,3 \cdot 10^7$ Н/м² (Eversole, 1962). Время кристаллизации изменялось от нескольких минут до 200 ч. Наблюдался незначительный рост на затравочные кристаллы. Однако, поскольку в данных условиях графит являлся более устойчивой фазой, то он, осаждаясь на затравочные кристаллы алмаза, препятствовал кристаллизации последнего. Не наблюдалось увеличения затравочных кристаллов при применении бензола, сероуглерода, хлористого метилена, углеводородов. В качестве затравочного материала использовался мелкокристаллический порошок алмаза, что давало существенное преимущество вследствие большей удельной поверхности (~ 20 м²) этого порошка.

Позже примерно в этих же условиях ($T=600-1100^\circ\text{C}$; $p=1-2 \cdot 10^8$ Н/м²) проводил работы по выращиванию затравочных кристаллов Г. Гибсман (Hibsmann, 1964). Его метод отличается тем, что в нем используется в качестве катализатора никель или один из благородных металлов. Результаты экспериментов Г. Гибсмана практически повторили результаты, полученные В. Эверсом.

Д. Бринкман осуществил эпитаксиальное наращивание алмаза из раствора углерода в металлах. Источником углерода служил

графит, находящийся при более высокой температуре, чем затравочный кристалл алмаза. Метод был реализован в контурном и бункерном видах. При контурном виде жидкий металл прокачивается через систему и атомы углерода переносятся от графита к алмазу, в бункерном — жидкий металл насыщается углеродом от стенок углеродистого тигля, затем температура расплава понижается на величину, определяемую заданным пересыщением к алмазу, и затравочный кристалл вводится в расплав (Brinkman, Meehan, Dieckamp, 1964).

М. Атхлей (1965) предложил иной способ разрачивания затравки, заключающийся в нагревании управляемым электронным пучком затравочного кристалла алмаза при одновременном пропускании над кристаллом углеродсодержащих газов. Алмаз кристаллизуется там, где фиксируется электронный луч, управление которым автоматизировано. В качестве углеродсодержащего материала используются четыреххлористый или четырехбромистый углерод, сероуглерод. Алмазная подложка нагревается до 1000—3000 К, оптимальная температура — 1800—2500 К.

Большой интерес представляет сообщение фирмы «Дженерал электрик» о том, что в первой половине 1970 г. их сотрудниками Г. Стронгом и Р. Венторфом были получены путем разрачивания затравок кристаллы алмаза массой до 1 карата. Выращивание происходило при давлении порядка $6 \cdot 10^9$ Н/м² и температуре 1700 К (1400°С) на протяжении 7 суток (Science News, 1970). Синтез осуществлялся в системе металл — графит. С нашей точки зрения весьма существенным и важным моментом является то, что кристаллы алмаза выращивались в стабильной для алмаза области. Следует отметить продолжительность процесса кристаллизации при строго контролируемых и поддерживаемых параметрах.

Все более широко развивается метод прямой перекристаллизации графита в алмаз. Однако он применим лишь при синтезе мелкокристаллического алмаза. Процесс перехода графита в алмаз происходит с помощью взрыва, когда давление достигает $(1,5—3) \cdot 10^{10}$ Н/м² и температура 2800—3300 К. Кратковременность кристаллизации исключает какое-либо вмешательство в механизм алмазообразования и не позволяет синтезировать монокристалльный алмаз. В одних случаях для создания необходимых параметров используют взрыв гексонита в водном резервуаре, в других — мощный искровой разряд в воде. В США прямой переход был осуществлен из расплава углерода при температуре 5000 К и давлении $2,0 \cdot 10^{10}$ Н/м². Положительная сторона этого способа заключается в возможности получения за один опыт большого количества алмазов, отрицательная — невозможность управления процессом.

Из приведенного краткого обзора состояния проблемы синтеза алмазов следует, что: 1) для получения синтетических алмазов высокой степени совершенства при использовании метода спонтанной кристаллизации или выращивании на затравках необходимо осуществлять точный контроль параметров кристалли-

зации; 2) продолжение работ по методу спонтанной кристаллизации должно вестись в направлении поиска новых исходных материалов шихты и усложнения системы роста (что позволило бы уменьшить скорости роста), увеличения времени кристаллизации, снижения параметров синтеза; 3) метод спонтанной кристаллизации вполне пригоден для получения совершенных монокристаллов достаточно крупных размеров (до 1,5—2 мм); 4) способ управляемого наращивания на затравках в метастабильной области перспективен прежде всего возможностью применения сравнительно несложных систем управления параметрами кристаллизации; 5) метод прямого перехода графит — алмаз пригоден для получения больших количеств мелкокристаллического алмаза.

ГЛАВА II

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА

Прежде чем перейти к рассмотрению методик получения синтетических алмазов, необходимо, хотя бы очень кратко, остановиться на анализе диаграммы состояния углерода и некоторых вопросах кристаллизации алмаза в метастабильной области. Диаграмма состояния приводится почти во всех работах, посвященных синтезу алмазов. Поэтому остановимся лишь на тех основных моментах, которые с нашей точки зрения необходимы для понимания дальнейших построений.

Впервые термодинамический расчет состояния углерода при высоких значениях давления и температур был сделан О. И. Лейпунским (1939), который указал, что алмаз — метастабильная фаза углерода, и стабильная для него область начинается при давлении свыше $1,3 \cdot 10^9$ Н/м² в условиях комнатной температуры.

Наиболее полное построение диаграммы состояния углерода стало возможно лишь после успешного решения вопроса синтеза алмазов. Эту работу провел Ф. Банди (Bundy, 1963, 1964), который, используя данные теоретических расчетов и экспериментальных работ, показал, что важной особенностью углерода в твердом состоянии является способность его аллотропных модификаций — графита и алмаза — сохраняться в широком диапазоне температур и давлений. Ф. Банди (1963) выделил поля сосуществования алмаза и графита (рис. 1). Область стабильной фазы алмаза 2 в указанной системе ограничена снизу линией равновесия графит — алмаз 4, справа — линией существования метастабильного графита в поле алмаза 6, а слева — линией плавления металла-растворителя 9. Из диаграммы (см. рис. 1) видно, что в поле устойчивости графита может существовать термодинамически неустойчивый алмаз (А), а в поле устойчивости алмаза существует термодинамически неустойчивый графит (В). Но в то же время выделяются области, где соответственно могут существовать только алмаз и только графит. Соотношение $C_{гр} \rightleftharpoons C_{алм}$, рассматриваемое в понятиях свободной энергии, дает

$$F_{алмаз} - F_{графит} = \Delta F.$$

Общеизвестно, что если величина относительной свободной энергии ΔF отрицательна, то это свидетельствует о протекании реакции вправо. В таких условиях кристаллы со структурой алмаза будут устойчивы. Если эта величина положительна, то направление реакции влево является единственно возможной и указывает на графит как на устойчивую фазу. Нулевая величина ΔF показывает на отсутствие общего изменения, т. е. на возможное сосуществование графита и алмаза и, следовательно, на состояние равновесия.

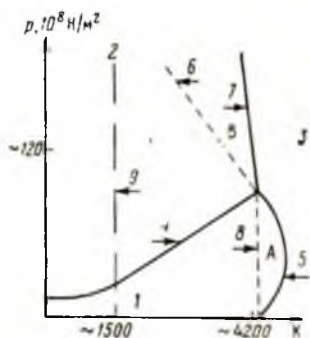


Рис. 1. P - T -область образования синтетического алмаза в системе металл — углерод.

По Bundy, 1963.

1 — область устойчивости графита; 2 — область устойчивости алмаза; 3 — область существования расплава углерода; 4 — линия равновесия графит — алмаз; 5 — линия плавления графита; 6 — линия плавления метастабильного графита (граница существования метастабильного графита в поле алмаза); 7 — линия плавления алмаза; 8 — линия плавления метастабильного алмаза в поле графита; 9 — линия плавления металла-растворителя (катализатора).

Области существования термодинамически неустойчивого: А — алмаза; В — графита

Области существования термодинамически неустойчивого: А — алмаза; В — графита

Наряду с указанными полями выделены область предполагаемого твердого состояния углерода с плотностью на 15—20% выше плотности алмаза (металлический алмаз), который был получен японским исследователем И. Каваи при статическом давлении $6 \cdot 10^{10}$ Н/м² и температуре $\sim 3000^\circ\text{C}$ (IDR, 1970), и область жидкого состояния углерода.

Р. Берман и Ф. Симон (Berman, Simon, 1955) на основании термодинамических построений вывели экстраполяционное уравнение, позволившее им построить кривую равновесия практически до тройной точки графит — алмаз — расплав. Точность их расчетов была подтверждена позже (Victor, 1962).

Банди (Bundy, 1963, 1964) на основании экспериментальных исследований части диаграммы, примыкающей к кривой плавления графита и тройной точке графит — алмаз — расплав, пришел к выводу, что примерно при 4600 К и давлениях между $(6—7) \cdot 10^9$ Н/м² кривая плавления графита имеет максимум. Координаты

Поскольку $F = U - TS$, где U — внутренняя энергия; S — энтропия, T — температура, то с повышением температуры T свободная энергия F уменьшается. В точке пересечения F_1 и F_2 (рис. 2) обе модификации стабильны, так как $U_2 - U_1 = TS_2 - TS_1$, или $U = TS$ (Kleber, Wilke, 1969). Если учитывать давление p , то относительная стабильность каждой модификации выражается через свободную энергию G . Тогда для равновесия превращения получим:

$$\Delta G = \Delta U - T \Delta S + p \Delta V = 0,$$

где ΔG — свободная энергия Гиббса, или свободная энтальпия.

Наряду с указанными полями выделены область предполагаемого твердого состояния углерода с плотностью на 15—20% выше плотности алмаза (металлический алмаз), который был получен японским исследователем И. Каваи при статическом давлении $6 \cdot 10^{10}$ Н/м² и температуре $\sim 3000^\circ\text{C}$ (IDR, 1970), и область жидкого состояния углерода.

Р. Берман и Ф. Симон (Berman, Simon, 1955) на основании термодинамических построений вывели экстраполяционное уравнение, позволившее им построить кривую равновесия практически до тройной точки графит — алмаз — расплав. Точность их расчетов была подтверждена позже (Victor, 1962).

Банди (Bundy, 1963, 1964) на основании экспериментальных исследований части диаграммы, примыкающей к кривой плавления графита и тройной точке графит — алмаз — расплав, пришел к выводу, что примерно при 4600 К и давлениях между $(6—7) \cdot 10^9$ Н/м² кривая плавления графита имеет максимум. Координаты

наты тройной точки графит — алмаз — расплав будут $(1,25—1,30) \cdot 10^{10}$ Н/м² и 4000—4200 К. На диаграмме состояния углерода выделены границы (пунктирная линия), определяющие пределы метастабильного существования алмаза в поле устойчивости графита (см. рис. 1, 8) и графита в поле устойчивости алмаза (см. рис. 1, 6) (Diamond — graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond, 1961).

Таким образом, из диаграммы состояния углерода становится ясно, что синтез алмаза может быть осуществлен лишь при вполне определенном соответствии величин давления и температуры.

Ниже в данной работе будет показано, что эти условия давления и температуры могут существенно колебаться в зависимости от используемых при выращивании алмазов исходных компонентов. В связи с этим необходимо сразу указать на столь важный фактор кристаллизации, как химизм процесса. В последние годы появляется все больше сообщений о синтезе алмаза в метастабильной области (Eversole, 1962; Атхлей, 1965; Brinkman, Meechan, Dieckamp, 1964; «Морфология кристаллов алмаза...», 1966; Дерягин, Федосеев, 1968).

Рассматривая влияние катализа при процессах формирования некоторых минералов, Я. А. Калашников (1968) пришел к совершенно справедливому и достаточно аргументированному выводу, что катализатор может весьма существенно сместить границу кристаллизации. Кристобалит в нормальных условиях плавится при температуре 1723° С, и эта температура увеличивается на 1° при возрастании давления на 10^5 Н/м². Но в присутствии водяных паров при давлении $3 \cdot 10^7$ Н/м² кристобалит плавится при температуре всего 1475° С, а при давлении $1,4 \cdot 10^8$ Н/м² — 1125° С.

Для каждого катализатора (растворителя) существует своя область давлений и температур, в которой протекает процесс превращения графит — алмаз (Bundy, Strong, 1962). Эта область на p — T -диаграмме ограничена V-образной кривой, левая ветвь которой является границей начала плавления эвтектики металл — углерод, а правая — линией фазового равновесия графит — алмаз. Для большинства металлов, способствующих превращению графит — алмаз, эти области определены экспериментально.

Еще О. И. Лейпунский (1939) считал, что при синтезе алмазов в той области, где графит является термодинамически более устойчивой фазой, чем алмаз, решающее значение приобретают кинетические соотношения при образовании зародышей и росте кристаллов алмаза и графита. Таким образом, для кристаллизации алмаза в метастабильной области необходимо, чтобы были реали-

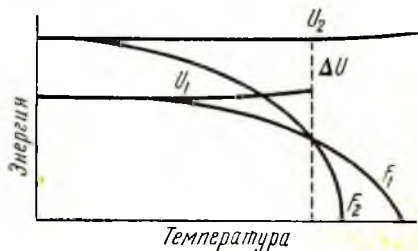
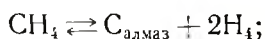


Рис. 2. Зависимость внутренней энергии U и свободной энергии F для двух полиморфных модификаций от температуры.

зованы условия, при которых скорость зарождения кристаллов алмаза существенно превышала бы скорость образования кристаллов графита. Из работ по спонтанной кристаллизации в области метастабильной устойчивости («Морфология кристаллов алмаза . . .», 1966) следует, что этот процесс практически неуправляем. Благодаря этому в отдельных случаях наблюдалось образование большого количества центров кристаллизации (до 1000 и более), а в других — эта величина измерялась единицами.

Работы по эпитаксиальному росту на затравках (Дерягин, Федосеев, 1968) осуществляются при температурах выше 1000°С в условиях существенных тепловых градиентов. Б. В. Дерягин, В. Г. Лютцау, Д. В. Федосеев и др. («О нитевидных кристаллах алмаза», 1969) указывают, что наличие капли жидкого металла на границе с подложкой изменяет условия образования зародышей. Если на поверхность затравочного кристалла нанести какой-нибудь металл (Fe, Ni или Mn), который хорошо смачивает поверхность, то это приведет к понижению энергии образования зародышей критического размера.

Рост алмаза в метастабильной области устойчивости может происходить только при условии не слишком интенсивного притока углерода к граням алмаза. Подобный процесс основан на гетерогенной химической реакции разложения (Дерягин, Федосеев, 1970)



Проще всего синтез алмаза в метастабильной области объяснить, исходя из молекулярного механизма роста кристаллов. Если вблизи грани кристалла алмаза имеет место концентрация атомов углерода, превышающая равновесную, то избыток атомов углерода будет выделяться на грани. При этом воздействие кристаллической решетки алмазной подложки приведет к тому, что в течение определенного времени будет кристаллизоваться алмаз. Однако в этом случае, если пересыщение углерода по отношению к алмазу слишком велико и процесс осаждения углерода идет чрезвычайно быстро, то тогда могут реализоваться условия кристаллизации графита как термодинамически более устойчивой модификации, что в итоге приведет к прекращению роста алмазного слоя. Чтобы избежать этого, следует создавать малые пересыщения, превышающие минимально необходимые, для того чтобы мог происходить рост алмаза (Дерягин, Федосеев, 1970). Термодинамические расчеты показывают, что равновесное давление углеродосодержащего газа, пара или раствора над алмазом приблизительно вдвое больше, чем над графитом. В связи с этим понятны трудности эпитаксиального наращивания алмаза из паров углерода.

В экспериментальных работах Б. В. Дерягина, В. Г. Лютцау, Д. В. Федосеева и др. («О нитевидных кристаллах алмаза», 1969)

рост нитевидных кристаллов алмаза происходил в условиях ориентирующего действия затравочного алмазного кристалла. Источником углерода служил метан, который на сильно нагретой поверхности разлагался с выделением углерода. Затравкой служили пластинчатые сrostки алмазов с ориентацией по граням (III). Длина нитевидных кристаллов после завершения эксперимента достигла нескольких сотен микрон при толщине не более 50—80 мкм. Капля металла неизменно венчает вершину кристалла. Обязательным условием эксперимента является закономерное распределение температуры около образца — температура капли больше, чем температура подложки, и градиент вдоль подложки отсутствует. Нарушение этого условия может привести к тому, что рост прекратится («О нитевидных кристаллах алмаза», 1969).

В результате эпитаксиального выращивания алмазов могут образовываться сферические кристаллы, иногда даже с намечающейся огранкой. Микроскопические исследования выявили на поверхности затравочного кристалла многочисленные сферические образования, число которых равно примерно 10^4 на 1 см^2 , т. е. приблизительно соответствует плотности дислокаций в алмазе («Автоэпитаксиальный синтез кристаллов алмаза», 1970). Средняя скорость роста нитевидных кристаллов составляет около 10 мкм/ч , но иногда достигает $50\text{—}250\text{ мкм/ч}$.

Рассмотрим условия непосредственного (прямого) превращения графита в алмаз. Плоский заряд взрывчатки должен размещаться таким образом, чтобы направить фронт взрывной волны вдоль оси контейнера, заключающего графит. Продолжительность сжатия составляет приблизительно 1 мс. При интенсивности давления $(4\text{—}5) \cdot 10^{10}\text{ Н/м}^2$ и полученных температурах от 1000 до 1500°С происходит воспроизводимое прямое превращение графита в алмаз. Первое сообщение о получении алмаза подобным образом принадлежит П. де Карли и Ж. Джемисону (De Carly, Jamieson, 1961), которые подвергали искусственный графит воздействию ударных волн. Образование алмаза они объясняют как результат сжатия решетки графита примерно на 61,5% вдоль направления наиболее слабых связей (ось С) при одновременном небольшом смещении (примерно на $0,25\text{ \AA}$) углерода. Такие перемещения в решетке графита приводят к тому, что атомы располагаются в правильной тетраэдрической конфигурации, аналогичной конфигурации в алмазе. При этом допускается превращение графита в алмаз без разрыва связей, а просто с их переориентировкой. Эта точка зрения основана на частичном сходстве расположения атомов в алмазе и ромбоэдрической модификации графита. К этому можно добавить что, независимо от величины исходной навески, выход алмаза не превышает 5%, что примерно соответствует содержанию ромбоэдрического графита в исходном образце (De Carly, Jamieson, 1961). А. Джигардини и Ж. Тайдингс (Geardini, Tydings, 1962) предположили, что все же происходит разрыв углеродных связей, в результате чего появляется возможность перестройки исходной решетки углерода в алмазную структуру. Внеш-

не кристаллы напоминают метеоритные карбонады размером менее 10 мкм.

Состояние углерода при сверхвысоких давлениях исследовали В. Олдер и Р. Христиан (Alder, Christian, 1961). Ими получена диаграмма состояния графита при сверхвысоких значениях давлений и температур (рис. 3). В соответствии с данными диаграммы примерно до давления $1,8 \cdot 10^{10}$ Н/м² наблюдается область сжатия графита, выше начинается область сосуществования фазы графита и алмаза, распространяющаяся до давления примерно $4 \cdot 10^{10}$ Н/м². Далее следует область, отвечающая сжатию алмазной фазы. При давлениях свыше $4 \cdot 10^{10}$ Н/м² и температуре более 1000° С графит полностью переходит в алмаз. По этой диаграмме при давлении, превышающем $6 \cdot 10^{10}$ Н/м², алмаз должен был бы образовать новую фазу — металлическую. Работами последних лет эта фаза была получена (IDR, 1970).

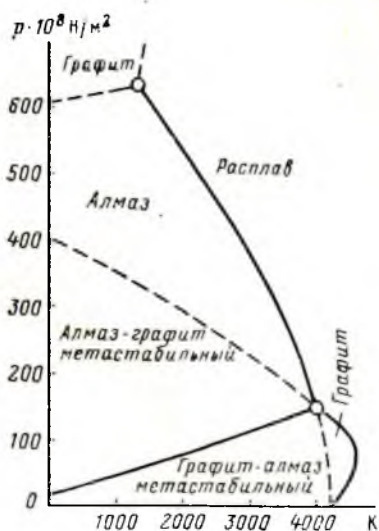


Рис. 3. Диаграмма состояния углерода при сверхвысоких давлениях.

испытанного им графита — искусственного, природного, с примесями глинистых частиц и т. д. — были получены кристаллы алмаза размером около 1 мкм.

Полученные практические результаты при использовании метода ударной волны для создания адиабатического давления не внесли каких-либо изменений в диаграмму состояния углерода, в частности в ту ее область, которая была построена Ф. Банди и другими исследователями на основании теоретических расчетов (см. рис. 1).

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ КАМЕР

Методики искусственного получения алмазов определяют и конструкцию камеры кристаллизации. Параметры кристаллизации могут быть обеспечены статическим или динамическим методом. Статический метод заключается в создании необходимых давле-

ний и температур как в стабильной для алмаза области, так и в области метастабильной устойчивости при эпитаксиальном наращивании на затравочный кристалл или кристаллы. Динамический метод основан на создании ударной волны, приводящей к возрастанию давления, сопровождающемуся быстрым повышением температуры.

Эпитаксиальный синтез алмаза в условиях атмосферного давления и ниже при температурах порядка 4000 К осуществлен в установке радиационного нагрева, реконструированной для этих целей в Институте физической химии АН СССР (Дерягин, Федосеев, 1968). Отличительной особенностью установки является наличие дуговой ксеноновой разборной лампы типа ДКСР-6000 мощностью 6 кВт со временем непрерывной работы свыше 400 ч. Важно иметь простую и надежную схему измерения температуры и терморегулирования. Излучение ксеноновой лампы фокусируется двумя эллиптическими зеркалами, наведенными на образец с нанесенными на него частичками металла. Схема установки показана на рис. 4. Ксеноновая лампа 1 помещена в фокус эллиптического зеркала 2. Расходящийся конус лучей собирается вторым эллиптическим зеркалом 3 на нагреваемом образце 4. Наблюдение за образцом проводится с помощью микроскопа 5. Затравочный кристалл алмаза крепится с помощью ренийевых игольчатых держателей. Температура измеряется модуляционным методом с помощью электрического пирометра ФЭП-59-0. Кроме этого, температура образца определяется оптическим пирометром типа ОППИР-09.

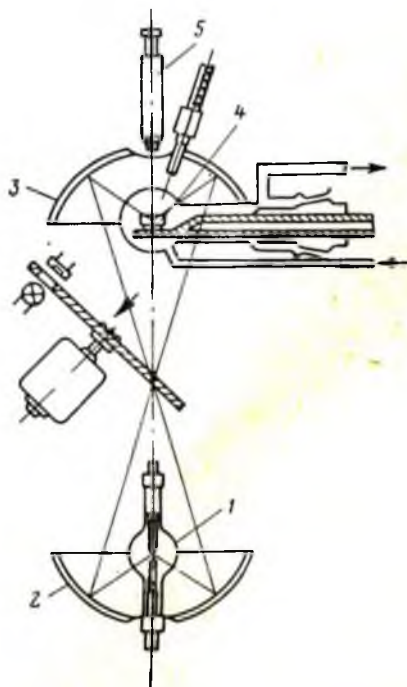


Рис. 4. Схема установки для эпитаксиального синтеза алмазов. По Б. В. Дерягину, Д. В. Федосееву, 1968

С целью уменьшения перепада температур нагрев проводится в газовых средах (водород, гелий, аргон). Терморегулирование осуществляется с помощью устройства ФЭП-59-0, которое используется в качестве датчика температуры, а исполнительным устройством, обеспечивающим обратную связь, служат электромагнитные задвижки, перекрывающие часть лучистого потока при достижении образцом необходимой температуры. При 1000°С и выше постоянство температуры обеспечивается данным устройством

с точностью $\pm 20^\circ$. Подробно схема описана Б. В. Дерягиным и Д. В. Федосеевым (1968).

Положительной стороной этой методики выращивания алмазов является большая точность создания и поддержания параметров кристаллизации, а также, что более существенно, небольшие скорости роста кристаллов. Отрицательная сторона состоит в крайне малых размерах получаемых кристаллов алмаза. Несмотря на совершенство и высокие физико-механические показатели кристаллов (Дерягин, Федосеев, 1970), они из-за своих размеров в настоящее время не могут найти широкого применения.

Кристаллизационная камера, используемая при динамическом методе синтеза алмаза, представляет собой толстостенный цилиндр с подвижным поршнем, над которым размещен заряд взрывчатого вещества. Графит, заключенный в специальный стакан, находится над поршнем. Взрыв заряда приводит к тому, что на образец графита в течение примерно 3—6 мс воздействует ударная волна. Одновременно с возрастанием давления резко поднимается и температура. Переход графита в алмаз наблюдается при давлении, превышающем $1,5 \cdot 10^{10}$ Н/м², и температуре 2500° С (De Carli, Jamieson, 1961).

Негативная сторона такого процесса заключается прежде всего в кратковременности периода роста кристаллов и невозможности управлять ходом кристаллизации. Кроме того, за столь короткий цикл зародившиеся кристаллы лишены возможности длительного роста и образуют осколки размером в несколько микрон. Позитивной стороной является возможность создания камеры большого объема, т. е. в течение очень короткого времени может быть получено большое количество микропорошков алмаза.

Несмотря на существование упомянутых выше методик получения синтетических алмазов, отличающихся простотой, все же главное место занимает по-прежнему синтез алмазов в области высоких давлений и температур в системе металл (или его карбиды, окислы) — графит. Кристаллизация алмаза в этих условиях осуществляется в специальных камерах, изготовленных из высокопрочных материалов. В Советском Союзе такими материалами являются твердые сплавы различных марок, за рубежом — карболой.

Создание аппаратуры высокого давления и высокой температуры позволило сделать ряд новых открытий. Широко известным примером полиморфного превращения вещества, протекающего при высоких давлениях и температурах, является переход графита в алмаз, кварца — в коэсит и стишовит. Синтезирована кубическая форма карбида молибдена, нитрида тантала, нитрида бора и т. д.

Конструкция камер высокого давления весьма различна. Первым вариантом камеры, пригодной для создания необходимых давлений и температур и их поддержания на протяжении определенного отрезка времени, следует считать так называемые «наковальни Бриджмена» (рис. 5, а). Недостатком камер являются крайне ограниченный реакционный объем и существенные теплопотери, которые затрудняют получение необходимой температу-

ры. Установка с плоскими наковальнями позволила осуществить исследования в области давления до $1 \cdot 10^{10}$ Н/м² при комнатной температуре.

С целью уменьшения теплотерь была предложена сферическая пресс-форма (Wentorf, 1960), в результате чего уменьшился теплоотвод к наковальням. Аналогичную камеру разработал К. Бальхаузен (Ballhausen, 1963). Применение этих пресс-форм ограничивалось давлением $3,5 \cdot 10^9$ Н/м². Л. Коэс (Coes, 1955) соз-

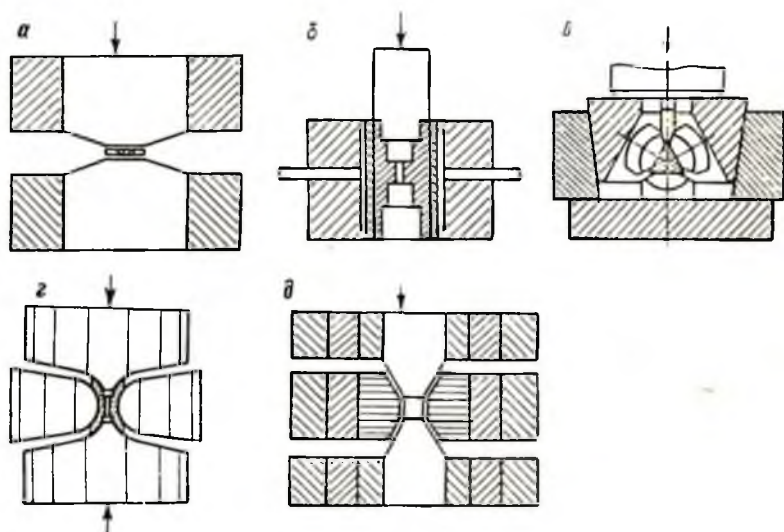


Рис. 5. Типы твердофазных камер высокого давления:

а — наковальни Бриджмена; *б* — камера типа цилиндр — поршень с охлаждением; *в* — тетраэдрическая камера с направляющими конусами; *г* — камера типа «белт»; *д* — камера типа «гердл»

дал аппарат, способный работать при давлении до $(3,0—4,5) \cdot 10^9$ Н/м² и температурах 1100—1300 К. Внутренняя втулка пресс-формы в этом аппарате охлаждалась (рис. 5, б).

В Советском Союзе была изготовлена установка высокого давления с использованием поршневого пьезометра. На ней удалось создать давление $1 \cdot 10^{10}$ Н/м² и температуру до 2000 К (Рябинин, Лившиц, 1959).

Х. Халл (Hall, 1958) разработал установку, состоящую из четырех гидравлических прессов, симметрично расположенных в пространстве, так что их плунжеры, двигаясь навстречу друг другу, сжимают тетраэдр из пиррофиллита, в который помещен исследуемый образец (рис. 5, в). Нагревательным элементом служит графитовая трубка, помещенная между двумя противоположными ребрами тетраэдра. Широко известна камера «белт» (рис. 5, г), созданная Х. Халлом и несколько измененная Ф. Банди (патенты США 2941247, 2947611, 3075245). В 1960 г. А. Уилсон создал

аппарат (рис. 5, д), напоминающий по конструкции «белт», но более простой в изготовлении (Брэдли, 1972).

Часто применяется шестипуансонная камера, разработанная во ВНИИСИМС (Бутузов, Миринский, Кац, 1960). Данный аппарат сравнительно прост в эксплуатации и позволяет получать необходимые давления в реакционном объеме до 20—30 см³, который доступен для введения датчиков (рис. 6). Широко применяется в Советском Союзе камера, конструктивно приближающаяся к чашеобразным наковальням, при этом сам реакционный контейнер

по форме напоминает чечевицу (Л. Ф. Верещагин, В. Н. Бакуль, А. И. Прихна, В. Н. Слесарев и др., патент Бельгии № 760788, разработ-

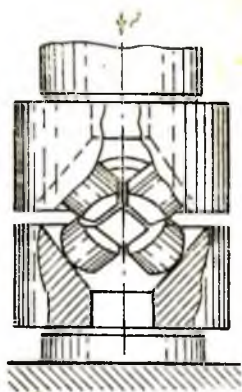


Рис. 6. Шестипуансонная кубическая камера

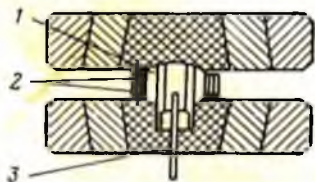


Рис. 7. Чашеобразные наковальни.

1 — линзообразный контейнер;
2 — набор чередующихся стальных и фторопластовых колец;
3 — твердосплавные наковальни

ка ИФВД АН СССР и ИСМ АН УССР; Сирота, Мазуренко, Шипило, 1970). Эта установка позволяет получать давления до $2,0 \cdot 10^{10}$ Н/м² и температуры до 3000 К. Она отличается большим удобством в сборке и разборке, простотой изготовления и возможностью осуществления экспериментальных работ в достаточно большом объеме (рис. 7).

Необходимым условием для любой из существующих конструкций является возможность создания в реакционном объеме давления $(4,0—5,0) \cdot 10^9$ Н/м² и выше и температуры выше 1000° С. В последнее время в связи с выращиванием крупных кристаллов алмаза (1 мм и более) к камере и установке в целом предъявляется требование: возможность поддержания заданных параметров в течение нескольких суток.

Теоретические и практические вопросы, касающиеся разработки и создания камер высокого давления, рассматриваются детально в работах С. Шварца (Schwartz, 1960), В. П. Бутузова, Д. С. Миринского, Г. Каца (1962), Р. Венторфа (Wentorf, 1962), Е. Лундблада (Lundblad, 1962), К. Свенсона (1963), Ф. Банди (1964), К. Брэдли (1972) и др. Давление в реакционной камере

создается с помощью гидравлических прессов усилием от 300 до 16 000 тс и более в зависимости от конкретно решаемых задач. Образец нагревается непосредственно от цепи переменного тока через систему трансформаторов. Реже используется для этого постоянный ток. С целью уменьшения колебания мощности тока, подаваемого на образец, в цепь включаются стабилизирующие устройства. В качестве тепло- и электроизолирующего материала, а также материала, передающего давления на образец, используются хлористое серебро, литий, тальк, пирофиллит, литографский камень (известняк с примесью тонкодисперсной глинистой составляющей) и другие высокопластичные материалы. Эти материалы должны удовлетворять следующим требованиям: 1) гидростатически передавать давление; 2) иметь низкую теплопроводность; 3) иметь низкую электропроводность; 4) иметь высокую температуру плавления, которая повышается с ростом давления; 5) быть химически инертными; 6) иметь малую сжимаемость.

Применение хлористого серебра позволяет создавать высокую гидростатичность в рабочем объеме, но из-за малого коэффициента трения ($0,03$ при $2,5 \cdot 10^9$ Н/м²) требует наличия замкнутого объема. В результате это затрудняет работу с ним на установках, где требуется получение высоких температур. Литий малопригоден, поскольку обладает всеми недостатками хлористого серебра и требует дополнительной изоляции от рабочей камеры. Кроме того, литий химически очень активен.

Пирофиллит (коэффициент внутреннего трения при $2,5 \cdot 10^9$ Н/м²— $0,25$) и литографский камень хуже передают давление, чем хлористое серебро, но позволяют удобно вести работу при создании высоких температур в замкнутом объеме. Образование запирающего кольца при использовании пирофиллита и литографского камня происходит при сравнительно небольших давлениях. При создании давления реакционный контейнер сжимается, часть литографского камня вытекает в зазор между пуансонами. С уменьшением величины зазора пластическое течение литографского камня замедляется вследствие увеличения сил трения и вязкости его под давлением. Поэтому в рабочей камере устанавливается давление, при котором имеет место равновесие между силой, выталкивающей литографский камень, и силой трения, препятствующей его вытеканию.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КАМЕРЕ

Измерение давления при эпитаксиальном наращивании кристаллов алмаза не вызывает серьезных трудностей и фиксируется с достаточно высокой точностью (Дерягин, Федосеев, 1968). В условиях динамического метода синтеза алмазов период кристаллизации настолько короткий, что отпадает необходимость точного измерения параметров превращения графита в алмаз. В то же время выращивание алмаза в стабильной области в системе металл—графит, где длительность процесса исчисляется десятками минут

и более, измерение параметров кристаллизации и их стабилизация приобретают первостепенное значение.

Несмотря на то, что вопрос фиксации давления имеет почти двадцатилетнюю историю, нужно признать несовершенство существующих методик и большую погрешность в оценке этой величины. Основная трудность измерения давления заключается в том, что трение между перемещающимися деталями установки, давление в местах различных прокладок, недостаточная степень уплотнения, деформация отдельных узлов и деталей и другое, поглощают неопределенную часть усилий, прилагаемых к поршням. При этом, чем большее усилие прилагается к поршням, тем сильнее проявляются деформация и трение. Следовательно, невозможно построить точный график зависимости в координатах «прилагаемое усилие — давление в реакционной камере».

Давления до $2,5 \cdot 10^9$ Н/м² могут быть определены при помощи манометра с вращающимся поршнем. Точность этого способа достаточно высока и превышает 1% (Венторф, 1964). Метод прямого измерения давления в камере с помощью поршневого манометра был разработан в Институте физики высоких давлений АН СССР под руководством Л. Ф. Верещагина. По этому методу были измерены с высокой точностью давления, достигающие $6,0 \cdot 10^9$ Н/м². Однако конструкция камеры слишком сложна и может быть использована лишь в отдельных случаях при проведении прецизионных работ.

Достаточно надежно давление может быть измерено по изменению электросопротивления манганиновой проволоки. Однако зависимость давление — электросопротивление имеет линейный характер лишь до величин давления $1,3 \cdot 10^9$ Н/м² (Бриджмен, 1965). При давлении $2,5 \cdot 10^9$ Н/м² отклонение показателей манганинового манометра от линейной зависимости составляет несколько процентов. Это позволяет широко использовать его при измерении давлений в этих пределах. Однако при давлении свыше $2,5 \cdot 10^9$ Н/м² отклонения показаний манганинового манометра достигают значительной величины и применение его становится практически невозможным.

Ю. С. Генштафт (1963) отмечал, что в каждом конкретном случае работы с аппаратурой высокого давления необходимо учитывать характер напряжений, создаваемых в образце, степень загрязненности образца, среду, передающую давление, и др. К этому можно добавить, что при кристаллизации алмазов, кубического нитрида бора и т. п. образующиеся кристаллы также изменяют характер напряжений в реакционной камере. Правильным представляется построение шкалы высоких давлений не по одному параметру, а по ряду независимых явлений, протекающих под давлением: зависимость от давления точек плавления, сжимаемости и т. д. (Жоховский, 1957, 1960).

Измерение давлений свыше $2,5 \cdot 10^9$ Н/м² основано на скачкообразных изменениях электросопротивления некоторых металлов

(табл. 1) в точках фазовых переходов («Современная техника сверхвысоких давлений», 1964, с. 360).

Таблица 1

**Электросопротивление металлов, изменяющееся
в зависимости от давления, прилагаемого к образцу**

Металл	Электросопротивление	Давление, 10 ⁸ Н/м ²
Висмут I→II	Уменьшение сопротивления на 83 %	25,3
Висмут II→III	Увеличение сопротивления на 100 %	26,8
Таллий	Уменьшение сопротивления на 30 %	37
Цезий	Максимум сопротивления	42
Барий	Увеличение сопротивления на 25 %	59
Висмут V→VII	Уменьшение сопротивления на 250 %	89
Железо	Увеличение сопротивления на 350 %	133
Барий	" " 40 %	144
Свинец	" " 23 %	161

Использование полиморфных превращений для оценки давления стало возможным в результате работ П. Бриджмена (Bridgman, 1942, 1952), исследовавшего соотношения между объемом и давлением, а также электрическим сопротивлением и давлением для большого числа элементов и соединений. Фазовые превращения в интервале $1 \cdot 10^{10}$ Н/м² могут быть легко измерены и отличаются хорошей воспроизводимостью. Это качество и резкость перехода являются главными требованиями к переходу, используемому в качестве фиксированной точки.

Измерение давления при высоких температурах существенно усложняется вследствие влияния температуры на вязкость, сжимаемость и другие параметры. Калибровка давления в камере, произведенная при комнатной температуре, часто оказывается совершенно непригодной при более высокой температуре, так как происходит значительное перераспределение напряжений. В связи с этим К. Брэдли (1972) указывает, что обычно положение линии фазового равновесия на известной фазовой p — T -диаграмме определяют экспериментально на каком-нибудь подходящем веществе с помощью калибруемой камеры. Часто используют границы между областями равновесия алмаз — графит или кварц — коэсит. Однако проще провести калибровку, построив кривую плавления. Эти зависимости были весьма точно определены для большинства элементов и поэтому служат хорошей основой при измерениях давления в области высоких температур. Точки плавления можно легко установить по остановкам в изменениях температуры во время нагрева или охлаждения.

При работах, связанных с искусственным получением алмаза, наиболее распространенными материалами, используемыми для оценки давления, являются висмут, таллий и барий. Получение

высокого давления в твердой фазе имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать в реальных условиях. К этим особенностям относятся градиенты в образце, самоуплотнение, гистерезис материала, некоторые факторы, связанные со скоростью нагружения камеры. Источником информации поведения давления в реакционной камере служит непрерывная регистрация полиморфного скачка реперного металла. Наиболее точные измерения объемных переходов проведены Л. Ф. Верещагиным, В. Н. Бакулем, А. И. Прихной, Ж. Кеннеди и П. Ламори и др., которые свели к минимуму эффекты трения с помощью небольшого вращения поршня в процессе перехода.

Из табл. 2 видно, что разными авторами получены различные значения давлений, при которых происходят упомянутые переходы. Кроме расхождений в величинах давлений переходов имеются расхождения и в величинах гистерезиса переходов. Наличие гистерезиса — обычное явление для фазовых переходов первого рода, какими и являются данные превращения.

Таблица 2

Фазовые переходы, установленные по изменению объема ($\Delta V/V$) и электросопротивления ($\Delta R/R$) в висмуте, таллии, барии при 25°С ($p \cdot 10^8$ Н/м²)

Автор; метод	Bi I→II	Bi II→III	Tl II→III	Ba II→III	Bi VI→VII
Бриджмен (1965); двухступенчатый аппарат цилиндр—поршень ($\Delta V/V$)	25,2 ±0,6	26,6	40,2	58,6	88,3
Бриджмен (1965); наковальни ($\Delta R/R$)	24,9	—	44	78	—
Бойд и Ингланд (1960 г.) цилиндр—поршень ($\Delta R/R$)	25,2 ±0,4	—	37,1 ±1,3	—	—
Кеннеди и Ламори (1960); цилиндр—поршень ($\Delta V/V$)	25,4 ±0,1	26,9 ±0,2	36,7 ±0,1	60	—
Л. Ф. Верещагин, В. Н. Бакуль, А. И. Прихна и др. (патент Бельгии № 760788) чечевица ($\Delta R/R$)	25,4	26,8	37,0	60	—
Дрикамер и Балчан (1961 г.); двухступенчатые наковальни ($\Delta R/R$) и оптический метод	—	—	—	58—60	88—92
Наиболее вероятные значения	25,4	26,9	37,0	59	89

Разброс значений по давлению увеличивается с ростом давления в камере и при $6,0 \cdot 10^9$ Н/м² достигает ± 75 кгс/см² по манометру. Для регистрации реперных точек давления может быть использована система автоматической двухкоординатной записи на базе самопишущего потенциометра ПДС-021 (Ступаков, 1968). Давление масла в гидросистеме пресса в этом случае фиксируется манометром типа МЭД с индукционным датчиком для дистанцион-

ной передачи показаний. Быстрое измерение и высокая чувствительность метода измерений позволяют вести массовые измерения в условиях производства и регистрировать особенности полиморфных переходов в момент скачка при многократном нагружении, а также при прямом и обратном ходе поршня.

Особый интерес представляет выяснение влияния скорости нагружения на изменение давления. На рис. 8 представлена двухкоординатная запись кривых полиморфного перехода по висмуту, причем кривая 1 соответствует скорости подъема давления в гидросистеме пресса $7 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, а кривая 2—скорости $1 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Оказывается, полиморфный скачок при больших скоростях расплывается на более широкую область неопределенности усилий, при которых протекает переход. Выяснение влияния нагружения камеры на результаты калибровки важно, потому что в промышленных условиях измерение давления и процесс синтеза часто ведутся при резко различных скоростях нагружения. Существует зависимость между результатами тарирования и скоростью нагружения камеры, которую можно установить, используя форму кривой полиморфного скачка*. На рис. 9 полиморфные переходы $\text{BiI} \rightarrow \text{BiII}$ и $\text{BiII} \rightarrow \text{BiIII}$ аппроксимированы соответствующими экспонентами. Рассмотрим одну из них, уравнение которой в координатах $x-y$ можно записать:

$$y_1 = y_{\max} e^{-x/T_i},$$

где $y_{\max}$ — максимальное изменение сопротивления образца, Ом; T_i — постоянная времени экспоненты; $x = vt$ — давление на поршень пресса, Н/м^2 (v — скорость подъема давления, мм/с ; t — время, с).

Взяв производную по времени и решив данное уравнение относительно T , получим

$$T_1 = k_1 v,$$

где $k = y_1^{\max}/y_1'$ (y_1' — производная от y_1 по времени при $t=0$).

Постоянная времени перехода T_1 является функцией скорости нагружения. Этим можно объяснить существенное влияние скорости подачи нагрузки на форму кривой полиморфного скачка. Аналогичные рассуждения можно привести и для других реперных металлов. Очевидно, для уточнения измерений необходимо давать сравнительную оценку результатов тарировки камер по отношению к измерениям в статических условиях, когда скорость нагнетания масла в гидросистему достаточно мала. Время, в течение которого процесс достигает равновесия в камере высокого давления, составляет примерно 4—5 мин и определяет минимальное время нагружения.

Другой существенной особенностью твердофазных установок является значительный гистерезис при прямом и обратном ходе

* Расчеты выполнены Е. П. Ступаковым.

поршня. На рис. 10 представлена автоматическая запись изменения электросопротивления висмута и таллия при многократном нагружении камеры. Причиной гистерезиса является потеря энергии за счет трения в уплотнениях пресса и сжимаемом материале. Гистерезисом реперного металла можно пренебречь. При многократных нагружениях зона гистерезиса сокращается до 40% для висмута и почти до 30% для таллия, если считать от первоначальных значений полиморфных скачков. Основную роль при этом играют остаточные напряжения в сжимаемом материале, так как при час-

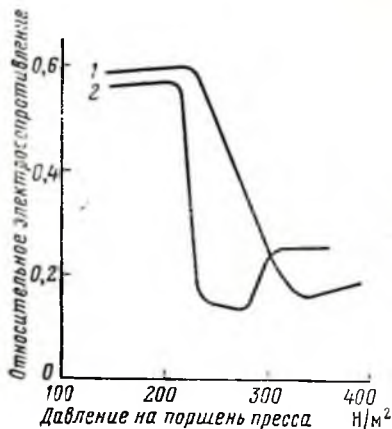


Рис. 8. Кривые полиморфных переходов висмута при различных скоростях нагружения камеры.

Скорость подъема давления в гидросистеме пресса: 1 — $7 \cdot 10^3$ Н/м²; 2 — $1 \cdot 10^6$ Н/м².

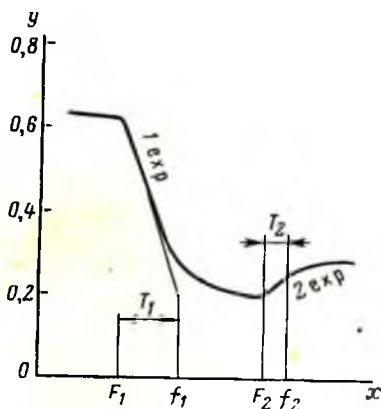


Рис. 9. Экспоненциальная аппроксимация кривой полиморфного перехода висмута

тичном сбросе упругой нагрузки деформация камеры необратима. Вследствие этого и тарировочные кривые для твердофазных установок при прямом и обратном ходе поршня имеют неоднозначный характер. Это свидетельствует о том, что сброс нагрузки в пределах зоны неоднозначности не изменяет давления внутри реакционной камеры.

При повторном нагружении ширина петли гистерезиса уменьшается, и давление внутри камеры имеет тенденцию к усреднению. Это способствует уменьшению градиентов давления в твердом веществе. Указанный метод оценки давления имеет ряд существенных недостатков, основным из которых является то, что давление определяется при комнатной температуре, а следовательно, этот параметр для каждого конкретного случая носит косвенный характер. Последующий подогрев системы изменяет давление в камере, вносит ошибку, оценка которой представляет серьезную техническую трудность и обычно составляет не менее 3—5%.

В последнее время авторами этой работы предложен более удобный способ оценки давления, позволяющий определять эту ве-

личину непосредственно в том реакционном объеме, в котором проводится эксперимент. С этой целью в любой части камеры помещается изолирующая прокладка, в частности фильтровальная малозольная бумага. Сквозь бумагу пропускается датчик давления в виде проволоочки длиной 1,0—1,5 мм. В этом случае практически можно говорить об измерении давления в одной точке камеры. После замера давления включается нагрев, изолирующая прокладка выгорает, и синтез осуществляется обычным путем. Рассмотренный способ имеет ряд преимуществ: возможность измере-

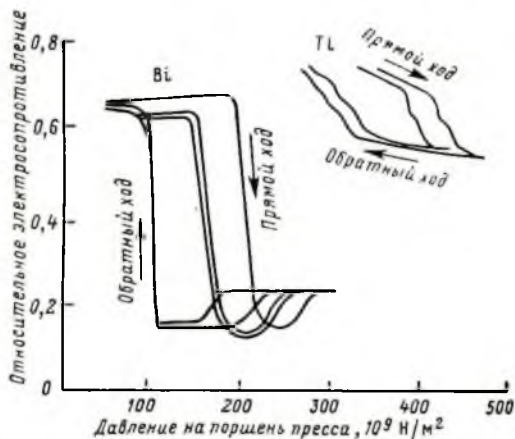


Рис. 10. Двухкоординатная запись полиморфных переходов Bi и Ti при прямом и обратном ходе поршня

ния давления практически в любой точке реакционной камеры и в каждом опыте непосредственно перед осуществлением синтеза; высокая точность измерений, ограниченная практически точностью измеряющих приборов (до 1%), и др.

Однако давление может быть измерено лишь в условиях комнатной температуры. Измерение давления при высоких температурах непосредственно в процессе выращивания кристаллов алмаза по-прежнему остается весьма сложной задачей. В настоящее время чаще прибегают к учету температурной поправки на давление, которая составляет 5—10% и возрастает с увеличением температуры кристаллизации.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ КАМЕРЕ

Температура в реакционной камере может быть или определена косвенно, исходя из потребляемой мощности, или непосредственно замерена в соответствии с методами, указанными ниже. В первом случае вычисленная температура отличается от истинной из-за ошибок, вносимых за счет потери мощности на теплообмен между рабочей камерой и окружающей средой, изменения сопро-

тивления на контактах и т. д. Истинная величина температуры может быть выявлена непосредственным измерением температуры в камере синтеза при помощи термопар или по точкам плавления металлов, помещенных в камеру.

Метод измерения температуры в реакционной камере по точкам плавления металлов предполагает подбор минимальной мощности, необходимой для плавления введенного в камеру металла-свидетеля. Плавление фиксируется визуально после вскрытия реакционной камеры или при использовании термопар по горизонтальной площадке термоЭДС при увеличении подаваемой мощности.

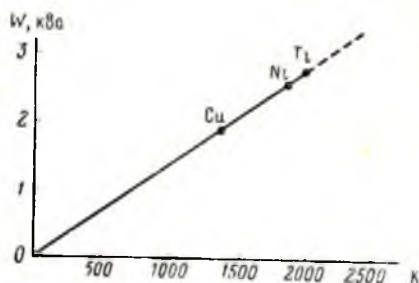


Рис. 11. Зависимость температуры в камере сжатия от мощности, подаваемой на нагреватель по точкам плавления металлов Cu, Ni, Ti

С двух сторон к реакционной камере примыкают твердосплавные пуансоны с достаточно большой теплопроводностью. Шайба укладывается на середине высоты камеры синтеза, а время выдержки под электрической нагрузкой равно времени синтеза. Поскольку плавление металла-свидетеля происходит при высоком давлении, а температура плавления металла зависит от давления, то при определении температуры плавления необходимо учитывать соответствующую поправку.

Результаты измерения температуры по точкам плавления меди, никеля и титана в камере высокого давления при использовании графитового нагревателя показаны на рис. 11*. Поправки на температуры плавления металлов-свидетелей в зависимости от давления лежат в пределах погрешности методики измерения. Однако этот способ достаточно трудоемкий, требует многочисленных экспериментов, а главный недостаток заключается в том, что измерение температуры и непосредственное проведение синтеза осуществляются последовательно и нет гарантии, что условия сохраняются неизменными, в связи с чем точность оценки температуры этим методом невелика. Следовательно, термопары — наиболее удовлетворительные температурные индикаторы в камерах высокого давления с внутренним нагревом.

В. П. Бутузов (1957) предложил методику измерения температуры с помощью дифференцированных термопар. Поправка, связанная с влиянием давления на ЭДС термопары, не принималась во внимание, поскольку Бирч (Birch, 1939) указывал на ее малую величину.

Банди (Bundy, 1960) изучил влияние давления до $7,0 \cdot 10^9$ Н/м² при температуре 373 К на термоЭДС для константана, платины, никеля, алюминия, меди, сплава платины с родием, никеля с

* Использованы экспериментальные материалы Л. И. Фельдгуна (ВНИИАШ).

молибдене. В интервале температур 500—600К расхождения показателей хорошо согласовывались с данными для отдельных металлов при температуре 100°С. При более высоких температурах расхождения уменьшались и обычно изменяли свой знак. Расхождение показателей двух термопар при постоянном давлении приблизительно описывается зависимостью

$$\delta T = A |p| \Delta T + B |p| T^2,$$

где ΔT — перепад температур; $A|p|$ и $B|p|$ — приближенно линейные функции давления.

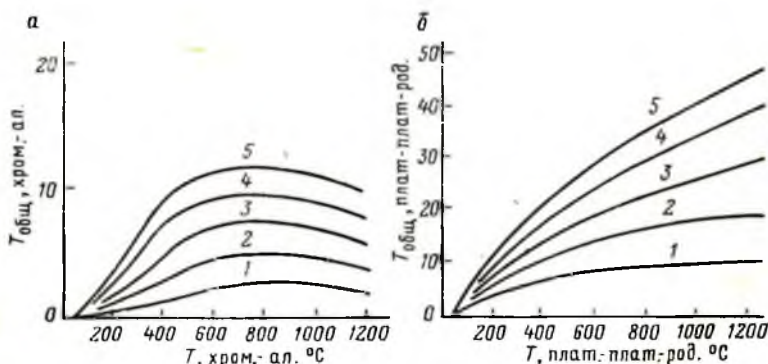


Рис. 12. Абсолютные поправки ΔT для температур при различных давлениях:

a — хромель-алюмелевые термопары, *б* — платино-платинородиевые термопары (10% Rh).
 1 — $10 \cdot 10^8$ Н/м²; 2 — $20 \cdot 10^8$ Н/м²; 3 — $30 \cdot 10^8$ Н/м²; 4 — $40 \cdot 10^8$ Н/м²; 5 — $50 \cdot 10^8$ Н/м²

Влияние давления на термоЭДС термопар исследовалось также Р. Хэннеманом и Х. Стронгом для давлений до $50 \cdot 10^8$ Н/м² и температур до 1300°С (Hanneman, Strong, 1965, 1966). Значения, полученные ими, для хромель-алюмелевых и платино-платинородиевых термопар показаны на рис. 12, *a*, *б*. Эти же авторы разработали способ измерения давления непосредственно в процессе проведения эксперимента (Strong, Hanneman, 1967). С этой целью ими была изготовлена триада из термоэлектрических металлов — платины, платинородия и железа. Пара датчиков Pt—PtRh служит для измерения температуры, в то время как пара Fe—PtRh позволяет измерить давление. Превращение α — γ —железо (рис. 13) связано со скачкообразным изменением электросопротивления. Значит, о достижении кривой равновесия α — γ —железо можно судить по этому сигналу. Определив температуру, нетрудно установить по диаграмме состояния железа и величину давления. Однако существенным недостатком предлагаемого способа является то, что величина измеряемой температуры при условиях синтеза не превышает 650—700°С, а это требует применения экстраполяции в области температур непосредственной кристаллизации алмаза.

Температура фиксируется хромель-алюмелевыми, платино-пла-

тинородиевыми или вольфрам-рениевыми термопарами в зависимости от измеряемой температуры, агрессивности среды и др. Наибольшая сложность применения данного способа определения температуры заключается в трудности ввода термопар в реакционный объем. Поскольку измерение осуществляется при высоких давлениях — свыше $4 \cdot 10^9$ Н/м², то очень часты случаи разрыва термопары при вытекании материала контейнера в процессе нагружения камеры. С целью предотвращения разрушения термопар существует несколько чисто практических приемов. В контейнере с противоположных сторон выпиливаются углубления, в которые укла-

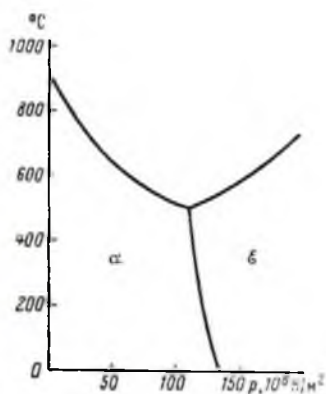


Рис. 13. Диаграмма состояния железа

дывается термопара иногда в виде пружины с шагом до 1,0—1,2 мм с таким расчетом, чтобы ее спай разместился точно в центре. После этого углубления замазываются смесью дробленого литографского камня с жидким стеклом.

В другом случае в контейнере просверливаются два отверстия, через которые пропускаются концы термопар, а их спай располагается в специальном углублении на контакте между стенкой контейнера и нагревательным элементом. Со стороны нагревателя углубление замазывается каолиновой кашицей для предохранения от взаимодействия с реакционной смесью. Метод изоляции термопар должен обеспечить, во-первых, стабильность показаний термопар, во-

вторых, как можно меньше изменить тепловое поле реакционной камеры. Упомянутый способ ввода термопар в углубление контейнера с последующим покрытием спая каолином показывает вполне удовлетворительную стабильность во времени.

С целью сравнения показаний термопары в условиях токопроводящей и непроводящей шихты были проведены эксперименты с битумом и флогопитом. В обоих случаях применялась хромель-алюмелевая термопара при температуре 1000—1200° С и давлении $(2,5—4) \cdot 10^9$ Н/м². При работе с флогопитом стабильный сигнал подавался в течение 8 ч, при работе с битумом — 2 ч, что, по-видимому, обусловлено большей агрессивностью битума (рис. 14). Относительно большая продолжительность эксперимента уменьшила инерционность показаний термопар. Это позволило наблюдать влияние охлаждающего потока на температуру в реакционной камере. В частности, увеличение потока с 20 до 50 делений ротаметра уменьшало температуру на 10° С при сигнале от термопары, соответствующем 1000° С.

В результате увеличения точности измерения температуры и сопоставления результатов были проведены эксперименты, в которых температура фиксировалась одновременно двумя термопарами — хромель-алюмелевой и платино-платинородиевой. Спай тер-

мопар погружались на разную глубину, которая измерялась до и после опыта. Для контрольной калибровки в центральной части камеры в плоскости спаев термопар помещалась пластинка серебра, температура плавления которой при $4 \cdot 10^9$ Н/м² (рабочее давление в этих опытах) 1200° С (Жарков, Калинин, 1968).

Плавление серебра наблюдалось во всех опытах, где заданная температура составляла 1200° С и больше по платино-платинородиевой термопаре. Надо отметить хорошее соответствие показаний хромель-алюмелевой термопары этим значениям температуры в тех опытах, где спай погружался на одинаковую глубину в контейнер. Максимальный разброс значений не превышал 20° С. Из

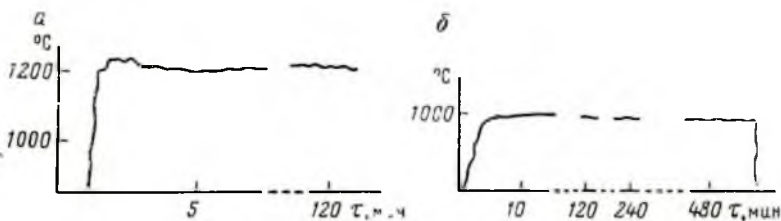


Рис. 14. Диаграмма показаний хромель-алюмелевой термопары, смонтированной на периферии реакционной камеры при использовании непроводящей шихты:

а — битум; б — флогопит

этих же опытов был определен поперечный градиент температуры в контейнере с диаметром реакционной камеры 10 мм. При углублении спая термопары на 2 мм его значение оказалось равным 100 градус/мм.

Для определения продольного градиента температуры в реакционной камере одна из термопар монтировалась таким образом, чтобы ее спай находился на границе реакционной камеры и окружающего металла. При высоте рабочей камеры 12 мм продольный градиент температуры составляет в среднем 110 градус/мм (температура в средней части камеры 1100° С), при высоте 10 мм значение градиента увеличивается до 140 град/мм (температура в средней части камеры 1000° С), а при высоте камеры 20 мм градиент уменьшается до 85 град/мм (при температуре в средней части камеры 1000° С).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОВОГО ПОЛЯ И НАПРЯЖЕНИЙ В РАБОЧЕЙ КАМЕРЕ УСТАНОВОК ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Кристаллизация алмаза может быть осуществлена лишь при условии соответствия таких параметров, как температура и давление в каждом конкретном случае проведения эксперимента. В связи с этим особое значение приобретают данные о характере распределения температуры и давления в реакционном объеме. Накопленный экспериментальный материал свидетельствует о том, что в камере в каждом опыте существует определенная гамма температурных и барических условий. Это приводит в итоге к об-

разованию кристаллов алмаза различной формы и цвета. Анализ распределения кристаллов в продольном и поперечном сечениях реакционной камеры позволяет косвенным путем приближенно оценить те условия, в которых проходил рост кристаллов. Отметим, что в некоторых случаях по этим данным можно судить об изменении параметров в процессе роста кристаллов.

Следовательно, как информация о температуре и давлении в начальную стадию эксперимента, так и характер дрейфа параметров в процессе проведения опытов имеют важное значение. К сожалению, в литературе отсутствуют работы подобного рода применительно к синтезу алмазов. Все, что известно на сегодняшний день, связано с исследованиями деформаций в горных породах и минералах, проводимыми при сравнительно невысоких параметрах (Розанов, 1968; Волорович, 1968 и т. д.). Эти работы имеют вполне определенную цель; они посвящены изучению возникающих в образце напряжений, часто даже без нагрева образцов.

Данный раздел книги написан на основании фактического материала, собранного при проведении работ непосредственно по синтезу алмазов. С целью изучения распределения температур были проведены серии экспериментов с вводом термопар в различные точки реакционной камеры как по вертикальному, так и по горизонтальному сечениям. Для предотвращения влияния углерода на термопары их покрывали эмалью или термопары защищались уплотненной керамической соломкой.

В связи с несопоставимо малым объемом реакционной камеры по сравнению с окружающим ее объемом металла в реальных условиях существуют очень значительные температурные градиенты. Применение изолирующих прокладок в торцевых частях реакционной камеры уменьшает температурный градиент до $15\text{--}30^\circ\text{C}$ на 1 мм. При исследованиях температурного поля и характера распределения изобар в реакционной камере было учтено, что: 1) начальные (1—2 мин) изменения температуры в камере высокого давления после включения тока быстро возрастают; 2) температура в камере при постоянной мощности тока в случае отсутствия охлаждения пуансонов непрерывно растет с уменьшением величины приращения температуры ΔT за единицу времени; 3) величина температурного перепада увеличивается с повышением температуры; 4) характер распределения изобар практически не изменяется при возрастании давления в камере от $1 \cdot 10^9$ до $4 \cdot 10^9$ Н/м².

Поскольку при выращивании монокристаллов требуется стабилизация температурного режима кристаллизатора, то было важно прежде всего добиться или хотя бы приблизительно подойти к условиям, наиболее благоприятным для выращивания алмазов. В связи с этим была применена специальная система охлаждения пуансонов. С целью устранения дополнительного температурного перепада по высоте реакционной камеры, возникающего в случае последовательной однопроводной системы охлаждения пуансонов, была применена система их параллельного охлаждения. Пропускание теплоносителя через холодильники на пуансонах с опреде-

ленной скоростью приводит к установлению теплового равновесия в системе нагреватель — окружающая среда, а следовательно, к стабилизации температуры в кристаллизационной камере (рис. 15; на пятнадцатой минуте увеличена мощность тока). Характер изменения температурного градиента без охлаждения приведен на рис. 16, а, б. Температура в реакционной камере зависит от ряда причин, что хорошо видно на рис. 17.

В случае работ с токопроводящей шихтой максимальная температура приурочена к центральной части рабочей камеры, а минимальная наблюдается в месте контакта со стальными деталями камеры, т. е. в торцевых частях (рис. 18). Если сравнить кривые рис. 18 с кривыми, приведенными на рис. 16, а, б, то совершенно ясно, что применение охлаждения пуансонов при стабилизации температурного режима в реакционной камере увеличивает температурные градиенты, особенно вдоль продольного сечения камеры. Для уменьшения этих градиентов могут быть использованы в качестве теплоизоляторов различные материалы, в частности пиррофиллит, литографский камень, тальк и другие, накладываемые с торцов. В данном случае температурный перепад может быть уменьшен до 15—30° С на 1 мм (в конкретном случае, см. рис. 15, он составляет 50° С).

Теплоотвод на торцевых частях в такой реакционной камере все же более интенсивен по сравнению с теплоотводом в поперечном сечении, где камера кристаллизации изолирована материалом контейнера. Конфигурации изотерм в поперечном сечении рабочей камеры близки к окружностям, а в продольном — к эллипсам с осями, совпадающими с направлениями теплоотводов (рис. 19, а). Нагревателем в данном случае служил весь реакционный объем (метод прямого нагрева). Температурный градиент на разных расстояниях от центра также различен: минимальный — в центральной части и максимальный — у контакта с охлаждаемой поверхностью. Схематически это выражено различной густотой изотерм (см. рис. 19, а, в). При применении трубчатого нагревательного элемента (метод косвенного нагрева) и электро- и теплоизоляции внутренней части реакционной камеры изотермы имеют вид параболических кривых, расходящихся от центра (см. рис. 19, б; «Экспериментальное изучение распределения температуры ...», 1968).

Определение температуры в различных точках рабочей камеры — задача технически трудная, поэтому построить схему температурного поля с отградуированными изотермами в настоящее время трудно. Тем более, что на положение изотерм существенно влияют неоднородность материала, используемого в конкретном эксперименте, величина давления, расход теплоносителя и т. д.

Следует отметить, что изотермы являются характеристиками теплового поля лишь в установившемся тепловом режиме. Для этих условий можно дать оценку температурного градиента, а также построить семейство статических тепловых характеристик при заданной мощности тока. В целом о распределении температур,

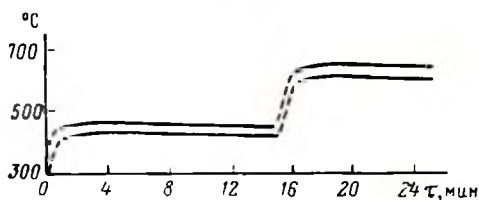


Рис. 15. Изменение температурного градиента в реакционной камере при охлаждении пуансонов

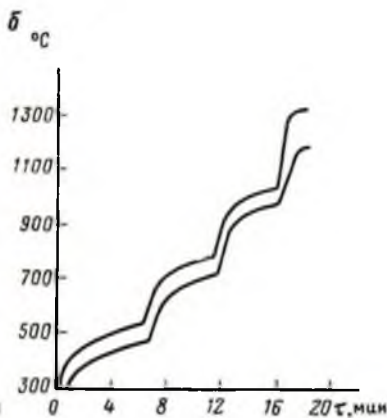
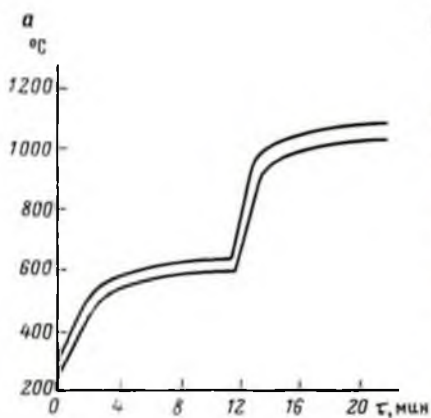


Рис. 16. Изменение величины поперечного (а) и продольного (б) температурных градиентов в реакционной камере без охлаждения при увеличении мощности тока

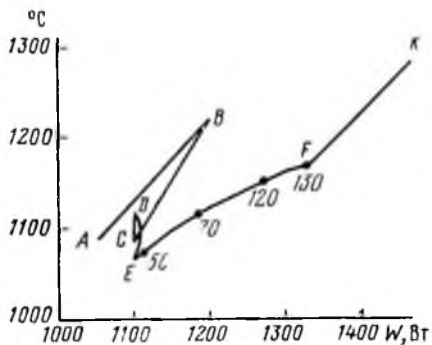


Рис. 17. Влияние расхода воды, давления, мощности тока на температуру в реакционной камере объемом $\approx 1 \text{ см}^3$
 АВ — увеличение мощности тока при давлении $\approx 12 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$; ВС — уменьшение мощности тока; CD — уменьшение расхода воды; DE — увеличение расхода воды; EF — увеличение давления от 50 до 130 делений манометра; FK — увеличение мощности тока при давлении $(40-45) \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$

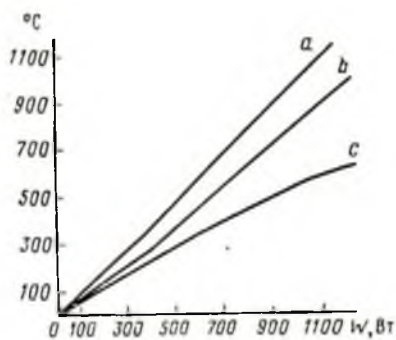


Рис. 18. Градуировочные температурные кривые (при давлении 10^9 Н/м^2 , в условиях охлаждения пуансонов) по Pt—PtRh термопарам, горячие спаи которых располагались в центре реакционной камеры (а), у образующей цилиндра в средней части (б) и на торце (с)

изотермах и температурных градиентах можно судить и при динамических условиях закономерно изменяющегося температурного режима, но в данном случае они относятся только к определенным моментам времени.

Одна из основных задач при серийном синтезе алмаза — установление наиболее точной зависимости температуры от потребляемой мощности тока, что обусловлено невозможностью постоянного ввода термопар в камеру высокого давления. С одной стороны, количество теплоты, выделяющейся при нагреве реакционной ка-

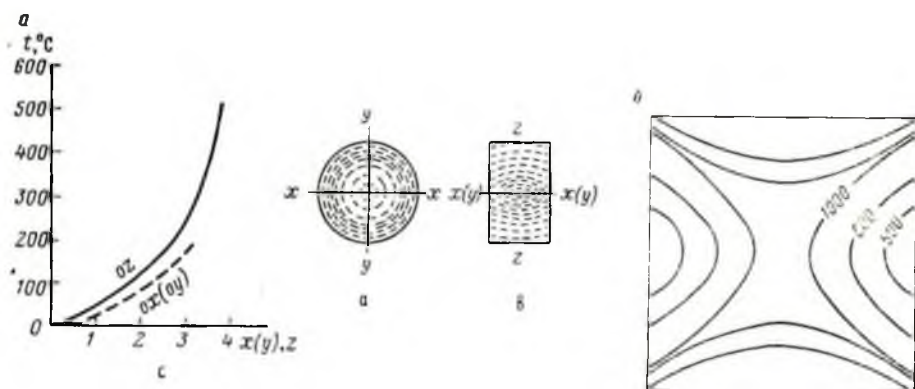


Рис. 19. Характер распределения изотерм в камере высокого давления: а — при прямом нагреве; а — в поперечном сечении; б — в продольном; с — график вероятного изменения продольного (oz) и поперечного (ox, oy) температурных градиентов; б — при косвенном нагреве в продольном сечении

меры и окружающей среды за счет пропускания электрического тока, равно:

$$Q = 0,24I^2Rt,$$

где 0,24 — тепловой эквивалент (численный коэффициент); I — ток нагрузки; R — сопротивление образца (или нагревателя); t — время нагрева.

С другой стороны, в равновесных условиях то же количество тепла, выраженное через температуру образца, определяется уравнением

$$Q = cm\Delta T,$$

здесь c — удельная теплоемкость; m — масса образца; ΔT — повышение температуры в результате нагрева.

Следовательно,

$$cm\Delta T = 0,24I^2Rt.$$

При условии постоянства удельной теплоемкости, массы и времени нагрева температуры в определенных точках рабочей камеры любых двух опытов будут одинаковы, если будут одинаковы потребляемые мощности $\omega_1 = \omega_2$. На этом принципе основан метод градуировки по термопаре с последующим определением темпера-

туры по измеряемой мощности тока. Следует отметить, что в целом потребляемая мощность значительно превышает полезную мощность, расходуемую на нагревание реакционной камеры (к. п. д. примерно составляет 60%).

Известно, что возрастание давления приводит к изменению тепловых и электрических свойств веществ. Проведенные исследования показали (рис. 20), что с увеличением давления:

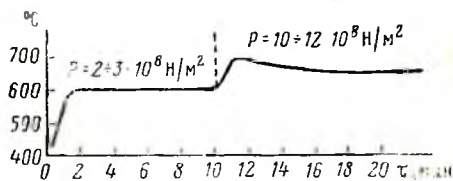


Рис. 20. Влияние давления на силу, напряжение, мощность тока и температуру в реакционной камере

1) увеличивается сила тока (в рассматриваемом случае от 0,39 до 0,52) и уменьшается напряжение (от 2,77 до 2,46); 2) увеличивается мощность потребляемого тока за счет непропорционально большого увеличения силы тока и, как следствие, повышается температура в рабочей камере (рис. 21); 3) смещается кривая зависимости температуры от мощности тока в область больших мощностей и меньших температур (рис. 22, а, б). Это влияние давления связано, очевидно, с изменением свойств шихты (или нагревателя) и, в частности, с уменьшением электросопротивления графита за счет его уплотнения, изменения переходных контактов и других факторов.

Не менее важно в синтезе алмаза изучить распределение изобар в камере высокого давления, что необходимо для устранения градиентов, определения действительной величины давления путем уточнения калибровки, ожидаемого числа центров кристаллизации, а значит, и выхода кристаллов в опыте. Поскольку синтез алмаза осуществляется в камерах, изготовленных из пластического, но твердого материала, то, очевидно, испытываемое реакционной смесью давление не является полностью гидростатическим. Характер деформации любого вещества определяется распределением создаваемых напряжений. Неравномерность напряжений в реакционной камере может быть проверена экспериментально. С этой целью из пиррофиллита были изготовлены многослойные контейнеры, подвергнутые воздействию давлений в $(10, 30, 35, 40) \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$ в камере одноосного сжатия

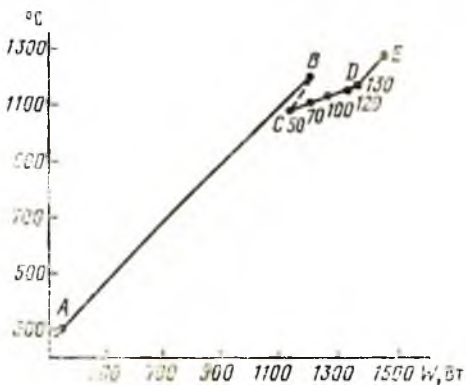


Рис. 21. Влияние давления на мощность потребляемого тока и ход градуировочных кривых (реакционный объем $\approx 1 \text{ см}^3$). AB — градуировочная кривая при давлении $\sim 12 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$; BC — уменьшение мощности тока; CD — повышение давления; DE — градуировочная кривая при давлении $\sim (40-45) \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$

(Сирота, Мазуренко, Шипило, 1970), после чего шлифованы. Оказалось, что степень деформации в центральной части контейнера низка и увеличивается к периферии; деформация при давлении $1 \cdot 10^8$ Н/м² практически не отличается от деформации при $(3-4) \cdot 10^9$ Н/м² (рис. 23, а, б). Аналогичные данные были получены при нагревании образца в контейнере до 600°С.

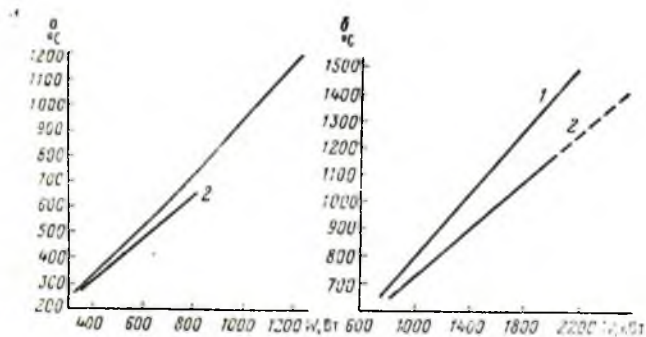


Рис. 22. Градуировочные кривые при давлении:
а — 1— $15 \cdot 10^8$ Н/м², 2 — $20 \cdot 10^8$ Н/м²; б — 1— $20 \cdot 10^8$ Н/м², 2 — $40 \cdot 10^8$ Н/м²

Измерение давления в различных точках камеры по вертикальному разрезу показало, что отклонения прямо пропорциональны расстоянию от центра камеры. При аналогичных замерах в горизонтальном сечении давление уменьшается нелинейно от периферии камеры к центру. Это свидетельствует о быстром росте давле-

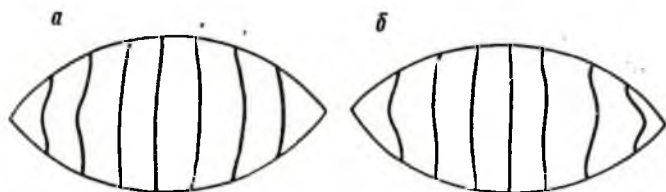


Рис. 23. Характер деформации слоев контейнера из пиррофиллита в результате воздействия давления в 10^9 Н/м² (а) и $40 \cdot 10^9$ Н/м² (б)

ния в область запирающего пояса. Детально вопросы измерения давления рассмотрены в работе Ю. А. Литвина и Р. А. Ишбулатова (1973).

Эксперимент показывает, что потеря давления за счет трения в сжимаемом образце приводит к возникновению неравномерного поля давления, градиент которого направлен от центра камеры. Величина перепада давления в вертикальном разрезе камеры не превышает $0,5 \cdot 10^8$ Н/м² (при высоте образца 10—15 мм), а в горизонтальном сечении диаметром 25—30 мм — более $3,0 \cdot 10^9$ Н/м².

за, минимальное давление, необходимое для кристаллизации алмаза, лежит в пределах $(4-4,5) \cdot 10^9$ Н/м² при содержании марганца в шихте 50—60%.

Авторами изучался рост кристаллов алмаза в условиях высоких давлений и температур и применимость уравнений химической кинетики к процессу превращения графит — алмаз. Поправка на давление принималась равной, по данным Х. Стронга, $7 \cdot 10^5$ Н/м² при давлении порядка $5 \cdot 10^9$ Н/м². Температура измерялась в каждом опыте с помощью платино-платинородиевой термопары с ошибкой $\pm 20^\circ$ С. Были проведены две серии опытов при давлении $4,5 \cdot 10^9$ Н/м² и температурах 1100 и 1200°С. Смесь никеля с марганцем помещалась между слоями графита. В табл. 3 приведены данные, полученные в результате экспериментальных работ, а на рис. 25 — кинетические кривые. Для характеристики процесса выбрана степень превращения α , которая определялась как доля графита, перешедшего в алмаз:

$$\alpha = \frac{x \cdot 2,25}{w \cdot 3,51},$$

где x — выход кристаллов алмаза для данной длительности процесса, w — исходная масса графита; 2,25 и 3,51 — соответственно плотность графита и алмаза.

Отношение металла к прореагировавшему графиту составило 1,4:1.

Характер границы кристаллизации алмаза существенно изменяется, если в сплав марганца и никеля добавить, например, медь. По диаграмме состояния сплава марганец — медь (Хансен, Андерко, 1962) повышение содержания меди до 63% приводит к снижению температуры плавления указанной композиции до 870°С. Аналогичная картина наблюдается при анализе диаграммы со-

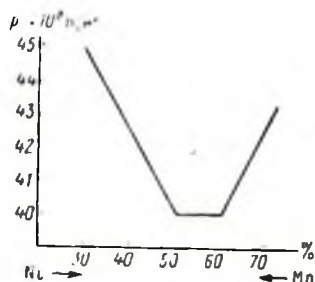


Рис. 24. Линия кристаллизации алмаза при различных соотношениях марганца и никеля

Таблица 3

Выход кристаллов алмаза в зависимости от p — T -условий

Параметры синтеза	x , мг	α	τ , с	$K_p, 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$K_t, 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	Параметры синтеза	x , мг	α	τ , с	$K_p, 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$K_t, 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
1100°С $45 \cdot 10^8$ Н/м ²	6	0,01	30	1,3	3,6	1200°С $45 \cdot 10^8$ Н/м ²	1	0,0021	30	0,4	0,3
	7	0,015	60	0,8	2,6		4	0,0085	60	0,5	1,5
	24	0,051	120	1,4	4,4		12	0,025	120	0,7	2,2
	26	0,055	180	1,0	3,2		16	0,034	180	0,6	2,0
	27	0,057	300	0,6	2,0		17	0,036	330	0,4	1,3

стояния сплава никель — медь, для которой увеличение содержания меди снижает температуру их плавления. Таким образом, казалось бы, что введение в бинарную систему марганец — никель третьего компонента — меди — позволит снизить температуру синтеза, а следовательно, и давление. Однако, как видно из рис. 26, введение до 40% меди не смещает нижнего предела параметров кристаллизации. Примерно такая же картина отмечается и в случае введения в систему магния. Если в исходную смесь вводятся такие тугоплавкие элементы, как Ti, Nb, Cr и другие, то это, есте-

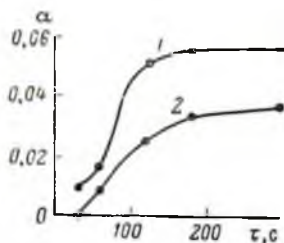


Рис. 25. Зависимость степени превращения α в системе графит — алмаз от длительности синтеза.

1 — при давлении $45 \cdot 10^8$ Н/м² и температуре 1100° С; 2 — соответственно $45 \cdot 10^8$ Н/м² и 1200° С

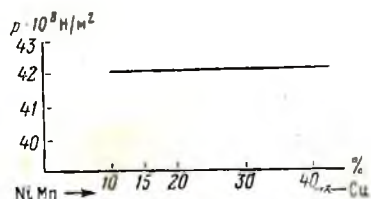


Рис. 26. Граница нижнего предела (по давлению) кристаллизации алмаза в системе, содержащей сплав Mn — Ni — Cu

ственно, приводит к необходимости повышения температуры синтеза, а следовательно, и давления.

Важное значение в процессе кристаллизации алмаза имеет характер исходного углерода. До недавнего времени основное внимание обращалось на роль металлов. Однако за последнее время появились отдельные работы («Зависимость синтеза алмаза от природы исходного углерода», 1970), где уделялось внимание углеродсодержащим компонентам, используемым при синтезе алмаза.

В. И. Касаточкин и другие исследователи показали, что способность углеродных материалов переходить в алмаз тесно связана с их графитируемостью по гомогенному механизму. Если углеродный материал графитирующийся, то процесс синтеза длится 5—10 с, и почти весь исходный материал превращается в алмаз, если неграфитирующийся, то процесс растягивается на 50—80 с и степень превращения значительно снижается.

Н. И. Петрова, Г. Н. Безруков (1974) установили, что объемные изменения пористых углеродистых материалов играют существенную роль в процессе кристаллизации алмаза. Выявлено, что с уменьшением плотности исходного углерода уменьшается разброс выхода алмазов определенных фракций. Характер зависимости степени превращения неалмазной фазы в алмазную показывает, что время эффективного зарождения и роста на основе углеро-

дистых фаз с малой плотностью значительно меньше, а скорость существенно выше по сравнению с плотными графитами.

Граница области спонтанной кристаллизации в системе металл—углерод может быть определена экспериментально для конкретных условий синтеза. Ю. А. Литвин, рассматривая диаграмму состояния графит — алмаз, выделяет несколько областей. Среди ко-

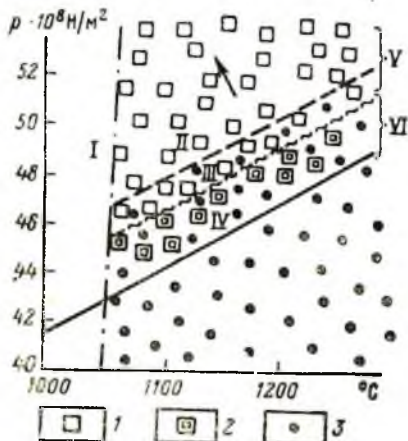


Рис. 27. Соотношение областей кристаллизации алмаза и монокристаллического графита в системе Ni—Mn—C (при наличии температурных градиентов в камере).

Стрелкой показано общее направление возрастания скоростей кристаллизации алмаза.

1 — спонтанная кристаллизация алмаза; 2 — затравочный рост алмаза; 3 — спонтанная кристаллизация монокристаллического графита.

I — линия плавления эвтектики никель — марганец — графит; II — граница образования монокристаллического графита; III — граница метастабильности; IV — кривая равновесия графит — алмаз; V — область лабильных растворов; VI — область метастабильных пересыщений

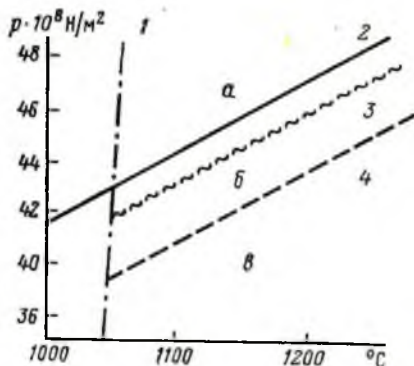


Рис. 28. Границы области метастабильных пересыщений к алмазу в системе Ni—Mn—C (температурная поправка для давления не введена):

a — спонтанная кристаллизация; б — рост на затравке; в — растворение; 1 — линия плавления эвтектики никель — марганец — графит; 2 — кривая равновесия графит — алмаз; 3 — граница метастабильности; 4 — нижняя граница роста алмаза

торых наряду с областями существования алмаза установлена зона кристаллизации монокристаллического графита

(рис. 27). Из данных диаграммы видно, что в областях лабильных растворов (V) и метастабильных пересыщений (VI) могут существовать образовавшиеся алмазы и монокристалльный графит. При растворении графита величина пересыщения растет (начиная от нулевого значения на линии равных насыщений) при любом изменении давления и температуры в сторону области термодинамической устойчивости алмаза (Литвин, Безруков, Бутозов, 1969). Экспериментально найденные границы между областями термодинамической устойчивости графита и алмаза, а также между областями метастабильных и лабильных пересыщений к алмазу (рис. 28) относятся к давлению, определенному при комнатной температу-

ре. Это дает представление о ширине области метастабильных пересыщений к алмазу в конкретной системе.

Специальным направлением в экспериментальных работах явился вопрос зарождения центров кристаллизации в системе металл — графит (Безруков, Бутузов, Лаптев, 1971; Отопков, Ножкина, 1970). При этом принималось во внимание, что изменения параметров синтеза должны обеспечить ведение процесса в области стабильности алмаза, вблизи точки пересечения линии плавления используемых эвтектических сплавов и линии равновесия графит — алмаз. Максимальные параметры определялись возможностями установки при неизменном объеме реакционной камеры для всех серий экспериментов. В результате были выбраны условия, где

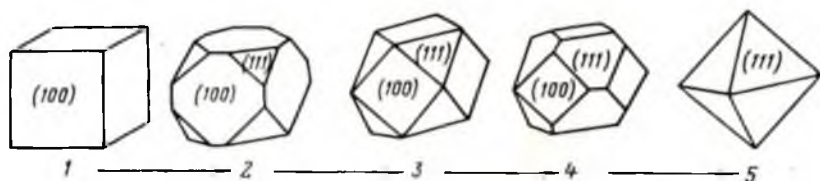


Рис. 29. Габитусные типы кристаллов алмаза.

1 — куб; 2 — куб с притупляющими гранями октаэдра; 3 — кубооктаэдр; 4 — октаэдр с притупляющими гранями куба; 5 — октаэдр

начальные значения давлений можно оценить как $4,3 \cdot 10^9$ Н/м², а конечные — $4,9 \cdot 10^9$ Н/м², соответственно температурный режим изменялся от 1050 до 1270° С, а время кристаллизации от 10 до 300 с. После выделения кристаллы алмаза классифицировались на пять кристаллографических форм или габитусных типов (рис. 29; Литвин, Бутузов, 1968; Бовенкерк, 1963).

При больших давлениях и температурах пересыщение настолько велико, что приводит к образованию сростков кристаллов, их двойникованию, а в итоге к бесформенному росту (рис. 30).

Рассмотрим влияние давления на число центров кристаллизации (ч. ц. к.) при постоянных температуре и времени синтеза. На рис. 31 показана зависимость ч. ц. к. от температуры и времени синтеза. При переходе от давлений $4,3 \cdot 10^9$ к $4,6 \cdot 10^9$ Н/м² ч. ц. к. практически не изменяется, но приращение давления от $4,6 \cdot 10^9$ до $4,9 \cdot 10^9$ Н/м² приводит к существенному увеличению числа центров кристаллизации для алмазов всех морфологических типов, особенно для промежуточного типа — кубооктаэдров. Это свидетельствует о том, что параметры $p = 4,9 \cdot 10^9$ Н/м², $T = 1050^\circ$ С обеспечивают ведение процесса синтеза в области образования кристаллов именно этой формы. Последовательность значений ч. ц. к. по мере их убывания для каждого из остальных выделяемых типов также говорит об этом.

С изменением температуры характер зависимости ч. ц. к. от давления сохраняется. Однако соотношения между значениями ч. ц. к. для разных габитусных типов различны (рис. 31, а, б, в). Это связано с существованием на диаграмме состояния графит —

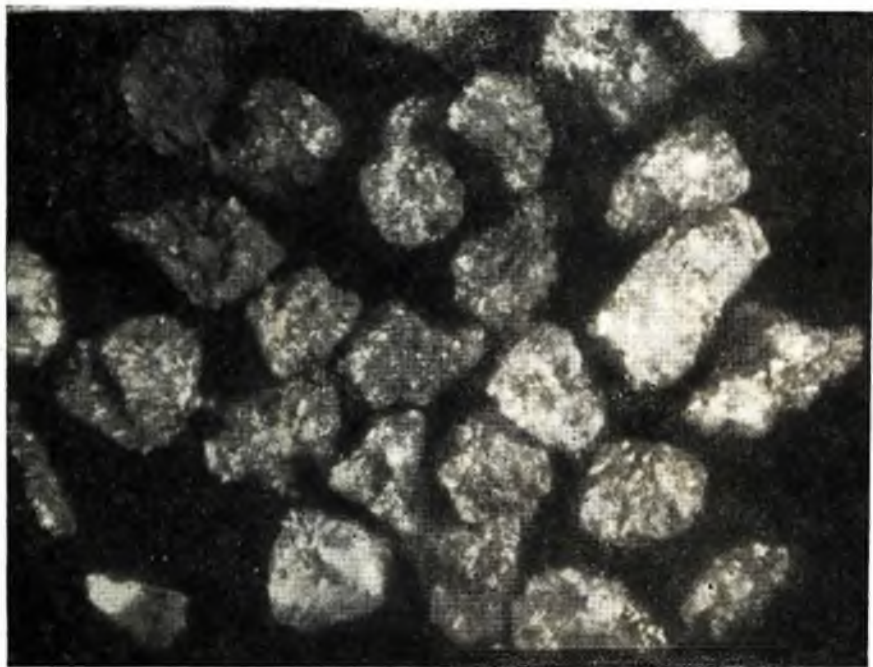


Рис. 30. Кристаллы алмаза, полученные при давлении $49,5 \cdot 10^8$ Н/м² и температуре 1270°C , время синтеза 60 с. $\times 60$

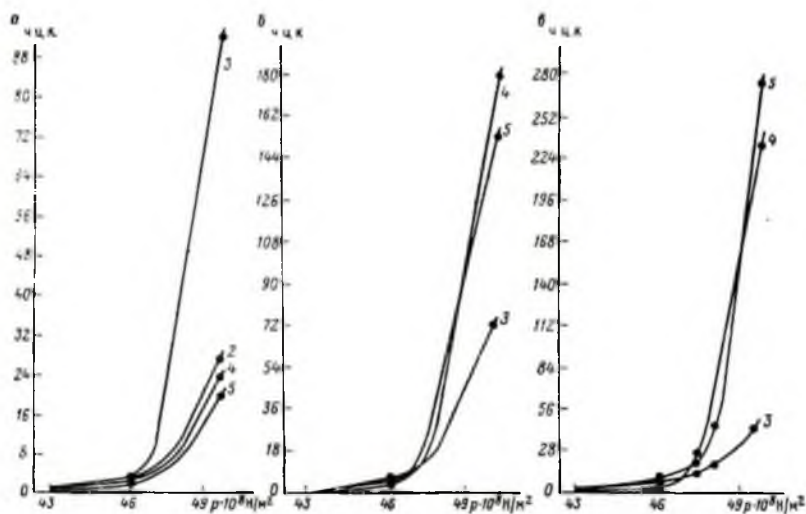


Рис. 31. Зависимость числа центров кристаллизации от давления при $T \approx 1050^\circ\text{C}$ (а); $T \approx 1160^\circ\text{C}$ (б); $T \approx 1270^\circ\text{C}$ (в); время синтеза $\tau \approx 60$ с. Цифры у кривых соответствуют габбусным типам рис. 29

алмаз областей, в которых образуются кристаллы преимущественно одного габитусного типа.

На рис. 32 приведен график зависимости общего ч. ц. к. от давления при трех значениях температуры и времени синтеза 60 с.

Рассмотрим далее зависимость ч. ц. к. от температуры в реакционной камере (рис. 33, а, б, в). Анализ этих графиков показывает, что эта зависимость носит иной характер — кривые имеют

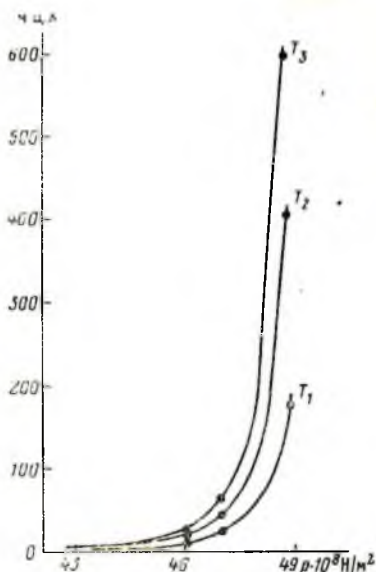


Рис. 32. Зависимость общего числа центров кристаллизации алмаза от давления при $T_1 \approx 1050^\circ \text{C}$, $T_2 \approx 1160^\circ \text{C}$, $T_3 \approx 1270^\circ \text{C}$; $\tau = 60 \text{ с}$

явно выраженный максимум с более или менее плавными спадами. В случае, когда кривая с увеличением температуры идет вверх, обнаруживая максимум, а затем спускается вниз, как, например, для третьего габитусного типа (см. рис. 33, а), то это говорит о том, что, увеличивая температуру, мы постепенно приближаемся, пересекаем и удаляемся от соответствующей этому габитусному типу области. Из приведенных графиков следует также, что ч. ц. к. каждого габитусного типа мало зависит от температуры только в том случае, если этот параметр имеет значение, которое находится далеко от соответствующей габитусному типу области. Это свидетельствует о том, что переход от области образования одного габитусного типа к области образования другого непрерывный и относительно плавный.

Быстрое уменьшение ч. ц. к. четвертого и пятого габитусных типов при высоких температурах (см. рис. 33, в) можно объяснить тем, что при этих температурах синтез происходит уже вблизи линии равновесия графит — алмаз, где существование областей преимущественного образования кристаллов определенного габитусного типа сомнительно ввиду термодинамической неустойчивости процесса роста. Поэтому появляются вторые точки пересечения кривых, построенных для смежных габитусных типов, при высоких температурах. На рис. 34 приведен график зависимости общего ч. ц. к. от температуры при трех различных давлениях. Следует отметить относительно слабую зависимость ч. ц. к. от температуры при давлениях до $4,6 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$ и значительное влияние температуры на число центров при больших давлениях. Очевидно, оптимальный интервал температур находится между 1160 и 1270°C , где наиболее проявляется зависимость ч. ц. к. алмаза от температуры.

Наконец, рассмотрим влияние третьего параметра — времени — на число центров кристаллизации. Время кристаллизации изменя-

лось от 10 до 300 с при давлении $4,6 \cdot 10^9$ Н/м² и температуре 1160° С. На рис. 35 показана зависимость ч. ц. к. от времени синтеза для различных габитусных типов. Из данных графиков видно, что ч. ц. к. габитусного типа, который преобладает при данных давлениях и температурах, значительно возрастает в интервале времени 60—120 с. С течением времени характер зависимости для

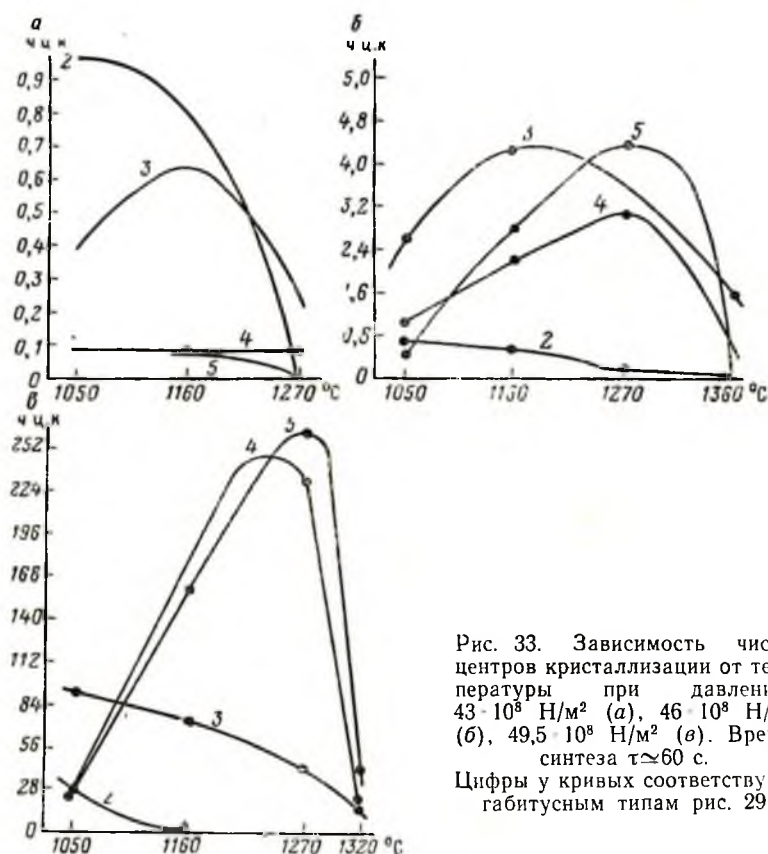


Рис. 33. Зависимость числа центров кристаллизации от температуры при давлении: $43 \cdot 10^8$ Н/м² (а), $46 \cdot 10^8$ Н/м² (б), $49,5 \cdot 10^8$ Н/м² (в). Время синтеза $\tau \approx 60$ с.

Цифры у кривых соответствуют габитусным типам рис. 29

всех выделенных габитусных типов сохраняется примерно одинаковым.

Влияние легирующих добавок на изменение ч. ц. к. и скоростей роста кристаллов приведено в табл. 4, в которой для конкретных условий приведен средний выход алмазов (в процентном отношении) за один опыт по сравнению с выходом при рядовом синтезе, а также средний выход алмазов размером свыше 600 и менее 600 мкм, что характеризует изменение скоростей роста. Под легирующими добавками понимаются примеси, вводимые в кристаллизационную камеру в количествах, не превышающих 0,05. Примеси, влияние которых на процесс кристаллизации изучалось, можно

разделить на три группы. К первой относятся элементы или вещества, содержащие эти элементы, достаточно легко и в значительных количествах (Lichtowlers, Collins, 1966; Cannon, Conlin, 1964) входящие в решетку алмаза, т. е. эти примеси могут быть отнесены к изоморфным (Безруков, Бутузов, 1972). К ним относятся В, Al, Ni, N. Вторая группа представлена металлами, которые в сколько-нибудь существенных количествах не входят в решетку алмаза, но хорошо смачивают его поверхность (Найдич, Колесниченко, 1966) и образуют устойчивые соединения с азотом в условиях высоких давлений и температур. Это такие металлы, как Ti.

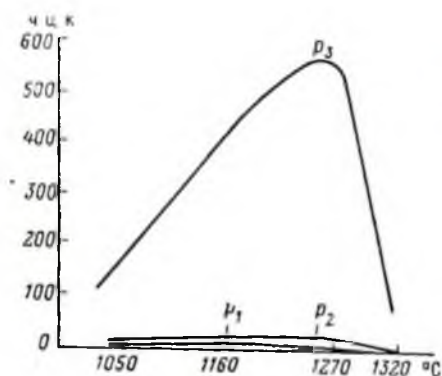


Рис. 34. Зависимость общего числа центров кристаллизации алмаза от температуры при давлении: $p_1 \approx 43 \cdot 10^8$ Н/м²; $p_2 \approx 46 \cdot 10^8$ Н/м²; $p_3 \approx 49,5 \cdot 10^8$ Н/м²; $\tau \approx 60$ с

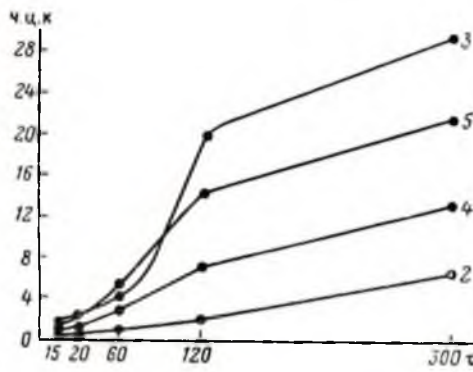


Рис. 35. Зависимость числа центров кристаллизации от времени синтеза при $T \approx 1160^\circ \text{C}$ и $p \approx 46 \cdot 10^8$ Н/м². Цифры у кривых соответствуют габитусным типам рис. 29

Таблица 4

Влияние легирующих добавок на средний выход кристаллов и их размеры

Легирующая добавка к основной шихте и ее содержание, вес. %	Выход кристаллов по отношению к среднему выходу алмазов при использовании обычной шихты, %	Средний выход кристаллов размером более 600 мкм по отношению к среднему выходу при использовании обычной шихты, %	Средний выход кристаллов размером менее 600 мкм по отношению к среднему выходу при использовании обычной шихты, %
Ga 0,5	165,4	141,0	224,9
B 0,5	56,9	128,6	87,4
Al 1,0	44,3	60,6	60,3
In 1,0	52,7	56,8	71,7
P 0,5	12,4	15,0	16,4
B — 0,5 + P — 0,5	60,4	87,4	82,1

Zr, Ge. В третью группу входят металлы, не растворяющие углерод, не образующие карбидов и не смачивающие поверхность алмаза, затрудняя тем самым диффузию в растворе-расплаве, что приводит в итоге к замедлению скоростей роста. Сюда относятся In, Sn, Cu.

Исходное углеродсодержащее вещество влияет на процесс зарождения и роста кристаллов не менее интенсивно (Wentorf, 1965; «Зависимость синтеза алмаза . . .», 1970). В связи с большой трудоемкостью работ по определению числа кристаллов в каждом отдельном опыте влияние исходного углерода на конечный результат синтеза устанавливалось по степени превращения неалмазной формы углерода в алмаз (таблицы 5, 6).

Таблица 5

Степень превращения различных углеродсодержащих материалов в алмаз, %

Исходные углерод- содержащие материалы	Давление, $\times 10^9$ Н/м ²				Примечание
	4,2	4,4	4,6	5,0	
	Температура, °С				
	1100	1200	1250	1350	
Графит марки МГ Пирографит	9,98	10,3 Одиночные кристаллы	15,4 До 10 кристаллов	39,8	Кристаллиза- ция отмечена в 20—30 % опытов
Пирографит дав- ленный Стеклографит	14,9	22,8 Одиночные кристаллы,	27,25	— осколки	
Кокс сланцевый Кокс-2	7,1	7,53 Одиночные кристаллы, осколки	—	12,12 Одиночные кристаллы, осколки, сростки	Кристаллиза- ция отмечена в 40—50 % опытов

В условиях перемешивания расплава вокруг кристалла образуется слой, ограниченный, с одной стороны, поверхностью растущего кристалла, с другой — пересыщенным маточным расплавом. В этом слое концентрация падает постепенно от пересыщенного расплава до насыщенного непосредственно у грани кристалла. Данная область является «кристаллизационным двориком». В условиях роста кристаллов алмаза роль «дворика» играет металлическая пленка, окружающая растущий кристалл, в пределах которой происходит диффузионный обмен между растворяющимся графитом и кристаллизующимся алмазом (рис. 36). Срастание пленки с кристаллом алмаза настолько тесное, что металл несет на себе тончайшие отпечатки дефектов на гранях алмаза. Скорость роста граней определяется скоростью диффузии углерода в

стадию кристаллизации формируются кристаллы октаэдрического габитуса, на которых при нарушении равновесия могут развиваться грани $\{100\}$, $\{110\}$. Даже в условиях минимально возможных параметров за 5 с образуются октаэдрические кристаллы. Очевидно, в начальной стадии процесса существуют равновесные условия или приближающиеся к таковым, нарушающиеся при более длительных циклах выращивания. Х. Бовенкерк (1963) обнаружил, что снижение температуры синтеза приводит к развитию на кристалле октаэдрического габитуса кубических граней. Детальные исследования Ю. А. Литвина (1968) позволили выделить семь габитусных типов алмаза в зависимости от условий p — T . Обобщенные результаты этих исследований приведены на рис. 37.

Продолжительность кристаллизации и температурный режим существенно влияют на скорость роста. Повышение температуры уменьшает степень пересыщения расплава, что сопровождается уменьшением скорости кристаллизации и приводит к образованию более совершенных кристаллов. Периодическое изменение условий кристаллизации, прежде всего температуры, приводит к зонарному строению кристаллов (рис. 38). Часто можно наблюдать кристаллы с полицентрически растущими гранями. На октаэдрических кристаллах наблюдается резкая штриховка, перпендикулярная L_4 , которая является отражением послойного роста кристаллов.



Рис. 38. Зонарное строение кристалла алмаза

На графике рис. 39 показана зависимость скорости роста кристаллов алмаза от продолжительности процесса. Прежде всего необходимо подчеркнуть, что скорость роста в первые 10—15 с стремительно возрастает, а затем так же резко падает до значений, которые в дальнейшем изменяются очень мало. Столь значительные изменения скорости роста на протяжении первых 30 с синтеза мало влияют на свойства кристаллов и степень их совершенства. Захват примесей ничтожен, форма кристаллов изометричная.

В начальную стадию кристаллизации максимальные скорости роста (до 0,06 мм/с) при постоянных давлении и температуре наблюдаются для кристаллов третьей формы, далее следуют кристаллы четвертой (0,052 мм/с), пятой (0,042 мм/с) и второй (0,03 мм/с) форм. В конце процесса последовательность изменяется — максимальные скорости характерны для четвертой формы, далее следуют кристаллы пятой, третьей и минимальная скорость сохраняется для кристаллов второй формы (Безруков, Бутузов, Лаптев, 1971).

Основную часть времени синтеза, в пределах исследуемого интервала, кристаллы растут с относительно постоянной скоростью—

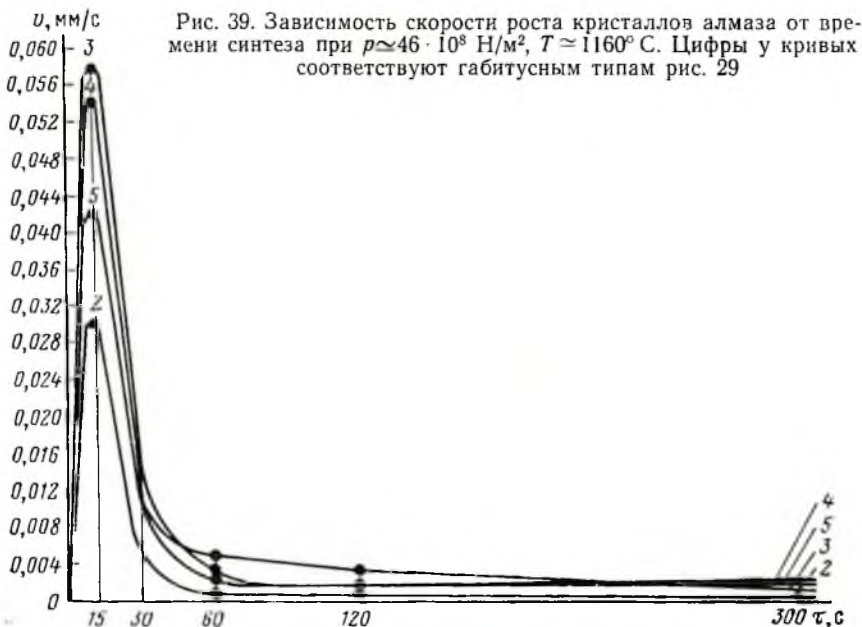


Рис. 40. Секториальное строение типа «мальтийского креста» при постоянном соотношении скоростей роста граней



Рис. 41. Секториальное строение кристаллов с непрерывно уменьшающейся скоростью роста граней, поглощающих примесь

около $0,003\text{--}0,004 \text{ мм/с}$. Наблюдается различие в строении кристаллов, растущих с постоянным соотношением скоростей роста граней (рис. 40) и в условиях непрерывного уменьшения скорости роста граней, что подчеркивается распределением примесей (рис. 41).

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

И. Сунагава очень поэтично сказал, что «... кристаллы минералов в природе являются письмами к нам, посланными из глубин Земли» (Sunagawa, 1968). Кристаллы несут информацию о тех условиях, в которых они росли, каким изменениям были подвержены после своего образования. Структура граней, распределение экзогенных включений, зональное строение, дефекты решетки, наличие примесей, общая морфология кристаллов — вот совокупность тех особенностей, которые позволяют прочесть историю образования кристалла. В полную меру сказанное выше может быть отнесено и к условиям выращивания синтетических кристаллов алмаза.

Алмаз в настоящее время занимает одно из первых мест по детальности и всесторонности кристалломорфологического изучения. Объясняется это и его уникальными свойствами — твердостью, химической стойкостью, высоким светопреломлением, прозрачностью, однородностью и другими — и загадочностью его генезиса, редкостью находок и своеобразием месторождений. Кроме того, алмаз — очень удобный материал для кристалломорфологических исследований. Кристаллы алмаза, как точно определил В. Г. Фекличев (1966), ярко индивидуальны, хорошо оформлены, достаточно велики по размеру, а поверхность их граней богата деталями разнообразного микрорельефа, который в связи с высокой прочностью кристаллов сохраняется в неприкосновенности.

ГАБИТУС АЛМАЗОВ И УСЛОВИЯ ИХ РОСТА

Впервые гониометрические исследования алмазов были выполнены Н. Стено (Steno, 1669). Роме де Лиль в 1783 г. описал простейшие кристаллографические формы — октаэдр и ромбодекаэдр, а Ф. Мосс был первым, кто рассмотрел двойники кристаллов алмаза (Mohs, 1824). В 1911 г. вышла сводка А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта по морфологии алмазов из различных месторождений мира. Изучение световых рефлексов позволило авторам установить микроморфологические особенности кристаллов. Фундаментальностью исследований выделяются последующие работы А. Е. Ферсмана (1955), И. И. Шафрановского (1964), Ю. А. Орлова (1963, 1973).

талла. Внутренняя структура определяет морфологию кристаллов, в то время как условия кристаллизации приводят к появлению различных отклонений от нормы, к возникновению морфологических изменений.

В. А. Мокиевский (1955) указывает на ряд причин, действующих на кристалл в процессе его формирования: давление, температуру, степень переохлаждения расплава (раствора), наличие примесей в исходном материале, вязкость кристаллизационной среды, характер электрического поля и ряд других. Все это говорит о сложности процесса кристаллизации. Указанные причины отчетливо проявляются при синтезе алмаза.

А. А. Кухаренко (1954), основываясь на богатом фактическом материале, убедительно показал, что хорошо образованные гладкогранные кристаллы возникают при медленном росте, в то время как грубая скульптурировка появляется на гранях в условиях быстрой кристаллизации из сильно пересыщенных растворов.

Морфология алмаза, так же как и любого другого реального кристалла, обусловлена взаимодействием двух факторов: структуры кристалла и условиями его роста. При этом условия роста часто играют преобладающую роль по сравнению со структурными особенностями кристаллизующегося вещества и могут существенно влиять не только на форму кристалла, но и на его физические свойства (Хателишвили, Безруков, Лаптев, 1972; Лапицкая, Генштафт, 1970; Grigoriev, 1968).

Исследование морфологических особенностей кристаллов синтетического алмаза поможет уточнить те конкретные термодинамические условия, которые существовали в реакционной камере в период роста кристалла, что открывает возможности для целенаправленного ведения процесса кристаллизации. Здесь нельзя забывать и о другой возможности: несмотря на обилие информации по многим вопросам, связанным со свойствами алмазов, их физическими характеристиками, все же до сих пор остается неясным генезис алмазов. Не следует пытаться проводить полных аналогий, но в некотором смысле все же можно говорить об относительно сходных условиях образования синтетических и природных алмазов. Если известно, что кубический кристалл образуется при пониженных температурах и давлениях, то в природных условиях его формирование характеризуется относительно более низкими термодинамическими параметрами. Если дендритные формы роста для синтетических алмазов связаны с заключительной стадией роста при существенном недосыщении питающего раствора, то и образование дендритов на гранях природных алмазов может быть объяснено подобными условиями роста в ненасыщенном растворе. Такая закономерность может быть распространена и на формирование сдвойникованных кристаллов. В том случае, если из кристаллизационной камеры эвакуировать воздух, например путем вакуумизации, то образующиеся алмазы характеризуются пониженным содержанием азота. По-видимому, природные алмазы типа II также образуются в условиях, где азот или связан в комплексы,

Средняя частота встречаемости граней {110} и {311} в выборках, состоящих из 300 кристаллов, полученных при времени синтеза 20 мин и различных p - T -условиях в системе Ni—Mn—графит

Температура кристаллизации, °С	1070				1270			
	42,0		46,0		42,0		46,0	
Давление в реакционной камере, $\cdot 10^8$ Н/м ²	42,0		46,0		42,0		46,0	
Простые формы	311	110	311	110	311	110	311	110
Частота встречаемости	24	6	2	2	54	15	8	2

кристаллов. Формирование кристаллов того или иного габитуса определяется прежде всего температурой кристаллизации, а формы кристаллов образуют непрерывный ряд от куба до октаэдра (Литвин, 1968; Безруков, Бутузов, Лаптев, 1971). Влияние p - T -условий на формирование граней, усложняющих габитус кристаллов, показано в табл. 7.

Нетрудно определить соотношение скоростей роста кубических и октаэдрических граней, необходимых для преимущественного образования кристаллов той или иной формы. При формировании чистого куба справедливо отношение

$$V_{\text{окт}}/V_{\text{куб}} \geq \sqrt{3},$$

тогда как для чистого октаэдра

$$V_{\text{окт}}/V_{\text{куб}} \leq \frac{\sqrt{3}}{3},$$

где $V_{\text{окт}}$ — скорость роста грани октаэдра; $V_{\text{куб}}$ — скорость роста грани куба.

Если это отношение имеет промежуточное значение, то кристалл приобретает форму кубооктаэдра. Можно записать следующую формулу для определения отношения:

$$V_{\text{окт}}/V_{\text{куб}} = \sqrt{3} - \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{b}{a},$$

где значения b и a видны из рис. 42.

Появление сложных форм в кристаллах обусловлено малыми скоростями роста при небольших концентрациях примесей. Минимальные скорости роста отмечаются непосредственно вблизи грани равновесия графит — алмаз. Данные табл. 7 хорошо иллюстрируют это положение. С учетом поправки на давление, составляющей при температуре свыше 1000°С примерно 10% (Брэдли, 1972), наиболее близко к границе раздела находится точка с координатами $p=4,2 \cdot 10^9$ Н/м², $T=1270^\circ\text{С}$, несколько дальше — точка с $p=4,2 \cdot 10^9$ Н/м², $T=1070^\circ\text{С}$. Габитус кристалла зависит от от-

носительных скоростей роста граней и в итоге кристалл ограняется поверхностями, скорости роста которых были минимальными.

Типы обливок, используемые при промышленной классификации алмазов, определяются относительной степенью развития граней каждой из простых форм, которая зависит от нормальных скоростей роста этих граней. В случае кристаллизации при средних значениях давлений и температур в системе марганец — никель наиболее часто встречаются кристаллы, удлиненные или уплощенные в большей или меньшей степени. Необходимо отметить, что изометричные кристаллы образуются довольно редко. Такое распределение кристаллов по типам облика связано со спецификой кристаллизации, в условиях преобладающего роста алмазов



Рис. 42. Схема, показывающая изменение соотношения при формировании кубических и октаэдрических граней кристалла алмаза

на границе металл—графит. При росте кристаллов в этой области не может быть обеспечено их симметричное формирование. Часть кристалла, растущая в графите, обладает заметно большей скоростью роста по сравнению с той частью, которая формируется в зоне металлического расплава. К этому можно еще добавить, что часть кристалла, растущая в металлическом слое, заметно больше содержит механических включений и примесей, которые, очевидно, блокируют растущие грани, замедляя их рост. Кроме этого, при формировании кристалла на границе раздела слоев графита и металла, диффузия, за счет которой происходит рост кристаллов, имеет различную интенсивность. В том случае, если образование кристаллов алмаза происходит только в графите или только в металле, они обладают заметно большей изометричностью.

Статистическая обработка результатов синтеза показывает, что количество изометричных кристаллов уменьшается при увеличении продолжительности процесса кристаллизации. Таким образом, облик и габитус кристаллов отражают термодинамические условия процесса кристаллизации и их изменение во времени.

Развитие аксессуаров на гранях кристалла свидетельствует об образовании алмаза из сильно пересыщенных растворов. При слабом пересыщении образуются преимущественно гладкогранные индивиды. Причинами, вызывающими изменение облика кристаллов, являются: избирательное поглощение примеси в направлении определенной грани и изменение скорости распространения слоев роста. Рост реального кристалла алмаза происходит при различ-

ных параметрах кристаллизации, причем эти изменения могут достигать разных значений в зависимости от конструкции камеры, от точности используемых измерительных приборов и т. д. Если же оценивать характер постановки эксперимента в целом, то в реакционной камере существует определенная гамма термодинамических условий, изменяющаяся в некоторых пределах от опыта к опыту. Несмотря на это несовершенство аппаратуры, применяемой при спонтанном выращивании кристаллов, все же в настоящее время можно в известной степени влиять и на облик кристаллов, и на их физико-механические свойства путем изменения термодинамических условий кристаллизации. Выше уже упоминалось, что при постоянном давлении, изменяя температурные условия процесса от минимальных до максимальных (в интервале температур кристаллизации алмаза), можно получать (см. рис. 29) кристаллы от «идеальных» кубов до «идеальных» октаэдров, постепенно переходя через все промежуточные формы (Литвин, Бутузов, 1968).

Если проанализировать спек, состоящий из алмазов и непрореагировавшей шихты, то намечается зональное строение как в продольном, так и в поперечном сечении. Эта зональность фиксируется цветом и морфологическими разновидностями кристаллов. В центре реакционной камеры образуются, как правило, более светлые, хорошо ограненные кристаллы. К периферии их сменяют мелкие сросшиеся индивиды более темного цвета, что объясняется уменьшением количества примесей от периферии к центру. В отдельных случаях можно наблюдать в центральной части камеры октаэдрические кристаллы, которые к периферии сменяются темными кристаллами кубической формы. Причина подобной зональности заключается в наличии температурного градиента. Особенно отчетливо подобная зональность прослеживается вдоль вертикального сечения камеры, что вполне объяснимо, если помнить, что градиент в этом направлении несравненно больший, чем в горизонтальном сечении. Выше упоминалось, что черные кубические кристаллы формируются в зоне минимальных температур и по мере ее повышения сменяются светлыми разновидностями октаэдрической формы.

Связь между формой кристаллов и термодинамическими (p , T), а также физико-химическими условиями их роста, по-видимому, кроется в зависимости растворимости углерода в металлах-катализаторах (растворителях) от температуры и состава исходных компонентов, что влияет на степень пересыщения раствора по отношению к растущим кристаллам алмаза. С одной стороны, при более высоких температурах степень пересыщения раствора уменьшается и создаются условия, когда скорость роста для граней куба несколько больше ($V_{\text{куб}} > \sqrt{3} \cdot V_{\text{окт}}$), чем для граней октаэдра, что и приводит к формированию кристаллов октаэдрического габитуса. С другой стороны, в условиях низких температур возрастает степень пересыщения, и скорость роста октаэдрических

граней повышается ($V_{\text{окт}} > \sqrt{3} \cdot V_{\text{куб}}$), в результате чего образуются кристаллы кубического габитуса.

Снижение параметров кристаллизации в области устойчивости алмаза приводит к образованию кристаллов, обладающих более высокой степенью совершенства по сравнению с алмазами, сформировавшимися существенно выше кривой графит — алмаз. При некотором превышении температуры кристаллизации в начальный ее период происходит массовое зарождение кристаллов, которые в процессе одновременного роста заполняют реакционный объем и механически ограничивают возможность развития каждого индивида в отдельности. Постоянство температурного режима приводит к стабильной скорости роста, следствием чего является формирование плоскогранных кристаллов. В то же время различные акцессории роста — спирали, тригональные ступени, усиленный прибрежный рост и т. д. — являются следствием изменяющегося температурного режима, а значит, и концентрации раствора.

Причиной, способствующей формированию дефектов на гранях алмаза, является падение концентрации раствора ниже концентрации насыщения. Проявление этого фактора наблюдается, как правило, на заключительной стадии процесса кристаллизации. Характерно, что в этот период происходит образование округлых кристаллов в связи с их частичным растворением. Округлые кристаллы возникают лишь при увеличении продолжительности процесса кристаллизации.

Микрорельеф поверхности синтетических алмазов отражает последнюю стадию его формирования. Поэтому по характеру рельефа нельзя судить о всей истории роста кристалла. Однако, если прерывать процесс кристаллизации на разных стадиях, накапливая статистические данные по тем или иным особенностям кристаллов, то можно достаточно четко восстановить весь ход их развития.

Сказанное выше свидетельствует о том, что кристалломорфологические особенности алмаза являются чувствительным индикатором даже самых незначительных изменений условий кристаллизации. З. В. Бартошинский (1966) предложил среди синтетических алмазов выделить следующие типы: плоскогранные и острореберные октаэдры, октаэдры с блоковым строением граней, октаэдры с блоково-рамочным строением, октаэдры с рамочным строением граней, октаэдры с рамочно-полицентрическим строением граней, алмазы кубооктаэдрического габитуса и алмазы кубического габитуса. Хотелось бы подчеркнуть, что этим разделением не исчерпывается все разнообразие морфологических особенностей синтетических алмазов. Можно было бы указать на рамочные формы кубических кристаллов и блоковые для октаэдрических и кубических и т. д. Детализация описания морфологических особенностей кристаллов синтетических алмазов позволяет выделить чрезвычайно много разнообразных характерных черт. Однако все эти разновидности связаны между собой постепенными переходами и между

ними нет четких границ. Здесь не ставится цель дать морфологическую классификацию синтетических алмазов, а описываются лишь наиболее типичные, часто встречающиеся морфологические типы кристаллов.

ВНЕШНЯЯ МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Среди совершенных гладкогранных кристаллов, синтезированных в присутствии марганца и никеля в условиях, приближающихся к равновесным, наблюдаются в порядке уменьшения числа встречаемости кубооктаэдры (октаэдрокубы), кубы и октаэдры. Частота появления тех или иных гранных форм прежде всего характеризует термодинамические условия кристаллизации. Следует отметить, что в формировании габитуса кристаллов, синтезируемых в условиях, незначительно отличающихся от равновесных для алмаза и графита, участвуют грани (100) и (111) с преобладающим развитием первых. По мере удаления от линии равновесия в сторону устойчивости алмаза преобладающее значение приобретают грани октаэдра. Подобная закономерность неоднократно обсуждалась в литературе (Бовенкерк, 1963; «Сравнение морфологических особенностей...», 1966; Вишневский, Суходольская, 1966). Большинство кристаллов содержит включения в форме тонких нитей, хлопьевидных или неправильных, иногда пластинчатой формы. Нитевидные включения ориентированы в соответствии с основными кристаллографическими направлениями. Концентрация хлопьевидных включений и включений неправильной формы изменяется для различных групп кристаллов, в целом значительно возрастающая в поверхностных зонах кристалла.

Октаэдрические кристаллы образуются в высокотемпературной области, где вероятность спонтанного зарождения возрастает. В связи с этим и именно в этой области происходит формирование большого числа сростков. Кроме того, большие скорости роста приводят к появлению на гранях интенсивной скульптурировки (рис. 43). Указанные причины являются следствием того, что хорошо образованные гладкогранные кристаллы октаэдрического габитуса (см. рис. 29, 5) встречаются сравнительно редко. Часто наблюдаются притупленные вершины (см. рис. 29, 4).

Кубооктаэдрические (октаэдрокубические) кристаллы являются преобладающей формой в случае кристаллизации в присутствии марганца — никеля при средних параметрах кристаллизации вблизи кривой равновесия графит — алмаз. Незначительное изменение температуры, при которой происходит рост кристаллов, приводит к преимущественному формированию граней октаэдра или куба. При более высокой температуре грани куба имеют подчиненное развитие, слегка притупляют вершины октаэдра. Снижение температуры кристаллизации всего на 10—15°С способствует преобладающему развитию кубических граней. На рис. 29 показаны характерные формы кристаллов кубооктаэдрического габитуса.

туса, где отчетливо видно различие в преимущественном образовании граней (III) и (100).

Д. П. Григорьев (1969) подробно рассмотрел строение кубооктаэдрических кристаллов, представляющих собой комбинационную форму. При формировании куба отложение вещества на гранях приводит к образованию шести восьмигранных пирамид нарастания $\langle 100 \rangle$, соединенных вершинами в центре кристалла. При отложении вещества на гранях октаэдра формируется восемь трехгранных острых пирамид нарастания $\langle III \rangle$, направленных вершинами к центру кристалла. Рост ребер приводит к тому, что в



Рис. 43. Ростовые аксессуарии (скульптурировка) на гранях (III)

теле кристалла возникают следы их передвижения в виде поверхностей, подобных граням пирамид нарастания.

В кубооктаэдрических кристаллах алмаза существует два вида поверхностей нарастания ребер. К первому относятся поверхности, образующиеся при росте ребер между гранями куба, т. е. $\{100:001\}$. Они имеют вид вытянутых равнобедренных треугольников, сходящихся вершинами в центре кристалла. Ко второму — поверхности нарастания ребер между гранями куба и октаэдра, т. е. $\{100:III\}$. Внутри кубооктаэдрического кристалла проходят линии зон роста, отмечающие следы отложения вещества на вершинах многогранника. В кубооктаэдрических кристаллах каждая из двадцати четырех вершин расположена на пересечении двух граней куба и грани октаэдра; они дают линии нарастания $100:001:III$.

Грани $\{110\}$ развиваются как на октаэдрах, так и на кубооктаэдрах, но габитусную роль играют редко. Как правило, они приглушают ребра и имеют форму узких прямоугольников. На кубооктаэдрах грани $\{110\}$ приглушают ребро и имеют почти квадратную или прямоугольную форму. Грани $\{110\}$ у ряда кристаллов отмечаются во впадинах на гранях куба и октаэдра, а иногда образуют торцы слоев роста на гранях октаэдра. Как правило, по-

верхность граней (110) зеркально гладкая, реже шероховатая. Иногда удается наблюдать грань тетрагон-триоктаэдра (311), которая притупляет ребра между гранями октаэдра и куба. Грани (311) имеют, как правило, форму трапеций, у которых отношение высоты и длины основания изменяется от 1:5 до 1:10 (Вишневский, Суходольская, 1966). Поверхность их ровная, зеркальная, без каких-либо следов роста или растворения.

С. Толанский (1971) указывает, что на кубических гранях кубооктаэдрических кристаллов ему удавалось наблюдать зеркальные плоскости, удивительно плоские интерферометрически, реже черты спирального роста, иногда линейный узор неправильной геометрической формы, напоминающей по конфигурации дендриты роста. В некоторых случаях четко выражены ямки травления, форма которых определяется индексом грани. Сравнивая синтетические алмазы с их природными аналогами из трубки «Премьер» и месторождений Конго, С. Толанский подчеркивает, что кубические грани встречаются на правильных кубических кристаллах, многочисленные находки которых были сделаны лишь в месторождениях Конго, а также на усеченных октаэдрических кристаллах. Среди алмазов трубки «Премьер» октаэдрические кристаллы с вершинами, усеченными гранями (100), составляют около 1%. Исследуя кубические грани, С. Толанский обнаружил, что они все без исключения шероховаты и покрыты глубокими ямками и прямоугольными пирамидальными углублениями. Эту скульптурировку он связывает с характерными особенностями роста. Кубические грани кубооктаэдрических природных и синтетических кристаллов алмаза существенно различаются. Прежде всего необходимо указать, что часто площадь кубических граней синтетических алмазов столь же велика, как и остаточных октаэдрических граней, а иногда даже больше. В то же время, за редким исключением, для природных кристаллов площадь кубической грани значительно меньше площади октаэдрической. Кроме того, если для синтетических алмазов очень часто можно наблюдать на октаэдрическом кристалле лишь одну-две вершины, срезанные гранью куба, то среди природных этого ни разу не удавалось. Обычно все вершины притуплены гранями (100). Это еще раз подтверждает тот факт, что природные кристаллы формируются в изотермичных условиях, в то время как синтетические образуются в условиях существенных температурных градиентов, что и обуславливает асимметричное развитие кристаллов. Однако, по видимому, нельзя согласиться с С. Толанским, который формирование граней (100) на октаэдрических кристаллах объясняет процессами растворения. Он же подчеркивает, что плоскость грани (100) часто бывает идеально гладкая. В то же время широко известно, что процессы растворения приводят к образованию округлых поверхностей с характерными дефектами. Можно допустить, что частичное растворение после фазы роста кристалла имело место, свидетельством этого является появление на поверхности прямоугольных впадин. Но в целом образование кубических гра-



Рис. 44. Различные морфологические типы кристаллов алмаза:

a — кубооктаэдры, удлиненные по L_4 ; *b* — кубооктаэдры, уплощенные по L_3 ; *в* — октаэдры, удлиненные по L_4 , со срезанными вершинами

ней, отсекающих вершины октаэдрических кристаллов, связано с определенными термодинамическими условиями и обусловлено процессами роста.

Кубические кристаллы совершенной формы с гладкими гранями встречаются редко. Чаще грани этих кристаллов слегка корродированы и имеют матовый блеск. В большинстве случаев одна-две вершины, а иногда и более срезаны гранями (III) (см. рис. 29). Как правило, кубические кристаллы содержат большое число включений, чем и объясняется их непрозрачность.

Перечисленные формы кристаллов синтетического алмаза, как упоминалось выше, типичны для кристаллизации в присутствии марганца и никеля. В то же время, изменяя состав исходной шихты, можно влиять на степень пересыщения углерода, симметрию кристаллизационной среды и другое, что в итоге способствует образованию кристаллов удлиненной (рис. 44, а) или уплощенной (рис. 44, б) форм. В присутствии некоторых добавок наблюдается образование граней (100), которые полностью срезают вершины удлиненных октаэдрических кристаллов (рис. 44, в). В отдельных случаях небольшие концентрации примесей, в частности CaCN_2 , способствуют преимущественному формированию октаэдрических кристаллов.

РОСТОВЫЕ АКЦЕССОРИИ НА ГРАНЯХ КРИСТАЛЛОВ

Реальные условия роста кристаллов алмаза таковы, что образование гладкогранных хорошо сформированных индивидуумов при сугубо спонтанных условиях кристаллизации изменяется в зависимости от конкретных исходных данных (p , T , τ и др.) от 0 до 40%. Таким образом, большинство спонтанно образованных кристаллов имеют на поверхностях граней акцессории роста, различные дефекты, трещины и т. д.

На гранях кристаллов синтетического алмаза широко распространены различные ростовые акцессории, ямки травления, трещины и др. Среди них наиболее развиты слои роста, прямо или обратно параллельные ребрам кристалла, многоугольные впадины, число сторон которых зависит от того, на какой грани кристалла они развиваются, полосы пластической деформации, различной формы выступы и т. д. Часто можно наблюдать дендритовые формы роста, образование которых связано с отклонением слоев роста от положения параллельности соответствующим граням. Ростовые акцессории наиболее четко выражены на гранях кристаллов, сформировавшихся выше линии равновесия графит — алмаз, причем акцессорий тем больше, чем дальше от границы раздела двух фаз протекает кристаллизация, чем выше скорости роста.

Грани (III) в зависимости от скорости роста кристаллов имеют блоково-рамочное и блоковое строение или образованы идеально. Обычно блоки разориентированы: углы наклона между отдельными крупными блоками достигают $5-7^\circ$.

Гониометрические исследования, проведенные А. С. Вишневым и О. В. Суходольской (1966), показали, что крупные блоки состоят из более мелких. В картине световых рефлексов это выражается наличием большого количества световых точек, скопления которых образуют световые пятна и поля. Впадины на гранях

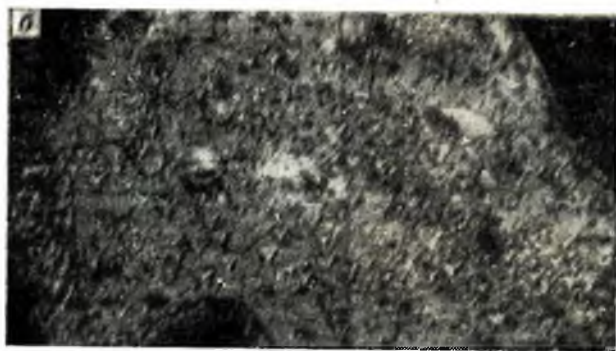


Рис. 45. Ростовые аксессуары на гранях (III) синтетического алмаза:

а — прямо ориентированные по отношению к граням; *б* — обратно ориентированные по отношению к граням

(III) имеют ступенчатые стенки. По данным А. С. Вишневого и О. В. Суходольской (1966), эти ступени представляют собой слои роста, торцевые части которых соответствуют тригон-триоктаэдрам {997}, {887}, {776}, {665}, {554}, {998} и тетрагон-триоктаэдру {988}. Дно впадин образовано участками, соответствующими гексооктаэдрам {987} и {986}.

Характерной формой рельефа октаэдрических граней являются выступы в форме усеченных трехгранных пирамид, стороны которых ориентированы или параллельно ребрам кристалла (рис. 45, *а*), или повернуты на 180° по отношению к ребрам

(рис. 45, б). В одних случаях эти пирамиды выступают над поверхностью грани, в других — образуют впадины. В соответствии с представлениями М. А. Гневушева (1955) и Ю. Л. Орлова (1963), образование выступающих пирамид связано с процессом роста, в то время как впадины формируются в ходе растворения кристалла.

Сравнивая фигуры травления, полученные искусственно при температурах 550—700°С в расплаве KNO_3 с фигурами, наблюдавшимися на непротравленных кристаллах, С. Толанский приходит к выводу об их полной аналогии. При этом важно подчеркнуть, что и природные, и синтетические алмазы имеют одинаковые фигуры травления. Размер этих аксессуаров достигает нескольких десятков микрон, а высота или глубина — нескольких микрон. Количество аксессуаров иногда настолько велико, что они сплошь покрывают плоскость грани. Поверхности, ограничивающие эти выступы или впадины, имеют часто четко выраженное слоисто-ступенчатое строение.

Наличие треугольных выступов, образованных тригональными пластинами (рис. 46), по-видимому, связано с послойным ростом октаэдрических граней алмаза, а их число и форма отражают полицентрический рост (Гневушев, 1955) в условиях больших пересыщений. При еще более высокой степени пересыщения грань покрыта разнообразными зубчатыми аксессуарами, симметрия рисунка которых подчинена в целом симметрии грани (рис. 47). Снижение пересыщения может способствовать образованию зеркально-гладких поверхностей.

По мнению Ю. Л. Орлова (1963), треугольные впадины, обратноориентированные относительно ребер октаэдра, являются следствием взаимодействия трехгранных пирамид при полицентрическом росте и представляют собой промежутки между прямоориентированными треугольниками роста. В условиях высоких пересыщений в центре октаэдрической грани может образовываться трехгранная впадина со ступенчатыми стенками. Ее формирование связано преимущественно с ростом приреберных участков (рис. 48).

Микрорельеф поверхности отражает отдельные этапы роста кристалла. Большое число обратноориентированных треугольных впадин, покрывающих грани, их относительно постоянные линейные размеры и глубина позволяют предположить процесс постепенного зарастания таких впадин и образование новых в нарастающих слоях алмаза. Наличие незаросших участков граней, от-



Рис. 46. Послойные (тригональные) слои роста октаэдрической грани

личающихся большой глубиной и величиной ступеней, обусловлено, по-видимому, влиянием примесей, блокирующих рост на данных участках (Бакли, 1954; Кузнецов, 1953), или дефектами (Варма, 1958), образующимися при взаимодействии треугольных слоев нарастания.



Рис. 47. Ростовые аксессуары на грани (III), образовавшиеся в условиях высокого пересыщения



Рис. 48. Формирование впадин (указано стрелками) на грани (III) в условиях усиленного реберного роста

К характерным структурным образованиям на гранях синтетических алмазов относятся также и прямо параллельные треугольные впадины. Аналогичный рельеф можно наблюдать сравнительно редко и связан он, вероятно, с процессами травления. Подобные фигуры были получены при травлении природных кристаллов А. А. Кухаренко, В. М. Титовой (1957).

Дендритовые образования на гранях синтетических алмазов впервые описал Х. Бовенкерк (1963), предположивший, что такой рельеф является отражением или отпечатком дендритовой структуры металлического катализатора. Объясняет он это тем, что на металлической пленке, окружающей кристалл, обнаруживается такая же структура. Рассматривая подобные образования, С. Толанский (1971) приходит с нашей точки зрения к более правдоподобному выводу по сравнению с тем, который сделан в работе Бовенкерка; появление образований связано с процессами растворения. Подтверждается это наличием подобных фигур на гранях природных кристаллов, где совершенно исключен контакт поверхности кристалла алмаза с металлом (Толанский, 1971). Мы также допускаем, что появление дендритов обусловлено малыми скоростями роста в специфических условиях ненасыщенного раствора на заключительной стадии роста. Убедительным может быть тот факт, что дендритовые образования часто переходят из одной плоскости в другую, образуя на ребре специфическую «бахрому» (рис. 49, а). Дендриты имеют широкие сросшиеся ветви, иногда напоминающие лепесток. Чаще всего их можно наблюдать

ные образования, С. Толанский (1971) приходит с нашей точки зрения к более правдоподобному выводу по сравнению с тем, который сделан в работе Бовенкерка; появление образований связано с процессами растворения. Подтверждается это наличием подобных фигур на гранях природных кристаллов, где совершенно исключен контакт поверхности кристалла алмаза с металлом (Толанский, 1971). Мы также допускаем, что появление дендритов обусловлено малыми скоростями роста в специфических условиях ненасыщенного раствора на заключительной стадии роста. Убедительным может быть тот факт, что дендритовые образования часто переходят из одной плоскости в другую, образуя на ребре специфическую «бахрому» (рис. 49, а). Дендриты имеют широкие сросшиеся ветви, иногда напоминающие лепесток. Чаще всего их можно наблюдать

вблизи каверн или трещин на гранях кристалла. Реже отмечаются тонкие, вытянутые в одном направлении дендриты с короткими ответвлениями (рис. 49, б).

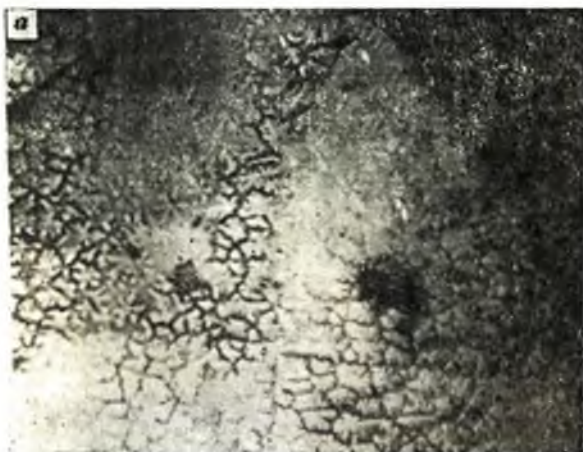


Рис. 49. Дендритовые образования на грани (III):
а — в форме лепестков; б — вытянутые с короткими от-
ветвлениями

Следующей формой строения граней синтетических алмазов является мозаичная структура, представленная отдельными блоками (рис. 50). При блочной или мозаичной структуре, как правило, четко прослеживаются швы срастания (рис. 51), которые могут проявляться в виде штриховки, ориентированной относи-

тельно ребер кристалла. В отдельных случаях блоки субиндивидов при срастании образуют правильную октаэдрическую грань (рис. 52).

Мозаичная грань при формировании может зарости сплошным слоем кристаллизующегося вещества, и тогда мозаичный рисунок исчезает. Внешне такой кристалл не проявляет крупно-блочной структуры, хотя выпадение отдельных блоков и подчеркивает стадии его формирования (см. рис. 51). На октаэдрических гранях удавалось наблюдать различные ростовые акцессории, которые в сочетании со скелетным ростом образуют более сложный узор (рис. 53).

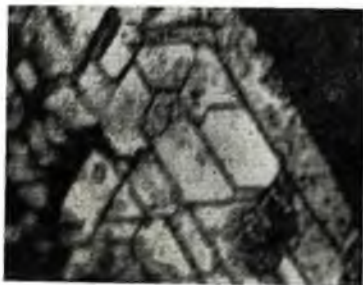


Рис. 50. Блочное строение октаэдрической грани

Рельеф граней кубических кристаллов отличается от рельефа граней октаэдра, что связано с различным механизмом их роста. При больших скоростях роста грань (100) преимущественно развивается от вершин и ребер. В этом случае она разделена на отдельные блоки, которые могут быть более или менее хорошо выражены, различно ориентированы и иметь значительное превышение друг над другом.

В условиях медленного роста поверхность граней (100) однородная, ровная, хотя часто и может иметь шагреневое строение или четко выраженное спиральное. Торцевые слои роста на гранях (100) образованы тетрагексаэдрами $\{210\}$, $\{850\}$, $\{980\}$, тетрагон-триоктаэдром $\{322\}$ и ромбододекаэдром (Вишневский, Суходольская, 1966).

Для кубических граней довольно характерен рост по спиральному механизму (рис. 54, а). При этом грань выполнена многочисленными и низкими вихревыми холмиками и не имеет никаких каверн и впадин. Мы полностью разделяем точку зрения Г. Г. Леммлейна, М. О. Клия, А. А. Чернова (1964), что формирование такой грани происходило в условиях, приближающихся к равновесным.

Спиральный рельеф чрезвычайно разнообразен. Наиболее часто встречаются геометризированные квадратные или восьмиугольные спирали, иногда с преобладающим развитием округлых ступеней. Центрами развития спиралей, вероятно, служат механические примеси или скопления дисперсных примесей, расположенных по определенному закону. Концентрические слои роста могут иметь зубчатую структуру (рис. 54, а) и гладкую (рис. 54, б). Формирование кубических граней может осуществляться и за счет единичной спирали с противоположными знаками при нескольких разобщенных центрах.

Изучение большого числа природных кристаллов показало, что спиральные ростовые акцессории на их поверхностях не встреча-

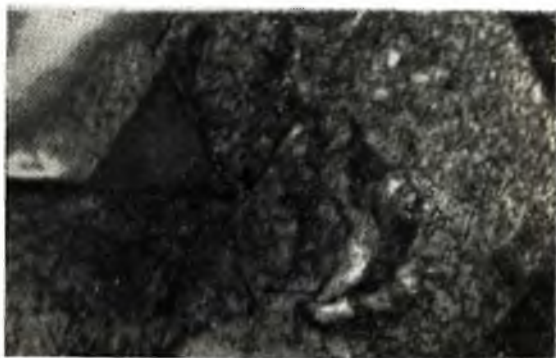


Рис. 51. Швы срастания при блочном формировании октаэдрической грани. Видна треугольная впадина

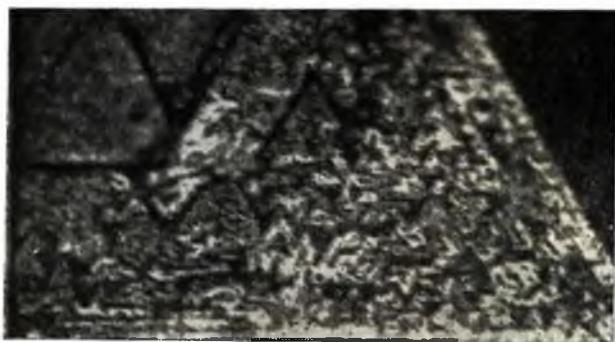


Рис. 52. Мозаично-блочное строение грани (III)

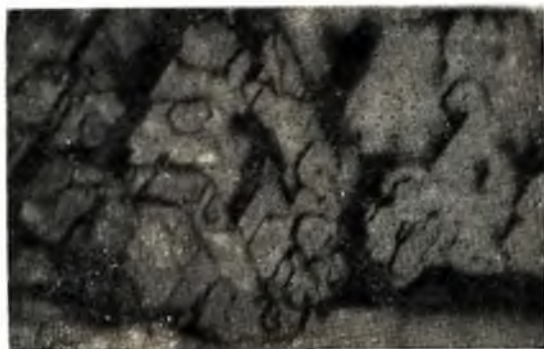


Рис. 53. Сложное строение грани (III)

ются. Правда, можно предположить, что при высоте в несколько периодов кристаллической решетки их невозможно было бы обнаружить не только оптически, но даже и интерферометрически. Если же спирали образуются вокруг отдельных винтовых дислокаций, то они, по-видимому, могут занимать настолько небольшую площадь, что она будет за пределами разрешающей способности

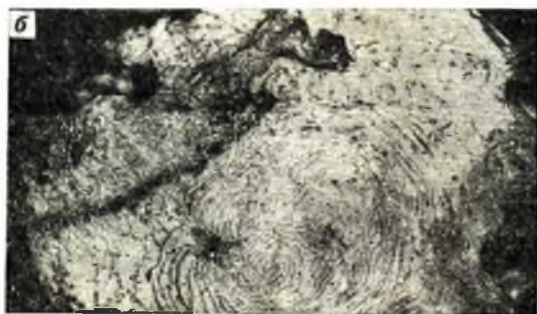


Рис. 54. Рост грани (100) по спиральному механизму:

а — зубчатая структура на краях концентрических слоев роста; б — гладкая структура спирали

микроскопа. Исходя из этого, С. Толанский (1971) приходит к выводу, что рост природных алмазов происходит не по спиральному механизму, а путем образования слоев. Но в то же время нами достаточно убедительно показано, что для кубических граней синтетических алмазов спиральный рост весьма типичен. С. Толанский предполагает, что их образование связано с винтовыми дислокациями, возникающими в основном вследствие включения в синтетические алмазы какого-либо инородного вещества (металл-катализатор, карбид и т. д.), и в этом смысле объекты, содержащие спирали, являются не чисто алмазом, а представляют собой преимущественно алмаз, импрегнированный примесями. Если иметь в виду, что высота ступени спирали достигает 1500—

2000 Å, что явно слишком много для «чистого» алмаза, то такое предположение вполне допустимо.

Кубические грани часто покрыты прямоугольными впадинами (рис. 55), механизм образования которых подобен механизму образования треугольных впадин на октаэдрических гранях. Для кубических граней кристаллов характерно грубоблочное строение (рис. 56), причем весьма любопытно отметить, что развитие спиралей наблюдается в пределах отдельных блоков. Подобные спиральные образования свидетельствуют об общем законе развития как отдельных блоков, так и грани в целом. Дендритовая структура на кубических гранях в отдельных случаях проявляется даже более четко, чем на гранях октаэдра (рис. 57).



Рис. 55. Прямоугольная впадина на грани (100)



Рис. 56. Грубоблочное строение грани (100)

При увеличении времени кристаллизации, когда пересыщение углерода в расплаве металла становится ниже критического, то на октаэдрических и кубических гранях появляются фигуры растворения. При этом поверхность граней мелкоячеистая, покрыта бугорками и впадинами, которые в зависимости от интенсивности процесса растворения могут иметь или округлые, или зубчатые контуры (рис. 58).

В условиях кристаллизации вблизи линии равновесия графит—алмаз при небольших пересыщениях, а значит, и малых скоростях роста формируются кристаллы, у которых преобладают зеркально-гладкие поверхности, характерные как для кубических граней, так и для октаэдрических. Ростовые акцессории наблюдаются сравнительно редко и не отличаются большим разнообразием.

Электронно-микроскопический анализ позволяет выявить отдельные тригональные углубления или выступы (рис. 59). Кубические грани имеют шагреневую поверхность, иногда наблюдаются четырехгранные пирамиды, часто с усеченными вершинами (рис. 60). На октаэдрических гранях прослеживаются зубчатые образования, ориентированные параллельно ребрам (рис. 61).

З. В. Бартошинский и В. А. Макаров (1966), проведя электронно-микроскопическое исследование синтетических алмазов, пришли к выводу, что тончайший рельеф поверхностей граней в первую очередь обусловлен наличием слоев роста и их скоплений. Боль-



Рис. 57. Дендритовые образования на грани (100). Из коллекции В. И. Шеманина



Рис. 58. Рельеф растворения участка грани октаэдра

шую роль в определении рисунка на гранях кристаллов играет шагреновый узор, представляющий собой совокупность большого числа мельчайших бугорков и разделяющих их понижений. К существенным особенностям микрорельефа этими авторами отнесены полосы пластической деформации и каплевидные холмики, возникновение которых, вероятно, связано с выходами дислокаций.

Если сравнивать данные, приведенные З. В. Бартошинским и В. А. Макаровым, с материалами, накопленными авторами, часть из которых приведена в данной работе, а также сведениями дру-

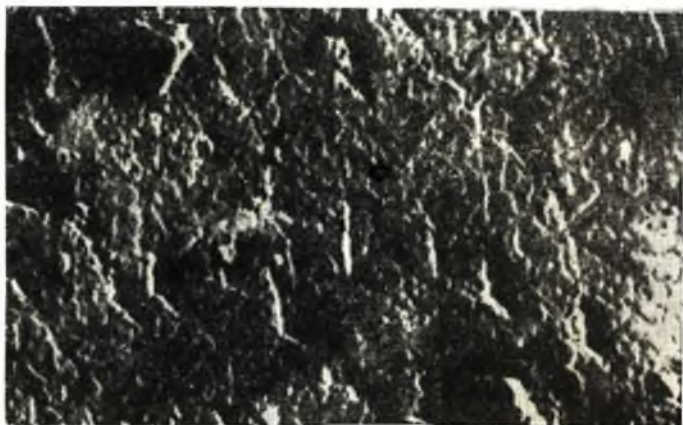


Рис. 59. Электронно-микроскопический снимок участка грани октаэдра. $\times 25\,000$



Рис. 60. Электронно-микроскопический снимок срастания грани куба. $\times 16\,000$. Угольная реплика с оттенением платиной

гих авторов (С. Толанский, Х. Бовенкерк и др.), то прежде всего бросается в глаза, что картины, получаемые на уровне электронного микроскопа и при обычных оптических методах, в подавляющем большинстве случаев аналогичны. Таким образом, особенности микрорельефа поверхности кристаллов и их макрорельефа

идентичны и, по-видимому, отражают одни и те же особенности роста кристаллов или образования каких-либо дефектов.

Для кубических граней характерны спиралевидные фигуры роста, хотя высота спиральных слоев значительно меньше, чем на октаэдрических гранях. По форме спиралевидные образования иногда представляют собой замкнутые концентрические слои. На гранях хорошо образованных кубических кристаллов сравнительно часто удается наблюдать четко образованные полигонизированные широкие ступени. Эти особенности спиралевидных образо-



Рис. 61. Электронно-микроскопический снимок участка грани октаэдра. $\times 40\,000$

ваний связаны с малыми скоростями роста в условиях более низких параметров кристаллизации.

Необходимо подчеркнуть, что для кристаллов, синтезированных вблизи линии равновесия графит — алмаз, фигуры растворения более характерны, чем для их аналогов, полученных в области более высоких параметров. Это обусловлено тем, что приближение к кривой равновесия снижает степень пересыщения и кристалл легче может перейти из области роста в область растворения. Это подтверждается более частой встречаемостью среди кристаллов, полученных при этих параметрах, округлых форм на отдельных участках ребер, в основном приуроченных к местам проявления дефектов. Интенсивность процесса растворения сравнительно невелика, и упомянутый рельеф граней отчетливо наблюдается у кристаллов, продолжительность синтеза которых осуществлялась более 20 мин.

Типичным рельефом на октаэдрических гранях является штриховка, появляющаяся как следствие послойного роста граней (рис. 62). Поскольку слои роста развиваются всегда параллельно ребрам кристалла, направление штриховки подчиняется этому закону.

Изучение аксессуарий роста на гранях кристаллов синтетического алмаза, полученных при разных термодинамических параметрах, позволяет сделать вывод о том, что рельеф граней в итоге зависит от пересыщения и символа растущей грани. Для кристаллов, выращенных вблизи линии равновесия, рельефом высшего порядка являются штриховка и спирали, в то время как другие аксессуарии могут быть выявлены только при электронномикроскопическом изучении поверхностей. Однако, судя по харак-



Рис. 62. Штриховка роста на гранях октаэдра



Рис. 63. Спиральный рост кубического кристалла в условиях незначительных пересыщений

теру рельефа, можно утверждать, что механизм образования аксессуарий роста кристаллов, независимо от параметров кристаллизации, сохраняется неизменным.

СКЕЛЕТНЫЕ ФОРМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА *

Накопленный экспериментальный материал показывает, что морфологические особенности кристаллов алмаза являются функцией пересыщения. При этом незначительные пересыщения способствуют спиральному росту кристаллов (рис. 63), а в условиях значительных отклонений от равновесных проявляется ярко выраженный скелетный характер роста. На гранях кристаллов наблюдаются ярко выраженные реберные формы роста (рис. 64, а, б). На октаэдрической грани видны треугольные завитки.

Скелетные и дендритовые образования — сложные формы роста кристаллов и проявляются в результате существенной разницы скоростей роста по различным направлениям. В частности, в случае ступенчатых аксессуарий на гранях кристаллов участки поверхности между ступенями должны быть гладкими в атомном масштабе, а активные места роста, т. е. точки, где происходит переход

* Раздел написан по материалам, собранным Г. В. Хателишвили.

атомов в кристаллическую фазу, должны быть сосредоточены на торцах ступеней.

В последние годы И. И. Шафрановским и В. А. Мокиевским разработана удобная систематика скелетных кристаллов, где использованы понятия о вершинных, реберных и гранных формах, а также учтена идеальная симметрия кристаллов. По этой классификации скелетные кристаллы синтетического алмаза относятся к трехмерным внешним скелетным формам.



Рис. 64. Реберные формы роста в условиях сильных пересыщений для кристаллов октаэдрических (а), кубических (б)

ребрам и вершинам (см. рис. 46). На таких кристаллах широко распространены спиралевидные завитки, обычно приводящие к образам прямо или обратно параллельных треугольных впадин контурам (III). Механизм образования таких завитков детально рассмотрен в работе Г. Г. Леммлейна, М. О. Клия, А. А. Чернова (1964).

Скелетные формы кристаллов синтетического алмаза образуются при повышенных параметрах ($p > 5,0 \cdot 10^9$ Н/м², $T > 1300^\circ$ С). При этом скелетные кристаллы, как правило, имеют относительно больший размер, чем плоскогранные, хотя и сформировались они в одном и том же опыте. Отметим, что этот факт очень хорошо согласуется с представлениями об увеличении скорости роста алмаза в условиях сильно пересыщенного раствора.

Механизм образования скелетных форм кристаллов вообще (Чернов, 1963) и алмазов в частности (Леммлейн, Клия, Чернов, 1964) достаточно подробно обсуждается в литературе с позиций роли величины пересыщения растворов или степени переохлаждения. Если переохлаждение мало, то ступени начинаются в основном в точках выхода на поверхность дислокаций с винтовыми компонентами. Дислокации выходят на поверхность чаще всего в центре граней, где поэтому должны образовываться выступы — вицинальные холмики.

Если переохлаждение велико, а следовательно, значительны пересыщения, то вероятность образования двумерных зародышей слоев на гранях становится заметней и, таким образом, появляется второй источник ступеней. Отвод тепла от вершин и ребер эффективнее, чем от центральных участков граней. Поэтому переохлаждение, а следовательно, и вероятность появления зародышей около вершин и ребер больше, чем в центре граней. Возникшие на периферии ступени будут перемещаться к центру грани, а на вершинах и ребрах возникнут новые. Появление нового слоя может произойти задолго до того, как предыдущий покроем всю грань. В результате в центре граней образуются провалы. Их глубина тем больше, чем больше отношение нормальной скорости роста, т. е. скорости зарождения слоев вблизи вершин и ребер, к тангенциальной скорости распространения этих слоев.

Для образования провалов в центре граней весьма существенно, что пересыщение здесь меньше, чем на вершинах и ребрах, а следовательно, меньше и тангенциальная скорость роста ступеней. Реализация этих условий возможна при параметрах значительно выше линии раздела графит — алмаз. Но даже в этих условиях образование скелетных форм произойдет лишь на тех кристаллах, размер которых превосходит некоторую критическую величину, поскольку время распространения слоя роста по грани пропорционально ее размеру. При большей высоте ступеней критический размер, начиная с которого кристалл будет расти скелетно, станет меньше.

Г. Г. Леммлейн, М. О. Клия, А. А. Чернов (1964) указывают, что если макроступень с нависшим «козырьком» достигает какого-либо ребра, то «козырек» может дать начало новому слою на грани, смежной с той, по которой распространялась макроступень. При этом создается впечатление «переползания» макроступени на соседнюю грань.

Характерными образованиями скелетных форм кристаллов синтетического алмаза являются спиралевидные фигуры со слоями макроскопической высоты (см. рис. 54, 63). В условиях значительных пересыщений и температурных градиентов, обычных при спонтанной кристаллизации, новые слои роста чаще всего возникают у вершин кристаллов. Такие слои, разрастаясь тангенциально, продвигаются вдоль ребер, поскольку пересыщение у ребер и вершин в этих условиях выше, чем над плоскостью граней. Достигнув следующих вершин, слои роста поворачивают на соседние ребра

и сближаются. Тепловые потоки, обусловленные выделением теплоты кристаллизации на торцах слоев, при этом существенно перекрываются и пересыщение на них уменьшается (Леммлейн, Клия, Чернов, 1964). Становится выгодным поворот слоев роста к центру граней, что и наблюдается на реальных кристаллах. Далее по тем же причинам они вновь могут повернуть внутрь образовавшегося коробчатого углубления и т. д. В результате могут появиться две спирали, закрученные в противоположные стороны. Такие за-



Рис. 65. «Концентрическое» развитие скелетных треугольников в октаэдрической грани

витки образуют на поверхности грани скелетный рельеф в форме лабиринта (см. рис. 54, б).

Завитки на гранях (III) так же, как на гранях (I00), образование которых связано с усиленным приберберным ростом, ничего общего не имеют со спиральными слоями, образующимися на выходе винтовых дислокаций. Завиток образует на поверхности лабиринт из углублений, а дислокационная спираль формирует ступенчатый холмик с монотонным

изменением уровня поверхности. Кроме того, завиток растет от периферии к центру, в то время как винтовая дислокация растет от центра к периферии.

На рис. 65 спиралевидные завитки на октаэдрической грани отсутствуют, а скелетные «балки» смыкаются, образуя «концентрическое» развитие подобных скелетных треугольников, где каждый последующий при прослеживании от периферии к центру кристалла расположен значительно выше предыдущего. Иногда наблюдается одновременное развитие замкнутых треугольников и спиралевидных образований в пределах одного кристалла и даже одной грани. В этом случае они перекрываются по полицентрической схеме.

Часто в результате скелетного роста в центре грани образуется треугольная впадина (см. рис. 48) со ступенчатыми стенками, отражающими послойный рост грани. Высота этих ступенек зависит от скорости нормального роста граней. При более медленном росте площадь впадины меньше и слои роста тоньше. В зависимости от соотношения скоростей нормального и тангенциального роста воронки могут иметь пологие, крутые и даже нависающие стенки.

Г. Г. Леммлейн, М. О. Клия и А. А. Чернов (1964) подчеркивают, что морфология скелетных синтетических алмазов принципиально не отличается от морфологии скелетных кристаллов льда, висмута, корунда, каменной соли и других веществ. Перечисленные кристаллы образуют скелетные формы при росте в условиях

сильного отклонения от равновесия. Аналогичные условия приводят к формированию скелетных форм алмазов.

В связи с асимметричностью условий кристаллизации, что может быть связано с рядом причин, в частности, влиянием соседних кристаллов, развиваются асимметричные скелетные формы. В одних случаях грань развивается только со стороны двух ребер, в других — только со стороны одного ребра или даже его части, и в редких случаях грань формируется равномерно со стороны трех ребер.

Изучение морфологии скелетных кристаллов синтетического алмаза показывает, что они представляют собой каркасные реберные формы роста. Следует отметить, что для алмазов характерны также образования в виде разорванных скелетов — вершинников, которые являются закономерной комбинацией наростов на вершинах основного кубического кристалла алмаза одного, реже двух, трех кристаллов того же габитуса (рис. 66).

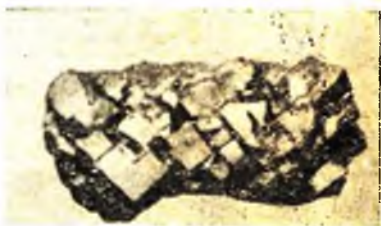


Рис. 66. «Вершинный» рост кубических кристаллов

Исследование кристаллов синтетического алмаза показывает, что их габитус в отличие от природных кристаллов полностью определяется гранями куба и октаэдра, относительная степень развития которых существенно зависит от температуры кристаллизации. Грани тетрагон-триоктаэдра и ромбододекаэдра не могут оказывать влияния на габитус ввиду крайне малой частоты их проявления. Уменьшение скорости роста кристаллов приводит к относительному увеличению числа граней $\{110\}$ и $\{311\}$.

Получение синтетических алмазов в контролируемых условиях позволило с определенной степенью относительности установить те параметры, при которых происходило образование кристаллов в природе. Бесспорно, нельзя считать эти процессы абсолютно тождественными, но в то же время нельзя говорить и о полном различии условий, в которых формируются кристаллы в лаборатории и в природе. Таким образом, учитывая, как параметры синтеза и другие особенности кристаллизации влияют на габитус кристаллов, можно утверждать, что и в природных условиях общий характер процесса изменяется подобным или близким к тому образом.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

ФИЗИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АЛМАЗОВ. СТРУКТУРНЫЕ ПРИМЕСИ

Как показали В. Кайзер, В. Конд и др. (Kaiser, Bond, 1959; Charette, 1961; Dyer, 1965 и др.), физической причиной наличия нескольких типов разных по свойствам природных алмазов является присутствие структурной примеси азота, а также формы вхождения ее в кристалл. Большая часть ($\sim 98\%$) природных алмазов содержит азот до $0,5\%$ и по классификации относится к типам Ia и Ib в зависимости от формы вхождения азота. Кристаллы, в которых большая часть примеси азота представлена непарамагнитной формой, в виде различных комплексов, начиная от N_2 (Соболев, Лисойван, Ленская, 1967) до ассоциаций типа плейтелитс (Evans, 1965; Evans, Phaal, 1962), относятся к типу Ia. Такие алмазы обладают характерным поглощением в УФ-области спектра и двумя группами полос поглощения в инфракрасной области: группа А — $480, 1100, 1215, 1282 \text{ см}^{-1}$ и группа В — $1010, 1175, 1331, 1430, 1330, 1365, 1430 \text{ см}^{-1}$. С группой полос А коррелирует поглощение в УФ-области $2900\text{--}3100 \text{ \AA}$, а с группой полос В — поглощение в области $4150 \text{ \AA}$ и голубая флюоресценция (Kaiser, Bond, 1959; Charette, 1961; «Optical absorption . . .», 1965).

Наличие азотных ассоциаций типа плейтелитс в кристаллах типа Ia было установлено непосредственными наблюдениями методом трансмиссионной электронной микроскопии (Evans, Phaal, 1962). Т. Эванс показал, что поперечные размеры плейтелитс колеблются от 200 до $1000 \text{ \AA}$, а толщина — от 2 до 9 атомных плоскостей (при этом азотные плоскости чередуются с углеродными). Концентрация азота в таких скоплениях достигает $\approx 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а плотность плейтелитс составляет $\approx 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$.

Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, С. В. Ленская (1967) предположили, что группа полос ИК-поглощения: А обусловлена ассоциациями двух замещающих атомов азота, тогда как полосы $1010, 1100, 1175, 13331 \text{ см}^{-1}$ (B_1) и $330, 1365, 1430 \text{ см}^{-1}$ (B_2) коррелируют с петлями дислокаций, ориентированными параллельно плоскости (111), и соответственно пластинчатыми сегрегатами (плейтелитсами) азотных атомов в плоскости (100).

Гораздо меньшая часть азотсодержащих природных алмазов ($\leq 0,5\%$ общего количества) относится к типу Ib, который характеризуется наличием азота в дисперсной парамагнитной форме («E. S. P. of N donor in diamond», 1959). Следует отметить, что в большинстве алмазов типа Ia наблюдается слабый спектр ЭПР азота, значит, какая-то часть азота в них находится в парамагнитной дисперсной форме.

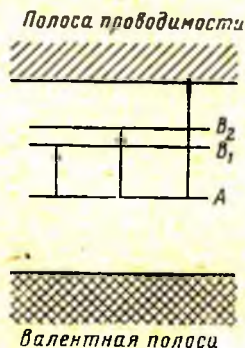


Рис. 67. Схема электронных уровней изолированного атома азота в алмазе

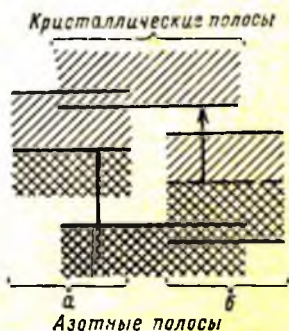


Рис. 68. Зонная структура энергетических полос в алмазе типа Ia

Спектр ЭПР донорного азота в алмазе описывается спиновым гамильтонианом вида

$$H = g_{\text{iso}} \beta \bar{H} \bar{S} + A I_z S_z + B (I_x S_x + I_y S_y); \quad S = \frac{1}{2}; \quad I = 1$$

со следующими константами: $g_{\text{iso}} = 2,0024 \pm 0,0002$ (изотропный); $A = 40,8$ э и $B = 29,2$ э (СТС от ^{14}N , $I = 1$, распространенность $\simeq 100\%$). Наблюдалась также СТС от изотопа ^{13}C как от ближайшего атома углерода с константами: $A = 60,8$ э; $B = 25,3$ э (Owen, Preez, 1965), так и от углеродов из второй и третьей координационных сфер (Loubser, Preez, 1965). Вхождение азота как примеси замещения вместо углерода приводит к искажению (эффект Яна—Теллера) тетраэдра окружающих углеродов, в результате чего длина одной из связей C—N возрастает ($\sim$ на 10% по данным СТС) по сравнению с другими, а донорный электрон большую часть времени проводит на одном из четырех ближайших углеродов. Этот избыточный электрон размещается на антисвязывающей орбите, преобразующейся по представлению A_1 (остальные три орбиты образуют невырожденный уровень B_1 и дважды вырожденный уровень B_2). Схема уровней изолированного азота в алмазе (рис. 67) и зонная структура энергетических полос в нем с азотными плейтелитами (рис. 68) подробно рассмотрены Прайсом (Pryce, 1965).

Наличие переходов из валентной зоны кристалла на незанятые азотные уровни и переход из занятых азотных уровней в полосу проводимости сдвигает начало сильного поглощения (край) в азотсодержащих алмазах в область 3,7 эВ (по сравнению с 5,6 эВ в беспримесных кристаллах).

Наблюдались также СТС изотопа азота ^{15}N и описывались за-
 прещенные переходы (Loubser, Preez, 1965). В алмазах, обога-
 щенных изотопом N^{15} (концентрация $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$), соответствую-
 щие константы спин-гамильтониана, которые определялись по
 обычной методике для порошкообразных образцов, оказались
 равны:

$$g_{\text{iso}} = 2,0024 \pm 0,0005; \quad A_{\text{II}} = 58,1 \pm 0,5;$$

$$B = A_{\perp} = 41,4 \pm 0,5\text{э}.$$

Большая часть проведенных до настоящего времени исследо-
 ваний примеси азота в алмазах была посвящена природным ал-
 мазам (Kaiser, Bond, 1959; Pryce, 1965), за исключением неболь-
 шого числа работ по изучению ЭПР азота в синтетических алма-
 зах («E. S. R. of N donor, 1959; Smith, Angell, Emmons, 1966). По-
 давляющее большинство синтетических алмазов относится к типу
 Ib, т. е. содержит азот в парамагнитной форме (Owen, 1965). Как
 правило, ширина линий ЭПР азота в синтетических алмазах
 на порядок, а то и на два больше ширины линий ЭПР в природ-
 ных алмазах, что связано с несовершенством этих кристаллов и
 наличием различного рода включений (Loubser, Preez, 1965;
 Smith, Angell, Emmons, 1966). Лишь сравнительно недавно (An-
 gell, Smith, 1968) удалось получить искусственные алмазы с по-
 лушириной линий ЭПР, сравнимой с полушириной в природных
 кристаллах ($\Delta H \approx 0,3-0,5 \text{ э}$).

К отдельной подразновидности относятся синтетические алма-
 зы, полученные с примесью В. Такие кристаллы характеризуются
 присутствием азота в виде комплексов BN, т. е. в непарамагнитной
 форме, причем если примесь В вводится в шихту в небольшом ко-
 личество ($\approx 0,005\%$), то какая-то часть азота в кристалле может
 находиться в дисперсной парамагнитной форме (Никитин, Самой-
 лович, Вороженкин, 1968). Присутствие азота в таких кристаллах
 фиксируется как непосредственно по наличию соответствующих по-
 лос поглощения в ИК-области спектра, так и косвенно методом
 термолюминесценции. Изучение подобных алмазов методом термо-
 люминесценции показало, что вхождение азота в форме BN сопро-
 вождается образованием приблизительно тех же электронзахваты-
 вающих ловушек, что и в обычных безборовых азотсодержащих
 алмазах.

Имеется еще один тип синтетических алмазов, которые также
 не относятся к «чистому» типу Ib — это кристаллы, синтезирова-
 нные с добавками азота, специально введенными в систему, из ко-
 торой идет рост. Как было показано (Шульман, Зарицкий, Тизо-
 ненко, 1967; «Зависимость физико-механических свойств ...»,

1972), по спектрам ЭПР в таких алмазах фиксируется присутствие обменно связанных пар атомов азота наряду с азотом в обычной дисперсной парамагнитной форме.

Исследование кристаллов алмаза с повышенным содержанием азота

Как отмечалось выше («E. S. R. of N donor . . .», 1959), практически все синтетические алмазы по приведенной классификации относятся к типу Ib, т. е. к кристаллам, в которых примесь азота находится в дисперсном парамагнитном состоянии. Исходя из предположения, что азотные ассоциации различного типа могут являться первичными образованиями, можно было попытаться получить алмазы с повышенным содержанием примеси азота введением его в систему, в которой идет рост. Подведение газообразного азота в камеру роста и синтез при повышенном парциальном давлении азота — задача технически трудная. Поэтому естественно, что введение азота обычно осуществляется добавлением в шихту различных нитридов.

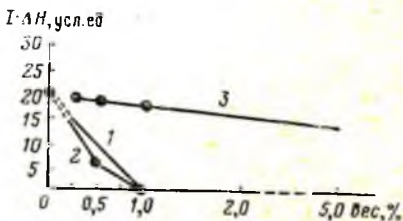


Рис. 69. Зависимость содержания парамагнитного азота в синтетических алмазах от содержания В (1), Al (2) и In (3) в шихте

Как известно («Зависимость физико-механических свойств . . .», 1972), вхождение примеси азота в алмаз сопровождается образованием определенных типов электронзахватывающих центров (Гомон, 1966; «Зависимость физико-механических свойств . . .», 1972), которые фиксируются методом термолюминесценции. В тех случаях, когда примесь азота в синтетических кристаллах находится в виде непарамагнитных комплексов (эти комплексы будут рассмотрены ниже), метод термолюминесценции вместе с инфракрасной спектроскопией оказывается довольно удобным и простым для качественного определения вхождения азота.

Хорошо изучено влияние таких добавок, как В и Al, на вхождение примеси N («Зависимость физико-механических свойств . . .», 1972). Было установлено, что по мере увеличения В и Al в шихте интенсивность сигнала ЭПР-линий, связанных с азотом в синтетических кристаллах, уменьшается (рис. 69). Начиная с определенных добавок этих примесей в шихту (для В $\approx 0,005$ и для Al $\approx 0,01\%$), спектр ЭПР азота в синтезированных кристаллах не наблюдается. Синтезированные в таких условиях алмазы имеют очень большую интенсивность термовысвечивания и обладают фосфоресценцией в отличие от обычных алмазов. Хотя введение В и Al не влияет на «цветность» и положение по температуре пика термолюминесценции (115°C), но все же характерно его существенное увеличение. Кроме того, по характеру инфракрасных спектров поглощения такие кристаллы относятся к азотсодержащим

алмазам («Зависимость физико-механических свойств ...», 1972). Это позволило предположить (Самойлович, Бутузов, Безруков, 1970), что в данном случае азот находится в кристаллах в виде непарамагнитных комплексов BN (при этом изоморфно замещаются два соседних атома углерода). Выше уже отмечалось что для природных алмазов также характерны различные комплексы.

Следует отметить, что алмазы, синтезированные с примесью В и Al, по характеру распределения примесей относятся к типу компенсированных полупроводников (Honig, Stupp, 1960; Шмарцев,

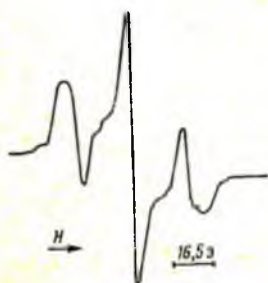


Рис. 70. Спектр ЭПР донорного азота в синтетическом алмазе с примесью алюминия при 295 К

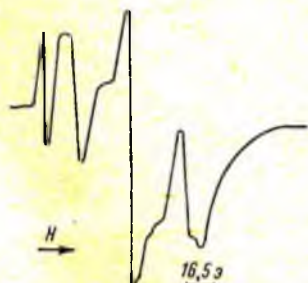


Рис. 71. Спектр ЭПР донорного азота в синтетическом алмазе с примесью алюминия при 77 К

Валов, Борщевский, 1964). Удельная проводимость таких кристаллов при концентрациях В в кристалле $\sim 0,0005$ составляет 10—150 Ом/см.

На рисунках 70 и 71 показан вид спектра ЭПР при температурах 295 К и 77 К алмазов (образец брался в виде навески в 0,02 г алмазов размерами $\approx 0,04$ мм), выращенных с добавкой в шихту Al $\approx 0,0025$. На рис. 71 слева видна дополнительная линия ЭПР ($g_{\text{iso}} = 2,032$), которая была приписана примеси Ni, так как возникает лишь при синтезе кристаллов в системе, содержащей Ni (Laubser, Rynevald, 1966; «Влияние структурных примесей ...», 1968).

Изотропность спектра свидетельствует о проявлении эффекта Яна — Теллера, подобно тому, как это имеет место для спектра ЭПР Ni в Ge (Ludwig, Woodbury, 1959). Однако в алмазе в отличие от Ge, где уже при 20,4 К наблюдается анизотропия g -тензора, спектр вплоть до 4,2 К остается почти изотропным. Введение донорных примесей в алмазе (P, N), при прочих равных условиях, приводит к уменьшению интенсивности линий ЭПР никеля. Это связано с тем, что последний образует два акцепторных уровня, так что интенсивность сигнала ЭПР будет прямо пропорциональна заполнению нижнего и обратно пропорциональна заполне-

нию верхнего уровня («Влияние структурных примесей...», 1968; Самойлович, Бутузов, Безруков, 1970). Были выращены (Самойлович, Безруков, Бутузов, 1971) по обычному методу кристаллы алмаза в системе, содержащей изотоп ^{61}Ni (обогащение 86%). Спектр ЭПР полученных кристаллов (все измерения проводились на порошкообразных образцах при $T=77\text{ K}$) показан на рис. 72.

Как известно, ядерный спин изотопа ^{61}Ni равен $I=3/2$, поэтому появление изотропной сверхтонкой структуры (СТС) из четырех линий (слабая центральная линия обязана изотопу ^{60}Ni , а четвертая линия СТС накладывается на боковую компоненту спектра ЭПР донорного азота) («E.S.P. of N donor...», 1959), указывает на связь наблюдаемого спектра ЭПР с примесью никеля. Величина СТС составляет $6,5 \pm 0,5$ э, а g -фактор равен $2,032 \pm 0,001$. Можно предполагать, что появление очень слабой дополнительной дублетной структуры $A=2,7$ э («Исследование синтетических алмазов», 1970) связано с взаимодействием неспаренного спина с ядром изотопа C^{13} ($I=1/2$, содержание 1,1%). Наличие только одной пары линий обусловлено смещением никеля к одному (или двум) из четырех окружающих атомов углерода вследствие наличия эффекта Яна — Теллера.

То, что наблюдаемые линии спектра ЭПР имеют небольшую полуширину ($\Delta H \sim 2$ э по точкам перегиба) и с ростом температуры сильно расширяются (при $T > 150\text{ K}$ спектр фактически не наблюдаем), свидетельствует о сильной температурной зависимости частоты переориентации Яна — Теллера. Возможны два типа переориентации: инверсия и смещение вдоль любого из шести направлений, соответствующих трем ребрам куба (зеркально-поворотные оси четвертого порядка в правильном тетраэдре). Можно предположить, что тетраэдр, окружающий атом никеля, несколько искажен вследствие смещения одного или двух атомов углерода, а динамический эффект Яна — Теллера, который также, несомненно, имеет место, ведет к дополнительным (Low, Suss, 1963) искажениям (переориентации). Следует обратить внимание на различные интенсивности и полуширины линий ЭПР квартетной структуры, связанные с тем, что некоторые виды переориентации не изменяют g -фактор и линии будут уширяться с различными скоростями при переходе от низких температур к более высоким.

Отсутствие крупных монокристалльных образцов, обогащенных изотопом ^{61}Ni , не позволило исследовать свойства анизотропного спектра ЭПР при низких температурах, когда должно происходить

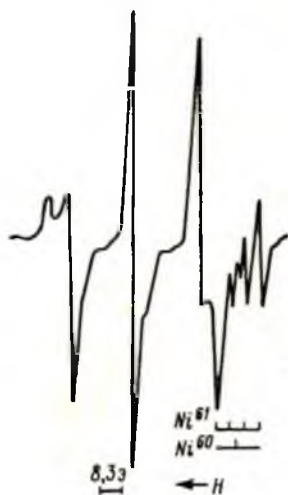


Рис. 72. Спектр ЭПР в синтетическом алмазе, легированном изотопом ^{61}Ni

«замораживание» спектра. Это не дало возможности определить электронную конфигурацию никеля ($Ni^{1+?}$) в алмазе.

Кроме того, были поставлены опыты по синтезу алмазов в системе с добавлением нитридов тех металлов, которые используются в качестве растворителей — в данном случае нитрида марганца. В синтезированных кристаллах содержание примеси азота было на 1,5—2 порядка больше, чем в обычных синтетических алмазах (по данным ЭПР концентрация азота в таких кристаллах достигает $\approx 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). На рис. 73 показана зависимость содержания примеси азота по данным ЭПР от количества введенного

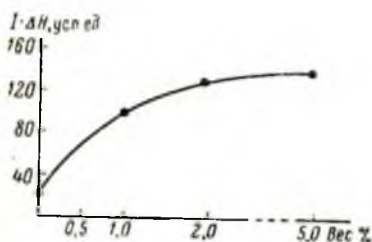


Рис. 73. Зависимость содержания парамагнитного азота в синтетическом алмазе от содержания нитрида марганца в шихте

в шихту нитрида марганца. Как ширина, так и форма кривых линий ЭПР в таких алмазах существенно отличаются от аналогичных характеристик для обычных синтетических кристаллов (Самойлович, Бутузов, Безруков, 1970).

Спин-решеточное взаимодействие приводит к тому, что электрон может переходить с одного уровня на другой, поглощая или излучая фотон, так что поглощение ядерных спинов остается неизменным. При достаточно высокой температуре возникает ситуация, когда электрон с равной вероятностью находится на каждом центре и характеризуется как бы нулевым ядерным спином.

На рис. 74, а, б показаны спектры ЭПР азота в таких кристаллах (нитрида марганца было добавлено в шихту в количестве $\approx 0,05$) при температурах соответственно 300 и 77К. Вид спектра и форма линий ЭПР свидетельствуют о том, что при введении примеси азота в систему с растущими кристаллами наряду с дисперсным азотом начинают образовываться азотные комплексы различного типа, в том числе обменно связанные пары. Впервые подобные обменно связанные пары примесных атомов азота в алмазе были рассмотрены в работе Л. А. Шульмана, И. М. Зарицкого, К. А. Тихоненко (1967).

Характерная асимметрия боковых компонент СТС и значительное уширение центральной линии свидетельствуют о том, что наблюдается суммарный спектр от обменно связанных пар и одиночных N -центров (а возможно, и от более крупных образований), причем $I/A \gg 1$ (Шульман, Зарицкий, Тихоненко, 1967). Следует также отметить, что пары, состоящие из двух очень близко расположенных атомов, могут не давать вклада в ЭПР, так как триплетные состояния не заселены. Именно этим можно объяснить ход кривой зависимости интенсивности сигнала ЭПР от количества введенного в шихту нитрида марганца (см. рис. 74). Опыты по введению в систему роста нитридов металлов, которые химически

устойчивы в условиях опыта (TiN, VN и др.), показали, что концентрация примеси азота в структурной форме в таких кристаллах немногим больше, чем в обычных синтетических алмазах, хотя кинетика роста в ряде случаев изменяется существенно. Отметим, что кристаллы, выращенные в системе с добавкой AlN, имеют повышенное содержание примеси азота ($\approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Таким образом, при больших концентрациях азота в камере роста синтезируются алмазы, в которых примесь азота находится не только в дисперсной форме, но и в форме более сложных комп-

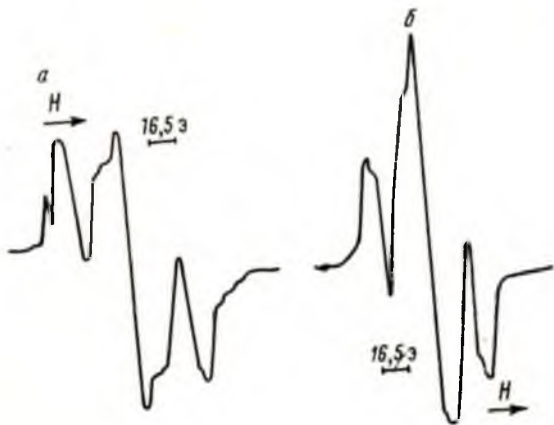


Рис. 74. Спектр ЭПР донорного азота в синтетических алмазах (шихта с нитридом марганца) при 77 К (а) и 295 К (б)

лексов (Клюев, Непша, Безруков, 1972). Следует ожидать, что при еще более высоких концентрациях в расплаве и меньших скоростях роста кристаллы будут захватывать примесь в виде более сложных комплексов, характерных для природных алмазов. Можно предполагать, что при значительных концентрациях примесей, достаточно близких по кристаллохимическим характеристикам к атомам растущего кристалла, и малых скоростях роста эта примесь будет захватываться в виде различного рода «встройки» (Шамовский, 1967) и, естественно, что при гранном росте они могут иметь пластинчатое строение. По существующей классификации такие алмазы с повышенным содержанием относятся к типу, промежуточному между Ia и Ib, так как азот в них находится как в форме комплексов, так и в виде изолированных атомов. Как это отметил Г. О. Гомон (1966), природные алмазы, которые относятся к типу Ia, являются, как правило, кристаллами промежуточного типа. Действительно, хотя большая часть примеси азота в них находится в непарамагнитной форме, нередко наблюдается все же слабый спектр ЭПР от одиночных атомов азота. Рассматриваемые алмазы, выращенные с введением в шихту нитрида, следует, веро-

ятно, относить к кристаллам такого промежуточного типа. Для синтетических алмазов ситуация до некоторой степени обратная, т. е. большая часть их относится или к чистому типу IV, или к типу IV, в котором часть азота находится в непарамагнитной форме.

Количество безазотных природных алмазов типа II составляет $\approx 0,5-1\%$ от общего числа кристаллов (Kaiser, Bond, 1959; «Optical absorption...», 1965). В таких кристаллах содержание азота не превышает $10^{-3}\%$ (обычно $\leq 10^{-4}\%$), так что правильнее говорить о кристаллах с уменьшенным содержанием азота. То, что

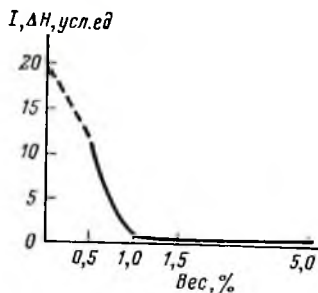


Рис. 75. Зависимость содержания парамагнитного азота в кристаллах синтетического алмаза от содержания в шихте титана

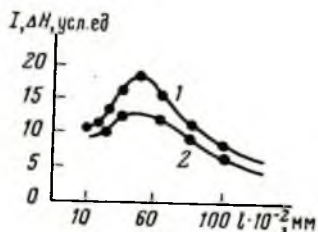


Рис. 76. Распределение парамагнитного азота в синтетических алмазах в зависимости от размеров кристаллов. Шихта с добавкой 0,5% Ti (1) и Al (2)

кристаллы типа II добываются в одних и тех же месторождениях, что и алмазы типа I, свидетельствует о специфике условий роста этих кристаллов. Вентроуз (Wentrouse, 1962) предположил, что алмазы типа IV формировались в условиях диссоциаций карбидов (окиси) бора, а расплав, в котором шел рост, был близок к железистому, а не к кремниевому (как известно, гранаты, оливины, пиропы, пироксены, находящиеся в ассоциации с алмазами, содержат железо). Однако этим предположениям противоречат данные по синтетическим алмазам. Действительно, синтетические алмазы, выращенные с использованием железа в качестве растворителя, содержат азот в дисперсной парамагнитной форме (в кристаллах типа II спектр ЭПР дисперсного азота никогда не наблюдается), хотя и в меньшем количестве, чем кристаллы алмаза, выращенные в системе Ni — C или Ni — Mn — C.

На рис. 75 показана зависимость содержания азота в кристаллах алмаза от количества, введенного в систему Ti. Содержание азота определялось по интенсивности соответствующих линий ЭПР (для каждого размера измерялись интенсивность линии ЭПР и ее полуширина). На рис. 76 показана зависимость содержания азота от размеров кристаллов для определенной концент-

рации Ti и Al (0,005%). Для этих же кристаллов были сняты спектры инфракрасного поглощения и термолюминесценции. На кривых термолюминесценции наблюдались пики свечения в областях 75, 115, 155 и 190° С (рис. 77), причем интенсивность свечения невелика по сравнению с обычными синтетическими алмазами. Инфракрасные спектры поглощения также показывают сильно уменьшенные по сравнению с обычными алмазами полосы поглощения, приписываемые азоту. Эти опыты подтвердили исходные предположения о связывающей (в отношении азота) роли добавок титана.

Выше уже отмечалось, что вхождение азота в виде непарамагнитных комплексов фиксируется по образованию в таких кристаллах электрон-захватывающих центров, что определяется методом термолюминесценции. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что небольшое количество азота ($\leq 0,001\%$) содержится в таких кристаллах в форме комплексов TiN. Не исключено также присутствие в них в небольшом количестве азота в форме различных комплексов, так как примеси BuAl (до 0,0005%) всегда имеются в исходных компонентах шихты.

Кристаллы, выращенные в системе с Ti, имеют характерные морфологические особенности. Они совершенно бесцветны, хотя характер и количество включений мало чем отличаются от обычных кристаллов («Зависимость физико-механических свойств...», 1972). По форме это, как правило, уплощенные октаэдры с двойниковым строением. Характерной особенностью алмазов, выращенных в системе с Ti (азот в связанном состоянии), является наличие, с одной стороны, хорошо ограненных бесцветных кристаллов, с другой — большое количество сростков, так что число центров кристаллизации в такой системе в среднем больше, при прочих равных условиях, чем в обычных опытах.

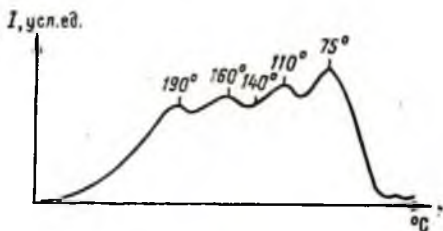


Рис. 77. Спектр термолюминесценции синтетических алмазов, выращенных из шихты с добавкой титана

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

В последние годы оптические исследования алмазов методами фотолюминесценции и термолюминесценции, а также методами измерения оптического поглощения в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах широко распространены. Хотя большая часть измерений и была проведена на малых образцах («Проявление примесного алюминия...», 1969), успехи в синтезе крупных монокристаллов (Wentorf, 1971) позволили получить ряд ин-

тересных данных об особенностях спектров поглощения синтетических алмазов.

Применение люминесцентных методов было в значительной степени связано с необходимостью изучения мелких алмазов (порошков). Не последнюю роль в этом сыграл также тот факт, что введение примеси В приводит к образованию непарамагнитных комплексов BN.

Рассмотрим особенности оптических спектров синтетических алмазов. В ИК-спектрах алмазов проявляются колебания кристаллической решетки, в том числе для многофонных процессов (область $4000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и локальных колебаний, обусловленных присутствием разных примесей (область $1400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$). По-

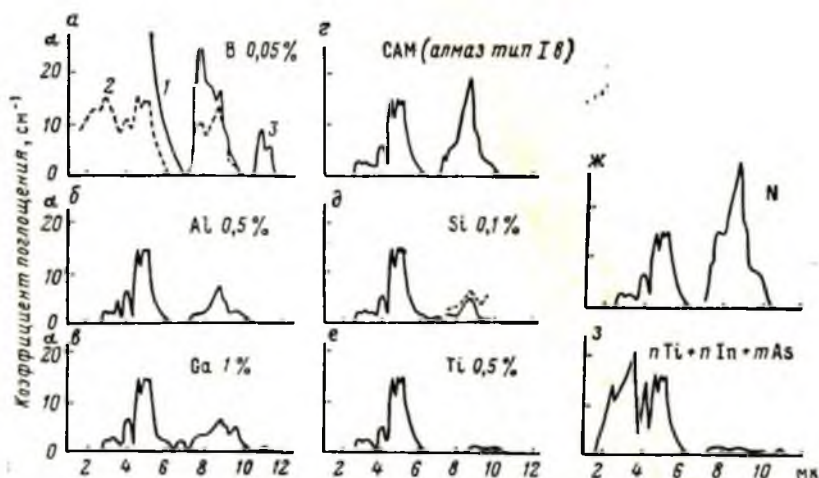


Рис. 78. ИК-спектр синтетических алмазов марки САМ (z) и синтетических алмазов, легированных В (a), Al (б), Ga (в), Si (д), N (ж), а также алмазов, выращенных в системе, содержащей Ti (e) и Ti+In+As (з)

скольку область собственных колебаний алмазов практически тождественна для всех кристаллов, мы рассматривать ее не будем. Впервые исследовали оптические характеристики синтетических алмазов Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, С. В. Ленская (1967). Как показали измерения, проведенные позже на крупных синтетических алмазах (Wentorf, 1971), в спектрах оптического поглощения в инфракрасной области спектра присутствует полоса 1130 см^{-1} , а в УФ-области имеет место повышенное поглощение 2700 Å . По данным Р. Венторфа, поглощению 1 см^{-1} (для полосы 1130 см^{-1}) соответствует концентрация азота $0,000024$, причем для такой же концентрации интегральная интенсивность полосы 2700 Å в 45 раз больше таковой для полосы 1130 см^{-1} . Были также получены ИК-спектры оптического поглощения синтетических

алмазов, выращенных с добавками В, Si, Ti, Ga (рис. 78). Изучение синтетических алмазов с различной концентрацией парамагнитной примеси азота позволило установить (Клюев, Непша, Безруков, 1972), что интенсивность поглощения в максимуме полосы 1130 см^{-1} пропорциональна концентрации парамагнитного азота с коэффициентом $K=0,9 \cdot 10^{18}\text{ кгс/см}^2$. Так, если α — коэффициент поглощения в максимуме полосы 1130 см^{-1} , то концентрацию дисперсного азота можно вычислить $C\text{ кгс/см}^2=0,9 \cdot 10^{18}\alpha(\text{см}^{-1})$. Следует отметить, что по данным Р. Чренко, III. Стронг, Р. Тафт (Chrenko, Strong, Tuft, 1971), коэффициент $K=4,1 \cdot 10^{18}\text{ кгс/см}^2$.

ИК-спектры алмазов, легированных изотопом ^{15}N , были получены с использованием спектрофотометра Leitz-III с призмой NaCl и микроосветителем. На рис. 79 приведена однофононная область спектра поглощения такого алмаза. С точностью $\pm 3\text{ см}^{-1}$ положения полос поглощения в изученных образцах следующие: 1350 ,

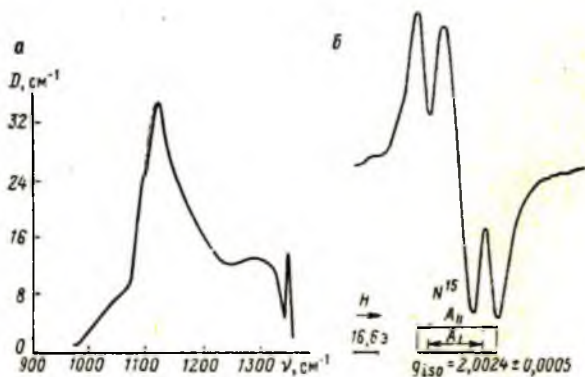


Рис. 79. ИК-спектр синтетических алмазов, легированных изотопом ^{15}N (а) и спектр ЭПР порошка этих же кристаллов (б)

1300 , 1120 , 1100 , 1065 см^{-1} (последние представлены в виде перегибов), тогда как в обычных алмазах (т. е. содержащих изотоп N^{14}) положение полос следующее: 1350 , 1300 , 1135 , 1100 см^{-1} («Особенности ЭПР- и ИК-спектров...», 1974).

Кристалл идеального алмаза, который состоит из нейтральных атомов, не имеет электрического момента первого порядка, что приводит к запрету для процессов поглощения с участием одного колебания решетки. Однако, как показал Р. Лаудсон (Londson, 1964), в решетках алмаза в присутствии примесного атома оптически активными становятся все колебания, поскольку в случае изолированного нейтрального атома нарушение трансляционной симметрии приводит к возникновению эффективного заряда на примесном атоме, а это вызывает поглощение с участием одного колебания решетки. Введение заряженной примеси в гомеополяр-

ный кристалл также приводит к поглощению с участием одного колебания решетки (Марадудин, 1968).

Известно, что если в резонансных колебаниях участвует сам примесный атом, то частота и ширина резонансного поглощения убывают с возрастанием массы примеси, а высота пика увеличивается (Марадудин, 1968). Сдвиг полосы от 1135 до 1120 см^{-1} (в алмазах, легированных изотопом ^{15}N) таков, что отношение этих частот равно корню квадратному из приведенных масс изотопов ^{14}N и ^{15}N (по отношению к основному изотопу C^{12}).

Полоса 1350 см^{-1} относится к истинно локальным колебаниям (Марадудин, 1968), т. е. к частотам нормальных колебаний кристалла, изменившимся при внедрении примесного атома (для алмаза романовская частота $\omega_L = 1332 \text{ см}^{-1}$). Из структурных примесей, попадающих в искусственные алмазы (в природных алмазах наблюдается полоса 1365 см^{-1}) кроме азота обычно присутствует Al или B.

Что касается полосы 1100 см^{-1} , то в алмазах с изотопом ^{15}N она представлена как полосой 1100 см^{-1} , так и полосой, сдвинутой в область 1065 см^{-1} . Следовательно, в обычных алмазах мы имеем дело с наложением полос двух различных типов, одна из которых относится также к резонансным колебаниям. Большой сдвиг свидетельствует о необходимости учета в этом случае агармоничности колебаний. Природа другой полосы неизвестна.

Ранее уже обращалось внимание на то, что спектры поглощения алмазов приближенно воспроизводят функцию распределения частот оптических колебаний алмаза. При этом было установлено, что поглощение в области частот 300—1300 см^{-1} связано с наличием тех или иных примесей, хотя природа дефектов, ответственных за различные полосы, остается неясной. В ряде работ («Проявление примесного алюминия...», 1969) предполагалось, что за полосы 1100, 1215 и 1280 см^{-1} ответственны ассоциации двух замещающих атомов азота, за полосы 1010, 1100, 1175 и 1330 см^{-1} — дислокационные петли, ориентированные параллельно плоскости (III), а за полосы 1365, 1430 см^{-1} — пластинчатые сегрегации атомов азота в плоскости (100).

В исследованных образцах имеется асимметричная полоса в области 1280—1330 см^{-1} , которая, по-видимому, представляет собой наложение полос 1280 и 1330 см^{-1} . Отсутствие сдвига у этих полос свидетельствует о том, что они не связаны непосредственно с примесью азота, а могут быть обусловлены какими-либо другими дефектами, которые всегда присутствуют в азотсодержащих алмазах.

Ранее отмечалось, что введение различных добавок в шихту позволяет получать синтетические алмазы с различными оптическими характеристиками. Это отражается в особенностях спектров оптического поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасных областях для таких алмазов («Проявление примесного алюминия...», 1969; Ключев, Непша, Безруков, 1972). На

рис. 78 представлены ИК-спектры алмазов, легированных при синтезе элементами III, IV и V групп таблицы Менделеева. Для сравнения изучались синтетические кристаллы марки САМ, выращенные при определенных p - T -условиях, и преднамеренно нелегированные. ИК-спектры в однофоновой области поглощения характеризуются системой полос с максимумами 7,4 мкм (1343 см^{-1}); 8,82 мкм (1135 см^{-1}) и 9,1 мкм (1100 см^{-1}), присущей алмазам чистого типа Ib, т. е. содержащим только одиночные невзаимодействующие примесные атомы азота. В области 2,5—6 мкм полосы поглощения обусловлены собственными колебаниями кристаллической решетки, на которых возмущение, вызванное примесями, оказывается мало, и поэтому в последующем изложении эта часть спектра не обсуждается.

Рассмотрим легирование алмазов азотом, вхождение которого в решетку алмаза — давно установленный факт (алмазы типа Ib). Ранее отмечалось, что добавление в шихту азотсодержащих соединений приводило к появлению в спектре ЭПР дополнительной широкой линии с $g=2,0$ (Шульман, 1969). В ИК-спектре это сопровождается увеличением интенсивности полосы 8,8 мкм вследствие общего возрастания концентрации парамагнитного азота по данным ЭПР спектров и развитием полосы 7,8 мкм (1282 см^{-1}), которая, как известно, в природных алмазах приписывается непарамагнитным ассоциациям замещающего азота в решетке алмаза. Интенсивность последней статистически коррелирует (Клюев, Непша, Безруков, 1972) с упомянутой дополнительной полосой в ЭПР-спектрах, которая отражает, по-видимому, образование парамагнитных центров из атомов азота, расположенных в ближайших узлах кристаллической решетки и связанных обменным взаимодействием (Шульман, 1969). Таким образом, легирование азотом приводит к возникновению в синтетических кристаллах ассоциаций азотных атомов, имеющих некоторую общность по проявлению в ИК-спектрах дефектов, наблюдаемых в природных алмазах типа Ia.

У алмазов, выращенных из шихты с добавкой бора в спектре (см. рис. 79, а), появляются чрезвычайно интенсивные полосы поглощения с максимумом 2,8—2,7 мкм ($0,54\text{—}0,46\text{ эВ}$), наблюдавшиеся недавно Р. Чренко (Chrenko, 1973) и приписываемые центрам, связанным с внедрением бора в решетку алмаза. Не вдаваясь в обсуждение модели этого примесного центра, отметим, что в отличие от Р. Чренко, проводившего синтез с добавкой $B+Al$, а не одного бора, нами наблюдалось появление характерной системы полос поглощения в однофоновой области с максимумом, близким к 7,8 мкм, и дополнительными полосами обычных одиночных атомов. Учитывая это наложение, удалось выявить истинный контур исследуемой системы полос, который несколько отличается от спектра обычного азотного центра (А-центр). По-видимому, новая система полос связана с образованием дефектного сложного центра BN. Дополнительные полосы с главным максимумом 11,1 мкм (900 см^{-1}) (см. рис. 78) появляются в спектрах

и других видах легированных алмазов и, вероятно, связаны с общим, не известным пока нарушением кристаллической решетки.

Введение в шихту алюминия сравнительно мало сказывается на изменении формы ИК-спектра одиночных атомов примесного азота полученных алмазов (см. рис. 78, б). Количество его в кристаллах уменьшается по сравнению с обычными синтетическими алмазами. В отдельных кристаллах наблюдаются полосы в виде дублета 3,54 мкм (главный максимум) и 3,44 мкм (0,35 и 0,36 эВ) и сопутствующим им пиком 0,27 мкм (0,46 эВ), которые встречаются в полупроводниковых природных алмазах типа IIв (Wedepol, 1957). В спектре алмазов, синтезированных с добавками Ga и Si, также примерно в 3—4 раза ослаблен спектр парамагнитного азота. Отсутствие новых полос поглощения в однофононной области, по-видимому, свидетельствует о невозможности легирования алмаза примесями Si и Ga при данных условиях синтеза.

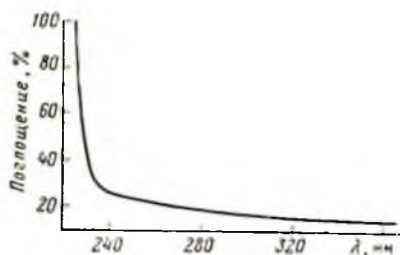


Рис. 80. Спектр оптического поглощения синтетических алмазов марки САМ, выращенных в системе Mn—Ni—Ti (б)

На рис. 80 показан спектр оптического поглощения обычного синтетического алмаза выращенного с добавками титана в шихту. Разрешить тонкую структуру полос 415, 503, 620 нм (характерных для природных алмазов на фоне сплошного поглощения) не удастся. Однако различия в спектрах оптического поглощения в ультрафиолете достаточно характерны для алмазов с различным содержанием примеси азота.

Алмазы, выращенные с добавками титана (см. рис. 78), являются практически «безазотными». Появление слабых полос с размытыми максимумами решетки соответствует незначительному количеству парамагнитного азота. В спектре алмазов, полученных со смесью Ti+In+As (см. рис. 78, з), отчетливо проявляется центр, связанный с мышьяком и представленный системой полос 3,52 мкм (0,351 эВ) и 2,45 мкм (0,507 эВ), так как расстояние между максимумами полос 0,151 эВ соответствует обычной фононной частоте $\mathcal{W}(\text{TO}) = 0,159$ эВ (Hardy, Smith, Taylor, 1957). В однофононной области спектра наблюдаются слабые полосы, которые можно приписать и азоту, и структурным дефектам.

В спектрах фотолюминесценции удалось (Никитин, 1971) наблюдать структуру полос в области 415 и 503 нм (рис. 81). Однако ширина отдельных полос системы 415 нм даже при температуре

$\approx 70-80\text{K}$ существенно превосходила ширину соответствующих линий природных алмазов. Система люминесценции 503 нм также, по-видимому, связана с примесями. Действительно, если азотсодержащие алмазы давали нульфононную линию в области 503 нм , то в кристаллах с уменьшенным содержанием азота соответствующий пик сдвигался в область $510-520\text{ нм}$ в зависимости от степени легирования акцепторной примесью В.

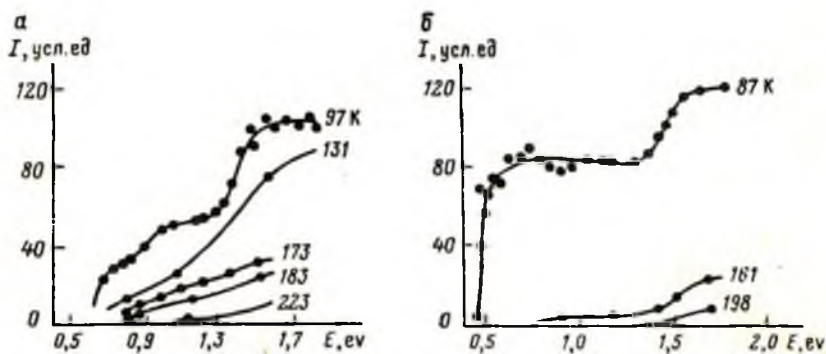


Рис. 81. Спектр фотолюминесценции полос 415 нм (а) и 503 нм (б) синтетических алмазов марки САМ

Для синтетических алмазов с примесью бора характерна рентгенофлуоресценция, наблюдаемая при комнатной температуре (Никитин, 1971). Было показано, что флуоресценция обусловлена процессами метастабильного характера, происходящими на комбинированных нарушениях структуры вида: В — примесь, V — тепловой дефект (типа вакансии или междузельного углерода). Обнаруженное (Никитин, 1971) кратковременное ($t \leq 4\text{ мин}$) послесвечение при $T \approx 80\text{K}$ алмазов с примесью В или Al обусловлено процессами электронно-дырочной рекомбинации на акцепторных уровнях. Термолюминесцентные измерения были проведены для большого числа разновидностей синтетических алмазов, предварительно возбуждавшихся УФ-рентгеновским и γ -излучением. В табл. 8 приведены температуры; энергии термической активации E_0^T и частотные факторы P_0 для различных пиков термолюминесценции (Никитин, 1971).

Спектры оптической активации синтетических алмазов, снятые при различных температурах, позволили рассчитать по методу Винокурова — Фока энергии оптической активации E_0^T , которые оказались значительно больше по величине, чем соответствующие E_0^T (рис. 82). На спектры фотолюминесценции, флуоресценции и термолюминесценции оказывает существенное влияние ионизирующая радиация (Герасименко, Лежейко, Смирнов, 1970; Никитин, 1971).

Значение E_0^T и P_0 для различных пиков термолюминесценции синтетических алмазов

Характеристика образцов	T , К	m , К	E_0 , определенная по восходящей ветви, эВ	$E_0^T = 2 \frac{KT}{m}$, эВ	P_0 , с ⁻¹
С примесью N	117	26	0,1	0,16	$0,3 \cdot 10^3$
„ 0,5% Al и N	147	12	0,16	0,30	$0,18 \cdot 10^4$
„ 1,0% Al и N	248	26	0,24	0,40	$0,41 \cdot 10^3$
„ 0,5% B	388	26	—	0,98	$0,27 \cdot 10^5$
„ 1,0% B	453	35	0,75	1,2	$0,12 \cdot 10^5$
„ 0,05% B и малым содержанием N	488	30	0,96	1,42	$0,3 \cdot 10^6$

Примечание. Здесь T_m , m — температуры и полуширины пиков термолюминесценции соответственно.

Можно полагать, что дальнейший прогресс в оптических исследованиях синтетических алмазов будет обеспечен разработанными методами получения крупных монокристаллов.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АЛМАЗЫ

Электрические свойства синтетических алмазов, как и всех кристаллов, определяются особенностями структуры энергетических зон. На рис. 83 показано зонное строение алмаза для различных направлений (Keown, 1966).

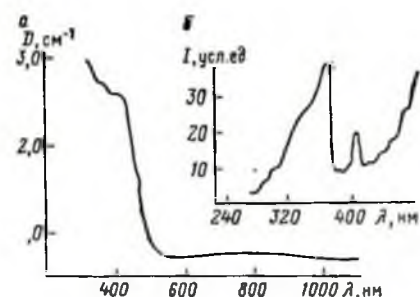


Рис. 82. Спектры оптической активации синтетических алмазов марки САМ (а) и синтетических алмазов, легированных примесью бора (б)

Самая нижняя кривая относится к s-полосе валентной зоны, содержащей по одному электрону на атом углерода. Точка $K=0$ соответствует минимуму энергии, так что кривая поднимается при изменении K как в направлении λ , так и в направлении Δ . Две верхние кривые валентной зоны относятся к полосам уровней p -типа, так что в одной из них содержится по два, а в другой — по одному электрону на атом углерода. Валентная зона заполняется электронами в следующей

последовательности. В первую очередь идет заполнение самой низкой s-полосы, после чего электроны могут переходить в p -полосу, которая смыкается с s-полосой в направлении Δ . Хотя между этими полосами и существует промежуток в направлении λ , но, так как

они смыкаются в направлении Δ , образуется одна непрерывная зона уровней смешанного типа. Для дна зоны проводимости характерно обратное расположение полос, т. е. две p -полосы расположены снизу, а s -полоса — сверху. Если в направлении Δ s -полоса изменяет крутизну в промежутке между $K=0$ и $K_{\max}$, то в точке $K_{\max}$ s -полоса смыкается с p -полосой, а в направлении λ обе p -полосы перекрываются. Поскольку зона проводимости непрерывна, в s -полосе может содержаться по одному электрону на атом, а в двух p -полосах — по три электрона на атом.

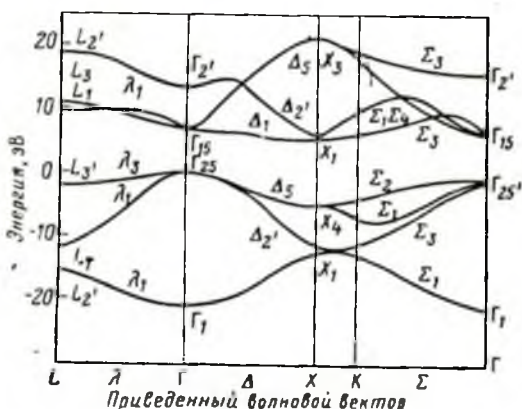


Рис. 83. Структура энергетических зон алмаза. Функция $E(K)$ изображена графически для каждого из трех направлений λ , Δ и Σ .

В соответствии с исходными восемью уровнями изолированного атома углерода четыре состояния валентной зоны и четыре состояния зоны проводимости образуют зонную структуру, строение которой было экспериментально подтверждено оптическими измерениями (Roesser, 1966; Roberts, Wolker, 1967). Край собственного поглощения соответствует энергии $\approx 5,5$ эВ. Поскольку эту величину нельзя приписать прямому (вертикальному) переходу $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$ из валентной зоны в зону проводимости, то ее, по-видимому, следует соотносить с энергией непрямого (невертикального) перехода $\Gamma'_{25} \rightarrow \Delta_2^m$ из валентной зоны в зону проводимости (Saslow, Gaustad, 1966). По данным Л. Саравия и Д. Бруста (Saravia, Brust, 1968), энергия прямого перехода составляет $\approx 7,3$ эВ.

Однако наличие различного рода дефектов как примесного, так и непримесного характера приводит к образованию большого количества энергетических уровней внутри запрещенной зоны, что сильно изменяет электрические свойства кристаллов. К наиболее распространенным дефектам непримесной природы в алмазах относятся вакансии и межузельные атомы углерода. Нетрудно показать (Буберман, 1968), что первые играют роль акцепторов, а

вторые — доноров. Изолированные вакансии ответственны за энергетические уровни, расположенные вблизи верхней границы валентной зоны, а с увеличением их числа образуются уровни, приближающиеся к середине запрещенной зоны. Следует отметить, что рассмотренные выше энергетические уровни, обусловленные дефектами решетки, нормально заполнены.

Дислокации ответственны за энергетические уровни, расположенные вблизи верхней границы валентной зоны, и энергетические уровни, находящиеся очень близко к дну зоны проводимости, и, наконец, за некоторые уровни, расположенные приблизительно в середине запрещенной зоны, связанные с поверхностными дефектами. К сожалению, для синтетических алмазов проводимость, связанная с такого рода дефектами, практически не изучена.

Введение различных примесей существенно модифицирует электрические свойства алмазов. В работе Г. С. Бубермана (1968) приведена сводка известных данных о типе проводимости и энергиях активации для различных примесей. Азот, как это видно из данных, образует глубокие донорные уровни, которые не могут оказать существенного влияния на проводимость. Введение лития и ряда других ионов осуществлялось путем ионной бомбардировки («Ионное внедрение в алмазе», 1969). Таким образом, до сих пор большинство полученных алмазов с полупроводниковыми характеристиками обладали проводимостью p -типа. Опыты по циклотронному резонансу (Champion, 1963) в полупроводниковых алмазах позволили определить массы легких m_{Δ}^x и тяжелых m_T^x дырок на краю валентной зоны $m_{\Delta}^x = 0,7 m_0$ и $m_T^x = 2,2 m_0$. Эффективная масса электрона на краю зоны проводимости $m^x = 0,2 m_0$, где m_0 — масса свободного электрона. Установлено, что подвижность носителей заряда равна $\mu = 1550 \frac{\text{см}^2}{\text{Вс}}$ при плотности носителей заряда $n_g = 7 \cdot 10^{17}$ дырок/см³ (Champion, 1963). Следует отметить, что на величину подвижности сильно влияет концентрация примеси азота. На рис. 79 показаны кривые температурной зависимости сопротивления синтетических алмазов, выращенных с различными модифицирующими (B, Al, P, As, In) добавками и содержащих различные концентрации примеси азота. Обычные синтетические алмазы имеют проводимость $\simeq 2 \cdot 10^{-8}$ (Ом/см)⁻¹, причем при $T \simeq 200^\circ \text{C}$ проводимость описывается экспоненциальной зависимостью $\Sigma = \Sigma_0 e^{\Delta E/kT}$ с $\Delta E = 1,7$ эВ. Можно полагать, что она связана с дефектами непримесной природы. Введение примеси бора в концентрациях 0,0000 n снижает сопротивление кристаллов до 10^5 Ом/см, а в концентрациях 0,000 n — до 0,1—1 Ом/см. Энергия активации процесса проводимости для таких кристаллов составляет 0,33—0,35 эВ при 300К и 0,15 эВ при 150К. Следовательно, кристаллы с примесью бора, если не приняты специальные меры к удалению дисперсного азота из среды роста, относятся к типу сильно компенсированных полупроводников («Исследование спектров электролюминесценции...», 1970). Алмазы с примесью AS имеют проводимость n -типа.

Подробные исследования синтетических алмазов были проведены Р. Чренко (Chrenko, 1973) по изучению природы акцепторных центров в полупроводниковых кристаллах, выращенных с примесью В, Al, N или примесью В и Al без N. Эти исследования показали, что содержание Al в кристаллах, не имеющих включений, мало и не может объяснить измеренную концентрацию акцепторных центров. Однако имеется хорошая корреляция между концентрацией примеси бора и числом акцепторных центров. Этот результат показывает, что именно бор — доминирующая акцепторная примесь в синтетических алмазах. Не исключено, что именно бор и для природных алмазов является примесью, определяющей акцепторную проводимость.

Облучение различными видами ионизирующей радиации существенно изменяет сопротивление синтетических алмазов с примесью В или Al с одновременным изменением энергии активации, так что сопротивление полупроводниковых алмазов возрастает. Ранее мы уже отмечали, что введение примеси титана позволяет существенно уменьшить концентрацию примеси азота в кристалле. Такие алмазы при введении легирующих примесей дают дырочную проводимость с соответствующими энергиями активации. Такие синтетические алмазы по электрическим характеристикам являются аналогами природных полупроводниковых алмазов типа Пв. На некоторых образцах алмазов с малым содержанием азота, легированных В, получена подвижность $\mu = 50 \text{ см}^2/\text{с}$ при 500К (Герасименко, Лежейко, Смирнов, 1970).

Для синтетических алмазов имеются данные по диэлектрической проницаемости и тангенсу угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Измерения были проведены известными СВЧ-методами для порошкообразных образцов в сантиметровом диапазоне длин волн. Было установлено («Диэлектрические характеристики порошков...», 1970), что диэлектрические потери синтетических алмазов значительно выше, чем аналогичных порошков природных алмазов, при близости константы ϵ для алмазов обеих разновидностей. Увеличение величины $\text{tg}\delta$ связано с наличием в синтетических алмазах ферромагнитных включений, графита и примеси азота (Шульман, 1973; «Диэлектрические характеристики порошков...», 1970). Следует отметить, что ионизирующая радиация существенно действует на величину диэлектрических потерь («Диэлектрические характеристики порошков...», 1970).

Полупроводниковые алмазы относятся к почти идеальным материалам для создания полупроводниковых приборов, работающих при высоких температурах. Так, одной из перспективных областей использования алмазов является измерение температур. В настоящее время имеются данные о создании терморезисторов на основе природных и синтетических полупроводниковых алмазов, работающих до температур 900—1000°С. Используя зависимость сопротивления от температуры, созданы терморезисторы на основе полупроводникового синтетического алмаза с примесью бора. Поскольку природные полупроводниковые алмазы чрезвычайно редки, то

применение синтетических алмазов открывает широкие возможности. Так, например, разработан термоиндикатор на основе алмазного порошка (Cotty, 1956), индикатор давления и т. д. Полупроводниковые алмазы могут также использоваться в качестве детекторов в счетчиках ядерного излучения. Это могут быть как счетчики проводимости, так и счетчики сцинтилляционного типа, потому что голубая или желто-зеленая (в зависимости от вида алмаза) люминесценция может быть очень интенсивной.

Алмазные счетчики проводимости имеют такие положительные характеристики, как способность считать даже при комнатных температурах, возможность использовать их в качестве точечного счетчика и, наконец, линейность зависимости амплитуды импульса счета от энергии регистрируемой частицы (Буберман, 1971). С дальнейшим прогрессом в применении полупроводниковых алмазов связывается создание синтетических алмазов с проводимостью n -типа и электронно-дырочных $p-n-p$ и $n-p-n$ переходов. Это позволит создать высококачественные полупроводниковые триоды (Шмарцев, Валов, Борщевский, 1964) и транзисторы. Возможно, что это будет достигнуто путем использования различных видов радиации. Действительно, было показано, что реакторное облучение дозами $\leq 10^{19}$ нейтр/см² приводит к значительному снижению сопротивления и к созданию проводимости n -типа. Аналогичный эффект наблюдается при облучении протонами. Предполагается, что такого рода воздействия приводят к образованию ассоциаций из межузельных атомов, создающих проводящие слои в результате перекрытия разупорядоченных областей. Энергия ионизации соответствующих донорных уровней составляет 0,3—0,5 эВ. Экспериментально наблюдаемая доза начала перекрытия при облучении протонами равна $2 \cdot 10^{16}$ протон/см² (Лежейко, 1972). Образующие слои устойчивы до температур 600—700° С. На полупроводниковых алмазах получен эффект стимулированного излучения лазерной генерации в красном диапазоне длин волн (Герасименко, Лежейко, Смирнов, 1970). Эти опыты проводились на синтетических алмазах с примесью алюминия (бора).

Следует в заключение еще раз подчеркнуть, что такие свойства алмаза, как химическая стойкость, механическая прочность, высокая теплопроводность, прозрачность, в широком спектральном диапазоне делают его очень перспективным материалом в полупроводниковой электронике.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Прочность алмазов — один из основных факторов, определяющих возможность применения их в промышленности. За последние годы в синтезе алмазов произошли существенные усовершенствования, в результате которых производятся алмазы с различными физико-механическими свойствами. Намечилась естественная тенденция к выращиванию монокристалльных алмазов, характеризую-

шихся малым количеством дефектов и неструктурных примесей, обладающих совершенной огранкой при четко сформированных гранях, ребрах, вершинах.

Под прочностью подразумевается сопротивление кристалла прилагаемому разрушающему динамическим или статическим нагрузкам. Разрушение кристалла — сложный процесс, ход которого зависит от температуры, скорости приложения нагрузки, направления ее приложения, внутренней структуры, в частности от распределения дислокаций и внутренних напряжений.

В. Н. Бакуль, А. И. Прихна, М. Г. Богданович (1969) указывают, что для определения прочности кристаллов алмаза наиболее распространены в практической работе два основных статических метода испытаний: разрушение одиночных зерен при одноосном сжатии и сжатие в пресс-форме установленной навески при определенной нагрузке. Из динамических методов наиболее распространены: вибрационный, при котором заданная нагрузка прилагается к определенной массе алмазных зерен (применяется фирмой «Де-Бирс»), и ударный, при котором заданная единичная нагрузка прилагается к отдельным зернам (применяется фирмой «Комачу»). К перечисленным методам испытания прочности можно добавить еще один, разработанный в лаборатории алмазного инструмента Львовского полиграфического института. Этот способ заключается в раздавливании кристаллов алмаза между двумя вращающимися валками.

Описание данных методик испытания прочности неоднократно приводилось в литературе, в частности в упомянутой выше работе В. Н. Бакуля, А. И. Прихны, М. Г. Богдановича (1969). Хотелось бы подчеркнуть, что с целью приближения испытания кристаллов к эксплуатационным условиям более правильно испытание при динамической нагрузке. В большинстве случаев испытания прочности осуществляются классическим методом раздавливания единичных зерен между двумя плоскопараллельными корундовыми (в редких случаях твердосплавными или алмазными) пластинами.

Необходимо отметить, что в настоящее время в мировой практике отсутствует объективная оценка прочности кристаллов алмаза. В характеристике кристаллов синтетического алмаза зарубежных фирм, как правило, механическая прочность вообще не приводится. Вместо этого говорится о пригодности данных алмазов к использованию в инструментах на керамической или металлической связках. Отсюда можно судить, что одни алмазы способны работать в легких условиях, а другие — в более тяжелых.

Исследованию микротвердости алмазов посвящено большое количество работ, однако в них в большинстве случаев рассматриваются природные алмазы. Изучение синтетических кристаллов алмазов марки САМ проведено Г. Н. Безруковым и А. С. Семенов-Тян-Шанской (1972). Задача, которую ставили перед собой авторы этой работы, заключалась в выяснении влияния добавок на микротвердость синтетических алмазов, в частности добавки бора. Проводилось исследование анизотропии микротвердости ал-



Рис. 84. Электронно-микроскопический снимок синтетического алмаза на просвет. $\times 100\,000$.



Рис. 85. Дислокационные дефекты синтетического алмаза. $\times 60\,000$

Бовенкерк Х. Некоторые исследования морфологии и физических характеристик искусственного алмаза.— В кн.: Свенсон К. Физика высоких давлений. М., Изд-во иностр. лит., 1963, с. 128—167.

Бокий Г. Б., Волков А. И. К вопросу о механизме образования искусственных алмазов из графита в присутствии металлов.— «Кристаллография», 1969, т. 14, № 1, с. 147—149.

Бокий Г. Б., Кирова Н. Ф. Влияние некоторых морфологических особенностей зерен синтетических алмазов из графита на характер их разрушения под действием статистической нагрузки.— «Алмазы», 1969, вып. 5, с. 1—4.

Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. М., Изд-во иностр. лит., 1965. 342 с.

Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. М., «Мир», 1972. 220 с.

Буберман Г. С. Электрические свойства алмазов.— «Алмазы», 1968, вып. 2, с. 5—9.

Буберман Г. С. Зонная структура алмазов.— «Успехи физических наук», 1971, т. 103, № 4, с. 675—704.

Бутузов В. П. Исследование фазовых превращений при сверхвысоких давлениях.— «Кристаллография», 1957, т. 2, № 4, с. 536—547.

Бутузов В. П. Методы получения искусственных алмазов.— В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М., «Наука», 1966, с. 10—17.

Бутузов В. П., Кирова Н. Ф., Оганесян Л. В. Применение методов математической статистики для обработки данных измерений прочности алмазов.— «Алмазы», 1969, вып. 3, с. 12—16.

Бутузов В. П., Миринский Д. С., Кац Г. С. Цанговый мультипликатор для получения сверхвысоких давлений.— «Труды ВНИИП», 1960, т. III, вып. 2, с. 113—117.

Бутузов В. П., Миринский Д. С., Кац Г. С. Новая аппаратура сверхвысокого давления.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 87—91.

Варма А. Р. Рост кристаллов и дислокации. М., Изд-во иностр. лит., 1958. 216 с.

Васильев В. Г., Ковальский В. В., Черский Н. В. Происхождение алмазов. М., «Недра», 1968. 260 с.

Венторф Р. Х. Введение.— В кн.: Современная техника сверхвысоких давлений. М., «Мир», 1964, с. 3—5.

Вишневский А. С., Суходольская О. В. Простые формы кристаллов синтетического алмаза.— «Минералогический сб. Львовск. гос. ун-та», 1966, № 20, вып. 4, с. 327—329.

Влияние нагрева и давления на некоторые физические свойства алмазов.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 3, с. 573—575. Авт.: А. В. Никитин, М. И. Самойлович, Г. Н. Безруков, К. Ф. Ворожейкин.

Влияние структурных примесей азота и никеля в кристаллах алмаза марки САМ на их физико-механические свойства.— «Алмазы», 1968, вып. 3, с. 5—10. Авт.: В. П. Бутузов, М. И. Самойлович, Г. Н. Безруков, А. И. Новожилов, Н. Ф. Кирова.

Волярович М. П. Исследование упругих свойств горных пород при высоких давлениях в связи с изучением земной коры и верхней мантии.— В кн.:

Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры. М., «Наука», 1968, с. 30—36.

Генштафт Ю. С. О возможности использования реперных точек шкалы давления.— «Журнал технической физики», 1963, т. 33, № 7, с. 867—871.

Герасименко Н. И., Лежейко Л. В., Смирнов Л. С. Некоторые электрофизические и оптические свойства алмазов, модифицированных электронной бомбардировкой.— «Синтетические алмазы», 1970, вып. 2, с. 39—42.

Гневущев М. А. О происхождении обратно параллельных треугольных впадин на гранях алмаза.— «Минералогический сб. Львовск. геол. о-ва», 1955, № 9, с. 627—634.

Гомон Г. О. Алмазы. Оптические свойства и классификация. М., «Машиностроение», 1966, 146 с.

Гомон Г. О., Шеманин В. И. К вопросу об определении качества порошка синтетических алмазов.— «Алмазы», 1968, вып. 1, с. 1—4.

Григорьев Д. Н. Онтогенез минералов. Львов, Изд. Львовск. гос. ун-та, 1961. 283 с.

Григорьев Д. Н. Строение кубоктаэдрических кристаллов синтетического алмаза.— «Алмазы», 1969, вып. 3, с. 3—7.

Диэлектрические характеристики порошков алмаза и кубанита в диапазоне СВЧ.— «Синтетические алмазы», 1970, № 2, с. 34—39. Авт.: Б. Т. Капиткин, В. Г. Батура, Б. А. Криводубов, Л. А. Шульман, Т. А. Начальная.

Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. О нитевидных кристаллах алмаза.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, № 5, с. 1094—1096.

Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильной области.— «Успехи химии», 1970, т. 39, вып. 9, с. 16—61.

Жаброва Г. М., Гордеева В. А. Кинетические сорбционные закономерности топохимических процессов разложения соединений магния.— В кн.: Кинетика и катализ. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 31—43.

Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М., «Наука», 1960. 128 с.

Жоховский М. К. Проблема создания шкалы сверхвысоких давлений.— «Измерительная техника», 1957, № 2, с. 3—10.

Жоховский М. К. Теория манометров с неуплотненным поршнем.— В кн.: Измерение высоких давлений. М., 1960, вып. 46 (106), с. 5—29. (Труды Института Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при СМ СССР).

Зависимость синтеза алмаза от природы исходного углерода.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 194, № 4, с. 801—804. Авт.: В. И. Касаточкин, Л. Е. Штернберг, В. Н. Слесарев, Ю. Н. Недошивин.

Зависимость физико-механических свойств искусственных алмазов от условий синтеза.— В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования в сухих окисных и силикатных системах. М., «Наука», 1972, с. 12—18. Авт.: Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, К. Ф. Ворожейкин, Н. Ф. Кирова, А. В. Никитин, А. И. Новожилов, М. И. Самойлович, Г. В. Хателишвили.

Заремба В. М., Васильковская Н. В., Ефимова В. П. Исследование гетерогенного образования центров кристаллизации в расплавах в изотермических условиях.— В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, 1969, с. 35—39.

Зубков В. М., Семенова-Тян-Шанская А. С., Епишина Н. И. Влияние некоторых свойств алмаза на его микротвердость.— «Машиноведение», 1969, № 3, с. 251—257.

Изучение состава включений в синтетических кристаллах алмаза методом локального анализа.— «Докл. АН СССР», 1972, т. 204, № 1, с. 84—87. Авт.: Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, Г. В. Хателишвили, Д. Б. Чернов.

Ионное внедрение в алмазе. Физический институт АН СССР, 1969. 210 с. Авт.: В. С. Вавилов, В. В. Галкин, М. И. Гусева, Л. М. Ершова, К. В. Киселева, Е. А. Конарова, В. В. Краснопевцев, Ю. В. Милютин, В. Ф. Сергеевко.

Исследование синтетических алмазов.— «Изв. АН СССР. Серия неорганические материалы», 1970, т. 6, с. 365—369. Авт.: Ю. А. Браташевский, Ю. А. Литвин, Н. Д. Самсоненко, Е. В. Соболев.

Исследование спектров электролюминесценции синтетических алмазов.— «Журнал технической физики», 1970, т. 4, с. 693—696. Авт.: Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, Н. И. Герасименко, Л. В. Лежейко, Ю. А. Литвин, А. С. Смирнов.

Калашников Я. А. Катализатор и равновесие. Их взаимоотношение в процессах, протекающих при высоких давлениях и температурах.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 2, с. 382—386.

Клюев Ю. А., Непша В. Н., Безруков Г. Н. Инфракрасные спектры синтетических алмазов.— «Алмазы», 1972, вып. 5, с. 5—10.

Королев Д. Ф., Агапова Т. А. Образование карбидов в системе никель—марганец—углерод при высоких давлениях.— «Тезисы доклада на первом Всесоюзном совещании по физике и технике высоких давлений. Донецк, 1973. 185 с.

Королев Д. Ф., Безруков Г. Н., Бутузов В. П. О росте кристаллов алмаза из графита в присутствии никеля.— В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, 1970, с. 483—485.

Королев Д. Ф., Бутузов В. П., Безруков Г. Н. О росте кристаллов алмаза из графита в присутствии марганца и никеля.— В кн.: Механика и кинетика кристаллизации. Минск, 1969, с. 474—482.

Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Гостехтеориздат, 1953. 316 с.

Кухаренко А. А. Об округлых кристаллах алмаза.— «Уч. зап. Ленингр. ун-та. Серия геол.», 1954, вып. 4, № 178, с. 373—378.

Кухаренко А. А., Титова В. М. Новые данные по растворению кристаллов алмаза.— «Уч. зап. Ленингр. ун-та, Серия геол.», вып. 8, 1957, № 215, с. 379—384.

Лапицкая Т. С., Генштафт Ю. С. Морфологические особенности кристаллов алмаза и их зависимость от условий образования.— «Алмазы», 1970, вып. 5, с. 275—276.

Лейпунский О. М. Об искусственных алмазах.— «Успехи химии», 1939, № 8, с. 1518—1534.

Леммлейн Г. Г., Клия М. О., Чернов А. А. Морфологическое исследование кристаллов искусственного алмаза.— «Кристаллография», 1964, т. 9, вып. 2, с. 232—241.

Литвин Ю. А. О механизме образования алмаза в системах металл—углерод.— «Изв. АН СССР. Серия неорганические материалы», 1968, т. 4, № 2, с. 175—181.

Литвин Ю. А., Безруков Г. Н., Бутузов В. П. Экспериментальное определение границ области метастабильных пересыщений к алмазу в системах металл—углерод.— «Тезисы совещания по механизмам и кинетике кристаллизации». Минск, 1969, с. 127—131.

Литвин Ю. А., Бутузов В. П. О росте кристаллов искусственного алмаза. «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, № 5, с. 1123—1214.

Литвин Ю. А., Ишбулатов Р. А. Проблемы точного измерения давления до 50 кбар и температуры до 1800°С в аппарате типа НЛ при изучении фазовых равновесий.— В кн.: Материалы Всесоюзного совещания по физике и технике высоких давлений. Донецк, 1973.

Марадудин В. А. Дефекты и колебательные спектры кристаллов. М., «Мир», 1968. 432 с.

Мокиевский В. А. Влияние внешних условий на форму роста кристаллов.— «Кристаллография», 1955, вып. 4, с. 222—224.

Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в широком интервале давлений и температур.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1966, ч. 95, вып. 1, с. 3—6. Авт.: Г. Н. Безруков, В. А. Безруков, В. П. Бутузов, В. С. Варагин, К. Ф. Ворожейкин, Н. Ф. Кирова, Ю. А. Литвин.

Найдич Ш. В., Колесниченко Г. А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев, «Наукова думка», 1966. 121 с.

Никитин А. В. Исследование дефектов структуры синтетических алмазов оптическими методами. ИК АН СССР, М., 1971. 25 с. (Автореф. канд. дис.)

Никитин А. В., Самойлович М. И., Ворожейкин К. Ф. О влиянии дисперсной примеси азота на термолюминесценцию искусственных алмазов.— «Физика твердого тела», 1968, т. 10, № 7, с. 2200—2201.

Орлов Ю. Л. Морфология алмаза. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 203.

Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М., «Недра», 1973. 267 с.

Оттоков И. П., Ножкина А. В. Механизм образования алмаза из нестабильной карбидной фазы.— Материалы конференции молодых специалистов. М., ВНИИАлмаз, 1970, с. 27—31.

О нитевидных кристаллах алмаза.— «Кристаллография», 1969, т. 14, вып. 3, с. 535—536. Авт.: Б. В. Дерягин, В. Г. Лютцау, Д. В. Федосеев, В. А. Рябов.

О проявлении «пластинчатых» дефектов в спектрах поглощения и возбуждения люминесцентных природных алмазов.— «Журнал прикладной спектроскопии», 1968, т. 9, № 7, с. 654—657. Авт.: Е. В. Соболев, В. Е. Ильин, С. В. Ленская, О. П. Юрева.

Особенности ЭПР и ИК-спектров алмазов, легированных изотопом N^{15} . — «Докл. АН СССР», 1974, т. 217, № 3, с. 577—579. Авт.: М. И. Самойлович, Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, Л. Д. Подольских.

Петрова Н. И., Безруков Г. Н. Некоторые особенности термолюминесцентного свечения синтетических алмазов, полученных в различных углеродных средах.— «Докл. АН СССР», 1974, т. 217, № 2, с. 451—454.

Проявление примесного алюминия в спектрах поглощения алмаза.— «Физика твердого тела», 1969, т. 11, № 1, с. 1347—1349. Авт.: Е. В. Соболев, В. Е. Ильин, Э. И. Гильберг, С. В. Ленская.

Пыляев А. А. Драгоценные камни. Лондон, 1896. 403 с.

Разумовский Н. К. Облик кристаллического зерна и его связь с внутренним строением.— «Минералогический сб. Львовск. геол. о-ва», 1960, № 14, с. 98—104.

Розанов Ю. А. Принципы и возможности геологической интерпретации данных по исследованиям физико-механических свойств горных пород.— В кн.:

Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры. М., «Недра», 1968, с. 45—49.

Рябинин Ю. Н., Лившиц Л. Д. Поршневой пьезометр с квазигидростатической поддержкой на давления до 100 000 кгс/см². — «Журнал технической физики», 1959, т. 29, № 9, с. 1167—1170.

Самойлович М. И., Безруков Г. Н., Бутузов В. П. Электронный парамагнитный резонанс никеля в синтетическом алмазе. — «Письма в ЖЭТФ», 1971, т. 14, № 10, с. 551—553.

Самойлович М. И., Бутузов В. П., Безруков Г. Н. Исследование вхождения примеси азота в кристаллах синтетического алмаза. — «Синтетические алмазы», 1970, № 2 (8), с. 30—34.

Свенсон К. Физика высоких давлений. М., Изд-во иностр. лит., 1963. 434 с.

Семенова-Тян-Шанская А. С. Анизотропия микротвердости алмаза. — «Машиноведение», 1969, № 1, с. 14—18.

Семенова-Тян-Шанская А. С. Микротвердость синтетических монокристаллических алмазов. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 190, № 2, с. 315—318.

Сирота Н. П., Мазуренко А. М., Шипило В. Б. Получение сверхвысоких давлений при высоких температурах при физических исследованиях. — «Изв. АН БССР. Серия физико-математических наук», 1970, № 4, с. 327—329.

Соболев Е. В., Лисойван В. И., Ленская С. В. О связи экстра-рефлексов типа «шпиров» в лауэграммах природных алмазов с оптическими свойствами. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 175, № 3, с. 582—585.

Современная техника сверхвысоких давлений. М., «Мир», 1964. 327 с.

Сравнение морфологических особенностей искусственных и природных алмазов. — «Тезисы докладов на совещании по геологии алмазных месторождений». Пермь, 1966, с. 121. Авт.: Г. В. Хателишвили, Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, К. Ф. Ворожейкин, Ю. А. Литвин.

Ступаков Е. П. Автоматическая регистрация калибровочных точек при высоких давлениях. — «Геохимия», 1968, № 9, с. 627—630.

Толанский С. Сравнение синтетических и природных алмазов кубооктаэдрической формы. — В кн.: Тезисы международной конференции по применению синтетических алмазов в промышленности. Киев, 1971. 87 с.

Установка радиационного нагрева для физико-химических исследований. — «Журнал физической химии», 1968, т. 42, вып. 9, с. 2147—2153. Авт.: Б. В. Дерягин, Г. Г. Лопатина, Б. В. Спицын, Д. В. Федосеев.

Федкличев В. Т. Микрорентгеноматематический анализ. М., «Наука», 1966. 127 с.

Ферсман А. Е. Кристаллография алмаза. М., Изд-во АН СССР, 1955. 211 с.

Футергендлер С. И., Хателишвили Г. В. Аномальные рентгеновские отражения от природных и синтетических алмазов. — «Кристаллография», 1968, т. 13, № 1, с. 120—125.

Футергендлер С. И., Шеманин В. И., Хателишвили Г. В. О составе и распределении включений в кристаллах синтетических алмазов. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1969, ч. 98, вып. 2, с. 568—573.

Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. I. М., Металлургиздат, 1962. 302 с.

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.

Чернов А. А. О формах роста кристаллов и их кинетической устойчивости.— «Кристаллография», 1963, т. 8, № 1, с. 87—90.

Шамовский Л. М. Изучение строения щелочногалондных фосфоров, закономерности распределения в них активатора и механизма процессов возбуждения. МИК АН СССР, 1967. 70 с. (Автореферат докторской диссертации).

Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Ч. 1. М., Госгеолтехиздат, 1957. 257 с.

Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Ч. 2. М., Госгеолтехиздат, 1961. 164 с.

Шафрановский И. И. Алмазы. М.—Л., «Наука», 1964. 173 с.

Шеманин В. И. Гониометрическое изучение кристаллов синтетического алмаза.— «Геология и геофизика», 1966, № 11, с. 116—118.

Шмарцев Ю. В., Валов Ю. А., Борщевский Ю. С. Тугоплавкие алмазоподобные полупроводники. М., «Металлургия», 1964. 212 с.

Шульман Л. А. ЭПР-спектры на примесь азота в синтетическом алмазе.— «Синтетические алмазы», 1969, вып. 1, с. 8—12.

Шульман Л. А. Ферромагнитный резонанс на металлических включениях в синтетическом алмазе.— «Синтетические алмазы», 1973, вып. 1, с. 15—19.

Шульман Л. А., Зарицкий И. М., Тихоненко К. А. Обменные пары примесных атомов азота в алмазах.— «Физика твердого тела», 1967, т. 9, № 7, с. 1964—1968.

Шульман Л. А., Подзорей Г. А. О диполь-дипольном и обменном взаимодействии примесных центров азота в синтетическом алмазе.— «Журнал теоретической и экспериментальной химии», 1965, т. 1, № 6, с. 830—833.

Экспериментальное изучение распределения температуры в рабочей камере установок высокого давления.— В кн.: Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры. М., «Наука», 1968, с. 119—123. Авт.: В. П. Бутузов, Г. Н. Безруков, А. Г. Давыдченко, Ю. А. Литвин.

Alder B. J., Christian R. H. Behaviour of strongly shocked carbon.— „Phys. Rev. Lett.“, 1961, v. 7, N 70, p. 367—369.

Angell B. R., Smith M. J. A. The reduction of electron spin resonance linewidth in synthetic diamond.— „Brit. J. Appl. Phys.“, 1968, v. 1, N 3, p. 373—374.

Ballhausen C. Vorrichtung zum Erzeugen hoher Drücke.— „Ind. Diam. Abstr.“, 1963, Bd. 23, N 269, S. 103—105.

Bannister F. A., Lonsdale K. An X-ray study of diamonds artificially prepared by J. B. Hannay in 1880.— „Miner. Mag.“, 1943, v. 26, N 181, p. 315—324.

Berman R., Simon F. On the graphite—diamond equilibrium.— „Zeit. Electrochem.“, 1955, Bd. 59, S. 333—338.

Birch F. Thermoelectric measurement on high temperatures in pressure apparatus.— „Rev. Sci. Instrum.“, 1939, v. 10, p. 137—145.

Bridgman P. W. Change of phase under pressure. I. The phase diagrams of eleven substances with special reference to the melting curve.— „Phys. Rev.“, 1914, v. 3, N 6, p. 153—159.

Bridgman P. W. Change of phase under pressure. II. New melting curves with a general thermodynamic discussion of melting.— „Phys. Rev.“, 1915, v. 6, N 1, p. 94—98.

Bridgman P. W. Change of phase under pressure. „J. Appl. Phys.“, 1941, N 12, p. 461—464.

Bridgman P. W. Freezing parameters and compression of twenty—one substances to 50 000 kg/cm².— „Proc. Amer. Acad. Arts. Sci.“, 1942, N 74, p. 399—403.

Bridgman P. W. The resistance of seventy—two elements, alloys and compounds to 100 000 kg/cm². „Proc. Amer. Acad. Arts. Sci.“, 1952, N 81, p. 165—172.

Brinkman D. A., Meechan Ch. I., Dieckamp H. P. Method for artificial synthesis of diamonds.— Pat. USA, N 3142539, 28.6.1964.

Bundy F. P., Strong H. M. Behaviour of metals at high temperatures and pressures.— In: Solid state physics., v. 13, New York., Academic Press, 1963, p. 3—87.

Bundy F. P. Melting of graphite at very high pressure.— „Journ. Chem. Phys.“, 1963, v. 38, N 3, p. 618—630.

Bundy F. P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus.— „Journ. Chem. Phys.“, 1963, v. 38, N 3, p. 631—643.

Bundy F. P. Diamond synthesis and the behaviour of carbon at very high pressure and temperatures.— „Ann. J. Avad. Sci.“, 1964, v. 105, N 17, p. 951—982.

Cannon P., Conlin E. F. Formation of diamond. III. Effects of silicon on the nucleation and growth of diamond. Comparison of effects with other light atom impurities.— „J. Amer. Chem. Soc.“, 1964, v. 86, N 11, p. 4550—4544.

Champion F. P. Electronic properties of diamond. London, Clarendon Press, 1963, 127 p.

Charette J. J. Essais de classification des bandes d'absorption infrarouge du diamant.— „Physica“, 1961, v. 27, N 8, p. 1061—1074.

Chrenko R. N., Strong H. M., Tuft R. E. Dispersed paramagnetic nitrogen content in large diamond.— „Phil. Mag.“, 1971, v. 23, N 182, p. 313—318.

Chrenko R. N. Boron the dominant acceptor in semiconducting diamond.— „Phys. Rev.“, 1973, v. 137, N 10, p. 4560—4564.

Coes L. High pressure minerals.— „J. Amer. Ceram. Soc.“, 1955, v. 38, N 3, p. 298—304.

Cottly W. F. Nuclear radiation counter with a diamond detector.— „Ind. Diam. Rev.“, 1956, N 12, p. 12—133.

De Carly P. S., Jamieson J. C. Formation of diamond by explosive graphite.— „Science“, 1961, v. 133, N 3467, p. 1821—1822.

Diamond—graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond.— „Chem. Phys.“, 1961, v. 35, N 2, p. 383—391. F. P. Bundy, H. P. Bovenkerk, H. M. Strong, R. H. Wentorf et al.

E. S. R. of N donor in diamond.— „Phys. Rev.“, 1959, N 6, p. 1546—1549, W. V. Smith, J. L. Gelles, P. P. Sorokin, G. I. Lasker et al.

Evans T. Transmission electron microscope of diamond In: Physical Properties of diamond. London, Clarendon Press, 1965, p. 116—134.

Evans T., Phaal C. Transmission electron microscope on diamond I type.— „Phil. Mag.“, 1962, v. 7, N 7, p. 843—846.

Eversole W. S. Synthesis of diamond. Pat. USA, N 3 030 187, 17.IV, 1962.

Eversole W. S. Synthesis of diamond.— Pat. USA, N 3 030 188, 17, IV, 1962.

Giardini A. A., Tydings J. E. Diamond synthesis: observations on the mechanism of formation.— „Amer. Miner.“, 1962, v. 47, N 11—12, p. 1393—1421.

Grigorev D. P. Wachstrum und Formen der Minerale. Berichte der deutsche Gesellschaft geologischen Wissenschaften, B., Mineralogie, Lagerstättenfologie, Bd. 13, H. 3, s. 289—303, Berlin, 1968.

Hall H. T. Ultrahigh pressure research. At ultrahigh pressures new and sometimes unexpected chemical and physical events occur.— „Science“, 1958, v. 128, N 3322, p. 445—449.

Hannay J. B. On the artificial formation of the diamond.— „Proc. Roy. Soc.“, London, 1880, N 30, p. 450—473.

Hanneman R. E., Strong H. M. Pressure dependence of the thermocouples to 1300° C and 50 kbar.— „J. Appl. Phys.“, 1965, v. 36, N 2, p. 238—243.

Hanneman R. E., Strong H. M. Pressure dependence of the emf of thermocouples.— „J. Appl. Phys.“, 1966, v. 37, N 2, p. 212—214.

Hardy J. R., Smith S. D., Taylor W. Optical phonon in absorption and photoconductivity of semiconduction diamond.— „Proc. Phys. Soc.“, 1957, v. B70, N 4, p. 521—528.

Hibman H. US Patent Office, N 3331996, 1964.

Honig A., Stupp E. Electron spin-lattice relaxation in Si doped P.— „Phys. Rev.“, 1960, v. 117, N 1, p. 69—108.

Industrial diamond Review (IDR), v. 30, N 360, November, 1970.

Kaiser W., Bond W. Z. Nitrogen a major impurity in common type I diamond.— „Phys. Rev.“, 1959, v. 115, N 4, p. 857—863.

Kennedy G. C., Lamori P. N. Progress in very high pressure research. New York, Pergamon Press, 1960, 137 p.

Keown R. Energy bands in diamonds.— „Phys. Rev.“, 1966, v. 150, N 4A, p. 568—579.

Kleber W., Wilke K. Synthese und Kristallchemie anorganischer Stoffe bei hohen Drücken und Temperaturen.— „Kristall und Technik“, 1969, Bd. 2, N 4, S. 187—191.

Low W., Suss J. T. John—Teller effect of Ni^{1+} and Cu^{2+} in single crystals of calcium oxide.— „Phys. Letters“, 1963, v. 7, N 1, p. 310—314.

Linder H. Artificial diamonds.— „ASEA Journal“, 1955, 28, N 5—6, p. 97. 98.

Lichtowers E. C., Collins A. T. Electrical—Transport Measurements on synthetic Semiconducting Diamond.— „Phys. Rev.“, 1966, v. 151, N 2, p. 321—327.

Loudser J. H. V., Von Ryneveld W. P. Electron spin resonance of nickel in synthetic diamond.— „Nature“, 1966, v. 211, N 5624, p. 517—520.

Loubser J. H. N., Von Ryneveld W. P., L. du Preez. Exchange interaction in the E. S. R. spectrum of substitutional nitrogen in diamond.— „Solid State Commun“, 1965, v. 3, p. 307—309.

Loubser J. H. N., L. du Preez. New lines in the E. S. R. spectrum of substitutional nitrogen donor in diamond.— „Brit. J. Appl. Phys.“, 1965, v. 16, N 4, p. 457—462.

Loudson R. Selection rules for defect—activated lattice bands and vibronic transition in face—centred cubic diamond and zinc blende lattices.— „Proc. Phys. Soc.“, 1964, v. 84, N 3, p. 379—384.

Ludwig G. W., Woodbury H. H. E. S. R. in Ge doped by nickel.— „Phys. Rev.“, 1959, v. 113, N 4, p. 1014—1031.

Lundblad E. Ultrahögtrycksforskning. In: Statens naturvet. forskningsrabs årsbok, 1962, Arb. 15, Stockholm, 1962, p. 122—145.

Lundblad E. The development and production of synthetic diamonds in Sweden.— „Wire and Wire, Prod.“, 1964, v. 39, N 8, p. 614—621.

Man-made diamonds.— „Nature“, 1955, v. 176, N 4471, p. 51—55. F. P. Bundy, H. T. Hall, R. H. Wentorf, H. M. Strong.

Mohs F. Grundriss der Mineralogie. Dresden, 1824, 273 S.

Moissan H. Nouvelles experiences sur la reproduction du diamant.— „C. R. Acad—Sci.“, 1894, N 7, p. 118—127.

Neuhaus A. Über die Bildung und Bildungsbedingungen der natürlichen und Synthetischen Diamanten und anderer natürlicher und synthetischen Hochdruck—Hochtemperatur—Phasen.— „Chemie—Ingr.—Technik“, 1961, Bd. 33, N 9, S. 220—224.

Neuhaus A. und Meyer H. J. Die synthese des Diamanten.— „Angew. Chemie.“, 1957, Bd. 69, N 17, S. 551—557.

Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond.— „Phys. Mag.“, 1965, v. 11, N 5, p. 763—711. H. B. Dyer, F. A. Raal, L. du Preez and J. H. N. Loubser et al.

Owen J. Paramagnetic resonance in diamond. In: Physical Properties of diamond. London, Clarendon Press, 1965, p. 274—329.

Patel A. A., Ramanathan S. Triangular pyramids.— „Physica“, 1963, v. 29, N 8, p. 889—895.

Pryce M. H. L. Electronic structure of diamond. In: Physical Properties of diamond. London. Clarendon Press, 1965, p. 251—257.

Righ H., Lees J., Bland J. Synthesis and X-ray analysis of diamond.— „Nature“, 1961, v. 191, N 4791, p. 865—867.

Roesser L. M. Pramers—Kronig analysis of reflection data.— „Brit. J. Appl. Phys.“, 1966, v. 17, N 10, p. 1313—1317.

Roberts R. A., Wolker W. C. Optical study of the electronic structure of diamond.— „Phys. Rev.“, 1967, v. 161, N 5A, p. 730—735.

Rossini F. D., Jessup R. S. Heat and free energy of formation of carbon dioxide and of the transition between graphite and diamond.— „J. Res. Natl. Bur. Stand.“, 1938., v. 21, N 4, p. 491—513.

Ruff O. Z. Über die Bildung von Diamanten.— „Z. anorg. Chem.“, 1917, Bd. 99, N 2, S. 73—104.

Saravia L. R., Brust D. Band structure and interband optical absorption in diamond.— „Phys. Rev.“, 1968, v. 170, N 3, p. 683—686.

Saslow W. C., Gaustad J. E. Interstellar dust and diamonds.— „Nature“, 1969, v. 221, N 5176, p. 160—162.

Science News. 1970, v. 97, N 24, p. 576—579.

Schwartz C. M. Ultrahigh pressure technology.— „Chem. Eng. Progr.“, 1960, v. 56, N 8, p. 71—76.

Smith M. H. A., Angell B. R., Emmons R. G. Distribution of substitutional nitrogen in synthetic diamond.— „Nature“, 1966, v. 210, N 5037, p. 692—694.

Steno N. De solido intra soludum naturaliter contento dissertationis prodromus. Florentiae, 1669, 135 p.

Strong H. M. Catalytic effects in the transformation of graphite to diamond.— „J. Chem. Phys.“, 1963, v. 39, N 8, p. 2057—2963.

Strong H. M. Improvements in Diamond Growth. Pat. of England N 1.069 801, 14.1963.

Strong H. M. Variation with pressure of the nickel—carbon eutectic.— „Acta met.“, 1964, v. 12, p. 12.

Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallization of diamond and graphite.— „J. Chem. Phys.“, 1967, v. 46, N 9, p. 3668.

Sunagawa J. The history of crystal diamond grown in nature., „J. Geogr.“, 1968, v. 77, N 3, p. 141—154.

Takasu S., Wakatsuki M., Wakamatsu N. Influence of solvent types on the characteristics of synthetic diamonds.— „Sci. and Technol. Ind. Diam.“, 1967, v. 11, p. 243—287.

Tolansky S. Synthetic diamonds: growth and etch phenomena.— „Proc. Roy. Soc.“. 1962, v. 270, N 1343, p. 1262—1265.

Victor A. C. Heat capacity of diamond at high temperature.— „Chem. Phys.“, 1962, v. 36, N 7, p. 1903—1911.

Wentorf R. H. High temperature high pressure apparatus. Pat. USA N 2 941 243, 21.6.1960.

Wentorf R. H. Modern very high pressure techniques. London, Butterworths, 1962, 233 p.

Wentorf R. H. The behaviour of some carbonaceous materials at very high pressures and high temperatures.— „J. Phys. Chem.“, 1965, v. 69, N 9, p. 3063—3069.

Wentorf R. H., Bowenkerk H. P. Preparation of semiconducting diamonds.— „J. Chem. Phys.“, 1962, v. 30, N 8, p. 1987—1990.

Wedepol P. T. Electrical and optical properties of type II diamonds.— „Proc. Phys. Soc.“, 1957, v. B 70, N 2, p. 177—181.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
Глава I. Основные проблемы синтеза алмазов	5
Глава II. Аппаратура и методика получения синтетических алмазов . .	15
Диаграмма состояния углерода	15
Основные типы кристаллизационных камер	20
Измерение давления в кристаллизационной камере	25
Измерение температуры в кристаллизационной камере	31
Характеристики теплового поля и напряжений в рабочей камере уста- новок высокого давления	35
Спонтанная кристаллизация алмаза	42
Глава III. Морфологические характеристики кристаллов синтетического алмаза	55
Габитус алмазов и условия их роста	55
Внешняя морфология кристаллов синтетического алмаза	63
Ростовые аксессуары на гранях кристаллов	67
Скелетные формы роста кристаллов синтетического алмаза	79
Глава IV. Физико-механические свойства кристаллов синтетического алмаза	84
Физическая классификация алмазов. Структурные примеси	84
Оптические исследования синтетических алмазов	93
Электрические характеристики синтетических алмазов. Полупроводни- ковые синтетические алмазы	100
Механическая прочность и микротвердость синтетических алмазов .	104
Список литературы	108

Геннадий Николаевич Безруков

Владимир Петрович Бутузов

Михаил Исакович Самойлович

Синтетический алмаз

Редактор издательства

Р. В. Добровольская

Обложка художника Ю. Н. Якунинского

Художественный редактор В. В. Евдокимов

Технический редактор Н. В. Жидкова

Корректор К. С. Торопцева

Сдано в набор 3/II 1976 г.

Подписано в печать 16/IX 1976 г. Т-14990

Формат 60×90^{1/16} Бумага № 1 Печ. л. 7,5

Уч.-изд. л. 8,16 Тираж 2000 экз.

Заказ 92/12034—14 Цена 82 коп.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,

Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская картографическая фабрика
объединения «Аэрогеология»