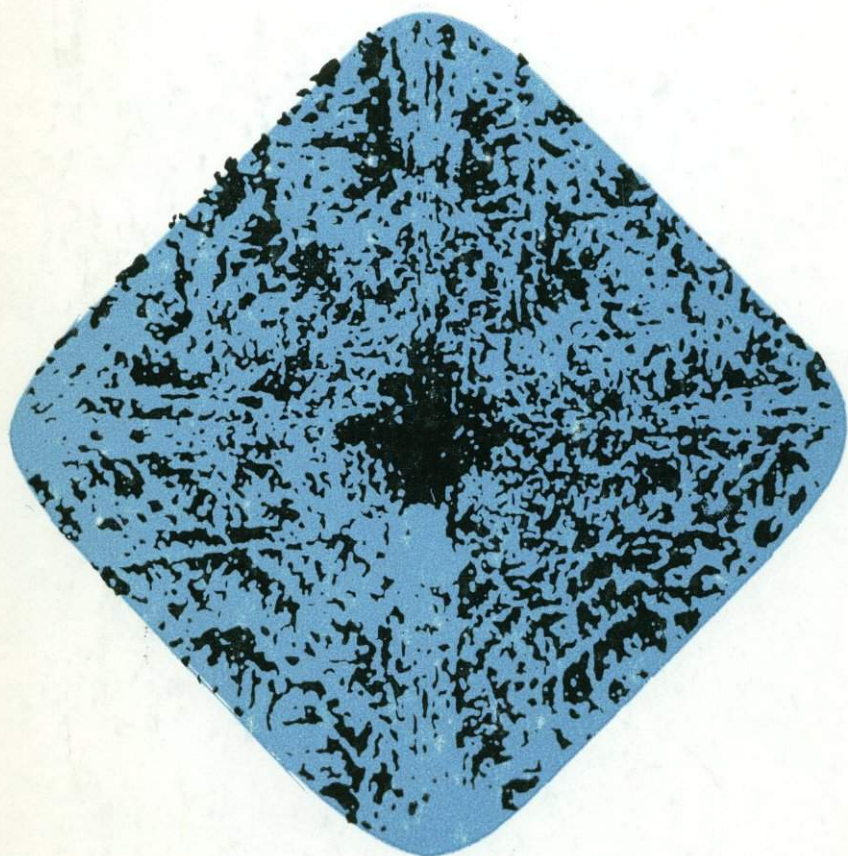


*Природные
и синтетические*
АЛМАЗЫ



•Наука•

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Г. Б. БОКИЙ Г. Н. БЕЗРУКОВ Ю. А. КЛЮЕВ
А. М. НАЛЕТОВ В. И. НЕПША

Природные и синтетические АЛМАЗЫ

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук
И. И. ШАФРАНОВСКИЙ

4606



МОСКВА «НАУКА» 1986



Природные и синтетические алмазы. Г. Б. Бокий, Г. Н. Безруков, Ю. А. Ключев, А. М. Налетов, В. И. Непша. М.: Наука, 1986.

В книге на основании обобщения многолетних исследований авторов и обширного литературного материала рассматриваются модели структурных дефектов и их влияние на физические свойства природных и синтетических алмазов, морфология синтетических алмазов в сравнении с природными, параметры кинетики взаимного превращения дефектов, отражающие термодинамические условия генезиса алмазов. Обсуждается возможность использования анализа структурных дефектов природных алмазов в поисковой геологии.

Для геологов, минералогов, кристаллографов, физиков, специалистов, занимающихся выращиванием кристаллов и использованием алмазов в технике. Ил. 56. Табл. 29. Библиогр. 257 назв.

Рецензенты:

В. П. Петров, Ю. С. Геншафт

ПРЕДИСЛОВИЕ

Алмаз является одним из самых дорогих ювелирных камней. Однако его ценность как технического минерала несравненно выше. Фактически не существует ни одной отрасли промышленности, в которой природные и синтетические алмазы не применялись бы как высокоэффективные и во многих случаях незаменимые сверхтвердые материалы.

Наряду с этим все более широко используются алмазы в областях, где определяющими являются такие его уникальные свойства, как теплопроводность, прозрачность в широком диапазоне длин волн, стойкость к агрессивным средам, электрические свойства. Речь идет об алмазных теплоотводах для миниатюрных полупроводниковых источников излучения, окнах в специальной оптической аппаратуре, детекторах ионизирующего излучения и также других устройствах, в которых используется полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности одного из типов алмазов. Весьма перспективным представляется использование алмаза как материала для создания полупроводниковых приборов с $p-n$ -переходами.

Очевидно, что многие свойства алмазов, как и других кристаллов, существенно зависят от наличия и концентрации различного вида дефектов кристаллической решетки. В связи с этим изучение дефектов кристаллической решетки алмазов и влияние их на различные свойства, в том числе и физико-механические, необходимо как для получения наиболее полной отдачи от применения алмазов в технике, так и для решения проблемы синтеза алмазов с заданными свойствами.

С другой стороны, весьма привлекательной представляется попытка на основе экспериментально установленных взаимосвязей морфологических и физических особенностей синтетических алмазов с условиями их выращивания, а также закономерностей взаимного превращения дефектов под действием температуры подойти к обсуждению некоторых сторон генезиса природных алмазов.

Следует подчеркнуть, что на основании изучения морфологических структурных особенностей природных алмазов, прежде всего азотных дефектов, можно судить об общих закономерностях изменения температуры в очаге роста или оценить отличия в условиях образования алмазов из сравниваемых месторождений. В то же время однозначно определить значения температуры и скорости ее изменения в процессе генезиса алмазов трудно. Решение этой задачи, по-видимому, требует рассмотрения результатов исследования минералов-включений в алмазе (парагенезис), представлений об общих геологических условиях в районах месторождений наряду с геохимическими и геофизическими данными. Поэтому главная цель данной работы — изложение имеющихся на современном этапе результатов исследования морфологии и дефектов в природных и синтетических алмазах, которые могли

бы быть использованы с привлечением многих других сведений для конкретизации условий природного алмазообразования.

Перечисленные вопросы определили подбор материала, изложенного в этой книге. При этом необходимо отметить, что хотя авторы и стремились по возможности полно отразить современный уровень знаний о свойствах алмазов, тем не менее результаты исследования электрических свойств не нашли в книге достаточного освещения. Это объясняется тем, что подобные исследования, хотя и чрезвычайно важны для практического использования алмазов, не дают пока результатов, которые могли бы существенно дополнить представления о природе дефектов, определяющих другие свойства. Поэтому обсуждение электрических свойств ограничивается рассмотрением причин полупроводниковых свойств природных и синтетических алмазов, а результаты исследования фотопроводимости, рентгенопроводимости и т. д. алмазов-диэлектриков упоминаются только в случаях, когда их можно сопоставить с наличием тех или иных дефектов.

Книга написана под общим руководством чл.-кор. АН СССР Г. Б. Бокия. Главы I—V, VII написаны кандидатами физико-математических наук Ю. А. Ключевым, А. М. Налетовым, В. И. Непшей, глава VI — кандидатом геол.-минерал. наук Г. Н. Безруковым.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭПР СПЕКТРЫ АЛМАЗОВ

Оптические методы исследования имеют фундаментальное значение для изучения реальной структуры алмазов, поскольку они позволяют выявить почти все дефекты кристаллической решетки алмаза, которые оказывают существенное влияние на многие физические свойства этого минерала. Именно оптическими спектральными исследованиями устанавливаются как многообразие алмазов, так и индивидуальность каждого кристалла, определяющаяся различием дефектов, их концентраций и особенностями распределения по объему.

Следует сразу отметить, что понятие «дефект» предполагает не механически захваченные при росте алмаза включения, трещины и сколы, а нарушения его кристаллической структуры, величины которых изменяются от атомных размеров до нескольких микрометров. Для отличия в последующем изложении первые будем называть макродефектами, последние — микродефектами или упрощенно — дефектами. В оптических свойствах алмазов проявляются структурные дефекты примесного и непримесного происхождения, а именно: вакансии, дислокации разного типа, их комбинации друг с другом.

В опубликованных обзорах [41, 228, 195, 252], помимо изложения фактического материала, обсуждаются модели дефектов. Однако ограниченные экспериментальных данных только результатами спектральных исследований и, как следствие, отсутствие корреляций между оптическими и другими структурно-чувствительными свойствами алмазов не позволяют без надлежащей критической оценки соглашаться со многими из предложенных моделей дефектов.

Данная глава посвящена описанию оптических свойств алмазов. При этом обсуждаются собственное поглощение алмаза и оптические эффекты поглощения и излучения, обусловленные структурными дефектами. Обращается особое внимание на взаимосвязь и взаимообусловленность оптически-активных дефектов, а также на возможность количественного измерения содержания их в кристалле. Это служит основой отбора алмазов с определенными дефектами в разных концентрациях для изучения других структурно зависимых физических свойств алмаза, например теплопроводности, механических свойств и т. д. Такой подход позволяет отойти от последовательного изложения электронного строения энергетических зон, которое необходимо при строгом описании оптических свойств алмазов.

Явления, связанные с оптическими эффектами, обусловленными захватом электронов (фосфоресценция, разные виды стимуляции люминесценции и электропроводности), подробно не обсуждаются.

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ, ДИСПЕРСИЯ И СОБСТВЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ АЛМАЗА

Наиболее полные сведения о показателе преломления n природного алмаза и его дисперсии в оптическом диапазоне спектра приведены в работах [113, 150, 229]. Эти данные, дополненные результатами измерений, выполненных Филиппом и Тафтом, Эдвардсом с Очоа и В. Г. Малоголовцем, приведены в табл. 1. Различия в величине n_λ для алмазов, как содержащих структурные примесные дефекты, так и беспримесных кристаллов, не превышает 0,6% в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях (ВО) спектра. В инфракрасной (ИК) части спектра они еще меньше и составляют 0,2%. (В последующем изложении длины волн в ИК-области спектра измеряются как в мкм, так и в единицах см^{-1} , а в видимой и УФ-областях — нм.)

Усредненные значения $n_{0,547}$ для синтетических алмазов, отобранных по прозрачности и минимальному количеству включений, составляют 2,4259 и 2,4243 соответственно для октаэдров и кубооктаэдров с развитыми кубическими гранями [94], что выше, чем у природных алмазов, для которых $n_{0,547} = 2,4236$. Основные причины, вызывающие увеличение n_λ синтетических алмазов, по-видимому, определяются их макродефектностью и часто наблюдающейся резко выраженной секторальной зональностью. Примесь азота в синтетических алмазах существенного влияния на величину n_λ не оказывает. В работе [94] также экспериментально показано, что дисперсия $dn/d\lambda$ природного и синтетического алмаза в ВО спектра одинакова, поэтому ее можно определить из табличных данных.

Алмаз как кристалл кубической сингонии является оптически изотропным. Поэтому наблюдаемое во многих случаях двулучепреломление, мерой которого является разность показателей преломления для взаимно перпендикулярно поляризованных лучей света, обусловлено внутренними напряжениями в кристаллах природных и синтетических алмазов. Причиной внутренних напряжений могут быть макродефекты, нарушения, вызванные пластическими деформациями, и градиенты концентраций примесных дефектов. Распределение напряжений в объеме алмаза отражается в картинах или узорах двулучепреломления. Наиболее характерные из них для природных алмазов описываются в монографиях [27, 113].

В табл. 1 приведены также значения коэффициентов отражения (r_λ) при нормальном падении лучей света на кристалл, вычисленных по формуле

Таблица 1

Показатели преломления и коэффициенты отражения алмаза

λ , мкм	n_λ	r_λ	λ , мкм	n_λ	r_λ
0,225	2,729	0,2150	1,0	2,394	0,1687
0,25	2,627	0,2012	1,2	2,390	0,1681
0,3	2,545	0,1899	1,5	2,386	0,1676
0,35	2,490	0,1823	2,0	2,383	0,1671
0,4	2,463	0,1785	3,0	2,382	0,1670
0,5	2,432	0,1741	5,0	2,381	0,1669
0,6	2,415	0,1717	10,0	2,380	0,1668
0,7	2,405	0,1703	15,0	2,380	0,1668
0,8	2,400	0,1696	20,0	2,380	0,1668
0,9	2,396	0,1690	25,0	2,380	0,1668

Френеля $r_\lambda = [(n_\lambda - 1)/(n_\lambda + 1)]^2$. Эти данные используются при расчетах коэффициентов поглощения в спектрах алмаза.

Пропускание алмазом оптического излучения с длиной волны определяется как

$$T_\lambda = (I/J_0)_\lambda = \frac{(1-r_\lambda)^2}{1-r_\lambda^2 \cdot \exp(-2\alpha_\lambda \cdot t)} \cdot \exp(-\alpha_\lambda t), \quad (1)$$

где I и J_0 — интенсивности прошедшего и падающего на образец потока света; α_λ — коэффициент поглощения алмаза (см^{-1}); t — толщина образца (см). Это выражение справедливо при отсутствии рассеяния света в исследуемом кристалле. Для алмазов в виде плоскопараллельных пластин спектральными измерениями поглощения и отражения с помощью интегрирующей сферы [172] было установлено, что рассеяние пренебрежимо мало.

Регистрируемое спектрофотометром значение T_λ можно представить

$$T_\lambda = R_\lambda T_\lambda^a, \quad (2)$$

где R_λ — коэффициент, учитывающий потери света, вызванные отражением на гранях и поглощением при многократном прохождении образца; $T_\lambda^a = \exp(-\alpha_\lambda t)$ — собственно пропускание света алмазом, из которого вычисляется коэффициент поглощения α_λ . Для реальных значений параметров t и α_λ в интервалах $0,1 \leq t \leq 1$ см и $\alpha_\lambda \leq 50$ см^{-1} с учетом данных n_λ и r_λ (см. табл. 1) имеем $R_\lambda = 0,694$ с точностью не хуже 10% для $\lambda > 225$ нм, а для $\lambda > 350$ нм. точность повышается до 1,9%. Благодаря этому поглощение алмаза можно определять из T_λ^a во всем оптическом диапазоне путем отсчета от базовой линии, проводимой на спектре T_λ [63].

Полученный таким образом спектр поглощения алмаза в УФ- и ИК-областях показан на рис. 1. Приведенный спектр характерен для всех

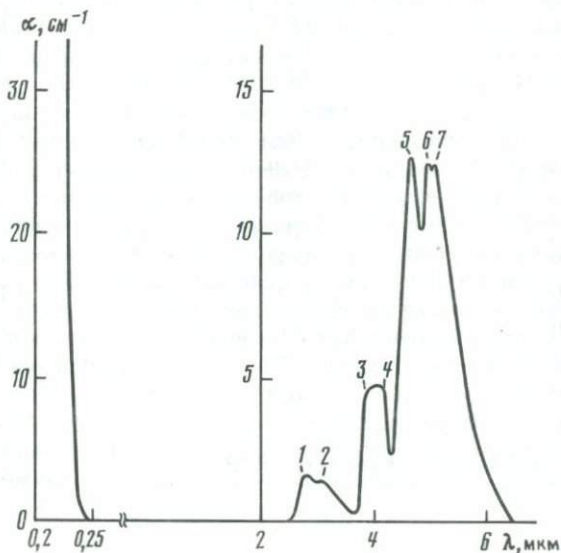


Рис. 1. Спектр поглощения беспримесного алмаза (тип IIa)

Номера полос соответствуют обозначениям в табл. 2

Таблица 2

Интенсивности полос собственного поглощения алмаза в ИК-области

λ , мкм	ν , см ⁻¹	Интерпретация полос, по [210]	α , см ⁻¹ , по [185]	α , см ⁻¹ , по [63]
2,79	3580	—	3±2	1,7±0,3
3,07	3260	—		
3,91	2560	2TO	5±2	4,6±0,3
4,11	2430	TO+LO(L)	5±2	4,6±0,3
4,62	2170	LO+LA(L)	13±2	12,8±0,3
4,92	2030	TO+TA	13±2	12,8±0,3
5,04	1980	LO+TA(X)	13±2	12,8±0,3

Примечание. LO и TO — продольные и поперечные оптические колебания кристаллической решетки; LA и TA — соответственно для акустических колебаний; L и X — критические точки (см. ниже).

Таблица 3

Частоты колебаний решетки алмаза в критических точках зоны Бриллюэна

Колебание решетки	ν по оптическим данным**, см ⁻¹	ν по рассеянию нейтронов***, см ⁻¹
	Γ	
O	1332	—
	X[100]	
TO	1069	1072
LO, LA	1185	1184
TA	807	807
	$L[1/2, 1/2, 1/2]$	
TO	1206	1210
LO	1252	1242
TA	563	552
LA	1006	1035
	$W[Z, 1, 0]$	
TO	999	993
LO, LA	1179	1168
TA	908	918
	$\Sigma^*[110]$	
$\Sigma^1(O)$	1230	1231
$\Sigma^2(O)$	1109	1120
$\Sigma^3(O)$	1045	1046
$\Sigma^1(A)$	988	982
$\Sigma^3(A)$	980	992
$\Sigma^4(A)$	—	750

* При отношении волновых векторов $k/k_{\max} \approx 0,7$.

** По [210, 237].

*** По [237].

алмазов, в структуре которых не имеется оптически-активных дефектов.

В УФ-области поглощение алмаза обусловлено переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Прямой переход $\Gamma_{25}^1 \rightarrow \Gamma_{15}$ происходит с поглощением энергии 7,3 эВ, что проявляется в вакуумной области спектра слабо выраженным максимумом поглощения на длине волны $\sim 0,17$ мкм. В области спектра, доступной серийным спектральным спектрофотометрам, алмаз характеризуется сильным краевым поглощением, начинающимся с $\lambda_{кр} \approx 0,225$ мкм при 295 К (см. рис. 1), которому соответствует разрешенный непрямой переход $\Gamma_{25}^1 \rightarrow \Delta_1$. Структура края поглощения, вызванная участием фононных процессов в зонном переходе, зависимость ее от температуры подробно рассмотрены Кларком в [228]. По положению края поглощения определена ширина запрещенной зоны алмаза $E_g = 5,47$ эВ.

Совершенный беспримесный алмаз в видимой области не имеет поглощения. Известно, что у алмаза как гомополярного кубического кристалла дипольный момент отсутствует, и, следовательно, его собственное поглощение, обусловленное взаимодействием света с одним из колебаний решетки (фононом), запрещено. Поэтому беспримесный алмаз в широком диапазоне ИК-спектра (при $\lambda > 6,2$ мкм) практически прозрачен.

В то же время у всех алмазов наблюдается слабое характерное поглощение в области 2,5—6,2 мкм ($4000—1600$ см $^{-1}$) (см. рис. 1). В табл. 2 приведены интенсивности в максимумах полос, измеренные разными авторами. По Лэксу и Бурштейн, это поглощение возникает вследствие процессов с участием двух (и более) фононов одновременно. Для таких процессов правила отбора определены Харди и Смитом и описываются в монографиях, посвященных зонной структуре алмазоподобных полупроводников. Значения интенсивностей в пике полос решеточного поглощения алмаза можно использовать в качестве внутреннего стандарта при определении эффективной толщины $t_{эф}$ образца, что необходимо при измерениях мелких кристаллов в сфокусированных пучках света или алмазов неправильной формы.

При обсуждении оптических свойств алмаза, обусловленных особенностями его строения, нельзя не упомянуть об исследованиях комбинационного рассеяния (КР) света [42, 237, 243]. Установлено: что КР-спектры первого и второго порядков одинаковы для всех природных алмазов. В КР-спектрах кристаллов кубической сингонии (для алмаза пространственная группа симметрии — O_h^7) разрешается основное оптическое колебание с максимальным волновым числом (рамановское), а также обертоны и составные колебания с участием других фононов в соответствии с правилами отбора.

В табл. 3 приведены частоты фононов в критических точках зоны Бриллюэна алмаза, полученные по данным КР- и ИК-спектров [210, 237] и экспериментальные значения, полученные по рассеянию нейтронов [237].

Для полноты освещения вопроса о собственных оптических свойствах алмаза отметим работы Дина с соавторами, наблюдавших при разных способах возбуждения разных природных алмазов краевое свечение в области 0,22—0,25 мкм, которое было интерпретировано как следствие комбинации свободных экситонов. Однако в более поздних работах им высказано предположение, что в этом явлении определенную роль играют и примеси.

ОСНОВНЫЕ ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Различия в светопропускании природных и синтетических монокристаллических алмазов проявляются в дополнительном поглощении в области 0,225—30 мкм, которое обусловлено дефектами кристаллической решетки алмаза. Некоторые из этих дефектов обладают способностью люминесцировать при соответствующем возбуждении.

По происхождению такие дефекты алмаза классифицируются на примесные и собственные. Примесными дефектами могут быть отдельные чужеродные атомы (нейтральные и заряженные), несколько атомов примесей и их объемные образования. К собственным относятся вакансии в разных зарядовых состояниях, скопления вакансий, смещенные атомы углерода и дислокационные дефекты такие, как ростовые дислокации, дислокационные петли, малоугловые границы и т. д. Дислокационные дефекты самостоятельно в оптических спектрах не проявляются, но их необходимо учитывать, так как в результате взаимодействия дислокаций с примесными атомами образуются оптически-активные дефекты. Часто встречаются также сложные дефекты, представляющие собой комбинации взаимодействующих примесных дефектов и вакансий.

Влияние макродефектов, не вызывающих характеристического поглощения, не рассматривается, хотя оно может приводить к различным оптическим эффектам, в том числе и к изменению окраски алмаза благодаря неселективному рассеянию электромагнитного излучения в видимой области.

Характеристическими системами полос в ИК-спектрах алмаза проявляются только те структурные дефекты, присутствие которых в решетке алмаза приводит к возникновению дипольного момента и соответственно к однофононным процессам с поглощением света. Если дефекты дополняют зонную структуру алмаза системами энергетических подуровней или даже зон при высоких концентрациях дефектов, то переходы электронов между ними под действием падающего на кристалл излучения с частотой ν дают в области $h\nu < E_g$ (ближняя ВО и УФ) также характеристические полосы поглощения и излучения. Концентрация дефектов c_i обычно определяется по коэффициенту поглощения

$$c_i = q_i(\lambda) \alpha_i(\lambda), \quad (3)$$

где $q_i(\lambda)$ учитывает эффективность проявления i -дефекта в соответствующем поглощении на длине волны λ .

Изучение большого количества природных алмазов из разных месторождений и различных синтетических алмазов показало целесообразность разделения примесных дефектов на основные и дополнительные [64, 67, 69]. К основным относятся наиболее часто встречающиеся дефекты кристаллической решетки алмаза, отличающиеся тем, что они могут присутствовать в кристаллах самостоятельно, без сопровождения других дефектов. Дополнительные дефекты присутствуют в кристаллах только в сочетаниях с основными. Большая часть из них образуется в результате взаимодействия основных примесных дефектов с собственными. К основным относятся дефекты ¹ A, B1 и C.

¹ Дефектам присваиваются обозначения, данные соответствующим системам полос в спектрах по [136, 240, 189]. В согласии с терминологией, принятой в оптической спектроскопии, такие оптически активные дефекты в последующем будем называть также «центрами».

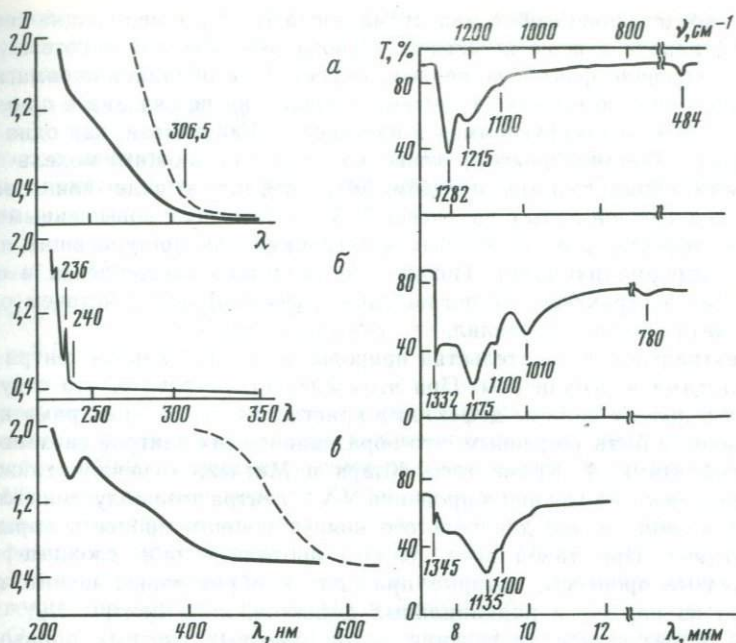


Рис. 2. Спектры поглощения алмазов, содержащих только основные дефекты А, В1 и С, в диапазоне 0,220—25 мкм

а — алмазы с дефектом А (тип Ia); б — с дефектом В1 (тип III); в — с дефектом С (тип Ib), область собственного поглощения не показана (длинноволновые полосы дефектов А и В1 увеличены в масштабе α; на а и б приведены спектры в видимой и УФ областях для алмазов с двумя разными концентрациями дефектов)

Дефект А. Этот дефект проявляется только в поглощении (рис. 2, а). В ИК-спектре центр А характеризуется системой полос с максимумами 7,8; 8,3; 9,1 и 20,6 мкм (соответственно — 1282; 1215; 1100 и 484 см⁻¹), из которых главный максимум — 7,8 мкм. В природных алмазах интенсивность последнего достигает ~85 см⁻¹. В УФ-области присутствие дефекта А в алмазе приводит к поглощению, начинающемуся с ~320 нм (~3,9 эВ), на фоне которого при низких температурах наблюдается ряд слабых линий: 315,2; 306,1 нм и др. Согласно [195], проявление дефекта А в УФ-области связано с внутрицентровыми переходами.

С помощью газовой хроматографии в алмазах, содержащих преимущественно дефект А, Кайзером и Бондом был обнаружен азот [217]; при этом концентрация последнего коррелирует со спектральными проявлениями так, что

$$N_A = 5,8 \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{7,8} = 11,6 \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{306,5}, \quad (4)$$

где N_A — концентрация атомов азота в см³, $\alpha_{7,8}$ и $\alpha_{306,5}$ — коэффициенты поглощения на длинах волн соответственно 7,8 мкм и 306,5 нм. Позднее Лайтоулерс, Рокко и Сельшоп с соавторами другими методами анализа азотных примесей подтвердили эти соотношения.

Если участие атомов азота в образовании дефекта А не вызывает сомнения, то его модель окончательно не установлена. По данным [135],

дефект представляет собой два атома азота N—N, замещающие соседние атомы углерода в решетке алмаза. Основанием для этой гипотезы послужили следующие факты: во-первых, дефект *A* не обладает парамагнитными свойствами, во-вторых, *A*-система поглощения не связана с примесным образованием, формирующимся в плоскостях {100} алмаза, как одно время считалось. Третьим фактом, косвенно подтверждающим модель N—N, послужил обнаруженный методом ЭПР дефект в виде ионизованного комплекса азотной пары с вакансией N_2V^- в алмазах с повышенным содержанием дефекта *A* и облученных электронами или претерпевших пластическую деформацию [165]. Позднее по характеру расщепления и смещения линий в структуре УФ-поглощения дефекта *A* под действием одноосного сжатия Дэвис определил, что симметрия его — C_{2v} .

Спектральные доказательства природы дефекта *A* как N_2 -центра этими результатами и ограничены. При этом следует учитывать, что отсутствие данных о полном составе дефектов в кристаллах с N_2V^- -центрами не дает возможности быть уверенным, что образование этих центров связано именно с дефектами *A*. Кроме того, Кларк и Митчелл отметили также, что использовавшаяся для индуцирования N_2V^- -центра доза облучения электронами слишком велика для простого ионизационного процесса пары азотных атомов. При такой дозе должны проходить либо сложные многоступенчатые процессы, которые приводят к образованию целого набора центров из пар N_2 и радиационных дефектов, либо центры N_2V^- образуются в результате деструкции более сложных азотных образований.

Установленная Дэвисом C_{2v} -симметрия центра *A* совместима не только с моделью N—N и допускает необязательно соседнее расположение азотных атомов. С позиции такой симметрии другие возможные структуры центра *A* не рассматривались.

Поэтому модель дефекта *A* в виде пары N—N нельзя считать единственно правильной, тем более, что на основании других методов исследования для дефектов *A* предложены многоатомные модели, подробное обсуждение которых проводится в последующих главах.

Дефект *B*1. Другим основным дефектом является дефект *B*1, который в некоторых публикациях обозначается символом *B* или B_1 . В ИК-спектре алмазов дефект *B*1 (см. рис. 2, б) дает полосы поглощения 7,5; 8,5; 9,1; 9,9 и 12,8 мкм (соответственно 1332, 1175, 1100, 1010 и 780 $см^{-1}$). Отчетливый пик 1332 $см^{-1}$ совпадает с частотой рамановского колебания ω_R (*O*) в центре зоны Бриллюэна (см. табл. 3). В алмазах с дефектом *A* это колебание в спектре проявляется в виде слабого перегиба (см. рис. 2, а). Наиболее сильной полосой в ИК-спектре дефекта *B*1 является полоса 8,5 мкм.

В УФ-области дефект *B*1 характеризуется системами электронно-колебательных полос, обозначаемых *N*9 и *N*10. Система *N*9 проявляется наиболее сильными полосами 236 и 230,8 нм (5,253 и 5,372 эВ). При низких температурах первая из них расщепляется на две компоненты — 236 и 235,6 нм. Система *N*10 состоит из слабых полос 240 и 248 нм (5,17 и 4,99 эВ). В поглощении обе системы хорошо прослеживаются только у алмазов, содержащих небольшое количество дефектов *A* ($\alpha_{306,5} \leq 1-2$ $см^{-1}$). При большем содержании дефекта *A* системы *N*9 и *N*10 на спектрограммах поглощения, полученных при регистрации спектрофотометрами, проявляются в виде полос возбуждения люминесценции в видимой области (*A*-свечение).

Интенсивности полос в системах $N9$ и $N10$ коррелируют между собой и полосами $B1$ в ИК-спектре; при этом с хорошей точностью выполняется соотношение [51, 73]

$$\alpha_{8,5} = 0,16 \alpha_{236} = 2,66 \alpha_{240}. \quad (5)$$

В состав дефекта $B1$, как показали аналитические измерения, входят азотные примеси. Для него известны следующие концентрационные соотношения:

$$N_{B1} = 7,6 \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{8,5} \quad [138], \quad (6)$$

$$N_{B1} = 2,4 \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{8,5} \quad [193], \quad (7)$$

$$N_{B1} = 2,5 \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{8,5} + 93 \cdot 10^{18} \quad [232], \quad (8)$$

где размерность N_{B1} — в см^{-3} , $\alpha_{8,5}$ — см^{-1} . Наблюдавшееся максимальное содержание дефекта $B1$ в алмазах таково, что $\alpha_{8,5} \simeq 40 \text{ см}^{-1}$.

В работе [193] подвергается сомнению правильность отнесения систем полос $N9$ и $B1$ к одному дефекту. Основанием этому послужило несоответствие концентраций, определенных для каждой из систем. Расчет концентрации дефектов по интегральной интенсивности полосы 236 нм с учетом силы осциллятора дает значение $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в то время как концентрация азота, определенная по формуле (7) из ИК-измерений, более чем на два порядка выше. Однако это является противоречием, если дефект содержит только несколько атомов азота. В случае многоатомной модели дефекта $B1$ это несоответствие устраняется (см. ниже).

Дефекты A и $B1$ парамагнитными свойствами не обладают.

Дефект C . Последний из основных примесных дефектов, для которого в отечественной литературе принято обозначение C , — парамагнитен. На основании исследования спектра ЭПР некоторых разновидностей природных алмазов была предложена модель этого дефекта в виде одиночного атома азота, изоморфно замещающего атом углерода в решетке алмаза [235]. Его спектр ЭПР характеризуется следующими параметрами: спин $S = 1/2$; g — фактор изотропен и равен 2,0024; константы сверхтонкого взаимодействия (СТС) $A_{\parallel} = 40,8$ и $A_{\perp} = 29,2$ Э. При ориентации внешнего магнитного поля $H_0 \parallel [100]$ спектр представляет собой триплет с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1.

Анизотропия спектра вызвана тем, что лишний $2s$ -электрон атома азота, занимающего тетраэдрическое положение в решетке алмаза, может локализоваться на одной из четырех связей между ним и соседним атомом углерода. При этом происходит удлинение связи, и в результате эффекта Яна—Теллера снижается локальная симметрия до C_{3v} . При $T \geq 500$ К анизотропия исчезает вследствие делокализации лишнего электрона по всем четырем связям $C-N$ (динамический эффект Яна—Теллера) [163].

Проявление дефекта C в оптическом поглощении природных и синтетических алмазов было установлено в работах [196, 185]. В ИК-спектре (рис. 2, в) выделяются полосы: 7,4; $\sim 7,8$; 8,8 и 9,1 мкм (1345, 1282—90, 1135 и 1100 см^{-1}). При этом наблюдается следующее соотношение между оптическим поглощением в ИК-области и концентрацией (см^{-3}) парамагнитных центров c

$$N_c = q_c \alpha_{8,8}. \quad (9)$$

Для коэффициента q_c определены следующие значения: 0,7 [134]; 4,1 [186]; 0,9 [64] и 1,6 [94] в единицах 10^{18} см^{-2} . Различия в величине коэффициента могут быть вызваны условиями регистрации спектров ЭПР.

Дополнительное подтверждение правильности отнесения вышеприведенной системы ИК-полос к дефекту в виде одиночного атома азота получено из исследований ИК-спектров синтетических алмазов, специально обогащенных при синтезе изотопом ^{15}N [70]. Эффект массы ядер изотопов проявился в уменьшении частот решеточных колебаний, связанных с азотным дефектом. Так, для главной полосы 1135 см^{-1} изотопический сдвиг составил $\Delta\nu = -15 \text{ см}^{-1}$. При этом форма спектра поглощения не менялась.

Расчеты частот колебаний кристаллической решетки алмаза с дефектом C дают значения характеристических частот 1140 и 1345 см^{-1} [94], близкие к экспериментальным данным.

Спектр поглощения дефекта C в видимой и УФ-областях приведен на рис. 2, в. Поглощение в видимой области придает алмазам с парамагнитным азотом желтую, желто-зеленую окраску. Имеется следующая корреляция между интенсивностями поглощения дефекта C в разных частях спектра:

$$\alpha_{477} = 1,4 \alpha_{8,8} \text{ [134]}, \quad (10)$$

$$\alpha_{270} = 45 \alpha_{8,8} \text{ [186]}, \quad (11)$$

где индексы у коэффициентов поглощения обозначают λ в нм и мкм.

Исследования Вермеленом и др. температурной зависимости электропроводности и фотопроводности (ФП) алмазов с парамагнитными свойствами показали, что дефект C является донором и образует в запрещенной зоне систему уровней, нижний из которых расположен на $\sim 1,7$ эВ ниже зоны проводимости.

Концентрация азота в виде дефектов C в природных алмазах обычно не превышает 10^{16} см^{-3} , в некоторых разновидностях кристаллов она достигает 10^{18} см^{-3} и более. В синтетических алмазах, как правило, содержится $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ парамагнитного азота, хотя специальными методами удается получить как более низкие, так и более высокие концентрации (до 10^{20} см^{-3}).

По определению основных примесных дефектов к ним следовало бы относить и дефекты, связанные с примесями В, As, Li и др., которыми удается легировать алмазы в процессе синтеза или имплантацией. Эти дефекты будут рассматриваться в других разделах этой главы.

ФИЗИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АЛМАЗА

Робертсон с соавторами предложили классифицировать алмазы по совокупности ряда физических характеристик и прежде всего по спектрам поглощения во всем оптическом диапазоне на два типа: I и II . Первая попытка объяснить природу различия типов алмазов основывалась на предположении существования четырех структурных модификаций алмаза, две из которых по симметрии относятся к октаэдрическому классу O_h и две — к тетраэдрическому T_d . По Раману вариации свойств алмазов разных типов определяются взаимным срастанием этих структурно различных элементарных групп из атомов углерода. Другая точка зрения была высказана Сазерлендом [240], согласно которой спектральные особенности алмазов типа I приписывались наличию примесей. К алмазам типа II были

отнесены беспримесные кристаллы. Позднее это подтвердилось Кайзером и Бондом [217], обнаружившими структурные примеси азота в алмазах типа *I*.

Кастерсом алмазы типа *II* были подразделены на типы *IIa* и *IIb*. Последние отличались редкой для алмаза голубой окраской, высокой электропроводностью и необычной фосфоресценцией. По температурной зависимости электропроводности они являются полупроводниковыми.

После выхода работы [196], авторы которой обнаружили в некоторых природных алмазах азот в парамагнитном состоянии, соответствующие алмазы были выделены в новый тип *Ib*. Остальные алмазы, содержащие азот главным образом в виде непарамагнитных дефектов, вошли в тип *Ia* классификации.

Еще Сазерленд с соавторами в спектрах поглощения алмазов типа *I* выделили системы полос, получивших обозначение *A* и *B* [240]. На этом основании Кларк и др., [189] предложили дополнить классификацию алмазов введением двух промежуточных типов, алмазы которых в спектрах поглощения имели только *A* или только *B* системы полос. Позднее это понятие алмазов промежуточного типа распространилось на кристаллы с низким поглощением в УФ-области короче 300 нм. В настоящее время оно мало применяется. Некоторые авторы к алмазам промежуточного типа относят кристаллы с желто-зеленой флуоресценцией и системой полос дефекта *B1*.

Таким образом, в законченном виде наиболее распространенная за рубежом физическая классификация алмазов состоит из четырех типов кристаллов: алмазы с примесями азота — типы *Ia* и *Ib*, беспримесные — тип *IIa* и полупроводниковые — тип *IIb*. В структуру алмазов типа *Ia* входят непарамагнитные азотные дефекты, а в кристаллах типа *Ib* помимо упомянутых обязательно имеется парамагнитный азот. Алмазы типа *IIa* называют также безазотными, хотя в них может содержаться небольшое количество азота. При измерениях методами оптической и ЭПР-спектроскопии поглощения в алмазах типа *IIa* не должно быть азота в форме дефектов *A* и *B1* более $5 \cdot 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и парамагнитного дефекта *C* — более 10^{15} см^{-3} , что определяется возможностями этих методов измерения в приложении к алмазам. Полупроводниковые алмазы типа *IIb* содержат азотных примесей еще меньше.

Очевидно, что в согласии с такой физической классификацией в алмазах, относящихся к типу *Ia*, содержатся дефекты *A* и *B1* со всеми им сопутствующими, дополнительными дефектами, а среди природных алмазов, аттестованных по этой классификации как тип *Ib*, могут встречаться кристаллы с дефектами *C* и *A*. Более того, в алмазах с оболочкой (coated diamond), содержащих много азота в парамагнитном состоянии, всегда присутствует весь набор азотных дефектов. Поэтому в такой классификации алмазы типов *Ia* и *Ib* могут обладать самым широким спектром физических свойств, причем некоторые из свойств, например оптические или механические, у алмазов разных типов могут не различаться. Это является недостатком этой классификации. Нечеткость выделения признаков, характеризующих типы *Ia* и *Ib* алмазов, снижает ее научную и практическую значимость.

Все это послужило основанием для уточнения физической классификации алмазов, которое выразилось в том, что каждый из типов определяется

наличием в структуре кристаллов только одного из основных примесных дефектов [62, 64, 69].

Азотсодержащие алмазы подразделяются на три типа, обозначаемые *Ia*, *III* и *Ib*; в зависимости от содержания в них соответственно дефектов *A*, *B1* или *C*. Алмазы, не содержащие азот, относятся, по-прежнему, к типу *IIa*, а полупроводниковые алмазы типа *IIb* характеризуются присутствием в решетке алмаза нескомпенсированных акцепторных или донорных примесей, которые и определяют их электрические свойства.

Спектральные характеристики дефектов, определяющих типы физической классификации, приведены в табл. 4 и на рис. 1, 2. Для УФ и видимой области спектра указаны положения края сплошного поглощения $\lambda_{кр}$ у алмазов всех типов, а также системы полос *N9* и *N10* у алмазов типа *III* и полоса с максимумом 275 нм — у алмазов типа *Ib*. Среди ИК-полос подчеркнуты главные, наиболее интенсивные, по коэффициентам поглощения в максимумах которых обычно определяют содержание соответствующих азотных дефектов. Парамагнитными свойствами среди алмазов типов *Ia*, *III* и *Ib* обладают только последние. Оптические и ЭПР-спектры полупроводниковых алмазов отличаются большей сложностью и подробно рассмотрены ниже.

Таким образом, алмазы по обсуждаемой классификации подразделяются на «чистые» типы, о которых говорилось выше, и смешанные типы, к которым относится большая часть природных алмазов (до 95—99% от всей добычи монокристаллических алмазов известных месторождений). Так как такие алмазы обычно содержат несколько основных и сопровождающих их дополнительных азотных дефектов, то их относят к одному из смешанных типов классификации: *Ia+III* или *III+Ia*, *Ia+Ib* в зависимости от преобладающего содержания дефектов *A*, *B1* или *C*. Редко, но встречаются природные алмазы с дефектами *B1*, в которых некоторые из зон роста не содержат азот. Такой тип алмазов определяется как *III+IIa*. Спектральные свойства алмазов смешанных типов определяются совокупностью свойств, обусловленных соответствующими основными и дополнительными дефектами.

В предлагаемом виде физическая классификация алмазов более обоснованна, чем прежняя. Она имеет то преимущество, что позволяет более детально аттестовывать алмазы по содержанию в них основных оптически активных дефектов, которые, как показано ниже, определяют вариации многих из важнейших физических свойств алмазов.

Рассмотрим некоторые свойства алмазов чистых типов. Среди природных алмазов наиболее редки алмазы типа *IIb*. Известны только единичные находки таких кристаллов. Природные алмазы других чистых типов также редко встречаются. Вероятность их нахождения не выше, чем алмазов типа *IIa*, которая, как известно, для кристаллов размером $\geq 0,1$ кар. не превышает 1—5% для разных месторождений. Особенно редкими являются алмазы чистых типов *Ib* и *Ia*. Это объясняется тем, что дефекты *C* и *A* под влиянием природных условий трансформируются в более стабильные азотные дефекты (см. ниже). Поэтому среди природных алмазов легче всего обнаружить кристаллы чистого типа *III*. Большинство синтетических алмазов близки по структурным дефектам к алмазам чистого типа *Ib*.

Алмазы чистых типов, поскольку в их структуре присутствует только один определяющий азотный дефект, как правило, имеют однородное распре-

Таблица 4

Физическая классификация алмазов и характерные особенности спектров поглощения алмазов чистых типов

Тип алмазов	Дефект	$\lambda_{кр}(УФ)$, нм	$\lambda(ИК)$, мкм
Ia	A	≤ 320	7,8; 8,3; 9,1; 20,8
Ib	B	$< 500 + 275$	7,4; 7,8; 8,8; 9,1
III	В1	$\approx 225 + N9 + N10$	7,5; 8,5; 9,1; 9,9; 12,8
IIa	—	≈ 225	—
IIb	p или n		

Примечание: p и n — акцептор и донор (в природных алмазах акцептором является атом бора; полупроводниковые алмазы n-типа получены только искусственно). Оптические свойства алмазов типа IIb обсуждаются ниже.

ление напряжений I порядка (Табл. I, а, б)¹. Исключением являются алмазы типа IIa, имеющие в двулучепреломлении характерную картину, называемую «tatami» (Табл. I, в), которая обусловлена блочным строением кристалла [113, 228]. У наиболее распространенных алмазов смешанных типов картины двулучепреломления отличаются большим разнообразием, что является следствием особенностей распределения в них дефектов A, B1 и других. Зональные, секториальные, полосчатые и другие узоры двулучепреломления таких алмазов подробно рассмотрены в тех же монографиях.

За исключением полупроводниковых природных алмазов типа IIb, обладающих способностью к термостимулированной люминесценции, алмазы чистых типов Ia, Ib и IIa, не претерпевших пластической деформации, при термо- и УФ-возбуждении с $\lambda > 240$ нм в принципе не должны люминесцировать. Слабое свечение, иногда наблюдавшееся в алмазах этих типов, обусловлено присутствием небольших количеств дополнительных дефектов, не регистрируемых в поглощении из-за недостаточной чувствительности серийных измерительных приборов.

Для многих алмазов чистого типа III замечено характерное желтое свечение, приписываемое дополнительному центру S2 (см. ниже).

Как отмечалось, наиболее распространенными в природе алмазами являются кристаллы, содержащие несколько основных дефектов, спектры которых перекрываются. Поэтому для определения содержания каждого дефекта необходимо пользоваться следующей методикой. Так как экспериментально установлено, что формы спектров поглощения, обусловленных основными дефектами, стабильны, то общий контур однофазного поглощения алмаза в ИК-области можно представить как суперпозицию спектров каждого вида основных дефектов [73, 192]

$$\alpha_{\lambda} = \sum_i k_i(\lambda) \alpha_i, \quad (12)$$

где α_{λ} — непосредственно измеряемый коэффициент поглощения на длине волны λ ; $k_i(\lambda)$ — коэффициент, учитывающий форму спектра поглощения i -дефекта на той же λ ; α_i — определяемый коэффициент поглощения, пропорциональный содержанию i -дефекта. Коэффициент $k_i(\lambda)$ определяется из известных ИК-спектров каждого вида дефектов с точностью до 10%. Таким

¹ Табл. I—XVI см. в конце книги.

образом, коэффициент поглощения любого основного дефекта рассчитывается из системы уравнений (12), составляемых для разных значений λ в зависимости от удобства измерений α_λ .

Для природных алмазов типа $Ia + III$, не содержащих или содержащих дефект C в такой концентрации, что он не регистрируется по спектрам поглощения, интенсивности главных полос дефектов A и $B1$ выражаются через коэффициенты поглощения на длинах волн 7,8 и 8,5 мкм соотношениями

$$\alpha_A = 1,2\alpha_{7,8} - 0,49\alpha_{8,5}, \quad (13)$$

$$\alpha_{B1} = 1,2\alpha_{8,5} - 0,51\alpha_{7,8}.$$

Для алмазов типа $Ia + Ib$ имеем

$$\alpha_A = 1,1\alpha_{7,8} - 0,3\alpha_{8,8}, \quad (14)$$

$$\alpha_C = 1,1\alpha_{8,8} - 0,2\alpha_{7,8}.$$

Для кристаллов с α_A и $\alpha_{B1} > 20 \text{ см}^{-1}$ можно также определить значение α_i с точностью $\sim 20\%$ по измерениям в длинноволновой части ИК-спектра с помощью соотношений

$$\alpha_A = 24(\alpha_{20,6})^{0,6}; \quad \alpha_{B1} = 45\alpha_{12,8}. \quad (15)$$

Из измерений в УФ-части спектра, в которой присутствие в кристалле дефекта $B1$ не сказывается, величина α_A рассчитывается по формуле $\alpha_A = a\alpha_{306,5}$, (16) где $\alpha_{306,5}$ определяется по отношению к базовой линии, проводимой от $\lambda = 330 \text{ нм}$, а $a = 2 - 0,06\alpha_{415,2}$ — коэффициент пропорциональности, учитывающий поглощение дефекта с бесфонной линией 415,2 нм. В алмазах с преобладанием дефекта $B1$ значение α_{B1} определяется при измерениях в УФ-области по соотношению (5).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ И СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ АЛМАЗА

В результате спектральных исследований природных монокристаллических алмазов был накоплен обширный экспериментальный материал, который позволил установить взаимную обусловленность основных и дополнительных примесных дефектов (табл. 5) [67].

В табл. 5 применяется общеупотребительная номенклатура дополнительных дефектов (центров). Дефект $B2$ в зарубежной периодике обозначается B' . В тех случаях, когда центр не имеет буквенного обозначения, его определяют положением максимума бесфонной линии в нм, которая может проявляться и в поглощении, и в люминесценции или только в одном из оптических процессов. В таблице представлены самые распространенные и интенсивные по проявлениям в спектрах дополнительные дефекты. Они наблюдаются только в спектрах природных алмазов. В спектрах синтетических алмазов, не прошедших специальной термообработки, как правило, их нет. Кроме дефектов $B2$ и $N3$ все дополнительные дефекты встречаются как в кристаллах чистых типов, так и в смешанных. Дефекты $B2$ и $N3$ характерны исключительно для смешанного типа алмазов с дефектами A и $B1$.

Дефект $B2$. В ИК-области дефект $B2$, характерный для природных алмазов, проявляется полосами поглощения с максимумами 1370 (7,3 мкм), 1430 см^{-1} (7,0 мкм) (рис. 3, а) и слабой широкой полосой 330 см^{-1}

Таблица 5

Совместимость основных и дополнительных примесных дефектов в алмазах

Основной дефект	Дополнительный дефект
A	H3
B1	H4, S2
C	S1, 640 нм
A+B1	N3, B2, H3, H4, S2
A+C	S1, 440 нм, H3, N3

(30,3 мкм). Интенсивность сателлита 1430 см^{-1} примерно на порядок слабее главной полосы. Положение максимума полосы 1430 см^{-1} практически не меняется от кристалла к кристаллу, в то время как максимум главной полосы (ν_{B2}) может смещаться от 1359 до 1380 см^{-1} в разных кристаллах и в меньших пределах — даже в разных зонах одного и того же алмаза. В УФ-спектрах, как показано Е. В. Соболевым, дефект $B2$ проявляется в виде ступенчатого края поглощения со слабо выраженными максимумами $263,2$; $266,8$; и $280,0$; $283,4\text{ нм}$ (рис. 3, б).

При возбуждении светом с $\lambda = 267$ и 295 нм , а особенно эффективно с $\lambda = 284\text{ нм}$ алмазы, обогащенные дефектами $B2$, дают при 80 К желтое свечение в виде широкой бесструктурной полосы с $\lambda_{\text{макс}} \approx 540\text{—}620\text{ нм}$ [137, 120]. Более мощные по возбуждению пучки электронов позволили также выделить в спектре катодолуминесценции (КЛ) широкие полосы с максимумами $\sim 590\text{ нм}$ ($2,1\text{ эВ}$) и 990 нм ($1,25\text{ эВ}$), приписываемые дефекту $B2$ [254].

Вышеупомянутые спектральные эффекты обусловлены присутствием в алмазах пластинчатых образований (platelets), расположенных в плоскости $\{100\}$, которые на лауэграммах проявляются экстрарефлексами типа «шипов» вблизи основных рефлексов алмаза. Коэффициент поглощения α_{B2} пропорционален интенсивности этих «шипов» [133]. Е. В. Соболев и В. И. Лисойван предполагают, что главная полоса $B2$ системы является локальным колебанием срединной части пластинчатого дефекта алмазной решетки, а полоса 1430 см^{-1} — проявлением колебания его окраинных частей, что согласуется с постоянством частоты максимума сателлита и изменчивостью ν_{B2} [137].

Если раньше на основании работ [217, 242] считалось, что почти весь примесный азот входит в состав этих пластинок, то работа [133] поставила под сомнение это утверждение, а по оценкам Дэвиса [192] в них содержится не более $5\text{—}10\%$ от всего количества азота.

По данным наблюдений пластинчатых образований методом трансмиссионной электронной микроскопии [201] для алмазов смешанного типа с полосой $B2$ в спектре Е. В. Соболев и др. построили зависимость между положением полосы ν_{B2} и линейным размером пластин (рис. 4). Накопленные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что в алмазах с большим содержанием дефекта A интенсивность полосы $B2$ обычно невелика, положение ее смещено в область высоких частот, а полуширина увеличена и может достигать 25 см^{-1} . Следовательно, для таких алмазов характерен набор различающихся по размерам пластинчатых дефектов при их средней длине $\sim 200\text{ \AA}$. В спектрах алмазов с сильными полосами $B1$ и

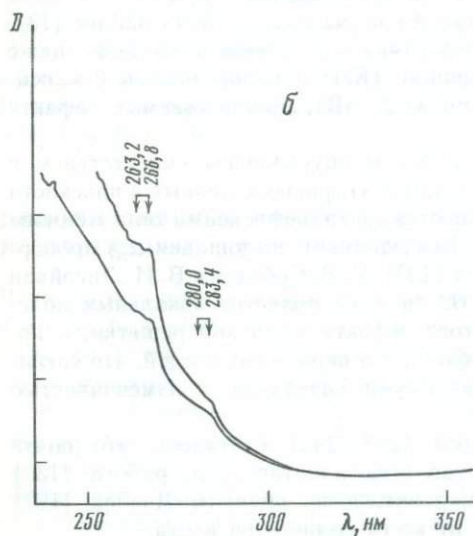
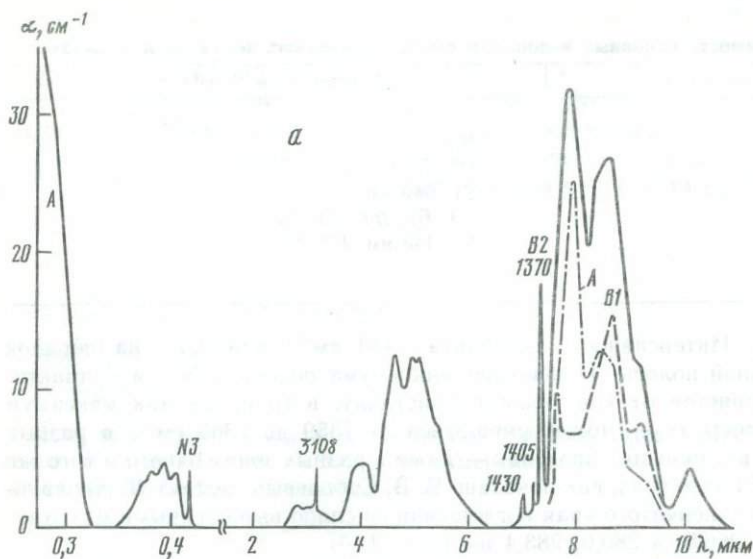


Рис. 3. Спектры поглощения алмазов смешанного типа Ia+III системами линий B2, N3, 3107 и 1405 см^{-1} при 300 К

a — разложение спектра на составляющие полосы основных дефектов A и B1 в ИК-области; б — полосы дефекта B2, наблюдаемые в УФ-спектре поглощения алмаза, с незначительным содержанием дефекта A

относительно слабыми полосами A чаще наблюдаются узкие интенсивные полосы B2 ($\alpha_{B2} \leq 30 \text{ см}^{-1}$); при этом $\nu_{B2} \approx 1370 \text{ см}^{-1}$, которому по зависимости рис. 4 соответствуют размеры пластинок $\sim 400 \text{ \AA}$. Наблюдаемые смещения положения полосы B2 в низкочастотную сторону сопровождаются уменьшением ее полуширины до 7—9 см^{-1} . Среди кристаллов с полосами B2, для которых $\nu_{B2} \approx 1360 \text{ см}^{-1}$, содержание дефектов A и B1 часто бывает пониженным. В таких алмазах размеры пластинчатых выделений достигают 1000 \AA . Но в некоторых подобных алмазах с помощью методов электронной микроскопии на просвет или селективного травления наблюдались «ги-

Рис. 4. Зависимость размера l азотных пластинчатых образований B_2 в плоскости $\{100\}$ от положения максимума полосы $\nu_{B_2}[133]$

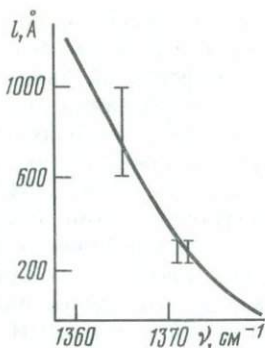
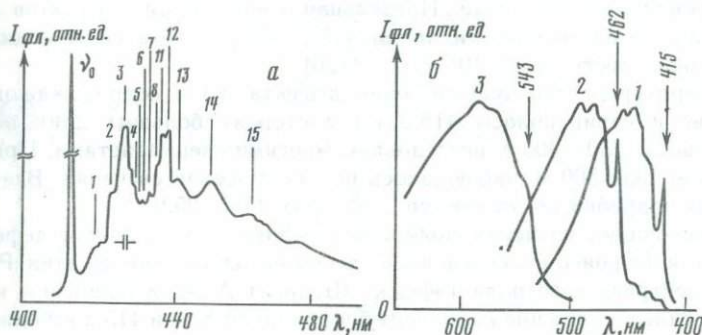


Рис. 5. Электронно-колебательная система N_3

а — спектр ФЛ при 80 К; б — спектры флуоресценции при 80 К [49]: 1 — N_3 , 2 — N_3a , 3 — N_3b



гантские» пластинчатые выделения размером до 5 мкм [257] и больше. Вследствие малой концентрации в ИК-спектрах они не проявляются.

Все эти факты свидетельствуют о взаимосвязи дополнительного дефекта B_2 с основными дефектами A и B_1 . Это заключение не ново, еще в работе [240] отмечалась корреляция между интенсивностями полосы B_2 и других полос B , в которые входят системы B_1 и N_3 . Количественное соотношение между дефектами для алмазов смешанного типа, имеющее статистический характер, получено в работе [109] в виде

$$\alpha_{B_2}/\alpha_{B_1} \approx 0,016(85 - \alpha_A), \quad (17)$$

где α_i — коэффициенты поглощения в единицах см^{-1} ; 85 — постоянная в ед. см^{-1} , численно равная возможной максимальной интенсивности главной полосы A системы по [217]. Подобная закономерность выведена также Эвансом в [204]. Данное соотношение, как и другие факты взаимосвязи дефектов B_2 , A и B_1 , являются следствием общности процессов их образования.

Дефект N_3 . Другим распространенным дефектом в алмазах смешанного типа, который обуславливает голубое свечение и соломенно-желтую окраску алмазов, является дефект N_3 . Система N_3 характерна только для природных алмазов. В спектрах синтетических алмазов она возникает после соответствующей термообработки кристаллов.

Как отмечали Дайер и Мэтьюз, для этого дефекта характерны зеркальная симметричность спектров поглощения и ФЛ, близкое сходство спектров поглощения и возбуждения ФЛ. Электронно-колебательная система N_3 в

спектре ФЛ приведена на рис. 5, а. Линия 415,2 нм (2,985 эВ) обусловлена электронным переходом без изменения колебательного состояния, т. е. является бесфононной линией, обозначаемой обычно ν_0 . Взаимодействие дефекта с колебаниями решетки алмаза определяет вибронную часть системы. На рисунке пронумерованы отдельные максимумы и особенности в спектре. Положения некоторых из них указываем в соответствии с [51]: 1—420,7; 2—424,8; 3—429,0 нм и др. Выделенные вибронные полосы 2 и последующие, кроме 1, приписываются взаимодействию электронного перехода ν_0 с колебаниями кристаллической решетки алмаза в разных критических точках зоны Бриллюэна из табл. 3. Полоса 1 интерпретируется как $\nu_0 - \omega_1$, где ω_1 является квазилокальным колебанием решетки с дефектом $N3$ и $\hbar\omega_1 \approx 0,04$ эВ. На правильность такой интерпретации указывает проявление ω_1 в спектрах таких дефектов, как $H3$, $H4$, $S2$ и другие, рассматриваемые ниже. Предельная концентрация дефектов $N3$, вычисленная по интенсивности линии 415,2 нм с учетом силы осциллятора и n_λ алмаза, достигает $4 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ [120].

Температурное тушение свечения дефекта $N3$ и сопровождающие его уширение и сдвиг полосы 415,2 нм в сторону больших длин волн при нагреве выше 250—300 К исследованы многими специалистами. При температурах вблизи 800 К наблюдалось полное тушение свечения. Все эти результаты подробно обсуждаются в обзорах [195, 252].

На основании изучения поляризации фотолюминесценции дефекта $N3$ Кларком и Норрисом, исследования влияния одноосного сжатия Рансимэном и электрического поля (эффект Штарка) А. А. Каплянским и др. на расщепление и смещение компонент бесфононной линии 415,2 нм однозначно установлено, что дефект $N3$ имеет тригональную симметрию C_{3v} с осью C_3 , направленной по $\langle 111 \rangle$, т. е. вдоль связи соседних атомов в решетке алмаза. Следовательно, бесфононная линия обусловлена переходом электронов между основным A - и дважды вырожденным E -уровнями. Это согласуется со значением постоянного времени жизни E -состояния, равным $\tau = 40$ нс, постоянным и независимым от $\lambda_{\text{возб}}$ в интервале температур ниже комнатных, как показано измерениями Томаша и Дэвиса. В некоторых алмазах в поглощении и ФЛ наблюдается дублетная структура линии ν_0 с разрешением компонент $0,59 \pm 0,02$ МэВ, что в работе [193] объясняется снятием вырождения возбужденного E -уровня.

Дефект $N3$ обладает парамагнитными свойствами. ЭПР-спектр этого центра состоит из 14—30 узких линий шириной $\sim 0,25$ Э, в интервале ~ 25 Э. Количественная зависимость между интенсивностью оптического проявления центра $N3$ и характерным спектром ЭПР установлена В. И. Непшей с соавторами. В работе [166] с учетом результатов, которые были получены методом двойного электронно-ядерного резонанса Лубзером и Райтом, ЭПР-спектр дефекта $N3$ интерпретируется как результат взаимодействия неспаренного электрона на оборванной связи атома углерода вблизи вакансии с тремя атомами азота, расположенными в плоскости (111) (рис. 6, а). При этом константы спинового гамильтониана имеют следующие значения: $g_{\parallel} = 2,0025$; $g_{\perp} = 2,0091$; константы СТС — $A_{1N} = 3,46$; $A_{2N} = 2,95$; $A_{3N} = 3,04$; константа квадрупольного взаимодействия $\theta = 1,03$ в единицах 10^{-4} см $^{-1}$. Предложенная модель дефекта N_3V удовлетворяет симметрии дефекта C_{3v} , отмечавшейся выше.

Поддержкой этой модели являются результаты работы [50], в которой

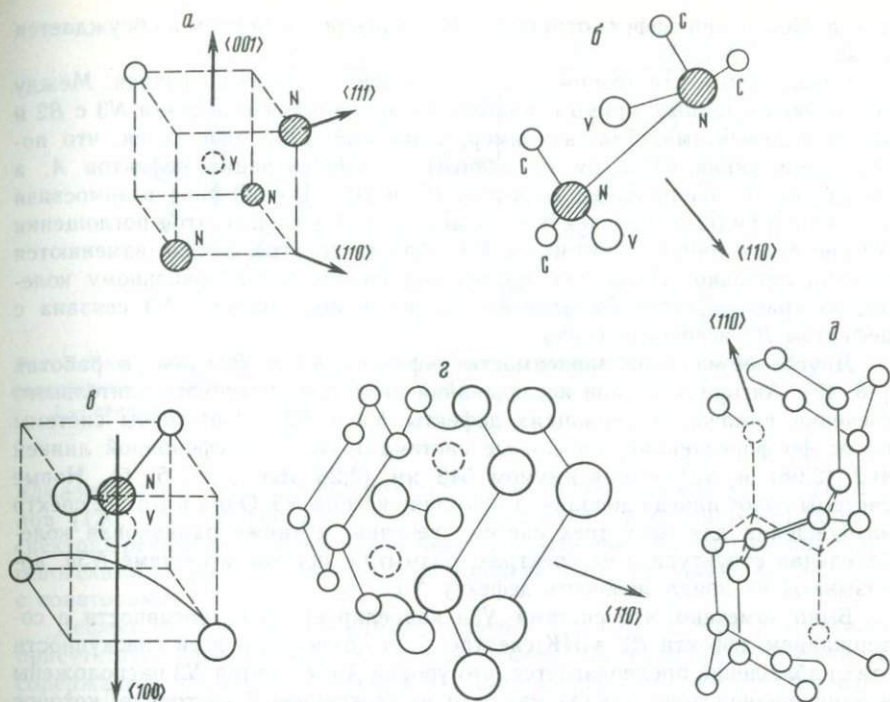


Рис. 6. Модели дефектов $N3(a)$, $H3(б)$, $575 \text{ нм}(в)$, $TR12(z)$, $3H(д)$

центр $N3$ индуцировался в алмазах типа IIa имплантацией ионов азота. Кубическая зависимость изменения интенсивности линии $415,2 \text{ нм}$, наблюдаемой в КЛ, от дозы облучения ионами доказывает участие в образовании центра $N3$ именно трех атомов азота, а величина относительного смещения компонент v_0 , возникающих при одноосном сжатии кристалла, так называемая «мягкость» s дефекта, равная $3,5$, свидетельствует о наличии в нем вакансии. Действительно, s определяется в единицах 10^3 ГПа^{-1} как

$$s = \Delta v_{\text{макс}} / v_0 \sigma, \quad (18)$$

где $\Delta v_{\text{макс}}$ — максимальное смещение расщепленной компоненты от исходного положения v_0 , σ — величина приложенной упругой нагрузки. Если вблизи дефекта решетка ослаблена присутствием вакансии, то реакция электронного перехода Δv на напряжение, вызвавшее его, будет существенно больше, чем в случае идеального кристалла, или тем более кристалла с примесным атомом в междоузельном положении. Теоретическое рассмотрение этого явления на примере кремния дано в [147].

Рассмотрим влияние примесных дефектов в алмазе на спектральные проявления центра $N3$. Прежде всего, известным фактом является сильное тушение свечения системы $N3$ с увеличением содержания азота в кристаллах в виде дефектов A . Для многих электронно-колебательных систем алмаза Дэвисом разработана общая теория [195], объясняющая тушение свечения и сопутствующее ему увеличение полуширины бесфононных полос растом напряжений в решетке алмаза с повышением концентрации A де-

фекта. Последний эффект отмечался еще Кайзером и Бондом и обсуждается ниже.

Казалось бы, эта теория вполне приложима для этого случая. Между тем имеются данные, прямо свидетельствующие о связи дефекта $N3$ с $B2$ и другими дефектами. Так, например, в работе [120] отмечается, что полуширина линии 415,2 нм не зависит от концентрации дефектов A , а определяется содержанием дефектов $B2$ и $B1$. Другой факт взаимосвязи дефектов $N3$ и $B2$ установлен В. И. Непшей и др. Оказалось, что в поглощении $N3$ система и линия 1430 см^{-1} в ИК-области спектра алмаза изменяются пропорционально. Поскольку последнюю приписывают локальному колебанию краевой части $B2$ пластин, то, возможно, система $N3$ связана с дефектом $B2$ непосредственно.

Другое объяснение зависимости дефектов $N3$ и $B2$ дано в работах [48, 49]. Авторами их при исследовании низкотемпературного длительного свечения алмазов, содержащих дефекты $N3$ и $B2$, обнаружены системы полос фосфоресценции, названные системами $N3a$ с бесфонной линией 462 (2,68) и $N3b$ с максимумом 543 нм (2,28 эВ) (рис. 5, б). Новые системы полос иногда дополняла обычная система $N3$. Один и тот же спектр возбуждения для всех трех систем свечения, а также одинаковая колебательная структура в их спектрах, размытая, правда, в системе $N3в$, доказывают их принадлежность дефекту $N3$.

Было замечено, что система $N3в$ коррелирует по интенсивности с содержанием дефекта $B2$ в ИК-спектре. Для объяснения всей совокупности этих наблюдений предполагается, что уровни A и E центра $N3$ расположены в запрещенной зоне алмаза так, что возбужденное E -состояние, которое участвует в переходах с излучением и поглощением системы $N3$, отстоит на 0,4 эВ ниже дна зоны проводимости. Электроны с E -уровня путем безызлучательных переходов попадают на метастабильный T -уровень центра $N3$, переход с которого в A -состояние сопровождается фосфоресценцией $N3a$. Близость E - и T -уровней к дну зоны проводимости объясняет возможность наблюдения системы $N3a$ исключительно при низкой температуре. Благодаря локальным напряжениям в кристаллической решетке, обусловленным присутствием пластинчатых образований $B2$, происходит сужение запрещенной зоны на 0,7 эВ, так что уровни E и T дефекта $N3$, который находится в этой же области решетки, оказываются непосредственно в зоне проводимости. Тогда из возбужденного E -состояния электрон после безызлучательных переходов попадает на дно зоны проводимости, откуда, переходя в основное состояние A , он дает в длительном свечении систему $N3b$. Таким образом, приходится признать, что экспериментально установленные зависимости между проявлениями в оптических спектрах дефектов $N3$ и $B2$ объясняются по-разному и не являются окончательно установленными.

В поглощении с системой $N3$ линейно связаны узкие полосы с максимумами 477,6 нм (2,596 эВ) и 354,2 нм (3,603 эВ), обозначаемые соответственно $N2$ и $N4$ по [189]. Благодаря низкой интенсивности их относят к запрещенным переходам [252].

Дефект $N3$. Известно, что зеленоватая окраска и желтая ФЛ индуцируется в природных алмазах, содержащих азотные дефекты, при облучении их нейтронами или электронами дозой до 10^{19} см^{-2} с последующим отжигом при $T > 800 \text{ К}$. Системы полос в спектрах, ответственные за эти оптические эффекты, обозначают $N3$ и $N4$. Образование дефектов $N3$ и $N4$ в

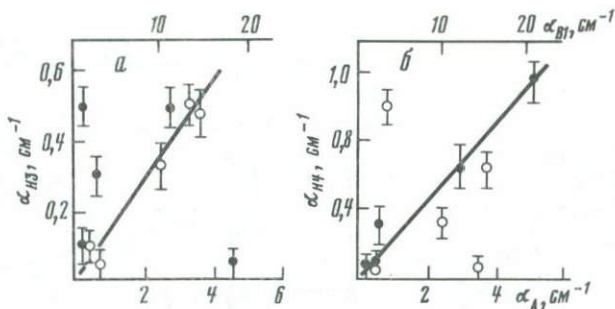


Рис. 7. Зависимости интенсивностей поглощения головных линий систем $N3$ и $N4$ от содержания в кристаллах дефектов A и $B1$

1 — измерения α_A , 2 — α_{B1}

алмазах также наблюдалось в результате пластической деформации кристаллов [120, 226]. Дефекты $N3$ и $N4$ проявляются также системой полос в спектрах рекомбинационного свечения, возбуждаемого катодными или рентгеновскими лучами, по данным Дина, Кеннеди и др., а также Е. В. Соболева с соавторами.

Дефект $N3$ возникает в алмазе только в том случае, если в кристалле присутствуют дефекты A , тогда как дефект $N4$ находится в алмазах, содержащих обязательно дефекты $B1$. Доказательством служат установленные в работах [47, 195] зависимости между коэффициентами поглощения в максимумах главных полос обеих систем и содержанием в кристаллах дефектов A и $B1$, определенных по ИК-спектрам (рис. 7).

Дефекты $N3$ и $N4$ стабильны вплоть до 1200—1500 К. Центр $N3$ в спектре ФЛ наблюдается в виде электронно-колебательной серии полос с главной линией электронного перехода 503,2 нм (2,463 эВ), к которой в спектре поглощения добавляется слабая узкая линия 474 нм (2,617 эВ) (рис. 8, а). Полосы 1—3 на спектре относятся к квазилокальному колебанию решетки алмаза с частотой ω_1 и его обертонам, проявление которого наблюдается в спектрах дефекта $N3$ и приписывается участию в составе дефекта вакансии. Это подтверждается также тем, что при изохронном отжиге радиационных дефектов $GR1$ и $ND1$ алмаза, связанных с вакансиями в разных зарядовых состояниях (см. ниже), в спектре поглощения происходит рост системы $N3$ [193].

Из рис. 8, а следует, что зеркальная симметрия спектров поглощения и излучения центра $N3$ нарушена. Для объяснения этого распространенного для алмаза явления Дэвис с соавторами предположили, что в возбужденном состоянии центр $N3$ имеет два близких энергетических уровня, переход на один из которых дает головную линию 503,2 нм. Электронные переходы между вторым уровнем и основным состоянием центра запрещены. Слабая линия 474 нм в поглощении появляется благодаря частичному снятию запрета перехода за счет участия в процессе колебания решетки, происходящему, по Дэвису, с частотой $\sim 1110 \text{ см}^{-1}$. Формы бесфононной полосы и фононного крыла удовлетворительно описываются теорией электронно-фононного взаимодействия с учетом этого предположения и также влияния дефекта A , по [195].

С ростом концентрации дефекта A свечение центра $N3$ тушится. Время

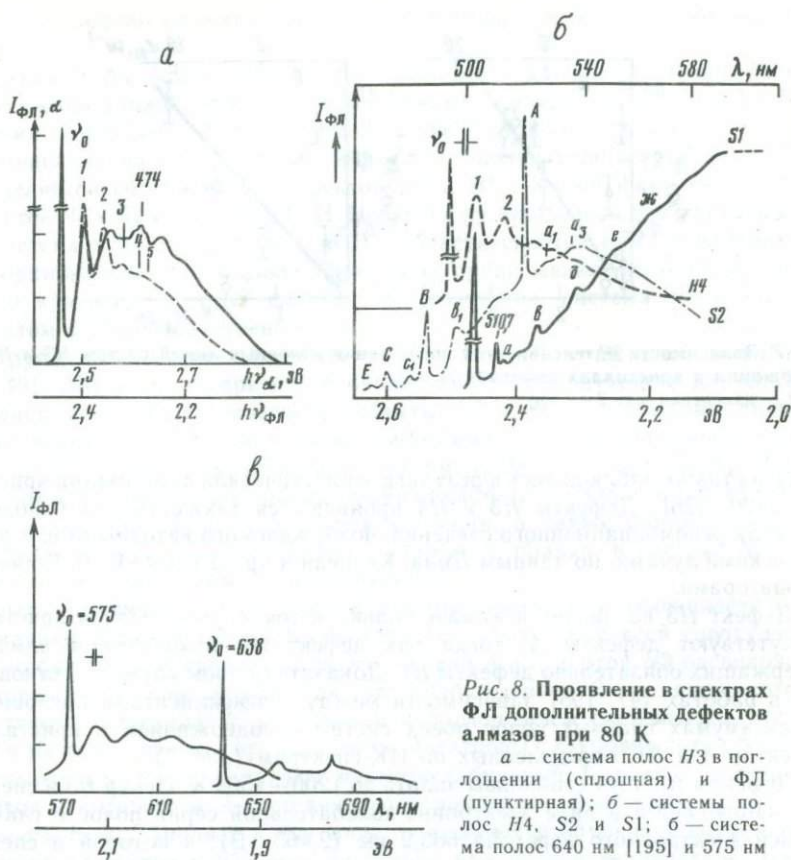


Рис. 8. Проявление в спектрах ФЛ дополнительных дефектов алмазов при 80 К

а — система полос $H3$ в поглощении (сплошная) и ФЛ (пунктирная); б — системы полос $H4$, $S2$ и $S1$; в — система полос 640 нм [195] и 575 нм

жизни возбужденного состояния центра $H3$, определенное Дэвисом и др., оценивается ~ 20 нс.

Рассмотрим возможные модели этого дефекта. Исследования Кларком и Норрисом поляризационных спектров ФЛ, наблюдение А. А. Каплянским и др. квадратичной зависимости расщепления компонент линии ν_0 под действием электрического поля дают основания приписать дефекту $H3$ моноклинную симметрию C_{2h} с центром инверсии. В предположении Е. В. Соболева [136] он формируется путем присоединения двух вакансий к двум соседним атомам азота в трансконфигурации, т. е. дефект $H3$ представляет собой $\begin{matrix} & N-N & \\ & \diagdown & \diagup \\ & V & \end{matrix}$ (см. рис. 6, б). Эту модель подтверждают экспери-

менты по имплантации ионов азота в алмаз типа IIa [50]. Действительно, квадратичная зависимость интенсивности наведенной при этом линии 503,2 нм в спектре КЛ от дозы облучения указывает на участие именно двух атомов азота в образовании дефекта. Поведение линии ν_0 под влиянием одноосного сжатия, во-первых, подтвердило симметрию C_{2h} центра $H3$, а во-вторых, измеренная при этом «мягкость» дефекта $S=4,9$ свидетельствовала о вхождении вакансий в его структуру.

Модель дефекта $H3$, предложенная Дэвисом в виде двух атомов азота, разделенных вакансией, $N-V-N$ с симметрией C_{2v} при условии, что ось C_2 проходит через центр дефекта и направлена по $\langle 100 \rangle$ решетки, по-видимому, не верна. Сильным аргументом против нее является квадратичный эффект Штарка, установленный А. А. Каплянским и свидетельствующий о наличии у дефекта инверсионной симметрии C_{2h} [54].

В некоторых кристаллах система $H3$ сопровождается в ИК-области полосами $H2-10082$ (991,9 нм) и 1455 см^{-1} . Полоса $H2$ приписывается дефекту $H3$ в другом зарядовом состоянии [136, 252].

Дефект $H4$. По проявлению в спектрах дефекты $H4$ и $H3$ во многом аналогичны. В спектре свечения дефекта $H4$ бесфононная линия 495,8 нм (2,498 эВ) незначительно смещена в коротковолновую область по отношению к ν_0 системы $H3$, а в образовании вибронных полос 1 (504,2 нм), 2 (512,3 нм) и других (рис. 8, б) участвует то же самое колебание с частотой ω_1 . Точно также спектр поглощения центра $H4$ не является зеркальным отражением его спектра ФЛ. В поглощении наблюдаются дополнительные бесфононные линии 513 (2,417), 489 (2,536) и 467 нм (2,652 эВ). Интенсивности первых двух линий относятся к линии ν_0 как 1:0,2:10. В некоторых случаях линия 513 нм наблюдается в спектре ФЛ.

Исследования расширения и сдвига бесфононных линий 495,8; 513 и 489 нм в поглощении при одноосном сжатии кристалла, проведенные Де Са и Дэвисом, показали, что все они характеризуются одинаковой симметрией C_{1h} с плоскостью симметрии σ_h , перпендикулярной $\langle 110 \rangle$. Это указывает на то, что все рассмотренные бесфононные линии относятся к проявлению одного и того же дефекта. Как и в случае с дефектом $H3$ форма электронно-колебательного крыла в поглощении системы $H4$ объясняется предположением о двух возбужденных состояниях центра, различающихся между собой на $\sim 0,070$ эВ, из которых верхнее запрещено в поглощении. В результате взаимодействия с собственным колебанием решетки частотой 1242 см^{-1} разрешается переход электронов, который дает полосу 467 нм.

Имплантацией ионов азота в алмаз типа IIa с последующим высоким нагревом для облегчения миграции дефектов в решетке оказалось невозможным получить дефект $H4$. Однако он легко формируется после облучения любыми частицами высокой энергии алмазов типа III с дефектами $B1$. Его мягкость $s=4,5$, как и у центра $H3$ [50].

Таким образом, способ индуцирования этого дефекта, участие в формировании колебательной структуры квазилокального колебания ω_1 , мягкость центра дают основание считать, что дефект $H4$ есть комплекс из дефекта $B1$ или его фрагмента и вакансий [67, 193]. Исходя из тех же фактов для дефекта $H4$, авторы [136] без особых доказательств предлагают модель $V-N-N-V$ в гош-конфигурации.

Важно отметить, что, по оценке Дэвиса, в состав дефектов $H3$ и $H4$ входит $\sim 0,1\%$ от всего количества азота в кристалле. Расчеты проводили с учетом дозы облучения и степени отжига радиационных дефектов, с оценкой концентрации центров по интенсивности бесфононных линий [195].

Дефект $S2$. В спектре поглощения $S2$ не проявляется, а при фотовозбуждении дает желто-зеленое свечение. В катодолюминесценции (КЛ) этот дефект не активен. Природные алмазы, в спектрах ФЛ которых наблюдается система $S2$, обязательно содержат дефекты $B1$ [67].

Спектр ФЛ центра $S2$ приведен на рис. 8, б. Отчетливо прослеживаются

три системы полос с бесфононными линиями: $A(523,3)$; $B(489,1)$; $C(477,6 \text{ нм})$ и линии $D(472,5)$ и $E(470,5 \text{ нм})$. Системы фононных полос, относящиеся к бесфононной линии C , и D -линия измерялись в спектре, полученном при 140 К. Помимо колебаний алмазной решетки, связанных с критическими точками зоны Бриллюэна, в системах A и C наблюдается известное квазилокальное колебание ω_1 (0,040 эВ) и его обертона, а в системе полос B выявляется новое колебание решетки с дефектом $h\omega_2 \approx 0,045$ эВ. Структура спектра изменяется с температурой сложным образом, хотя интегральная интенсивность свечения дефекта $S2$ остается постоянной в широком интервале температур 80—800 К. С повышением температуры интенсивность бесфононных линий A , B , E падает с характерной для каждой из них скоростью. Интенсивность линии C изменяется немонотонно, проходя максимум при 130—140 К. Линия D при 80 К отсутствует, а с повышением температуры растет вплоть до 100 К и потом вновь ослабляется [51]. Кроме температурной зависимости спектра ФЛ центра $S2$, В. Е. Ильиным замечено немонотонное изменение относительной интенсивности бесфононных линий от длины волны возбуждения в области $\lambda < 400 \text{ нм}$. В спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) обнаружены две широкие полосы со структурами: α — 390—480 нм с максимумом 430 нм (2,88 эВ) и β — 310—370 нм с максимумом 340 нм (3,65 эВ). При 80 К в полосах α и β наблюдаются бесфононные линии: 478,9; 477,6; 472,3; 467 нм и соответственно 367,0; 363,6; 360,2; 356,7 нм и другие более слабые линии. Соответствующего заметного поглощения в области полос СВЛ не удалось обнаружить.

Для серий полос в спектре ФЛ измерены временные характеристики [130]. Для линии 523,3 нм (A) с сопутствующими полосами $\tau_1 = 2,4 \cdot 10^{-4}$ с и не зависит от температуры, для серий с линиями 489,1 (B) и 477,6 нм (C) — $\tau_2 = 3,5 \cdot 10^{-6}$ с и уменьшается при $T > 100 \text{ К}$.

Полученные данные свидетельствуют о том, что свечение дефекта $S2$ является внутрицентровым. В возбужденном состоянии центр имеет 2 группы уровней. Вероятность перехода с излучением из β -состояний в основное состояние центра $S2$ меньше, чем вероятность безызлучательного перехода на α -уровни. При слабой связи между последними в α -группе равновесное распределение электронов по уровням не успевает произойти до излучения, что и вызывает зависимость спектра от $\lambda_{\text{возб}}$ [51]. С другой стороны, уменьшение τ_2 с нагревом выше 100 К связано с взаимодействием между уровнями B и C в α -группе [130] и приводит к изменению формы спектра дефекта $S2$ с температурой.

Для центра $S2$ характерно уширение бесфононных линий в спектре ФЛ с ростом содержания дефекта $B1$ в алмазе, при $\alpha_{B1} \geq 27 \text{ см}^{-1}$ свечение начинает тушиться [120].

Природа дефекта $S2$ не ясна. Предполагается, что это сложный дефект, в состав которого входит фрагмент $N-V-N$. Доказательством участия вакансии в нем является присутствие в фононном крыле системы $S2$ квазилокального решеточного колебания с частотой ω_1 [51].

Дефект $S1$. Этот центр парамагнитен и наблюдается только в спектрах ФЛ природных алмазов типа $Ia + Ib$, в спектре КЛ центр не проявляется. Искусственно его не удавалось получить облучением или пластической деформацией кристалла. Система $S1$ в спектрах ФЛ синтетических алмазов возникает после нагревания кристаллов до $\sim 2200 \text{ К}$ под давлением [77].

Желтая ФЛ алмазов, обусловленная этим дефектом, характеризуется

присутствием двух бесфононных линий 503,4 нм (2,465 эВ) и более слабой 510,7 нм (2,429 эВ) (рис. 8, б). Фононные полосы системы интерпретируются с участием квазилокального колебания ω_2 , наблюдающегося в спектре ФЛ дефекта S2, и разных собственных колебаний решетки алмаза.

Наличие двух бесфононных линий у центра S1 свидетельствует о том, что у него в возбужденном состоянии есть два уровня с разными вероятностями излучательных переходов, запрещенных в поглощении. По данным Е. В. Соболева и В. М. Сапожникова, время жизни τ_1 и τ_2 для каждого из состояний разное. Порядок значений времени жизни указывает, что свечение S1, по-видимому, реализуется после перехода электронов с основного уровня дефекта в зону проводимости при поглощении света с $\lambda \sim 440$ нм и последующего безызлучательного перехода на возбужденные уровни. Основной уровень расположен в запрещенной зоне на 2,8 эВ ниже дна зоны проводимости [48].

Природа дефекта S1 установлена на основании измерений спектра ЭПР алмаза [127, 165], а также Клингспорном и др.

Характеристики ЭПР спектра: $s=1/2$; $I=1$; $g_z=2,0020$; $g_x=2,0027$; $g_y=2,0032$; $A_{\parallel}=7,1$ и $A_{\perp}=5,3$ в единицах 10^{-4} см $^{-1}$, удовлетворяют модели NV, по которой атом азота находится в одной из вершин октанта элементарной ячейки, а вакансия располагается в его центре. Направления g_x и A_{\perp} совпадают с $\langle 011 \rangle$, а g_z и A_{\parallel} находятся в плоскости (100). Симметрия центра — C_s . Отсутствие центра инверсии в локальной симметрии подтверждается также линейным эффектом Штарка на полосе 503,4 нм [54].

Концентрация дефекта S1 в алмазах не превышает $2 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ и уменьшается с ростом содержания дефекта A.

Дефект 440 нм. В некоторых алмазах ЭПР спектр дефекта S1 сопровождается системой полос другого парамагнитного дефекта. Этот парамагнитный спектр относят к дивакансии NV $_2$, захватившей атом азота [165]. Характеристики ЭПР спектра следующие: $s=1/2$; $I=1$; $g_x=2,0024$; $g_x > g_z$; $g_y < 2,0025$; $A_{\parallel} \sim 1,7$; $A_{\perp} \sim 0,5$ в единицах 10^{-4} см $^{-1}$. Направление g_z параллельно $\langle 111 \rangle$, а направление A_{\parallel} отклоняется от $\langle 111 \rangle$ на 6° .

Оптически дивакансии NV $_2$ проявляется слабой линией 440,3 нм в спектре ФЛ [127], почти всегда сопровождающей систему S1. Проверить корреляцию между оптическим и парамагнитным аналогом дефекта NV $_2$ вследствие слабости полос свечения в спектрах трудно.

Дефект NV $_2$ термостабилен, в то время как у дефекта NV (S1) при нагреве до 500—750 К интенсивность ЭПР спектра падает и восстанавливается после облучения алмаза светом в интервале $400 \leq \lambda \leq 560$ нм.

Дефект 640 нм. Этот дефект встречается в спектрах природных алмазов типов Ib, Ia+Ib и свидетельствует о том, что кристалл облучался потоком электронов или нейтронов дозой $\sim 10^{18}$ см $^{-2}$, после чего подвергался отжигу при $T \geq 900$ К, что установлено Дэвисом. Алмазы с этим дефектом имеют лилово-красную окраску. Дефект стабилен вплоть до 1500 К. Его предельные концентрации не превышают 10^{17} см $^{-3}$.

Центр 640 нм проявляется также в спектрах фото- и катодолюминесценции. Спектр характеризуется бесфононной линией, истинное положение которой — 638,0 нм (1,943 эВ), и полосами фононных повторений, разделенных интервалами $\sim 0,063$ эВ (см. рис. 8, в). Методы поляризационных и пьезоспектроскопических исследований поведения линии 638 нм в спектре ФЛ, а также исследования воздействия электрического поля на нее, вы-

полненные Кларком и Норрисом, Дэвисом, показали, что дефект имеет тригональную симметрию C_{3v} .

Основные модельные представления о центре получены благодаря ЭПР измерениям, поскольку при облучении светом в интервале 460—620 нм центр 640 нм дает спектр ЭПР. По данным Лубзера и Ван Уика, характеристики этого спектра следующие: $s=1$, $g=2,0028$, $D=960 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Эти данные доказывают симметрию центра C_{3v} , при этом ось z (C_3) направлена вдоль $\langle 111 \rangle$. Предполагается, что парамагнитные свойства центр приобретает за счет перехода из основного синглетного состояния в возбужденное, также синглетное состояние, с последующим переходом за счет внутренней конверсии на триплетный уровень. Эти данные согласуются с моделью центра в виде азотного атома замещения с соседней вакансией в зарядовом состоянии таком, чтобы обеспечить спин $s=1$. По мнению Е. В. Соболева, дефект «640 нм» есть не что иное, как вакансия NV^+ . Эта модель получила подтверждение в экспериментах по трансформации центра 640 нм в центр $H3$ путем отжига при $T \sim 1800 \text{ К}$, облученного электронами алмаза типа Ib [191]. Дефект $H3$, как известно, включает два соседних атома азота с вакансиями и может быть получен в таком случае агрегацией двух дефектов «640 нм».

В табл. 5 были приведены наиболее часто встречающиеся примесные дефекты, которые наблюдаются в одном из видов спектров оптического поглощения, ФЛ, КЛ или в спектре ЭПР. Благодаря этому дополнительные дефекты могут служить признаком принадлежности алмаза к тому или иному типу физической классификации. Ниже рассматриваются менее распространенные дополнительные дефекты, содержащие в структуре азотные атомы.

Дефект 575 нм. Данный дефект возникает в любых алмазах, в том числе и синтетических, после радиационного облучения и отжига [190], а также индуцируется облучением мощного оптического квантового генератора [42]. Система проявляется в поглощении, фото- и катодолюминесценции (рис. 8, в). В ФЛ она придает розовый оттенок свечению. Дефект стабилен до 1400 К.

Эксперименты по имплантации ионов азота в безазотный алмаз и последующий отжиг показали, что в состав образующегося центра 575 нм входит только один атом азота [50]. Тем самым отрицается одна из моделей центра как дивакансии [252]. Кроме того, характер расщепления бесфононной полосы системы, наведенной имплантацией, в результате приложения одноосной нагрузки на алмаз совместим с тем, что симметрия дефекта — C_{2v} , хотя по наблюдениям Дэвиса его симметрия — C_{3v} . Проявление в спектре фононного повторения, соответствующего колебанию дефектной решетки с частотой ω_1 , так же как и относительная «мягкость» центра $s=1,3$, свидетельствует об участии вакансии в структуре дефекта. Все это дало основание авторам [50] представить дефект 575 нм как атом азота, смещенный из узла решетки по направлению $\langle 100 \rangle$, вблизи вакансии, расположенной в центре тетраэдра (рис. 6, в), так что символическое обозначение модели дефекта — $I_{N\langle 100 \rangle}V$.

В нескольких работах отмечалось, что система 575 нм иногда сопровождается более слабыми системами полос: 425 (2,918); 594 (2,086) и 503,5 нм (2,462 эВ). Последняя обозначается $3H$. Она ослабляется при отжиге по мере усиления системы 575 нм. По-видимому, все эти дефекты

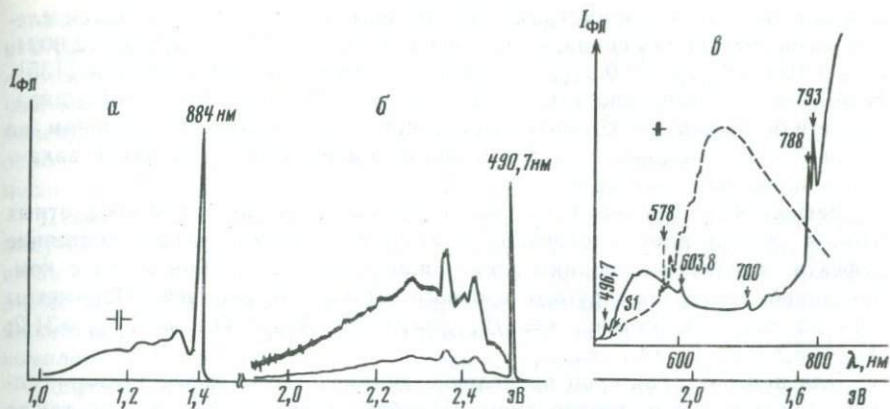


Рис. 9. Проявление в спектрах свечения дополнительных дефектов алмазов при 80—110 К

а — система 884 нм в спектре КЛ синтетического алмаза [254]; *б* — система 490,7 нм в спектре КЛ природного алмаза со следами пластической деформации; *в* — системы S3, 793, 603, 8; 700 и 788 нм в спектре ФЛ кубического сектора на пластине природного алмаза смешанных форм роста и система 578 нм в спектре ФЛ природного графитизированного алмаза

не связаны непосредственно с центром 575 нм, так как поведение их под воздействием электрического поля, как показали Дэвис и Менсон, различно, что свидетельствует о разной симметрии дефектов. Дефект *3H*, как будет показано ниже, относится к собственным непримесным дефектам решетки. Системы 425 и 594 нм, возможно, относятся к одному дефекту, в который входит азот и который является результатом радиационного воздействия.

Дефект 884 нм. Система 884 нм (1,4 эВ) наблюдается в спектрах КЛ алмазов с дефектом *C* (рис. 9, *а*). То, что она не проявляется в поглощении, дает основание относить ее к переходам между возбужденными состояниями азотного донора [254]. Е. В. Соболев с соавторами предположительно определяют ее как ионизованную пару NV^- .

Дефект 490,7 нм. В спектрах поглощения и ФЛ природных алмазов со следами пластических деформаций, проявляющихся в дымчато-коричневой и сиреневой окраске, линиях на гранях {111}, которые сопровождаются часто цепочками тригонов травления [112, 27], наблюдается довольно слабая бесфонная линия 490,7 нм (2,526 эВ) (рис. 9, *б*). Этот центр дает сильно поляризованное свечение и приурочен по данным топографических исследований в лучах КЛ к областям алмаза с линиями скольжения и границами между зонами роста, как показано Коллинзом и Вудом. Поляризация системы 490,7 такова, что вектор *E* светового излучения направлен вдоль линий скольжения. Происхождение дефекта не установлено, хотя следует отметить работу [136], в которой ему приписывается модель NVN .

Следующие дефекты: N_2V^- , N_2D , ND характерны алмазам типов *Ia* и *Ia+III*, т. е. содержащих преимущественно дефекты *A*. Последние два дефекта свойственны пластически деформированным алмазам.

Дефект N_2V^- . Этот дефект уже упоминался при обсуждении дефекта *A*; он индуцируется в природных алмазах облучением электронами дозой $\sim 10^{18}$ см⁻² и последующим отжигом при 800—1000 К. Спектр ЭПР таких

алмазов близок по параметрам спектру центра S и характеризуется следующими значениями спина, g -фактора и констант СТС: $s = 1/2$; $g = 2,0024$; $A_{\parallel N_1} = 46,2$ и $A_{\perp N_1} = 32,0$; $A_{\parallel N_2} = 3,2$ и $A_{\perp N_2} = 2,9$ Э, взятыми из работы [135]. В модели центра предполагается два неэквивалентных атома азота, парамагнетизм одного из которых определяется неспаренным электроном на связи $C-N$, а лишний электрон второго компенсируется захватом вакансии в зарядовом состоянии V^- .

Дефект N_2D . Для него предложена модель в виде двух соседних азотных атомов вблизи ядра дислокации N_2D [136]. Парамагнитное состояние дефекта обусловлено лишним электроном одного из атомов азота с компенсацией электрона другого азотного атома дислокацией. Параметры спектра ЭПР следующие: $s = 1/2$; $g = 2,0025$; $A_{\parallel N_1} = 44,2$ и $A_{\perp N_1} = 31,2$; $A_{\parallel N_2} = 5,7$ и $A_{\perp N_2} = 4,7$ Э.

Для центра характерно проявление динамического эффекта Яна—Теллера при повышении температуры. Подобные спектры описывались также Вельбурном и Лубзером.

Дефект ND . Этот дефект можно рассматривать как результат взаимодействия дислокации с одним атомом азота из примесной атмосферы вокруг нее. Парамагнетизм его возникает при ионизации центра. Характеристики ЭПР спектра: $s = 1/2$; $g = 2,0025$; $A_{\parallel} = 66,0$; $A_{\perp} = 47,0$ Э, по Кларку и Митчелу.

Дефект Nl_c . Лубзер и Райт дали описание спектра парамагнитного дефекта, наблюдавшегося только в пластически деформированных алмазах типа Ib , с параметрами: $s = 1/2$; $g = 2,003$; $A_{\parallel} = 23,4$; $A_{\perp} = 14,0$ Э. Этот дефект интерпретируется как замещающий атом азота вблизи междоузельного атома углерода.

Дефекты $S3$; 793; 603,8; 700 и 788 нм. Эти дефекты наблюдаются только в спектрах ФЛ и выделены в отдельную группу, так как имеют много сходных свойств [119]. Такими являются одинаковые спектры возбуждения свечения, которые характеризуются двумя широкими полосами с максимумами 340 и 430 нм, собственными дефекту $S2$. В колебательных частях спектров всех систем также наблюдаются квазилокальные колебания: известное с частотой ω_1 и новое с частотой ω_3 , где $h\omega_3 \simeq 0,07$ эВ.

Наиболее изучена система $S3$ с бесфононными линиями 496,7 нм (2,496 эВ) и существенно более слабой 473,3 нм (2,62 эВ). По спектральному проявлению она близка системе полос дефекта $S2$, а кинетические кривые затухания свечения для обеих систем, по данным Е. В. Соболева и др., практически одинаковы.

Системы полос обычно встречаются в комбинациях друг с другом. Например, системы $S3$ и 793 нм наблюдаются вместе в некоторых разновидностях природных алмазов, которые отличаются нетангенциальным механизмом роста. По-видимому, по этой же причине они характерны для спектров ФЛ кубических секторов роста, наблюдаемых на пластинах из алмазов секториального строения (см. ниже). Иногда дефекты $S3$ и 793 нм в некоторых из этих алмазов сопровождаются дефектами, связанными с группой систем полос 603,8(2,05); 700(1,77) и 788 нм (1,57 эВ) (рис. 9, в). Линии 603,8 и 700 нм выше 80 К быстро тушатся, и при комнатной температуре в спектре ФЛ наблюдается только линия 788 нм. Соотношение интенсивностей бесфононных линий 1:1,3:13 довольно постоянно. Отдельно наблюдается в алмазах чистого типа III только система 793 нм.

Все эти факты позволили в работе [120] высказать предположение, что в структуре данных дефектов присутствует один и тот же фрагмент из n атомов азота и вакансий N_n, V , в который, возможно, входит как структурный мотив группа атомов NVN , свойственная дефекту S_2 , по Е. В. Соболеву. Участие атомов азота в их строении подтверждается появлением одновременно в спектре ФЛ синтетических алмазов систем S_2, S_3 и 793 нм после высокотемпературного отжига кристаллов под давлением [77].

Дефекты 523 (2,367) и 626 нм (1,979 эВ). В алмазах типа *Ib* электронным облучением наводились активные в поглощении системы полос с бесфононными линиями 523 и 626 нм. При охлаждении ниже 200 К ослабляется линия 523 нм, а нагрев усиливает другую линию. Коллинзом и Рафиком предполагается, что дефектом, отвечающим за поглощение, является комплекс, включающий два междоузельных атома азота $2I_N$.

Дефекты 389; 441,5; 439 и 539 нм. Эти дефекты формируются в структуре алмаза в результате облучения последнего ускоренными ионами и последующего отжига. Первые два дефекта индуцируются непосредственно после облучения алмазов смешанного типа любыми ионами. Последние образуются только в алмазах типа *IIa* после облучения их ионами азота (доза до 10^{20} см²) и последующего отжига при 1700 К. В табл. 6 указаны головные линии в спектрах КЛ облученных алмазов (в других видах оптических и ЭПР спектров дефекты не проявляются), данные о «мягкости» дефектов, полученные из пьезоспектроскопических наблюдений, и предполагаемые их модели. В дефекте 539 дополнительно участвует какая-то другая неконтролируемая обычными методами исследования примесь (X) или собственный дефект решетки, на что указывает вариация интенсивности линии 539 нм в разных образцах при идентичных условиях имплантации.

В образовании других дефектов, которые обсуждаются ниже, не всегда участвует примесь азота.

Дефекты 1405, 3107 см⁻¹. В ИК-спектре дефект проявляется линиями поглощения 1405 и 3107 см⁻¹ с полушириной соответственно $\delta\nu = 2-5$ и $4-7$ см⁻¹ (см. рис. 3, а). Он часто встречается в спектрах алмазов, близких к типу *III*, а также в спектрах кубических секторов пластин кристаллов с резко выраженной секториальной зональностью [120, 241]. В первых интенсивность поглощения наиболее сильной полосы 3107 см⁻¹ достигает ~ 3 см⁻¹, тогда как в некоторых из последних (см. ниже) она увеличивается до 10-12 см⁻¹. В таких кристаллах появляются дополнительные сателлиты 3237 и более слабый — 3150 см⁻¹.

Интенсивность линий 1405 и 3107 см⁻¹ при нагревании до 500 К не

Таблица 6

Дефекты, наведенные в алмазах облучением ионами [50, 40]

Бесфононные линии, ν_0 , нм (эВ)	«Мягкость» дефекта, $s \cdot 10^3$, ГПа ⁻¹	Дефект
389 (3,187)	0,1	nI_N
441,5 (2,808)	0,1	nI_N
439 (2,824)	3,5	$nN + kV$
539 (2,30)	3,5	$nN + kV + X$

Примечание. n, k означают несколько атомов и вакансий; ν_0 — бесфононная линия; s — «мягкость» дефекта.

изменялась; не замечено также расщепления полос при одноосном сжатии кристалла, что свидетельствует об их колебательной природе. Согласно интерпретации Е. В. Соболева и Рансимена с соавторами, линии относятся к колебанию групп СН; участие водорода в структуре дефекта предполагается также Сельшопом и др.

В заключение рассмотрим свечение, близкое по спектральному проявлению для всех природных и синтетических алмазов. Тот факт, что оно наблюдается в алмазах с разным содержанием азотных центров разной степени сложности и даже при их отсутствии, дает основание предполагать о связи этого свечения с оптическими процессами, включающими непримесные дефекты решетки, общие для алмазов разных типов. Однако для большинства природных алмазов замечено, что интенсивность свечения качественно коррелирует с содержанием и распределением по объему кристалла дефектов N9, как показано Дином и др., или соответственно дефектов B1, по [140], определяемых измерениями в УФ- и ИК-областях спектра. Это послужило причиной рассмотрения этого вида свечения в данном разделе.

А-свечение. Это белесо-голубое свечение алмазов возбуждается рентгеновскими и УФ-фотонами с $h\nu \geq 5,15$ эВ. Его спектр имеет вид широкой полосы с максимумом ~ 485 нм, простирающейся от 330 до 600 нм (3,75—2,1 эВ), практически одинаковой для алмазов разных типов (рис. 10, а).

При возбуждении алмазов потоком ускоренных электронов или ядерных частиц также возникает А-свечение. Однако положение полосы и ее полуширина изменяются в зависимости от типа алмаза (рис. 10, б). У всех алмазов в ближней ИК-области появляется слабая полоса С, а полоса В возникает только у безазотных алмазов [40, 254]. (Не следует путать обозначения рассматриваемых полос свечения А, В, С на рис. 10, б с основными дефектами!). На фоне полосы свечения часто наблюдаются определенные электронно-колебательные серии, относящиеся к примесным и радиационным дефектам: N3, H3, H4, 575 нм и др.

А-свечение в катодо- (КЛ) и рентгенолюминесценции (РЛ) тушится с ростом концентрации в алмазах азотных дефектов А [140] и радиационных дефектов, сопровождающих аморфизацию кристалла под действием больших доз проникающих частиц и ионов [40]. При температуре $T \geq 400$ К свечение исчезает.

Первые объяснения особенностей А-свечения приписывались Дином рекомбинации электронов и дырок, захваченных донорно-акцепторными парами атомов примесей. В последнее время от этой точки зрения под влиянием новых фактов отказались.

Исследования кинетики затухания А-свечения в РЛ и ФЛ в зависимости от температуры показали, что оно формируется тремя процессами с разными временами жизни. С полученными экспериментальными данными сопоставляются две разные модели явления [140, 96].

Зависимость интенсивности А-свечения и его распределения по кристаллу от содержания дефекта B1 (N9), многокомпонентный состав его дали основание Е. В. Соболеву с сотрудниками [140] предложить для объяснения А-свечения механизм внутрицентровых переходов. Предполагается, что упомянутый дефект характеризуется системой синглетных (S_0 и S_1)-уровней и двух близких по энергиям триплетных T -уровней. Разрешенные электронные переходы $S_0 \rightleftharpoons S_1$ сопровождаются поглощением и излучением энергии и

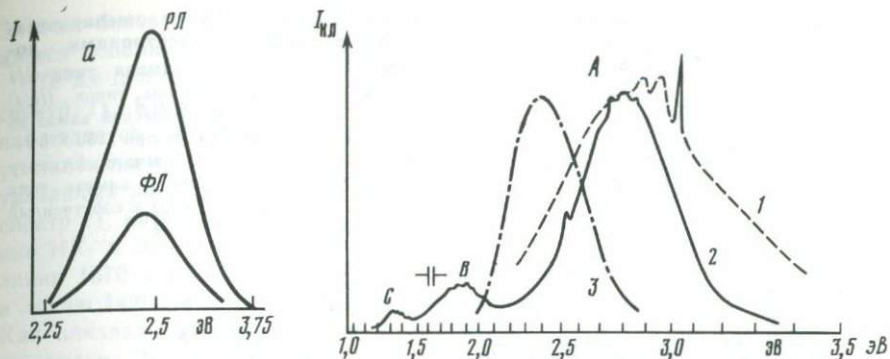


Рис. 10. А-свечение алмазов при 77—100 К при разных способах возбуждения
 а — ФЛ и РЛ алмазов типа Ia+III; б — КЛ алмазов типа Ia+III(1), IIa(2) и Ib(3)

проявляются в спектрах системой полос N_9 . В результате запрещенного перехода $T \rightarrow S_0$ из метастабильного в основное состояние возникают все три компоненты А-свечения. При этом различия в их кинетике, незначительное смещение в сторону коротких длин волн максимума полосы быстрой компоненты ($\tau_1 \leq 10^{-7}$ с) по отношению к полосам длительных компонент ($\tau_2 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ и $\tau_3 \sim 10^{-1}$ с), совпадающих друг с другом, объясняются размытием T -уровней в зоны. Это, впрочем, также хорошо объясняет бесструктурность полосы А-свечения. Образование T -зон согласуется с представлением дефекта $B1$ в виде сегрегаций, набора одинаковых структурных фрагментов дефекта с участием в них атома N.

А-свечение алмазов типа IIa , по Е. В. Соболеву, приписывается разрешенным переходам, происходящим в центрах, которые связаны с 60-градусными дислокациями.

Другая точка зрения на природу А-свечения в алмазах высказана в работе [96]. При исследованиях кинетики РЛ не было обнаружено отличия алмазов типа IIa от алмазов других типов классификации. Все алмазы имели 3 компоненты свечения. При этом установлено, что отношение интенсивностей длительных компонент свечения I_2/I_3 и время жизни одной из них τ_3 не зависят от содержания основных дефектов, а следовательно, медленные компоненты формируются одним и тем же центром люминесценции. Наблюдавшаяся немонотонная симбатность изменения I_1 и I_3 от α_{B1} может объясняться двухстадийностью процесса свечения. На первом этапе высвечение идет с участием неизвестных дефектов, отбирающих запасенную энергию, затем на второй стадии в процесс вовлекается примесный дефект $B1$. Е. Ф. Мартыновичем с соавторами высказано предположение [96], что такими промежуточными дефектами могут быть нестабильные центры с временем жизни, близким к наблюдавшемуся в процессах А-свечения. Подобные дефекты, по наблюдениям Баркатта и Огдена, индуцировались в алмазах разных типов импульсным облучением электронами. В таком случае, по-видимому, полоса А-свечения не является элементарной и обусловлена несколькими центрами свечения, одним из которых может быть дефект $B1(N_9)$.

В спектрах КЛ синтетических алмазов помимо обычной голубой полосы А наблюдалась зеленая полоса ~ 520 нм, причем полоса А характерна для пирамид роста октаэдрических граней. Подробное изучение кинетики

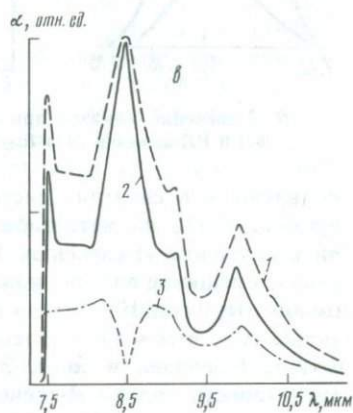
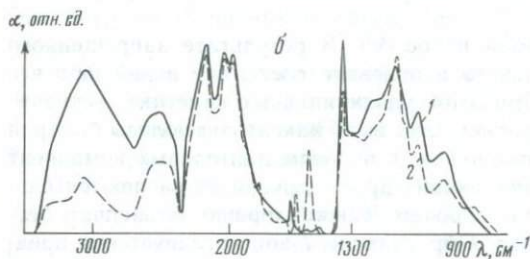
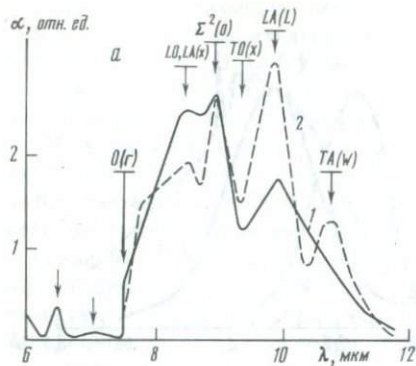


Рис. 11. Спектры ИК поглощения алмазов, облученных нейтронами дозой $\sim 10^{18}$ см $^{-2}$, и алмаза типа III
 а — природные алмазы типов IIa(1) и Ia+III (2); б — синтетический алмаз до отжига (1) и после отжига при 1100 К в течение 180 мин (2); в — суммарный спектр однофононного поглощения алмаза типа III (1), содержащего B1 (2) и собственный радиационный (3) дефекты

свечения, ее зависимости от температуры, выполненное в работе [140], позволило авторам утверждать, что этот процесс свечения отличается от предложенного ими для природных алмазов.

Природа его пока не выяснена.

Собственные дефекты. Рассмотрим собственные дефекты решетки природных алмазов, возникающие в результате радиационного облучения, нагрева или пластической деформации как искусственно созданной, так и возникавшей при росте кристаллов. Обзор начнем с дефектов, наведенных облучением в безазотных алмазах. По Кларку [228], в видимой области возникают системы полос, для которых приняты обозначения GR1—GR8, ND1, TR12—TR17 и др. Эти системы могут наблюдаться также в спектрах любых алмазов, содержащих примеси азота, но они подчас замаскированы спектральными проявлениями примесных дефектов.

Предварительно рассмотрим эффекты, вызванные радиационным облучением, в ИК-области. По Смиуту и Харди, поглощение в спектре безазотного алмаза (рис. 11, а, спектр 1), индуцированное облучением быстрыми нейтронами дозой $3 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$, вызвано появлением дипольного момента вследствие наведенных в кристаллической решетке нарушений (вакансии и междоузельные атомы углерода). Интерпретация возникших полос и особенностей: 7,5 (1332); 8,4 (1190); $\sim 9,0$ (1115); 9,4 (1065) и 9,9 мкм (1010 см $^{-1}$) как собственных колебаний решетки алмаза, приведенная на рисунке, подтвердилась Ангрессом, Гудвиным и др. Присутствие в алмазе дефектов A, B1 и C существенно не влияет на это поглощение. Это доказывается сходством спектров 1 и 2 (рис. 11), где спектр 2 получен путем вычитания из суммарного поглощения алмаза типа Ia+III, облученного предварительно нейтронами дозой 10^{18} см $^{-2}$, исходного поглощения от дефектов A и B1.

За счет более высокого спектрального разрешения в спектре 2 прослеживается дополнительный пик 10,85 мкм ($\sim 920 \text{ см}^{-1}$).

Те же полосы наводятся облучением синтетического алмаза (рис. 11, б, спектр 1). Кроме них, в спектре видны линии 1570, 1535 и 1420 см^{-1} , наблюдается монотонный рост поглощения для $\nu > 1700 \text{ см}^{-1}$ и резко усиливаются полосы ~ 2500 и $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$. В результате отжига вместо указанных линий появляются новые линии 1510 и 1455 см^{-1} (рис. 11, б, спектр 2), интенсивность которых стабилизируется при 1100 К. Исследования ИК- и ЭПР-спектров при изохронном отжиге дали основание отнести линии 1570 и 1535 см^{-1} к изолированным и сегрегированным вакансиям, а линию 1420 см^{-1} — к скоплениям междоузельных атомов углерода [94]. Как показали Эванс и Чайлд, в безазотных алмазах они без следа отжигаются. Линии 1510 и 1455 см^{-1} , возникшие после отжига облученных природных и синтетических алмазов с азотными дефектами, по-видимому, являются спектральными проявлениями дефектов с междоузельными N и вакансиями.

Отметим и такой факт. Среди природных алмазов типа III встречается достаточно много (до 30%) кристаллов, которые содержат дефект, проявляющийся в основной ИК-области поглощением, близким по форме к спектру поглощения облученного алмаза (рис. 11, в). Присутствие этих дефектов в алмазах типа III часто сопровождается отчетливой концентрической зональностью дефектов S2, наблюдаемой методом топографии в лучах ФЛ. При этом исчезает характерный для алмазов чистого типа III пик термостимулированной электропроводности с энергией активации $E_a = 0,81 \text{ эВ}$, что было замечено Ю. А. Клюевым, Ю. С. Мухачевым и др. Это может быть связано с наличием в таких кристаллах дефектов природного радиационного происхождения, конкурирующих с ловушками, определяющими процессы переноса электрического заряда в алмазах типа III. Подтверждением этому объяснению могут служить наблюдения низкотемпературного отжига этих радиационных дефектов, проявляющегося в локальном характерном изменении окраски алмаза с дефектом B1 под действием пучка электронов при исследовании КЛ [94].

Дефект GR. Соответствующие системы (GR1—GR8) возникают под действием облучения частицами высокой энергии алмазов любого типа и приводят к окрашиванию алмаза в голубовато-зеленоватый цвет, если исходный образец бесцветный. Интенсивность наведенной окраски определяется дозой облучения. Отсутствие корреляции между интенсивностью систем GR и наличием примесей азота в алмазах, меньшая чувствительность к дозе облучения алмазов типа IIb, содержащих акцепторные примеси, замеченная Дайером и Фердинандо в [243], диамагнетизм центра в основном состоянии и его переход в парамагнитное состояние при облучении светом с $400 < \lambda < 438 \text{ нм}$, как показано Оуэном [228], а также сравнительно высокая температура отжига ($\geq 1100 \text{ К}$) дали основание предположить, что системы GR связаны с вакансией.

Системы GR экспериментально и теоретически исследованы лучше, чем любые другие спектральные проявления дефектов алмаза. Многочисленные теоретические и полуэмпирические расчеты схемы энергетических уровней вакансии в алмазе, симметрии ее состояний, в том числе с участием решеточных колебаний, дисторсии решетки вблизи дефекта вследствие вы-

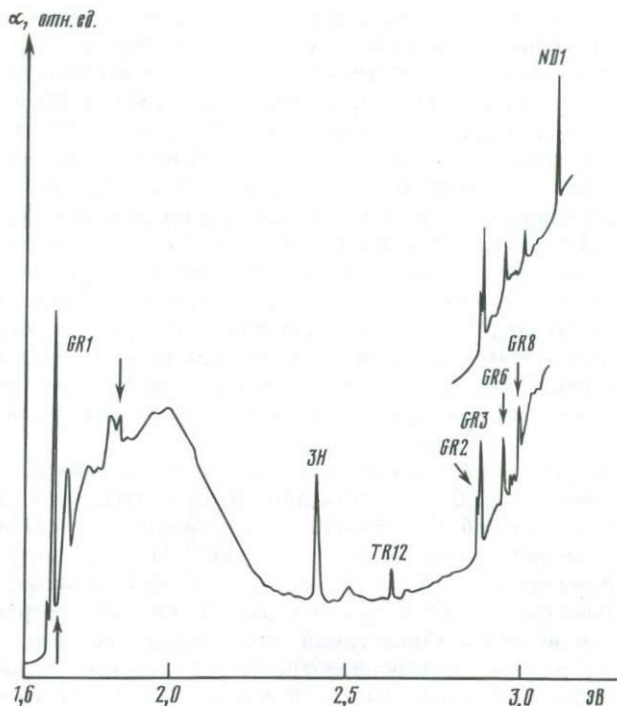


Рис. 12. Спектр поглощения облученного электронами алмаза типа IIa с системами полос GR1—GR8, ND1, 3H и TR12 при 80 К [228]

Стрелками показаны линии 736 и 667 нм дефекта тетрагональной симметрии; коротковолновое поглощение $\lambda < 440$ нм вызвано облучением кристалла

рожденности его состояний (эффект Яна—Теллера) рассмотрены в обзорах [147, 59].

Системы GR1—GR8 в спектре поглощения проявляются широкой электронно-колебательной полосой GR1 вблизи 620 нм с двумя бесфононными линиями: 744,5 (1,665) и более сильной — 741 нм (1,673 эВ) и последующими линиями электронных переходов между 440 и 400 нм (GR2—GR8) на фоне растущего поглощения (рис. 12).

Структура системы GR1 исследовалась по спектрам поглощения, люминесценции, возбуждаемой УФ-светом или электронным пучком Кларком, Коллинзом и В. Е. Ильным. Поглощение дефекта GR1 сильное, в то время как фотолюминесценция сравнительно слабая и неполяризованная. Спектры поглощения и ФЛ почти зеркальные.

В работах Дэвиса форма линии 741 нм в зависимости от температуры и концентрации азотных дефектов А удовлетворительно описывается теорией возмущения электронных переходов полями напряжений от примесных дефектов. В них же рассматриваются электрон-фононное взаимодействие, объясняющее формы вибронных полос системы GR1.

На основании исследований поведения бесфононных линий системы GR1 в спектрах алмаза, подвергнутого действию ориентированных нагрузок или постоянного электрического поля, Рансименом, Дэвисом с сотрудниками, а также А. А. Каплянским и др. однозначно определена симметрия

электронных состояний центра как тетраэдрическая T_d . Это согласуется с представлением дефекта $GR1$ как нейтрально заряженной вакансии. Эти результаты дали основание относить наиболее сильную линию 741 нм системы $GR1$ к электронному переходу в первое возбужденное состояние из основного $E \rightarrow T_2$. Вторая бесфононная линия 744,5 нм в системе $GR1$ объясняется расщеплением основного состояния на подуровни E и A_1 при снятии вырождения в результате эффекта Яна-Теллера, что показано Коллинзом и Дэвисом. Линии 744,5 нм в поглощении соответствует переходу $A_1 \rightarrow T_2$.

Валкером и Дэвисом с соавторами было показано, что линии $GR2-GR8$ относятся к электронным переходам из основного в более высокие возбужденные состояния. Уровни верхних возбужденных состояний, по-видимому, расположены в зоне проводимости, на что указывает активность систем $GR2-GR8$ в фотопроводимости, в то время как система $GR1$ неактивна в этом процессе, по данным Фаррера и Вермелена.

Как отмечалось выше, при освещении светом с $\lambda < 438$ нм облученного алмаза с центром GR нейтральная вакансия становится парамагнитной, переходя в ионизованное состояние V^+ . Это дает основание полагать, что основное E -состояние центра GR расположено на $\sim 2,83$ эВ ниже дна зоны проводимости. ЭПР спектр дефекта V^+ описан Балдвиним и Н. Д. Самсоенко: $s=1/2$; $g=2,0023$; константы СТС $A_1=50,5$ и $B_1=29,2$ Э. Выделенное направление — вдоль $\langle 111 \rangle$.

Сопоставлением теплопроводности алмазов типа II_a , облученных электронами, с их поглощением в полосе $GR1$ в зависимости от дозы облучения Бургемайстером и др. получено выражение для оценки концентрации нейтральных вакансий

$$c_V = 0,6 \cdot 10^{18} \alpha_{GR1}. \quad (19)$$

Дефект $ND1(R10)$. Как и GR , дефект $ND1$ возникает в алмазе любого типа в результате радиационного облучения и последующего отжига при ≤ 620 К (рис. 12). Подробное описание системы $ND1$ в поглощении приведено в [51]. Линия электронного перехода 393,5 нм (3.15 эВ) сопровождается структурой на фонном крыле, определяемой в основном квазилокальным колебанием ω_4 ($h\omega_4 \simeq 0,076$ эВ). Наблюдение структуры затруднительно вследствие наложения системы $ND1$ на монотонно растущее поглощение от центра GR . В спектрах люминесценции система обычно не проявляется.

Изменение спектра $ND1$ под влиянием одноосной нагрузки на кристалл удается объяснить симметрией дефекта T_d , а бесфононную линию 393,5 нм Дэвис и Лайтоулера приписывают электронному переходу между уровнями $A \rightarrow T$.

Еще Дайером и Дюпри было замечено, что нагрев алмаза с дефектами GR и $ND1$ до ~ 800 К вызывает ослабление системы $GR1$ и усиление системы $ND1$. Дальнейший подъем температуры приводит к деструкции центров с образованием дефектов, в состав которых входят вакансии, а именно: NV^+ (система 640 нм) и VN_2V (система $H3$) в зависимости от исходных форм азотных дефектов [194]. Система $ND1$, кроме того, и фотохромно связана с системой $GR1$. При этом, по данным Коллинза, спектральные изменения происходят в соответствии с соотношением для интегральных интенсивностей обеих систем $I_{ND1} = 0,245 I_{GR1}$. Оба явления термо- и фотохромии в [194] объясняются изменением зарядового состояния вакансий.

В таком случае дефект $ND1$ является отрицательно заряженной вакансией V^- . Трансформации центров сопровождаются эмиссией дырок и электронов, что приводит к фотопроводимости центра $ND1$, наблюдавшейся Фарнером и Е. В. Соболевым.

В упоминавшихся уже работах Бургемайлера и Е. В. Соболева [14] рассмотрены различные возможности ионизации вакансий. При этом в [14] для исследования процессов взаимопревращений V^+ и V^- в алмазах типов IIa и Ia был применен для детектирования вакансии V^+ метод ЭПР. Установлено, что процессы идут в двух направлениях

$$2GR1(V^0) \xrightleftharpoons{\frac{1}{2}} ND1(V^-) + V^+. \quad (20)$$

Процесс 1 протекает при освещении кристалла светом с длинами волн $438 > \lambda > 400$ или $\lambda < 300$ нм или, что эффективно в алмазах типа Ia , при нагреве кристалла до 800 К. Процесс 2 происходит через фотоионизацию центра $ND1$ под действием света $496 > \lambda > 438$ нм, либо при подсветке ИК-лучами с $\lambda \approx 1,1$ мкм. Последнее приводит к вырыванию электрона из валентной зоны и аннигиляции его с вакансией V^+ и соответственно аннигиляции вакансии V^- с оставшейся дыркой. Относительная роль процесса 2 при ИК-облучении выше в алмазах типа IIa . Этот процесс может идти при низких гелиевых температурах по туннельному механизму; при этом для его осуществления необходима миграция электронов и дырок по зонам проводимости и валентной соответственно. В алмазах типа Ia участие азотных дефектов A в процессах с ионизацией вакансий сводится к оставке электронов для V^0 при нагреве кристалла в процессе 1 и осложнению миграции дырок, необходимой для протекания процесса 2, вследствие конкурирующего влияния донорных дефектов A .

Дефект $TR12$. Дефект характерен для безазотных алмазов, облученных электронами, ядерными частицами или ионами. При отжиге концентрация его сначала растет, а потом начинает падать, и при $T > 1600$ К дефект отжигается полностью. Благодаря общности происхождения система $TR12$ с наиболее сильной линией 470 нм (2,638 эВ) часто сопровождает в спектрах поглощения и ФЛ систему GR (см. рис. 12). Система $TR12$ дополняется более слабыми линиями $TR12a$ и $TR17$, положение которых соответственно 468 (2,645) и 438 нм (2,828 эВ), с фоннными повторениями, обозначаемыми $TR14$ — $TR16$, по Валкеру.

Интенсивность проявления линии 470 нм в спектрах сверхлинейно зависит от дозы облучения тяжелых ионов, что указывает на вхождение в его состав нескольких элементарных радиационных дефектов [40]. На этом основании предложена модель в виде двух пар Френкеля, занимающих устойчивое гексагональное положение в решетке алмаза — $2(IcV)$ (рис. 6, z). Это согласуется с экспериментальными данными по реакции центра на одноосное сжатие кристалла, свидетельствующее о вхождении в состав междоузельных атомов и вакансий, и по установленной ромбической симметрии центра, которой соответствует наличие плоскости симметрии $\sigma_h \parallel (110)$.

Дефект $3H$. Дефект $3H$ возникает одновременно с образованием дефекта GR в результате облучения и отжига при $T \sim 700$ К любых алмазов (см. рис. 12). Проявляется в поглощении и люминесценции, при этом соблюдается соотношение по Дэвису для интегральных интенсивностей бесфоннных линий $I_{3H} = 2 \cdot 10^{-2} I_{GR1}$. В спектре головная линия 503,5 нм (2,462 эВ) системы $3H$ сопровождается фоннными повторениями с частотой квазило-

кального колебания ω_3 , наблюдавшегося в системах S3, 793 нм и др. Система 3H тушится УФ-светом и исчезает при нагревании выше 670 К [252].

По Валкеру, дефект 3H имеет ромбическую симметрию и представляет собой пару из вакансии и соседнего атома кислорода. Более обоснованной представляется другая модель дефекта, полученная в [100] на основе расшифровки системы полос A—1 в ЭПР-спектре, коррелирующей по интенсивности с линией 3H. Особенности ЭПР-спектра характеризуются параметрами: $s=1$; $g=2,003$; $D=82$ Э; $E=2,4$ Э; $\alpha=8^\circ$ — угол между D и $\langle 110 \rangle$ и удовлетворительно описываются моделью VC=CV, где атомы углерода лежат в плоскости (110) (см. рис. 6, д). Энергия образования дефекта 3H после облучения и температура отжига подтверждают двухвакансионную модель.

В работе [142] исследовалась форма линий 3H в алмазах разных типов классификации. В спектрах алмазов типа Ia она наиболее узкая. Уширение бесфонной линии 3H, максимальное в алмазах типа Ib, рассматривается как результат снижения атермической подвижности смещенных атомов углерода вследствие влияния азотных дефектов.

Дефект 578 нм. Этот дефект, выделенный недавно [119], встречается только в природных алмазах и характеризуется оранжевой фотолюминесценцией, спектр которой представляет собой широкую интенсивную полосу с максимумом 630—640 нм и головной линией 578 нм (2,145 эВ) (см. рис. 9, в). Выше 230 К бесфонная линия исчезает, а широкая полоса остается вплоть до 500 К, хотя интенсивность ее падает. В системе фонных повторений линии 578 нм выделены колебания решетки с частотами ω_1 и ω_4 . Первое обусловлено участием вакансии в структуре дефекта, а второе наблюдалось в системе ND1. Этот факт, так же как и то, что дефект 578 нм наблюдался в спектрах ФЛ природных мелкокристаллических агрегатов алмазов (разновидность IX), сильно графитизированных монокристаллов и мелких алмазов с пониженной концентрацией азотных примесей, дало основание высказать предположение С. П. Плотниковой, что он является собственным структурным дефектом [120].

Дефект I_C . Самый элементарный собственный дефект алмазной решетки — смещенный атом углерода из узла в междоузлие — I_C в оптических спектрах самостоятельно не проявляется. По Оуэну, такой дефект обладает парамагнитными свойствами, и ему приписывают спектр ЭПР с параметрами: $s=1$; $g=2,00$; $D=0,140$ см⁻¹ [228].

Н. Д. Самсоненко и др. [128] дефекту I_C приписывают другой спектр ЭПР, наблюдавшийся в синтетических алмазах. Спектр состоит из одиночной линии с параметрами: $s=1$; $g=2,0324$. Полуширина линии ΔH зависит от концентрации дефектов и изменяется от 0,6 до 6Э.

Дефекты R1, R2, R3, и R4. Эти дефекты индуцировались облучением алмаза электронами с энергией 1—2 МэВ. Они парамагнитны, спектры ЭПР и их температурное поведение подробно описаны Ломером и Вельбурном. Низкие температуры отжига дефектов (для наиболее термоустойчивого — меньше 820 К) и концентрационное насыщение с увеличением дозы облучения показали, что они обусловлены междоузельным положением атомов углерода и примеси. С центром R2 установлена корреляция слабых полос поглощения 667(1,859) и 736 нм (1,685 эВ) (см. рис. 12), в КЛ дефект не активен. В качестве модели предлагается смещенный атом углерода в плоскости (110), связанный с атомом кислорода в тетрагональ-

ном положении, т. е. $I_{C(110)}0$ по [252], тогда как в работе [142] центру $R2$ приписывается та же модель междоузельного атома углерода, но без примесного атома кислорода.

Вышеупомянутые полосы слабые и всегда располагаются вблизи системы полос дефекта $GR1$, также индуцируемого облучением, поэтому фононных повторений в системе $R2$ не наблюдалось.

Большинство сложных дефектов, образовавшихся под действием отжига или пластических деформаций и состоящих из вакансий, внедренных атомов и дислокаций, оптически неактивны. Структуры многих из них, подробно обсуждавшихся в [59], таковы, что за счет обменного взаимодействия электронов разорванных углеродных связей дефекты приобретают парамагнитные свойства ($s \geq 1$).

Обозначения таких дефектов, симметрия и основные характеристики их ЭПР спектров (параметры тонкой структуры D и E , угол α между D и $\langle 100 \rangle$) приведены в табл. 7, составленной по данным работы [100].

Относительно модели дефекта $A=2$ можно сказать, что так как он, как и дефект $3H$, отжигается при $T \sim 670$ К, то, по-видимому имеет в структуре двойную связь $-C=C-$, определяющую его неустойчивость в алмазной решетке. Дефекты V_3, V_4, V_5 наблюдались в природных алмазах типа Ib и представляют собой цепочки из 3, 4 и 5 вакансий, лежащих в плоскости (110) . Дефекты $D1, D2, D3$ наблюдались в природных алмазах со следами пластической деформации. Теоретически показано [233], что у полупроводников со структурой алмаза при этом возникают дислокации типа краевых и смешанных, которые в ядре содержат электроны с неспаренными спинами, придающие парамагнитные свойства. Поэтому эти дефекты относят к дислокациям. В состав дефектов $(C), (D), (F)$, и (A) входят междоузельные атомы углерода, на что указывает температура их отжига, равная ~ 620 К, так как в соответствии с данными Ломера и Вельбуна именно эта температура приводит междоузельные атомы в состояние активной миграции по кристаллу. В дефектах (C) и (D) , по-видимому, встречаются связи типа $-C=C=C-$, образованные при захвате атома C в междоузельное положение по направлению $\langle 111 \rangle$. Спектр дефекта (A) интерпретируется как принадлежащий высокоспиновому кластеру из пяти смещенных атомов углерода [100].

Дислокации. Перейдем к обсуждению возможностей регистрации дислокаций по оптическим и ЭПР-спектрам. При этом следует иметь в виду, что в высококачественных алмазах плотность дислокаций (главным образом ростовых) составляет $10^2 - 10^3$ см $^{-2}$. В алмазах блочного строения, к которым относятся алмазы типа IIa , плотность их увеличивается до 10^7 см $^{-2}$. Концентрация дефектов, сопровождающих дислокации, явно недостаточна для проявления их в оптических спектрах. Только у алмазов со следами сильной пластической деформации в виде ямок и полос травления на поверхности граней, с полосчатым характером двулучепреломления плотность достигает 10^{10} см $^{-2}$ и больше. Такие алмазы обычно окрашены в дымчато-коричневый цвет. В видимой области их спектра монотонно растет поглощение в сторону коротких длин волн, на непрерывном фоне заметны размытые максимумы $\sim 550, 630, 700$ нм, из которых первый — наиболее отчетливый [41, 113, 120].

В спектре ФЛ этих алмазов наблюдается широкая бесструктурная полоса с максимумом 730 нм, на коротковолновом краю которой как спутники появляются системы полос $N3, H3, H4$ и 490,7; 575 нм [119].

Таблица 7

Сложные собственные дефекты в алмазе и характеристики их ЭПР-спектров (фактор $g=2,003$; спин $s=1$) [100]

Номер	Центр, его симметрия	$D_i(E)$, Э	α , град
1	$A=2$ C_s	60,8 (16,4)	24
2	$V_3(R5$ по [243]) C_{2v}	212 (14)	0
3	$V_4(0-1$ по [243]) C_s	105 (3,5)	7
4	$V_5(R6$ по [243]) C_{2v}	57 (1)	0
5	$D1$ C_{2v}	112,5 (25,5)	0
6	$D2$ C_{2v}	139,5 (29,5)	0
7	$D3$ C_{2v}	226,5 (3,5)	0
8	(C) C_{2v}	1500 (≈ 0)	90
9	(D) C_s	1500 (≈ 0)	17,5
10	(F) C_s	147	74
11*	(A) C_s	$\approx 2 \cdot 10^4$	17,5

* Для 11 значения $q_1=4,6684$, $q_2=4,4923$ и $q_3=4,0192$ измеряли на частоте 9,5 ГГц; $g'_1=4,0274$, $g'_2=4,0129$ и $g'_3=3,8607$ — на частоте 35,5 ГГц; спин $s=5/2$.

Индивидуальные дислокации отчетливо видны в КЛ по контрасту их голубого свечения на фоне более слабого A свечения. Так, при рассмотрении с увеличением не менее $\times 300$ участков кристалла, облучаемых сфокусированным пучком электронов, в поле зрения микроскопа были обнаружены [218] линейные дефекты, преимущественно ориентированные по $\langle 110 \rangle$. Свечение их линейно поляризовано с электрическим вектором E , параллельным направлению дефекта. Путем сопоставления областей кристалла с голубым свечением отдельных линейных дефектов с данными рентгено-топографического изучения по методу Лэнга тех же участков алмаза доказано, что это дислокации [218, 243].

Другое по цвету свечение дислокаций связано также с линиями скольжения в алмазе и с границами между секторами роста кристалла, различающимися механизмом роста. На фоне голубого свечения эти протяженные дефекты дают желто-зеленое свечение, спектральный состав которого соответствует системе $H3$ [243]. Свечение неполяризовано.

Выше уже обсуждались дефекты $D1$, $D2$, $D3$, которые относят к проявлению в спектрах ЭПР дислокации. Однако в пластически деформированных природных алмазах наиболее часто в спектрах ЭПР проявляется одиночная линия с $g=2,0027$, шириной порядка нескольких эрстед. Одновременно

наблюдаются слабые анизотропные сателлиты, которые приписываются сверхтонкому взаимодействию неспаренного спина с ядрами ^{13}C . Этот спектр в [128] был приписан проявлению дислокации. Подобный спектр был получен искусственно после наведения в синтетических алмазах дислокаций путем сжатия и нагрева в камере высокого давления, которая всегда имеет заметную негидростатичность.

Природные алмазы, содержащие лонсдейлит (гексагональная фаза углерода, см. ниже) и алмазы, синтезированные при взрыве, по спектрам ФЛ и ЭПР близки к пластически деформированным алмазам [122, 14, 72]. Более детальное изучение формы линии в спектре ЭПР алмазов, синтезированных взрывом при разных условиях, показало что она состоит из двух компонент. Более широкая компонента спектра ($\Delta H=6-9$ Э) связана с точечными дефектами (междоузельные атомы углерода I_C , вакансии с $s=1$), а узкая ($\Delta H=2-5$ Э), тождественная наблюдавшейся в ЭПР-спектре природных алмазов с лонсдейлитом, обусловлена дислокациями [164].

Поверхностные дефекты алмаза, наблюдающиеся при его дроблении, дают ЭПР-спектр, идентичный с вышеописанным. Парамагнетизм вызван, по мнению Н. Д. Самсоненко и др., свободной С-связью на поверхности или в приповерхностном слое кристалла.

ДЕФЕКТЫ В СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ

Как известно, синтетические монокристаллические алмазы, выращенные в условиях высоких температур и статических давлений в присутствии металлов-растворителей или при прямом фазовом переходе графит—алмаз, отличаются от природных алмазов несколькими общими признаками. Эти различия, несомненно, вызваны особенностями термодинамических условий кристаллообразования, разницей в скоростях и, следовательно, механизмах роста алмазов. Отметим, во-первых, что синтетические алмазы (СА) содержат азот преимущественно в парамагнитной форме и потому близки по свойствам к алмазам типа *Ib* физической классификации. Во-вторых, среди гранных форм СА существенно чаще встречаются кубические грани {100}. Кроме того, в кристаллах СА почти всегда имеются неупорядоченные и кристаллографически упорядоченные включения. Вопросам их химического и фазового состава посвящено много исследований. Сошлемся только на некоторые из последних работ Вудса, А. С. Вишневого и Б. И. Заднепровского и др. Включения в электронных и колебательных спектрах, как правило, не проявляются. Присутствие некоторых из них можно установить методом ферромагнитного резонанса.

По-видимому, в первую очередь вследствие несовершенств кристаллической решетки и в меньшей степени из-за тушащего действия азотных дефектов фотолюминесценция у большинства СА отсутствует. При высокой плотности возбуждения под действием пучка ускоренных электронов у СА возникает катодная люминесценция, слабая по тем же причинам, по которым подавляется фотолюминесценция. Спектры КЛ синтетических алмазов, как уже отмечалось, состоят из голубой А-полосы ($\lambda_{\text{макс}} \approx 440$ нм) и характерной для СА зеленой полосы ($\lambda_{\text{макс}} \approx 495-520$ нм).

Таким образом, при отсутствии азотных непарамагнитных дефектов А и В1, слабой КЛ и редко наблюдаемой ФЛ оптические спектры СА

не отличаются большим разнообразием. Немногочисленные собственные дефекты решетки СА по проявлениям в спектрах полностью идентичны вышеописанным для природных алмазов (например, система 389 нм, TR12 — в спектре КЛ [94], дислокации — в спектре ЭПР [164]). Какие же структурные примесные дефекты, свойственные СА, изучены спектральными методами?

Дефект С. Этот дефект, представляющий собой изоморфно-замещающий атом азота, является одним из немногих в алмазе, природа которого надежно установлена. Его спектральные особенности во всем оптическом (рис. 2, в) и радиочастотном диапазонах подробно рассмотрены выше.

Атомы азота захватываются растущим алмазом из шихты, в которую они попали из атмосферы в результате адсорбции поверхностью порошкообразных компонент. При обычных условиях синтеза концентрация азота в виде дефектов С составляет $(1-5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В зависимости от изменения условий синтеза (p , T , степени пересыщения углерода в расплаве) относительное содержание дефекта С в алмазе изменяется. Наиболее существенного изменения концентрации примеси азота можно достичь путем добавления в исходную шихту небольших количеств некоторых веществ в виде чистых химических элементов или в виде соединений. Исследование таким процессом представляется крайне важным, поскольку фактически является поиском пути выращивания кристаллов алмаза с заданными физическими свойствами, которые могут обладать как улучшенными механическими качествами, так и быть пригодными для использования в радиоэлектронике. Особенно важное значение для последнего имеют способы получения алмазов типа *IIa* по физической классификации, т. е. алмазов с низким содержанием азота.

В [68, 83, 108, 253] предложено для уменьшения содержания азота в кристаллах алмаза, синтезируемых при высоких температуре и давлении, добавлять в шихту Ti, Al, Zr, Mg и другие элементы. Образование при условиях синтеза устойчивых соединений в виде нитридов этих металлов приводит к выведению азота из ростового процесса, тем самым способствуя получению алмазов с пониженной концентрацией азота $c_N \ll (2-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Наиболее эффективным для этого оказывается присутствие в шихте Ti [68] и TiO₂ [94] в концентрациях ~ 1 и 5 мас. % соответственно. ИК-спектр безазотного СА приведен на рис. 13, б (для сравнения на рис. 13, а дан спектр алмаза, выращенного при тех же условиях p и T без добавок в шихте). Исследования таких кристаллов в ВО и УФ областях спектра проводились Е. О. Прокопчук, Ю. М. Ротнером и др. Для СА с низким содержанием азота характерно, как установлено в [82, 94], что одиночные атомы этой примеси захватываются преимущественно растущими кубическими гранями. У синтетических алмазов с обычной концентрацией дефекта С не было выявлено различий в распределении последнего по объему кристалла.

Введение в шихту Al, Zr, Mg, Ge вызывает более слабое уменьшение концентрации парамагнитного азота в СА (рис. 13, в), так как, по-видимому, интенсивное соединение этих металлов с азотом происходит при несколько больших температурах. Добавки Ga (рис. 13, г), In и Sb также не способствуют захвату азота растущим алмазом, причиной чего является уменьшение скорости роста кристаллов (что вызвано несмачиваемостью ими поверхности алмаза) и вследствие этого затруднением диффузии в расплаве,

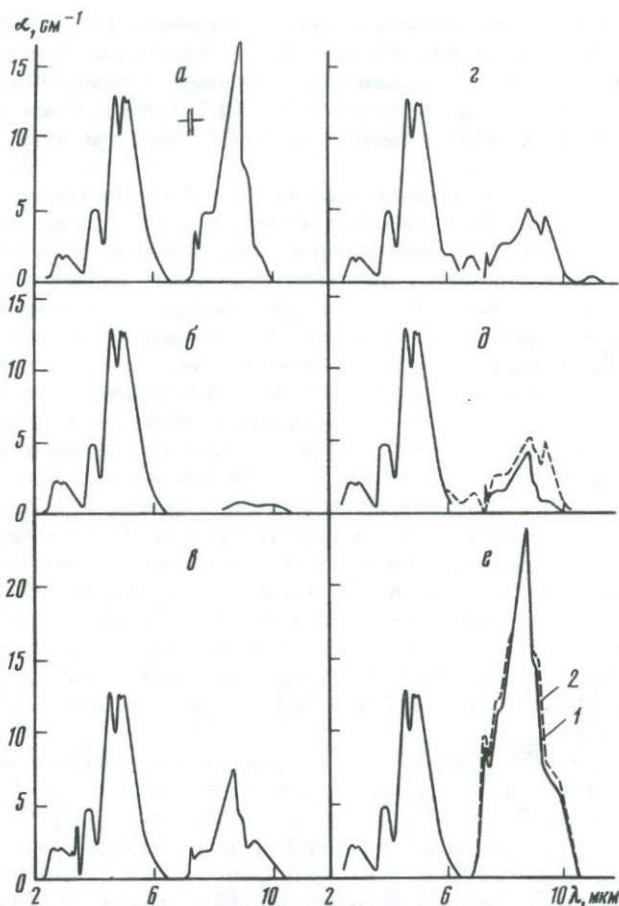


Рис. 13. ИК-спектры поглощения СА, выращенных из шихты С—Ni—Mn при добавке разных элементов и соединений

a — без добавок; *б* — 0,5 мас.% Ti; *в* — 0,5 мас.% Al; *г* — 1 мас.% Ga; *д* — 0,1 мас.% Si; *е* — $Mn_4N(I)$ и $CaCN_2(2)$

из которого растет алмаз. Уменьшение c_N в алмазах, выращенных с добавками Si (рис. 13, *д*), возможно, обусловлено химическим взаимодействием этого элемента с компонентами шихты, также снижающим скорость роста алмазов.

Отсутствие в спектрах новых полос поглощения (рис. 13, *б—д*) свидетельствует о том, что не происходит легирования алмаза элементами Ti, Ga, Si. Как будет показано ниже, полосы 2810 и 2936 cm^{-1} (рис. 13, *в*), наблюдавшиеся в спектрах синтетических алмазов, выращенных с добавками Al, приписываются примеси бора. С ростом концентрации добавок выше 5% происходит усиление полосы ~ 1030 ($\sim 0,128$) и появление полос ~ 1470 ($\sim 0,18$) и ~ 1600 ($\sim 0,20$ эВ). Первая из них, по-видимому, вызвана колебанием кристаллической решетки алмаза LA (L) = 0,125 эВ, а другие — собственными структурными дефектами. На это указывает то, что, во-первых, при таких концентрациях добавок всегда растут дефектные кристаллы

алмаза [82], а во-вторых, подобные эффекты наблюдаются также в зависимости от дозы облучения алмаза частицами высокой энергии и обсуждались выше. Полоса $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ может быть связана с дефектом, ответственным за появление электропроводности с энергией активации $E_a = 0,19 - 0,25 \text{ эВ}$ у алмазов, подвергнутых ионной бомбардировке [25].

Одним из наиболее простых путей увеличения содержания дефекта C в синтетических алмазах является синтез из шихты с добавками нитридов Mn , Al , Mg , Si и других металлов [68, 82, 108, 253], а также соединений $CaCN_2$, $K_4Fe(CN)_6$ [123, 21]. В синтезированных таким образом кристаллах содержание парамагнитного азота на 1—1,5 порядка выше, чем в обычных CA (рис. 13, *e*). Наибольшей концентрации азота в CA — до $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ удалось достичь в системе $C-Ni-Mn$ с добавкой до 5 мас. % Si_3N_4 [108].

Обменно-связанные комплексы N-атомов. С ростом концентрации азота в CA усиливается обменное взаимодействие между одиночными дефектами C . Это приводит в спектре ЭПР к появлению широкой полосы ($\Delta H \approx 30 - 40 \text{ Э}$) с $g \approx 2,0$, которая приписывается группам взаимодействующих между собой азотных атомов, расположенных на различных расстояниях [162, 163]. Исследования синтетических алмазов, которые легировались при росте азотом, обогащенным изотопом ^{15}N , однозначно доказали взаимосвязь этой широкой линии с примесным азотом [70].

Изменения концентрации обменно-связанных комплексов в CA удовлетворительно описываются законом случайного распределения одиночных атомов азота. Концентрация их статистически зависит от общей концентрации парамагнитного азота c_N^0 [107]. Показано, что, начиная с $c_N^0 > 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, доля парамагнитных комплексов резко возрастает. Однако следует признать, что действие этого закона распространяется только на синтетические алмазы. Существуют природные алмазы с концентрациями азота $\sim 10^{19} \text{ см}^{-1}$ и выше, которые содержат его исключительно в непарамагнитной форме, т. е. в виде дефектов A или $B1$.

В работе [171] было замечено, что CA разного кристаллографического облика имеют несколько отличающиеся по форме ИК-спектры, а именно: в кубических CA относительная интенсивность поглощения в области $1280 - 1290 \text{ см}^{-1}$ меньше в сравнении с главной полосой 1135 см^{-1} дефекта C , чем в октаэдрических CA . Исследования [65] алмазов кубического, куб-октаэдрического и октаэдрического габитусов, выращенных за один акт синтеза, что предполагает приблизительное равенство c_N^0 для всех синтетических алмазов, подтверждают закономерности изменения формы ИК-спектра от габитуса кристалла (рис. 14, *a*) и показывают, что к алмазам чистого типа Ib относятся азотсодержащие CA только кубического облика. Это доказывается также отсутствием в их спектре ЭПР широкой полосы с $g \approx 2,0$. Следовательно, дополнительное поглощение в области $1280 - 1290 \text{ см}^{-1}$, присущее синтетическим алмазам куб-октаэдрического и тем более октаэдрического облика, определяется как

$$\Delta\alpha_{1285} = \alpha_{1285} - (\alpha_c/3,5), \quad (21)$$

где второй член учитывает вклад дефекта C в общее поглощение исследуемого кристалла α_{1285} на том же волновом числе.

Точно такие же закономерности наблюдаются при легировании CA азотом путем добавления в шихту разных азотсодержащих соединений (см. выше).

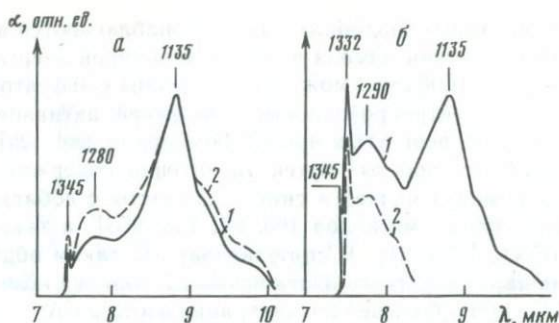


Рис. 14. Спектры поглощения монокристаллических СА в однофоновной области
 а — алмазы кубического (1) и октаэдрического (2) габитусов; б — алмазы с дефектом BN (D) (1) и дифференциальный спектр D-дефекта (2)

Как обобщение этих фактов в [70] отмечается, что $\Delta\alpha_{1285}$ пропорционально интенсивности широкой полосы с $g \simeq 2,0$ в ЭПР-спектре. Дополнительное поглощение приписывается набору сложных азотных дефектов с разной степенью обменного взаимодействия между атомами азота в них. Эти дефекты, по-видимому, близки к дефекту А. Концентрация их (обозначим \bar{A}) значительно меньше, чем концентрация дефектов А в большинстве природных алмазов. Дефекты \bar{A} , видимо, так же как и дефекты С, образуются преимущественно в пирамидах $\langle 100 \rangle$ растущего алмаза. На это указывает тот факт, что свечение дефекта H3, возбуждаемое потоком электронов, наблюдалось только в секторах по $\langle 100 \rangle$ пластин из СА [94].

Корреляция между габитусом СА и концентрациями разных форм парамагнитных азотных дефектов в них независимо подтвердилась с помощью ЭПР-метода в [107].

Дефект BN (D). Этот непарамагнитный дефект в алмазах, синтезированных из систем С—Ni—Mn или С—Со обнаруживается в ИК-спектре появлением полос: 1332, 1290 и ~ 1250 см^{-1} (рис. 14, б). Дополнительное поглощение, пропорциональное содержанию этого дефекта, получившего обозначение D [94], определяется из соотношения, подобного соотношению (21), для волнового числа 1290 см^{-1} , если в кристалле мала концентрация обменносвязанных комплексов азота, так как второй член в уравнении (21) остается прежним по величине.

Спектральное поглощение, подобное системе полос D, наблюдается в СА, легированных при росте бором (см. рис. 17, б) [68, 238]. (Этому дефекту в работе [68] приписывается модель в виде двух атомов В и N, которые находятся в соседних узлах решетки. Так, введение в шихту азотсвязующих добавок (например Ti или Al, см. спектр 2 на рис. 17, б) заметно ослабляет эту полосу. Система полос поглощения, полученная вычитанием из суммарного спектра 1 (рис. 17, б) спектра дефекта С, концентрация которого измерялась с помощью метода ЭПР, приведена на рис. 14, б (спектр 2) и совпадает с дифференциальным спектром дефекта, установленным в [94]. Участие атома азота в образовании этого дефекта подтверждается тем, что дефекты BN наблюдались по ИК-спектрам только в кубических секторах пластин СА [94].

Полосы 1065 и 990 см^{-1} , отнесенные в [94] к дефекту D, не всегда наблюдаются одновременно с основными полосами D. По-видимому, полосе

990 см^{-1} можно относить к дефектам, в которых участвуют атомы металлов-растворителей (см. ниже), а полосу 1065 см^{-1} — к колебанию решетки $TO(X)$ (см. выше). Поскольку связь между атомами В и N может быть образована по типу алмазной путем передачи лишнего электрона от атома N к атому В, то при этом естественна частичная поляризация ее. Возникающий дипольный момент является причиной появления в спектре поглощения полностью симметричного решеточного колебания алмаза $O(\Gamma)$ или $\omega_R = 1332 \text{ см}^{-1}$ [94].

Источником бора в специально нелегированных синтетических алмазах, как оказывается [1], является графит, используемый при синтезе, в котором в виде неконтролируемой примеси содержится до 0,01 мас. % В.

Рассмотрим проявление дефектов решетки синтетического алмаза, образованных с участием атомов переходных металлов, которые используются в качестве растворителей при синтезе в статических условиях. Экспериментами А. С. Вишневого и др. по позитронно-электронной аннигиляции в СА показано, что атомы (ионы) металлов могут входить в решетку алмаза как примеси замещения, так и внедрения.

Дефект Ni. В ЭПР-спектре синтетических алмазов при низких температурах наблюдается одиночная изотропная линия с $g = 2,032$, которая в работах Лубзера и В. П. Бутузова с М. И. Самойловичем и др. приписана структурному дефекту Ni, поскольку она возникает только при синтезе кристаллов из систем, содержащих Ni в качестве одного из металлов-растворителей. Правильность этой интерпретации убедительно подтвердилась появлением СТС из четырех линий, отстоящих друг от друга на 6,5 Э, в спектре ЭПР алмаза, выращенного из такой же шихты, но обогащенной изотопом ^{61}Ni [126]. Интенсивность одиночной линии Ni растет в спектре с уменьшением содержания дефекта С в синтетических алмазах [126, 108], что дает основание приписывать этому дефекту акцепторные свойства, хотя электронная конфигурация его пока не установлена.

При исследовании КЛ пластин, вырезанных или сошлифованных по {100} из СА с пониженной концентрацией дисперсного азота, обнаружена электронно-колебательная система 484 нм, приуроченная к пирамиде роста $\langle 111 \rangle$ [94]. В ФЛ при возбуждении тех же алмазов светом с $\lambda = 337$ нм оптического квантового генератора наблюдаются три линии электронных переходов: 479,1 (2,59); 484,4 (2,56) и 488,6 нм (2,54 эВ) с фонными повторениями 0,060 эВ (рис. 15). Высказана точка зрения, согласно которой система 484 нм является оптическим проявлением примеси Ni и отражает особенности его распределения в объеме кристалла.

Дефект Co^{2+} . В работе В. С. Багдасаряна и др. у синтетических алмазов, выращенных в системах, содержащих Co, при $T = 80$ К наблюдался спектр ЭПР с параметрами: $g_{\parallel} = 4,117$; $g_{\perp} = 4,43$; $A_{\parallel} = 245$ МГц; $A_{\perp} \approx 260$ МГц (81,7 и 86,7 в ед. 10^{-4} см^{-1}). Авторы приписали его иону кобальта в октаэдрическом положении.

Дефекты С—Ме. При исследовании особенностей структуры СА, выращенных в разных системах углерод—металл, с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в кристаллической решетке алмаза были обнаружены включения с участием металла. Включения в виде прослоек толщиной $\sim 80\text{—}120 \text{ \AA}$ залегают в плоскостях {111}, {100} и {113}, как было показано Вудсом. При достаточном количестве они, возможно, проявляются в ИК-спектре поглощения. Действительно, в длинноволновой части ИК-спектра ($\nu < 1000 \text{ см}^{-1}$) некоторых СА наблюдаются дополнительные по-

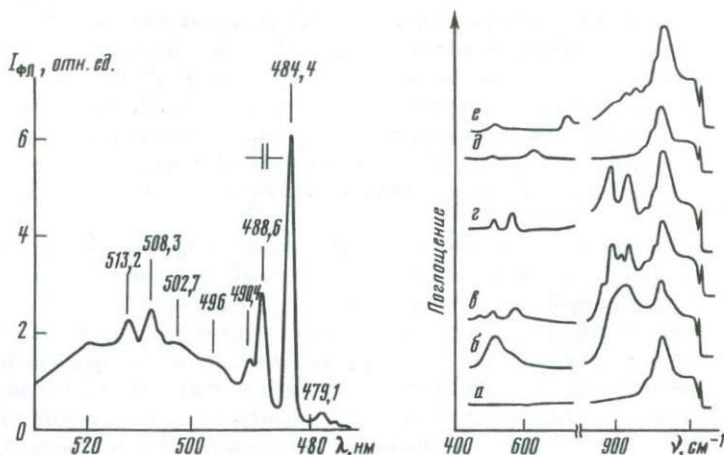


Рис. 15. Электронно-колебательная система 484 нм в ФЛ синтетического алмаза при 80К

Рис. 16. Спектры поглощения в однофононной области СА, выращенных из шихты разного состава [94]

а, б, в — шихта С—Ni—Mn; г — С—Co—Mn; д — С—Ni—Fe; е — С—Co—Fe

лосы, более слабые, чем главная полоса дефекта С [68, 94]. От содержания дисперсного азота в алмазе интенсивности этих полос не зависят. Для разных составов шихты при синтезе эти спектры различаются (рис. 16).

Вудсом отмечалось, что атомы металлов могут захватываться растущим кристаллом, образуя эпитаксиальные слои в решетке алмаза. В таком случае [94] слои с атомами металла, химически взаимодействующими с окружающими атомами углерода, можно представить как цепочки связанных между собой групп MeC_4 . Так как симметрия такой отдельной группы — T_d , то в ИК-спектре должны быть активными трижды вырожденные колебания ν_3 и ν_4 . К ним, по-видимому, относятся наиболее часто встречающиеся в спектрах алмазов, выращенных из систем С—Ni—Mn и С—Co—Mn, широкие полосы вблизи 900 и 500 cm^{-1} (рис. 16, б). Если один из атомов углерода в группе MeC_4 будет заменен атомом примеси, что может встретиться в переходной области металл—алмаз, или если примесью будет азот, то симметрия группы понизится до C_{3v} . Это приведет к появлению в спектре колебаний ν_1 и ν_2 и расщеплению на компоненты полос ν_3 и ν_4 . К колебаниям ν_1 и ν_2 , вероятно, относятся полосы 960 и 565—578 cm^{-1} , а к компонентам ν_3 и ν_4 — полосы 920, 860 или 860, 822 и 510, 485 cm^{-1} (см. рис. 16в, г). В спектрах алмазов из систем С—Co—Fe и С—Ni—Fe (см. рис. 16, д, е) эти особенности менее заметны, появляются дополнительные слабые полосы 990, 940 и 710, 620—650 cm^{-1} . Предложенная интерпретация, как признает автор [94], может быть одной из возможных.

Дефект CH_2 . В заключение упомянем работу, в которой исследовалась форма вхождения водорода в алмаз. Методом ИК-поглощения показано, что в алмазных пленках, полученных эпитаксиальным наращиванием из газовой среды с метаном на подложку из других материалов, отчетливо виден дублет полос 2850 и 2930 cm^{-1} , относящихся к колебаниям групп CH_2 по интерпретации Л. Д. Кисловского и Б. В. Спицына. Подсчитано, что концентрация этих углеводородных групп высока — до 0,1 ат.%. Предполагается, что они располагаются по границам ростовых микроблоков.

Благодаря тому, что алмаз обладает совокупностью уникальных физических свойств и прежде всего высокой стойкостью к действию температур и химически агрессивных сред, наивысшей теплопроводностью при $T > 80$ К, высокой радиационной и электрической прочностью, интерес к полупроводниковым алмазам очень велик. Такие кристаллы являются очень перспективными для создания новых приборов и электронных устройств с высокими эксплуатационными показателями, которые не могут быть достигнуты в настоящее время на основе других известных полупроводниковых материалов.

Природные полупроводниковые алмазы, относящиеся к типу *11b* физической классификации, чрезвычайно редко встречаются. Однако прогресс в разработке технологии синтеза полупроводниковых алмазов, а также возможность получения полупроводниковых алмазных слоев путем имплантации соответствующих ионов в безазотный алмаз [25] дают основание надеяться на решение в ближайшем будущем вопроса о требуемых для электронной техники алмазах.

Измерения температурной зависимости электропроводности, эффекта Холла, магнитосопротивления, а также особенностей поглощения в основной и длинноволновой ИК-областях спектра природных полупроводниковых алмазов подробно описаны Кемми и Ведеполем в [228]. В более поздних обзорах [223] дополнительно обсуждаются свойства синтетических и искусственно получаемых имплантацией полупроводниковых алмазов.

Дефект В. В настоящее время с помощью нейтронно-активационного анализа установлено, что *p*-проводимость природных алмазов типа *11b* определяется примесью бора [187, 223]. Для спектров поглощения таких алмазов (рис. 17, *a*) характерны линии 2460 (0,305), 2810 (0,348), 2936 см^{-1} (0,364 эВ), из которых линия 2810 см^{-1} — наиболее сильная, расщепляющаяся в триплет при низкой температуре. Система этих линий, как и более слабые полосы 3726 (0,462) и 4098 см^{-1} (0,508 эВ), относятся к электронным переходам в примесном атоме бора. Причем последние полосы являются результатом взаимодействия с колебанием решетки частотой $LO(L) \simeq 0,159$ эВ [228]. Поскольку в алмазах содержится какое-то количество донорной примеси азота, то концентрация нескомпенсированных акцепторов определяется соотношением

$$c_p - c_n = 0,63 \cdot 10^{16} I_{2810} = 0,54 \cdot 10^{14} \alpha_{2810}, \quad (22)$$

где I_{2810} и α_{2810} — соответственно интегральная и пиковая интенсивности линии 2810 см^{-1} [187, 223]. Сплошное поглощение, которое начинается с ~ 2985 см^{-1} (0,37 эВ) и показано на рис. 17, *a*, приписывается фотоионизации атомов бора. Поглощение уменьшается к УФ-части спектра и придает голубую окраску природным полупроводниковым алмазам. В области однофононного поглощения имеется полоса с максимумом 1290 см^{-1} , примерно в 25—50 раз более слабая, чем линия 2810 см^{-1} .

В природных алмазах концентрация бора достигает $\sim 5 \cdot 10^{17}$ см^{-3} , в то время как в СА, легированных бором, она может быть на два порядка больше [223]. Поэтому окраска таких СА, вырастающих преимущественно в форме куба, густо-фиолетовая, почти черная.

В спектре полупроводниковых СА, полученных в системе (C—Ni—Mn)+

а

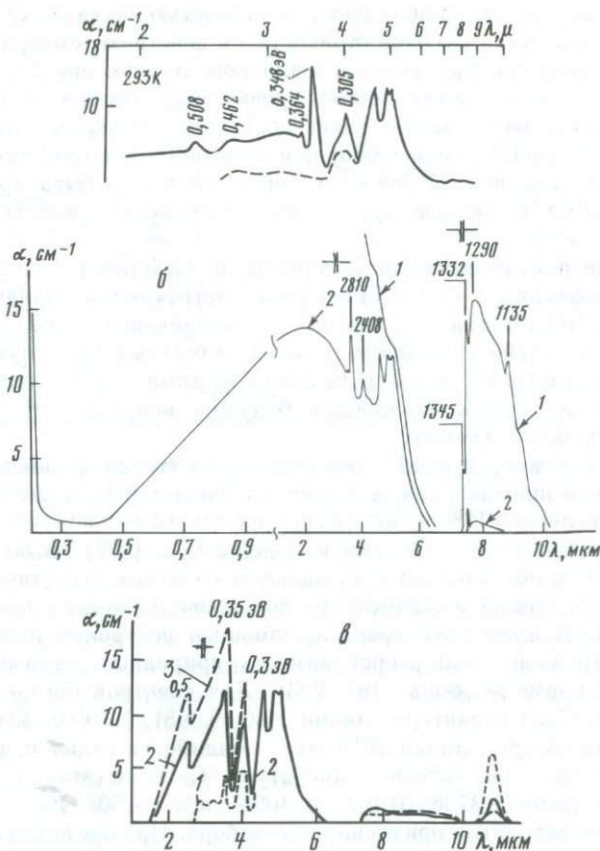


Рис. 17. Спектры поглощения полупроводниковых алмазов при 300К

а — природный алмаз типа 11b (пунктир — собственное поглощение алмаза) [236]; б — СА — с электропроводностью *p*-типа, выращенные из шихты с добавкой В (1) и В + Al (2); в — СА с электропроводностью *n*-типа, выращенные из шихты с добавками As при концентрациях (ат. %): 1 — ~ 1; 2 — 1,25; 3 — 2

+ В, широкая полоса 1290 см^{-1} , которая приписывается двум химически связанным атомам BN с сопутствующей линией 1332 см^{-1} (ω_R) (см. выше), увеличена по интенсивности в сравнении с природными алмазами. По данным [94], отношение $\alpha_{1290}/\alpha_{2810}$ может достигать ~ 0,3. Иногда отчетливо наблюдается главная полоса 1135 см^{-1} дефекта С. Системы полос дефектов BN и С в спектре ослабевают, если кристалл выращивается при добавлении в шихту кроме В азотсвязующих добавок, таких, как Al или Ti [68, 238] (рис. 17, б). При исследовании пластин СА с небольшой концентрацией В замечена разная окраска секторов, указывающая, что атомы бора захватываются при росте пирамид $\langle 111 \rangle$ [31, 94].

Неконтролируемые в графите примеси бора [1] являются причиной придания акцепторных свойств СА, выращенным из системы С—Ni—Mn с добавкой алюминия [68] и из системы С—Fe—Mg—Zn [1]. В обоих случаях геттером азота, по-видимому, являются Al и Mg. Спектр синтетического

алмаза с добавками Al тождествен спектру природных алмазов типа *IIb* (ср. рис. 13, *в* и рис. 17, *а*). Следовательно, легирования алмаза алюминием не происходит. В спектрах алмазов второй системы наблюдаются полосы поглощения дефектов В и BN, как в синтетических алмазах, специально легированных бором. Это можно приписывать большему содержанию бора в графите (в этом случае по сравнению с предыдущим).

Методом имплантации ионов бора в безазотный алмаз получены полупроводниковые слои, в спектрах электроотражения и фотопроводимости (ФП) которых Т. А. Каратыгиной и Е. А. Коноровой обнаружены полосы акцепторного бора с максимумами 0,305; 0,348 и 0,363 эВ, совпадающие по положению с наблюдавшимися в спектрах поглощения природных алмазов типа *IIb*.

Полупроводниковые пленки с проводимостью p -типа и аналогичными электрическими свойствами получены эпитаксиальным выращиванием из газовой смеси метана и диборана при содержании бора в ней до 0,7 ат. % по методике А. Е. Алексеенко, В. С. Вавилова и др. По данным ИК-спектров, в пленках имеется дефект BN, что делает их схожими с полупроводниковыми SA, выращенными в статических условиях.

В качестве одного из возможных вариантов объяснения полупроводниковых свойств природных алмазов следует упомянуть точку зрения, по которой акцепторная проводимость связывается с высокой плотностью дислокаций, образующих системы уровней и дислокационных зон в запрещенной зоне алмаза и выходящих на поверхность алмаза [128, 129]. При искусственном наведении дислокаций в безазотных алмазах в процессе пластической деформации были получены алмазы, обладающие дырочной электропроводностью, спектрами ФП-, ЭПР- и ИК-поглощения, близкими к спектрам природных алмазов типа *IIb*. Однако приходится иметь в виду, что при этом проводимость алмазов увеличивается всего на 2—3 порядка по сравнению с исходной электропроводностью, что не дает оснований отказываться от объяснения свойств алмазов типа *IIb* примесями бора в решетке алмаза.

Таким образом, в настоящее время установлено, что алмаз легко легируется атомами В и N, при этом атомы примесей замещают в кристаллической решетке атомы углерода. Нескомпенсированные атомы бора образуют акцепторные уровни, отстоящие от потолка валентной зоны алмаза на 0,305; 0,348 и 0,364 эВ. Фотоионизация дефекта происходит при $h\nu > 0,37$ эВ.

Как было показано выше, доноры в виде дефектов С и А имеют уровни, расположенные от дна зоны проводимости на $\sim 1,7$ и ~ 4 эВ соответственно. Рассмотрим другие возможности образования менее глубоких донорных уровней в алмазе. По данным Л. В. Лежейко, повышенная электропроводность n -типа достигается облучением алмазов-изоляторов тяжелыми ядерными частицами при дозах больших, чем 10^{16} см⁻² для протонов и 10^{19} см⁻² для нейтронов. Энергия ионизации соответствующих донорных уровней $E_n = 0,3—0,5$ эВ. Предполагается, что донорные центры в проводящих слоях алмаза являются ассоциациями из междоузельных атомов.

Однако этот метод для технического использования не пригоден, так как дефекты, ответственные за получение нужных электрических свойств, отжигаются при сравнительно низких температурах. Более перспективны другие способы создания примесной n -проводимости.

Дефект Li. Полупроводниковые алмазы n -типа можно получать путем

бомбардировки ионами Li^+ безазотного алмаза при энергии пучка 80—110 кэВ и дозе $(3-7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Только недавно установлено положение уровня лития, который отстоит от дна зоны проводимости на 0,14—0,09 эВ ($1130-726 \text{ см}^{-1}$) [26].

Дефект As. Другая возможность заключается в выращивании алмазов при обычных условиях статического синтеза с добавкой в шихту помимо Ti и In мышьяка As [68]. Ti и In в ростовой системе играют роль геттера азота и присадки, стабилизирующей рост кристалла. Метод выращивания разработан В. А. Лаптевым, Ю. М. Ротнером и др.

В спектре ИК-поглощения алмазов, синтезированных с добавкой As (рис. 17, в), наблюдается система полос с максимумами ~ 4085 (0,507), 2830 (0,351) и 2420 см^{-1} (0,30 эВ), интенсивность которых зависит от количества добавки, что и дало основание отнести их к дефектам с примесью мышьяка [68]. Полосу 0,507 эВ приписывают фонному повторению с частотой $LO(L)$ более сильной полосы 0,351 эВ, как и в случае алмазов, легированных бором. На тех же алмазах с As установлена корреляция между электрическими свойствами, содержанием в них мышьяка и интенсивностью соответствующих полос поглощения. Методом термо-ЭДС доказана n -проводимость этих кристаллов [78]. Выявленные спектральные особенности алмазов с добавками As подтвердились исследованиями Е. О. Прокопчук, Ю. М. Ротнера и др.

Успехи в получении алмазов, электропроводность которых обусловлена носителями разного типа, позволили создать первые структуры на алмазе с $p-n$ -переходами. Так, путем последовательной имплантации ионов В и Р в соседние участки безазотной пластинки с последующим ее отжигом был достигнут диодный эффект [25].

В. А. Лаптевым и Ю. М. Ротнером и др. описывается получение выпрямляющего действия алмаза с $p-n$ -переходом, выращенного последовательными актами синтеза с добавками примесей В, As или В, Р.

В заключение рассмотрим некоторые дефекты, появляющиеся в оптических спектрах природных алмазов типа *Ib* после радиационного облучения.

Дефект 815 нм. При облучении таких кристаллов потоком электронов с энергией 2 МэВ при 300К О'Доннел наблюдал слабое поглощение с бесфонной линией 815 нм (1,521 эВ), налагающееся на край поглощения системы *GR1*. Поглощение фотохромно, т. е. возникает при экспозиции алмаза светом с $\lambda < 620$ нм и «обесцвечивается» при освещении его в интервале 830—620 нм. Природа дефекта не установлена, в люминесценции он не проявляется.

Дефекты 5RL и 2BD. В КЛ полупроводниковых алмазов после их облучения электронами наблюдались дефекты, получившие обозначения 5RL и 2BD. Первый проявляется в области 360—270 (3,4—4,6), второй — в области 300—250 (4,0—4,9 эВ) [252]. В системе полос дефекта 5RL выделяются бесфонные линии 270,6 (4,581); 281 (4,407) и 282 нм (4,389 эВ). Наиболее сильная линия 270,6 нм повторяется с энергией фонона 0,236 эВ. В системе полос 2BD наблюдаются линии *F*- и *G*-серий, причем первая серия начинается с $F_1=259,5$ (4,777) с участием фонона 0,210 эВ, а другая — с $G_1=264$ нм (4,698 эВ) с фононом 0,220 эВ. Мазаччи и др. предполагают, что дефект 5RL является вакансией вблизи атома акцептора, т. е. VB, а дефект 2BD, возможно, связан с междоузельными атомами В [252].

В заключение отметим, что в главе дано описание многих из спектральных проявлений дефектов, известных в настоящее время. Авторы сознательно ограничились рассмотрением характеристичных и наиболее сильных систем полос и линий, обусловленных структурными дефектами, которые поэтому могут служить критерием присутствия последних в алмазе. Некоторые из слабых линий поглощения и излучения, не обсуждавшихся нами, упоминаются в работе [195].

ГЛАВА II

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОВ

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРЕ АЛМАЗА

Прямые наблюдения дефектов кристаллической решетки алмазов методами трансмиссионной электронной микроскопии [201] в сочетании с данными рентгеновской топографии [98], селективного травления [20] и т. д. позволили установить присутствие во всех исследованных кристаллах небольших (10^3 — 10^6 см⁻²) количеств дислокаций, большая часть которых располагается в виде пучков, расходящихся из центра кристалла (или от некоторых включений) к его поверхности. Эти дислокации являются дислокациями роста и, по-видимому, декорированы примесями. Линии таких дислокаций часто имеют четко выраженный резкий излом при переходе границ слоев роста, что, скорее всего, обусловлено зарождением дислокации нового ростового слоя на выходах дислокации предыдущего.

Несколько повышенная плотность дислокаций характерна для природных алмазов типа *IIa*, что связано с их отчетливо выраженным блочным строением. Размеры таких блоков варьируют в интервале 1—100 мкм.

Структура всех исследованных синтетических алмазов отличается от структуры природных главным образом содержанием большого (1—5%) количества металлических включений и различных дефектов упаковки, расположенных в плоскостях {111} алмазной решетки [101, 256].

Наиболее типичными нарушениями строения кристаллической решетки природных алмазов смешанного типа являются пластинчатые дефекты в плоскостях {100} решетки алмаза [215]. Линейные размеры этих пластин обычно составляют 5—100 нм [201, 202], хотя иногда и достигают «гигантских» размеров ~ 10 мкм [211, 257]. Толщина этих пластин оценивается различными авторами [201, 182], по данным электронной микроскопии, от 1 до 3 нм. Распределение этих дефектов по объему кристалла очень неоднородно и, как правило, образует концентрическую зональность, отражающую послойный рост алмаза. Причем размеры пластин в различных слоях часто различаются почти на порядок. Максимально наблюдавшаяся

концентрация этих плоских дефектов оценивается $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Присутствие таких пластинчатых образований, несомненно, связано с диффузным рассеянием рентгеновских лучей типа «шипов» по $\langle 100 \rangle$, характерных для большинства природных алмазов.

Другим дефектом, часто наблюдающимся в структуре природных алмазов, являются дислокационные петли размером 10—100 нм. Образование их связывается с коагуляцией избыточных высокотемпературных вакансий [201]. Такие петли располагаются в плоскостях {111} решетки алмаза, часто имеют форму вытянутую по $\langle 110 \rangle$, а внутри их на электронно-микроскопических изображениях иногда наблюдается полосчатый контраст, характерный для дефектов упаковки.

Кроме того, в алмазах различных типов физической классификации при тщательных электронно-микроскопических исследованиях с высоким разрешением удается обнаружить небольшие дефекты округлой формы, обладающие очень слабым дифракционным контрастом. В частности, дефекты такого рода размером 3—10 нм наблюдались в алмазах типа *Ib*, *III* и смешанного типа [183, 215, 227]. По данным анализа электронно-микроскопического контраста, эти дефекты не являются вакансионными кластерами, а имеют примесное происхождение.

ДИФFUЗНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В АЛМАЗАХ

Диффузное рассеяние (ДР) рентгеновских лучей кристаллами может быть разделено на две составляющие: тепловую и структурную. Однако в алмазе вследствие экстремально высоких значений упругих постоянных решетки [153] и характеристической температуры ($\theta = 2230 \text{ K}$) интенсивность теплового ДР настолько слаба, что его удается отчетливо наблюдать лишь при повышенных температурах [32]. Положение тепловых диффузных максимумов алмаза совпадает с селективными отражениями, а интенсивность их квадратично возрастает с удалением от начала обратной решетки. Кроме того, тепловые диффузные максимумы вследствие анизотропии имеют сложную форму, которая заметно изменяется вблизи различных узлов решетки алмаза.

Однако для большинства алмазов характерно гораздо более интенсивное ДР рентгеновских лучей, обусловленное не тепловыми колебаниями атомов, а нарушениями периодичности их кристаллического строения.

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей типа шипов по направлениям $\langle 100 \rangle$ вблизи рефлекса (111) природных алмазов показано в Табл. 1, г. Рассеяние этого типа было обнаружено в большинстве природных алмазов и согласно теории обусловлено присутствием в структуре алмаза пластинчатых дефектов в плоскостях {100}, т. е. плоских образований, наблюдавшихся электронно-микроскопическими методами. Исследованию этого явления и попыткам связать его с другими физическими свойствами алмаза посвящено довольно много работ [41, 242], результаты которых сводятся к следующему:

рассеяние типа шипов наблюдается только около основных (разрешенных) отражений и не обнаружено вблизи запрещенных рефлексов типа (100), (200) и т. д.;

интенсивности шипов по направлениям $[h00]$ связаны со значением индекса h и относятся как 5 : 100 : 75 : 5 : 30 для $h = 0, 1, 2, 3, 4$ соответственно;

распределение интенсивности рассеяния вдоль шипа в обратном пространстве изменяется с расстоянием от узла обратной решетки пропорционально r^{-m} , где $m \simeq 2,0$;

наблюдаемые эффекты ДР соответствуют пластинчатым дефектам с вектором смещения $\{100\} \frac{1}{3} \langle 100 \rangle$;

интенсивность шипов не зависит от температуры;

облучение алмаза частицами высоких энергий не вызывает появления шипов;

изотопный состав алмазов, имеющих шипы, на рентгенограммах обычно не показывает отклонений от нормы.

В работе [133] впервые было показано, что интенсивность шипов по $\langle 100 \rangle$ линейно коррелирует с величиной коэффициента поглощения полосы $B2 - \alpha_{B2}$ (7,3 мкм) в ИК-спектрах алмаза, т. е. диффузное рассеяние этого типа обусловлено присутствием в структуре алмазов оптически активных дефектов $B2$, которые и представляют собой пластинчатые дефекты в плоскостях $\{100\}$, обнаруженные электронно-микроскопическими методами. Позднее эти выводы подтверждены результатами работ [71, 103]. Эванс, однако, отмечает, что первоначальная корреляция может быть нарушена в результате высокотемпературной обработки алмаза.

Прямые дифрактометрические измерения интенсивности ДР в алмазах смешанного типа показали, что распределение интенсивности вдоль шипов вполне удовлетворительно аппроксимируется выражением

$$I_g = F^2 c r^{-m}, \quad (23)$$

где F — структурный фактор данного отражения; c — постоянная, зависящая только от концентрации дефектов $B2$.

Согласно теоретическим расчетам [80] при $m=2,0$, такой характер распределения интенсивности ДР может быть интерпретирован как проявление в чистом виде эффектов упругих искажений алмазной матрицы около дефектов. Однако экспериментальные данные (рис. 18) свидетельствуют о том, что m в данном случае непостоянно: при малых концентрациях ($\alpha_{B2} \leq 4 \text{ см}^{-1}$) $m \simeq 1,7$, а при больших может достигать $\simeq 2,4$. Более того, при больших удалениях от узла обратной решетки, характер изменения интенсивности рассеяния вдоль шипов заметно изменяется и может быть описан

$$I_g \sim \frac{\sin^2 \pi r t}{(\pi r t)^2}, \quad (24)$$

где t — толщина дефекта.

Зависимость (24) показана на рис. 18 пунктирной кривой.

Все это позволяет считать, что ДР рентгеновских лучей типа шипов по $\langle 100 \rangle$ обусловлено как эффектами формы самих дефектов $B2$, так и упругими искажениями матрицы вокруг них.

Окончательное решение вопроса о строении дефектов $B2$, полная интерпретация всех наблюдающихся особенностей ДР рентгеновских лучей и электронно-микроскопических контрастов на этих дефектах, скорее всего, возможны на основе создания конкретных моделей их структуры, согласующихся также и с их проявлениями в оптических спектрах алмаза. Большинство предложенных моделей строения пластинчатых дефектов предполагает наличие нарушенных атомных слоев в плоскостях $\{100\}$. Напри-

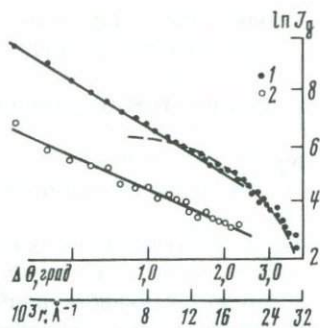


Рис. 18. Распределение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) вдоль шипов по $\langle 100 \rangle$ вблизи узла (111) обратной решетки двух алмазов смешанного типа

1 — $\alpha_{B2} = 20 \text{ см}^{-1}$, 2 — $\alpha_{B2} = 3 \text{ см}^{-1}$

мер, нарушения такого рода связываются с образованием плоских прослоек атомов примесного азота [197, 219]. В этом случае должна наблюдаться корреляция между концентрацией примесного азота в алмазе и величиной полосы $B2$ в ИК-спектрах алмаза, пропорциональной, как указывалось выше, концентрации дефектов $B2$. Однако экспериментальных доказательств существования такой зависимости до сих пор не получено. Тем не менее то обстоятельство, что дефекты $B2$ встречаются только в азотсодержащих алмазах, позволяет считать, что азот все же играет определенную роль в образовании этих пластинчатых дефектов и позволяет критически подходить к модели [257], где дефекты $B2$ предлагается рассматривать как плоские скопления внедренных атомов углерода.

Анализ фазово-контрастных дифракционных электронно-микроскопических изображений [182] позволил полностью отвергнуть модели дефектов $B2$ в виде вакансионных дисков и остановиться на смешанных углеродно-азотных или даже углеродно-водородных моделях, не исключая при этом и возможность участия вакансий. Однако и в этом случае однозначного решения проблемы строения дефектов $B2$ получить не удалось.

Дифракция рентгеновских лучей в алмазах чистого типа III , т. е. содержащих только дефект $B1$, исследована еще явно недостаточно, поскольку алмазы этого типа встречаются среди природных кристаллов редко. Тем не менее в работах [91, 138] сопоставлением данных прецизионных измерений параметров решетки алмазов типа III с величиной поглощения системы $B1$ однозначной взаимосвязи между ними не обнаружено.

ДР рентгеновских лучей в алмазах типа III резко отличается от рассеяния типа шипов в алмазах смешанного типа. Вблизи основных селективных отражений алмазов типа III наблюдаются округлые размытые экстрарефлексы (Табл. I, δ), интенсивность которых быстро убывает по мере удаления узла обратной решетки от сферы Эвальда.

По данным [87, 90], диффузное рассеяние в алмазах этого типа интерпретируется как размытие узлов обратной решетки по направлениям $\langle 111 \rangle$, т. е. обусловлено присутствием в структуре этих кристаллов пластинчатых дефектов в плоскостях $\{111\}$, которые и отождествляются с оптически активными дефектами $B1$ в соответствии с предложенной ранее моделью этих дефектов [136, 137] в виде дислокационных петель, «стабилизированных примесным азотом». Однако отсутствие данных по количественному сопоставлению между интенсивностью таких шипов по направлению $\langle 111 \rangle$ и величиной оптического поглощения полосы $B1$ не позволяет считать такую интерпретацию окончательной. Более того, другие исследования

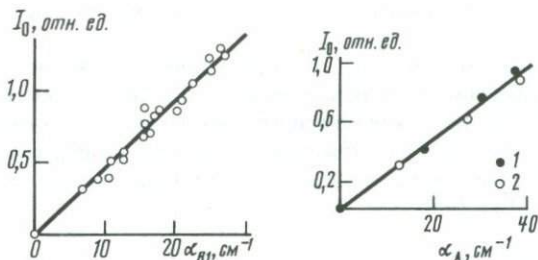


Рис. 19. Зависимость интенсивности диффузных эффектов от коэффициента поглощения главной полосы системы В1 (8,5 мкм) в ИК-спектрах алмазов чистого типа III

Рис. 20. Зависимость интенсивности диффузных эффектов от коэффициента поглощения главной полосы системы А (7,8 мкм) в ИК-спектрах алмазов чистого типа Ia (1) и смешанного (2)

[88] того же автора показали, что на рентгенограммах природных алмазов наблюдаются также диффузные шипы по направлениям $\langle 110 \rangle$, $\langle 210 \rangle$ и т. д., связь которых с какими-либо оптическими характеристиками алмазов вообще не прослеживается.

Количественные измерения интенсивности ДР рентгеновских лучей алмазами чистого типа III, тщательно отобранными методами оптической ИК- и УФ-спектроскопии, проведены дифрактометрическими методами в работе [71]. Результаты сопоставления интенсивности ДР рентгеновских лучей алмазами типа III (рис. 19) с величиной коэффициента поглощения главной полосы В1 системы в ИК-спектрах этих алмазов свидетельствуют о существовании между этими величинами линейной корреляции, т. е. позволяют считать, что диффузное рассеяние этого типа обусловлено оптически активными дефектами В1.

Исследование областей диффузного рассеяния (ОДР) рентгеновских лучей в пространстве обратной решетки алмазов типа III [71, 102, 103] позволяет считать, что присутствие в структуре алмаза оптически активных дефектов В1 связано с образованием вокруг узлов обратной решетки алмаза сферических ОДР, концентрических по отношению к узлам решетки. Распределение интенсивности ДР внутри этих областей симметрично узлам обратной решетки и в пределах доступных измерений может достаточно хорошо описываться гиперболическими функциями (23) при $m = 3,4 \pm 0,2$. Величина C (после нормирования на величину основных отражений обозначена I_0) при этом, как видно из данных, приведенных на рис. 19, пропорциональна интенсивности главной полосы поглощения В1 системы в ИК-спектрах алмаза, т. е. концентрации дефектов В1.

Анализ результатов исследования особенностей ДР рентгеновских лучей вблизи отражений (111), (220), (400) и (311) алмазов чистого типа III позволяет считать, что дефекты В1 представляют собой сферические изометричные примесные образования типа зон Гинье—Престона, когерентные решетке алмаза. Диаметр их, оцененный по протяженности ОДР в пространстве обратной решетки, не превышает ~ 8 нм.

Эти выводы вполне согласуются с результатами прямых электронномикроскопических исследований алмазов типа III с помощью дифракционной микроскопии (Табл. I, e), при которых в структуре этих алмазов обнаружено большое количество дисперсных дефектов, размеры которых не превышают ~ 10 нм, а концентрация достигает $\sim 10^{16}$ см $^{-3}$. Однако

полученных данных пока недостаточно для построения конкретной модели структуры дефектов $B1$.

Алмазы чистого типа Ia встречаются в природе крайне редко, поэтому исследование дефектов A , азотное происхождение которых не вызывает сомнения [217], всегда осложняется трудностями, связанными с подбором образцов. Сопоставление денситометрических измерений с тем обстоятельством, что параметры решетки (нм) алмаза прямо пропорциональны концентрации дефектов [91, 217]

$$\Delta a = 5,2 \cdot 10^{-7} \alpha_A \quad (25)$$

позволило установить, что азот в этом случае замещает атомы углерода. Относительно строения этих дефектов существуют серьезные разногласия. Так, по мнению авторов [133, 135], эти дефекты являются парными ассоциациями замещенных атомов примесного азота, расположенных в соседних узлах кристаллической решетки алмаза, образование которых происходит за счет встраивания таких пар в решетку из окружающей среды в процессе роста алмаза. Однако, по данным измерения теплопроводности алмазов, эти дефекты проявляются в рассеянии фононов либо как агрегаты из нескольких атомов азота [174], либо как одиночные атомы (см. гл. III).

Результаты исследования ДР рентгеновских лучей алмазами чистого типа Ia приведены в работах [71, 103]. При этом вблизи основных отражений алмаза обнаружены слабые округлые диффузные отражения (Табл. 1, ж), гораздо менее интенсивные, чем в алмазах типа III . Измерения, проводимые при температуре жидкого азота, показали, что интенсивность этих экстрарефлексов практически не зависит от температуры. ОДР, вызывающие эти эффекты, имеют форму сфер концентричных узлам обратной решетки алмаза, а распределение интенсивности рассеяния внутри их, по данным дифрактометрических изменений, так же хорошо описывается выражением (23) при $m = 1,7 \pm 0,2$. Результаты сопоставления интенсивности ДР рентгеновских лучей с величиной коэффициента поглощения главной полосы A системы поглощения в ИК-спектрах алмазов чистого типа Ia показаны на рис. 20 и свидетельствуют о том, что этот тип ДР вызывается дефектами A . Кроме того, на том же рисунке приведены результаты расчетов (точки 2) интенсивности ДР, вызываемые дефектами A в алмазах смешанного типа. Метод получения таких данных описан ниже.

Оценка формы и размеров дефектов A , проведенная по протяженности ОДР, вызываемых ими в пространстве обратной решетки алмаза [102], показала, что эти дефекты имеют сферическую форму, а диаметр их не превышает ~ 4 нм. Аналогичные образования с диаметром ~ 3 нм наблюдались электронно-микроскопическими методами в алмазах, в спектрах которых присутствовала A -система полос поглощения [183, 227].

Как показано выше, все наиболее типичные для природных алмазов смешанного типа оптически активные дефекты A , $B1$, и $B2$ вызывают различные эффекты ДР рентгеновских лучей, характеризующиеся своими закономерностями. В структуре алмазов смешанного типа, к которым относятся абсолютное большинство природных кристаллов, дефекты A , $B1$ и $B2$ присутствуют одновременно. Поэтому картины диффузного рассеяния в них должны быть достаточно сложными. При этом, скорее всего, происходит простое суммирование интенсивностей всех диффузных отражений, так как возникновение интерференционных явлений в результате упорядоченного

расположения этих дефектов относительно друг друга маловероятно. Действительно, экспериментально наблюдаемые картины ДР имеют монотонный характер, и участков с нулевой интенсивностью в пределах ОДР не обнаружено. Поэтому, используя данные по закономерностям рассеяния рентгеновских лучей каждым из описанных дефектом, может быть учтен вклад их в общую картину рассеяния в алмазах смешанного типа.

Поскольку абсолютные концентрации всех этих дефектов оцениваются весьма приблизительно, то сравнение интенсивностей диффузных эффектов целесообразно проводить, нормируясь по величине коэффициентов поглощения главных полос A , B_1 и B_2 систем в ИК-спектрах алмазов. При равенстве этих коэффициентов для интенсивностей диффузных эффектов от дефектов A , B_1 и B_2 получено соотношение 1 : 2 : 30 соответственно.

Учитывая это соотношение, а также то обстоятельство, что коэффициенты поглощения главных полос B_1 и B_2 систем в алмазах смешанного типа обычно примерно равны (или вводя соответствующие поправки на величины этих коэффициентов в исследуемом алмазе по данным ИК-спектроскопии), можно показать, что заметный (более 20%) вклад в общее диффузное рассеяние дефекты B_1 вносят только в непосредственной близости от узлов обратной решетки в пределах $3 \cdot 10^{-2}$ нм⁻¹. При больших удалениях от узла рассеяние от дефектов B_1 может не учитываться, особенно, если учесть, что и по чисто геометрическим соображениям перекрытие дифракционных максимумов от дефектов B_1 и B_2 существенно уменьшается. Аналогичные расчеты для дефектов A показывают, что их вклад в общее диффузное рассеяние еще меньше. Разделить на рентгенограммах алмазов смешанного типа диффузные отражения от дефектов B_1 и A практически невозможно, поскольку их максимумы полностью перекрываются. Однако, учитывая описанные выше закономерности, интенсивность их можно выразить через интенсивность шипов по $\langle 100 \rangle$ от дефектов B_2 , например, для узла (111) (медное излучение):

$$I_A = I_{B_2} / 30 \alpha_{B_2} \cdot \alpha_A (\Delta\theta)^{0.5}, \quad (26)$$

$$I_{B_1} = I_{B_2} / 15 \alpha_{B_2} \cdot \alpha_{B_1} (\Delta\theta)^{-1.2}, \quad (27)$$

где $\Delta\theta$ — угол отклонения плоскости {111} от брегговского положения; I_A , I_{B_1} , I_{B_2} — интенсивности диффузных эффектов от соответствующих центров; α_A , α_{B_1} , α_{B_2} — коэффициенты поглощения главных полос A , B_1 и B_2 систем поглощения в ИК-спектрах алмазов.

Суммарный максимум от дефектов A и B_1 в этом случае равен

$$(I_A + I_{B_1}) = \frac{I_{B_2} [\alpha_A (\Delta\theta)^{1.7} + 2\alpha_{B_1}]}{30 \alpha_{B_2} (\Delta\theta)^{1.2}}. \quad (28)$$

Все величины, входящие в это выражение, могут быть измерены и результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными картинами ДР, как это показано на рис. 21. Как видно из этого рисунка, совпадение расчетных (I) и экспериментальных (II) максимумов достаточно хорошее (хотя крылья этих отражений, скорее всего, несколько искажены). Это свидетельствует о правомерности изложенных выше представлений о формировании картины ДР рентгеновских лучей в алмазах смешанного типа. Поэтому результаты, полученные на алмазах этого типа, были использованы

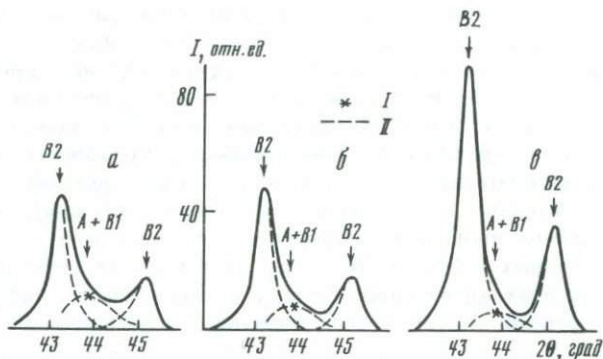


Рис. 21. Проявление диффузных эффектов от дефектов А, В1 и В2 в суммарной картине диффузного рассеяния рентгеновских лучей (CuK α -излучение) алмазами смешанного типа

а — $\alpha_A = 39$; $\alpha_{B1} = 10$; $\alpha_{B2} = 8$; б — $\alpha_A = 28$; $\alpha_{B1} = 8$; $\alpha_{B2} = 9$; в — $\alpha_A = 13$; $\alpha_{B1} = 12$; $\alpha_{B2} = 18$; I — расчетные, II — экспериментальные значения

для получения дополнительных данных по ДР рентгеновских лучей на дефектах А. Для этого величина I_A в алмазах смешанного типа определялась как разность графически выделенных максимумов и I_{B1} , рассчитанной по формуле (27). Полученные значения после нормировки на величину основных отражений алмаза приведены на рис. 20 и хорошо согласуются с результатами измерений на алмазах чистого типа 1а.

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в синтетических алмазах. При рентгеновских исследованиях монокристаллов синтетических алмазов вблизи отражений типа (111) также обнаруживаются эффекты ДР рентгеновских лучей в форме шипов, вытянутых вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. Интенсивность этих шипов невелика и заметно изменяется от кристалла к кристаллу. Наблюдение их существенно осложняется тем, что в синтетических алмазах около отражений алмазной решетки часто проявляются довольно интенсивные размытые рефлексы от крупных металлических включений, захваченных кристаллом из ростовой среды. Параметры решетки алмаза и этих включений обычно настолько близки, что рефлексы металлической фазы чаще всего перекрывают области проявления диффузных эффектов. Это является основной причиной того, что в настоящее время невозможно однозначно решить, насколько такие эффекты характерны для всех синтетических монокристаллов.

Причиной этого вида диффузного рассеяния являются пластинчатые дефекты в плоскостях {111} алмазной решетки. Поскольку трудно предположить протекание сколь-нибудь значительных процессов диффузии за время роста синтетических алмазов, то возникновение таких дефектов обычно связывают с захватом тонких металлических или карбидных пленок (возможно, эпитаксиального происхождения), образующихся на октаэдрических гранях растущего кристалла, что, возможно, является также и одной из причин формирования в структуре синтетических алмазов большого количества дефектов упаковки [101, 256].

Однако данных такого рода исследований пока еще явно недостаточно для того, чтобы считать такую интерпретацию бесспорной и окончательной.

Проблемы, возникающие при измерениях прочностных характеристик алмаза, связаны в основном с двумя факторами: во-первых, с трудностями выбора метода и условий механических испытаний столь высокопрочного материала; во-вторых, с низкой надежностью и особенно воспроизводимостью полученных данных, поскольку микро- и макроструктура большинства природных и синтетических кристаллов отличаются значительной неоднородностью, а возможности целенаправленного формирования заданных структур в алмазе сами по себе еще очень проблематичны и находятся на стадии изучения. Поэтому для получения достаточно объективных данных при измерениях прочностных особенностей алмаза необходимо предварительно проводить всестороннее изучение структурных особенностей каждого испытываемого кристалла с последующим тщательным отбором образцов для испытаний. Значительные осложнения возникают также и в связи с высокой трудоемкостью обработки алмаза при изготовлении образцов, удовлетворяющих условиям корректных физико-механических измерений.

Все эти трудности при измерениях механических свойств алмаза являются причиной того, что в технологической практике испытаний ограничиваются, как правило, различными методами раздавливания алмазных зерен, предварительно рассортированных по размерности. В качестве показателя прочности при этом используется нагрузка разрушения, что делает эти методы малоинформативными относительно прочностных параметров самого материала, поскольку большую роль при таких испытаниях играют форма кристалла, ориентация и размеры инородных включений, состояние поверхности алмаза, его ориентация относительно оси приложенной нагрузки и т. д. Естественно, что учет каких-либо структурных особенностей, а тем более их количественная оценка в таких условиях практически невозможны. Воспроизводимость таких измерений прочности (даже в случае наиболее корректных испытаний) также очень низка. Так, при раздавливании синтетических кристаллов между алмазными наковальнями их предел прочности на сжатие колеблется в зависимости от размеров алмазов от 0,67 до 17,5 ГПа [161]. В работе [213] в аналогичных условиях получены значения 0,25—1,66 ГПа, а при испытаниях на срез $\sim 0,3$ ГПа.

Все эти данные относятся к пределу прочности алмаза и мало что говорят о его упругой и пластической деформации. Наиболее важные упругие константы алмаза приведены в табл. 8.

Упругие свойства алмаза по сравнению с параметрами других твердых веществ имеют экстремальные значения.

Пластическое течение алмаза наблюдалось как при высоких, так и при комнатных температурах, в камерах высокого давления, при изгибе алмазных пластин [202, 255] и при деформации алмазных фрагментов в электронном микроскопе.

Однако количественные оценки характеристик пластической деформации алмаза получены главным образом путем измерения твердости различных алмазов. Основные трудности при испытаниях алмаза на твердость связаны с высокими значениями его упругих параметров и одинаковой твердостью образца и индентора. Все это приводит к тому, что величины пластической и упругой деформации при инденторных испытаниях алмаза вполне сопоставимы, т. е. эффекты упругого восстановления отпечатков индентора после снятия нагрузки весьма значительны. Поэтому результаты измерения

Таблица 8

Упругие характеристики алмаза [153]

Параметр	Обозначение	Величина
Упругие постоянные, ГПа	C_{11}	1076
	C_{12}	125
	C_{44}	576
Коэффициент упругой податливости, 10^{-4} ГПа $^{-1}$	S_{11}	9,5
	S_{12}	0,99
	S_{44}	17,4
Модуль сдвига, ГПа	G	536
Модуль Юнга, ГПа	E	1145
Коэффициент Пуассона	ν	0,068
Модуль всестороннего сжатия, ГПа	B	442
Коэффициенты Ламэ, ГПа	μ	536
	λ	85
Отношение анизотропии	A	1,21
Фактор анизотропии, ГПа	H	201

твердости разными авторами с использованием различных инденторов и режимов испытаний часто существенно различаются (табл. 9) [45]. По мнению В. И. Мальнева, оптимальным с этой точки зрения является использование при измерениях инденторов Кнуппа. Однако при этом возникают дополнительные трудности, связанные со взаимной ориентацией образца и индентора. Поэтому более рациональным решением этой проблемы можно считать предложение использовать для характеристики твердости алмаза величину контактного давления p_0 [45]. Согласно анализу, проведенному в этой работе, величины восстановленной и невосстановленной твердости, по Мейеру, ($H_{м, \text{вос}}$ и $H_{м, \text{невос}}$) связаны с P_0 соотношениями:

$$H_{м, \text{вос}} = \frac{p_0 [1 + \exp(-2\beta)]^2}{2 \exp(-2\beta) [1 + \exp(-2\beta) + 2\beta]}, \quad (29)$$

$$H_{м, \text{невос}} = \frac{2p_0}{[1 + \exp(-2\beta) + 2\beta]} \quad (30)$$

для алмаза: $\beta = 4\bar{n}p_0(1 - \nu^2)/E \operatorname{tg} \gamma$, где γ — угол заострения конуса, E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона.

На рис. 22 представлены зависимости p_0 и $H_{м}$ алмаза от температуры. Хорошее совпадение этих величин наблюдается только при $H_{м} \leq 75$ ГПа.

В результате экспериментальных измерений установлена заметная анизотропия твердости различных граней кристаллов, которая, по данным А. С. Семеново-Тян-Шанской, выражается в том, что значения H для плоскостей (100), (110) и (111) относятся примерно как 1 : 1,3 : 1,7 соответственно.

В работах [95, 178] отмечено заметное уменьшение ($\sim 1,5$ раза) измеряемой твердости алмаза при увеличении нагрузки на индентор от 2 до 10 Н, что связано с нарушением закона подобия размеров отпечатка индентора. Поэтому для уменьшения ошибки, связанной с этим явлением,

Таблица 9

Твердость алмаза при испытаниях на вдавливание [45]

Твердость <i>H</i> , ГПа	Нагрузка <i>p</i> , Н	Плоскость
Индентор Виккерса		
155	0,5	(111)
100—336	0,3—4	(100)
100—800	2	(111)
Индентор Берковича		
111—152	0,5	(?)
87—144	1	(?)
54—101	2	(?)
58—225	1	(100)
58—219	2	(100)
142	4	(100)
74	1,5	(110)
74—80	2	(110)
111	1,5	(111)
87—110	2	(111)
Индентор Кнуппа		
186	1	(100) ⟨?⟩*
152	2	(100) ⟨?⟩
125	4	(100) ⟨?⟩
75—90	10	(100) ⟨?⟩
96	10	(100) ⟨100⟩
69	10	(100) ⟨110⟩
89	10	(100) ⟨120⟩

* Для индентора Кнуппа указана ориентация большой диагонали.

измерения твердости алмаза желательно проводить при возможно более высоких нагрузках (~ 10 Н), когда влияние величины нагрузки существенно уменьшается.

Однако, несмотря на отмеченные выше трудности, именно методами измерения твердости удалось исследовать температурную зависимость прочности алмаза, в результате чего установлено следующее [22, 149]: алмаз весьма быстро разупрочняется с температурой (температура резкого падения твердости $\simeq 1700$ К); алмаз имеет малое деформационное упрочнение; пластическая деформация алмаза при высоких температурах идет по дислокационному механизму, характерному для ковалентных кристаллов с высокими барьерами Пайерлса; энергия активации движения дислокаций в алмазе составляет 2,2—2,6 эВ, активационный объем $20 \cdot 10^{24}$ см³, температура хрупкого перехода оценена в ~ 1500 К.

Необходимо однако отметить, что во всех этих работах влияние структурных дефектов примесного происхождения в исследованных алмазах либо не учитывалось, либо устранялось путем подбора кристаллов, соответствующих определенному типу (например, синтетических), относящемуся обычно к типу *1b* или наиболее распространенных природных алмазов смешанного типа. Между тем влияние ряда структурных дефектов на механические свойства алмаза настолько эффективно, что проявляется даже при технологических промышленных испытаниях [95, 161], а более точные измерения указывают на существование определенных закономерностей.

Например, при увеличении концентрации одиночного примесного азота в синтетических алмазах отмечено некоторое уменьшение их твердости [95]. В работе [52] при измерениях твердости алмазов с различным характером и интенсивностью люминесценции, связанной с примесным составом природных алмазов, обнаружено возрастание твердости люминесцирующих кристаллов почти на 40% по сравнению с нелюминесцирующими. Весьма заметное увеличение твердости обнаружено в зональных алмазах при переходе на одном и том же кристалле из зоны, не содержащей примесных

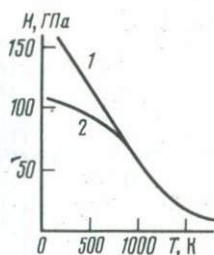


Рис. 22. Температурная зависимость твердости (1) и среднего контактного давления (2) под индентором в алмазах смешанного типа [45]

образований, в зону с их высокой концентрацией [45]. Упрочнение алмаза примесными дефектами обнаружено и при трехточечном изгибе алмазных пластин в интервале температур 2000—2100 К [255]. При этом отмечено и увеличение температуры хрупкого перехода. Присутствием в структуре алмаза пластинчатых образований (В2 дефектов) объясняется и увеличение (при инденторном нагружении) длительной прочности алмазов при 1800—2100 К [203].

Характерным является то, что все перечисленные выше эффекты повышения твердости связываются авторами главным образом с упрочняющим влиянием дефектов В2, хотя конкретных количественных зависимостей нигде не приводится. Между тем алмазов, содержащих в своей структуре только дефекты В2, до сих пор не обнаружено, поскольку они всегда сопровождаются дефектами А и В1, влияние которых на прочность алмаза представляет самостоятельный интерес.

Например, измерения твердости алмазов чистого типа III показали, что присутствие дефектов В1 приводит к заметному (~ 10 ГПа) увеличению твердости, хотя конкретные закономерности здесь тоже не прослеживаются [62]. С другой стороны, влияние дефектов В1 на твердость алмаза полностью отрицается в работе [89], где исследовался кристалл алмаза с неравномерным распределением этих дефектов по объему.

Дисперсионное упрочнение алмаза примесными дефектами. Целенаправленное исследование влияния дефектов В1 на прочность алмаза проведено на примере алмазов чистого типа III в работах [104, 105]. Отбор и определение относительной концентрации дефектов, т. е. коэффициента поглощения главной полосы В1 системы поглощения проводились методами ИК-спектроскопии. Равномерность распределения дефектов по кристаллу контролировалась методами УФ-топографии и локальной ИК-спектроскопии. Совершенство кристаллического строения и ориентация по плоскости [110] каждого кристалла оценивались рентгенографически. Измерения твердости проводились при 300 и 1300 К. Использовались инденторы Виккерса и Берковича с нагрузками 5 и 10 Н.

Результаты этих измерений показали, что твердость алмазов типа IIa

в среднем равна 80 и 30 ГПа при 300 и 1300 К соответственно, а твердость алмазов типа III монотонно возрастает с увеличением концентрации дефектов $B1$. Величина приращения твердости при этом практически не зависит от температуры измерений и достигает ~ 10 ГПа, что при 1300 К составляет более 30% от твердости беспримесных алмазов типа IIa. Поэтому для интерпретации полученных данных вполне правомерно могут быть привлечены теории дисперсионного упрочнения, связывающие прочностные характеристики кристаллов с механизмами взаимодействия дислокаций с примесными образованиями типа зон Гинье—Престона. Согласно этим теориям, при пластической деформации кристалла дислокации могут либо, оставаясь практически прямыми, перерезать выделения, вызывая их сдвиг, либо огибать их по механизму Орована [58], оставляя после прохождения каждой дислокации вокруг выделения дислокационные петли.

Возрастание напряжения сдвига $\Delta\tau$, связанное с перерезанием дефектов дислокациями, обусловлено затратами энергии на образование дополнительной поверхности раздела дефект—матрица и нарушением строения самого дефекта. Для сферических частиц, какими согласно данным рентгенографии являются дефекты $B1$, в этом случае имеем

$$\Delta\tau = \gamma(\pi f)^{0.5}/2b, \quad (31)$$

где f — объемная доля дефектов, b — вектор Бюргерса дислокации, γ — удельная энергия дополнительной поверхности, образующейся при сдвиге дефекта после прохождения дислокации.

По модели Орована дополнительное напряжение сдвига связано с линейным натяжением дислокации при выгибании ее между дефектами и в первом приближении может быть описано выражением

$$\Delta\tau \simeq Gb/\lambda_s \quad (32)$$

или более точно [58] с учетом размера частиц

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{4\pi(\lambda_s/2 - R_s)} \ln \frac{(\lambda_s/2 - R_s)}{b}, \quad (33)$$

где λ_s и R_s — усредненные расстояния между дефектами и их эффективный радиус в плоскости скольжения. По Келли [58], для сферических дефектов

$$\lambda_s = R(2\pi/3f)^{0.5}, \quad (34)$$

$$R_s = R(2/3)^{0.5}, \quad (35)$$

где R — радиус дефекта.

Кроме того, в случае реализации механизма Орована определенный интерес представляет также теория Анселла и Ленела, согласно которой при значительной пластической деформации материала (что соответствует случаю инденторных измерений) упрочнение определяется не выгибанием дислокации между дефектами, а разрушением самих дефектов под воздействием напряжений, генерируемых остаточными петлями Орована, которые образуются вокруг дефектов после прохождения дислокаций. Тогда для сферических частиц радиусом меньше критического

$$R_{кр} = Gb/\sigma_s \quad (36)$$

приращение предела текучести составляет

$$\Delta\sigma_s = Gf^{1/3}/4C(0,82 - f^{1/3}), \quad (37)$$

а для дефектов с радиусом больше $R_{кр}$

$$\Delta\sigma_s = (GG^*b/2\lambda_s C)^{0,5}, \quad (38)$$

где $C = 30$, G^* — модуль сдвига дефекта.

Используя соотношение Марша

$$\Phi = 0,6 \ln [3E/\sigma_s(4 + \nu)] + 0,28 \equiv \frac{H}{\sigma_s}, \quad (39)$$

оценка величины $R_{кр}$ в алмазе по уравнению (36) при 300 К дает $R_{кр} \approx 3$ нм, а при 1300 К — $R_{кр} \approx 14$ нм. Таким образом, модель Анселла и Ленела предсказывает изменение механизма дисперсного упрочнения в зависимости от температуры испытаний.

При пластической деформации кристаллов реализуется механизм, идущий с меньшими затратами энергии, т. е. с наименьшими значениями $\Delta\tau = 0,5 \sigma_s$. Поэтому из соотношений (31), (32) и (34) можно определить критический радиус дефектов

$$R_{кр} = \frac{Gb^2\sqrt{b}}{\gamma l}. \quad (40)$$

Дефекты, радиус которых меньше этого значения, перерезаются дислокациями, а при больших размерах дислокации проходят между ними по механизму Орована.

Величину γ можно оценить как среднее значение границ наклона и скручивания [58] $\gamma \approx 0,036 Gb$. (41) Тогда для алмаза получим $R_{кр} \approx 5,5$ нм, что заметно больше радиуса дефектов $B1$ и равного ~ 4 нм. Таким образом, механизм перерезания дефектов $B1$ дислокациями при пластической деформации алмаза является предпочтительным.

Коэффициент оптического поглощения α_{B1} главной полосы $B1$ системы в ИК-спектрах поглощения алмаза линейно связан с объемной концентрацией дефектов $B1$. Поэтому представив $f = k\alpha_{B1}$ (k — коэффициент пропорциональности), из уравнений (31), (32), (37) и (38) с использованием соотношений (34) и (39) получим следующие выражения:

для механизма перерезания

$$\Delta H = 0,064 Gk^{0,5} \Phi \alpha_{B1}^{0,5}; \quad (42)$$

для модели Орована

$$\Delta H = 0,087 Gk^{0,5} \Phi \alpha_{B1}^{0,5}; \quad (43)$$

для теории Анселла и Ленела

$$\frac{1}{\Delta H} = \frac{120}{G\Phi} (0,82k^{1/3} \alpha^{-1/3} - 1). \quad (44)$$

Принимая $G \approx G^*$, имеем

$$\Delta H = 0,021 Gk^{0,25} \Phi \alpha_{B1}^{0,25}. \quad (45)$$

Математическая обработка результатов измерения твердости алмазов типа III показала, что экспериментальная зависимость роста твердости от величины α_{B1} (рис. 23) лучше всего описывается выражением

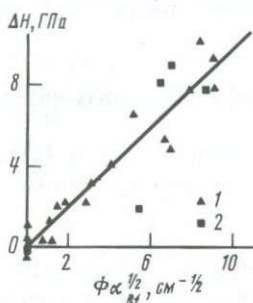
$$\Delta H \sim \Phi \alpha_{B1}^{0,5}, \quad (46)$$

т. е. соответствует соотношениям (42) и (43), тогда как уравнения (44) и (45) не согласуются с экспериментальными зависимостями. Следовательно,

модель Анселла и Ленела неприменима в случае дефектов $B1$, на что указывает также неизменный характер упрочнения алмаза при высоких и низких температурах.

Как указывалось выше, по энергетическим соображениям предпочтительной является модель перерезания дефектов. Об этом свидетельствует также и сравнение величин упрочнения, получаемых после соответствующих подстановок из выражений (31) и (33) (выражение (37) дает более точные и несколько меньшие значения упрочнения по модели Орована по сравнению

Рис. 23. Приращение твердости в зависимости от коэффициента поглощения главной полосы $B1$ системы поглощения алмазов чистого типа III при $T=293$ (1) и 1273 К (2) по результатам работ [62, 104, 105]



с уравнением (32)). При этом упрочнение даже по уравнению (33) более чем на 20% превышает упрочнение, полученное по уравнению (31).

Сопоставляя выражение (42) с экспериментальной зависимостью, приведенной на рис. 23, получаем $k \approx 8 \cdot 10^{-4}$ см. Тогда для концентрации C_{B1} дефектов $B1$ можно записать

$$C_{B1} = 3k\alpha_{B1}/4\pi R_{B1}^3, \quad (47)$$

где R_{B1} — радиус дефектов. Наибольшее значение α_{B1} , наблюдавшееся в алмазах, составляет $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Поэтому предельную концентрацию дефектов $B1$ можно оценить $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Эта величина хорошо согласуется с независимыми расчетами концентрации этих дефектов, проведенными с учетом силы осциллятора для бесфононной полосы $N9$ [193].

Таким образом, правомерно считать, что дефекты $B1$ вызывают дисперсионное упрочнение алмаза, обусловленное дополнительными затратами энергии на перерезание этих дефектов дислокациями. Этот вывод хорошо согласуется также с тем обстоятельством, что при этом механизме деформационное упрочнение материала невелико, как это отмечается в случае алмаза, в то время как остальные рассмотренные модели предусматривают весьма значительное деформационное упрочнение, обусловленное остаточными дислокационными петлями, возникающими вокруг дефектов.

Рассматривая с этих позиций роль других типичных для алмаза примесных образований — дефектов A и $B2$, можно высказать ряд довольно обоснованных предварительных соображений.

Поскольку размеры дефектов A заведомо меньше, чем размеры дефектов $B1$, то можно считать, что при пластической деформации алмаза они также должны перерезаться скользящими дислокациями. Величина дисперсионного упрочнения при этом должна быть примерно на порядок больше, чем в случае дефектов $B1$, поскольку концентрация дефектов A на ~ 2 порядка больше, чем концентрация дефектов $B1$. Действительно, экспериментальные измерения показывают, что увеличение твердости алмазов чистого типа Ia за счет дефектов A достигает ~ 70 ГПа.

Оценка упрочнения, связанного с дефектами $B2$, значительно сложнее вследствие нестабильности их размеров и из-за необходимости учета их ориентации по отношению к плоскости скольжения и вектору Бюргера дислокаций.

На первый взгляд размеры этих пластинчатых дефектов в двух направлениях достаточно велики для того, чтобы мог реализоваться механизм Орована, когда дополнительное упрочнение описывается выражением (32). С другой стороны, дополнительное напряжение сдвига, необходимое для перерезания таких пластин, описывается выражением [58]

$$\Delta\tau = \gamma l_{\text{эф}} / b \lambda_s, \quad (48)$$

где $l_{\text{эф}}$ — эффективные размеры пластинчатого образования в плоскости скольжения.

Решая уравнения (32) и (48) относительно $l_{\text{эф}}$, получим критические размеры, при которых еще может происходить перерезание

$$l_{\text{кр}} = Gb^2 / \gamma. \quad (49)$$

Оценив величину γ согласно уравнению (41), получаем $l_{\text{кр}} \approx 7,0$ нм. Эта величина заведомо больше, чем толщина дефектов $B2$, которая даже по максимальным оценкам не превышает $\approx 3,0$ нм, но меньше их линейных размеров. Поэтому для дальнейшего анализа необходим учет ориентационных соотношений между габитусом этих пластинчатых образований и вектором Бюргера дислокаций в алмазе $\mathbf{b} = 1/2a \langle 110 \rangle$. Результаты такого анализа показывают, что в этом случае механизм перерезания, по-видимому, наиболее реален. Величина упрочнения в этом случае не слишком велика и должна достигать не более 4—5 ГПа. Однако окончательно и однозначно решить вопрос о механизме взаимодействия дефектов $B2$ с дислокациями без экспериментальных исследований не представляется возможным хотя бы потому, что оценка величины γ , определяющей критические размеры дефектов и величину упрочнения, возможна сейчас лишь в первом приближении, а толщина и структура дефектов $B2$ остаются пока спорными. Необходимо, однако, отметить, что если в силу тех или иных причин механизм Орована все же реализуется в случае дефектов $B2$, то они могут играть более значительную роль среди других упрочняющих дефектов, поскольку по предварительным оценкам (см. уравнение (33)) увеличение твердости при этом может достигать ~ 15 ГПа. Если же все рассмотренные дефекты взаимодействуют с дислокациями по механизму перерезания, то можно ожидать, что их упрочняющие эффекты носят аддитивный характер, так как в этом случае упрочнение определяется не размерами и плотностью дефектов, а главным образом их объемной долей. Суммарное увеличение твердости при этом должно достигать ~ 80 ГПа, что вполне совпадает с различиями в твердости алмазов типа IIa и смешанного типа.

Необходимо иметь в виду, что все рассмотренные механизмы относятся к взаимодействиям ближнего порядка, тогда как эффекты дальнего порядка также могут иметь место при пластической деформации алмаза, упрочненного примесными дефектами, особенно такими крупными, как $B2$. Однако для их корректного анализа в настоящее время недостаточно как экспериментальных, так и теоретических данных.

Отдельный интерес представляет также точка зрения, что пластическая деформация алмаза при низких температурах происходит в результате

его перехода под индентором в металлическое состояние, что, согласно данным [22], сопровождается скачком электросопротивления в 4,5 раза. Однако и в этом случае процессы дисперсионного упрочнения могут играть значительную роль, поскольку фаза высокого давления, скорее всего, наследует в той или иной степени дефектный состав исходного алмаза.

Вязкость разрушения алмаза. Все сказанное выше относится к пластической деформации алмаза, которая определяет прочность алмаза при температурах, выше температуры хрупкого перехода. При более низких температурах алмаз ведет себя как типично хрупкий материал, т. е. разрушение его происходит практически без заметной пластической деформации. Поэтому в условиях эксплуатации алмаза ниже температуры хрупкого перехода характеризовать его механические свойства пределом текучести нецелесообразно, поскольку его прочность при этом целиком определяется критическим напряжением разрушения. В соответствии с теорией Гриффитса критическое напряжение разрушения равно

$$\sigma_p = (2\gamma_{эф} E / \pi l_{кр})^{0.5}, \quad (50)$$

где $l_{кр}$ — критический размер трещины, $\gamma_{эф}$ — эффективное значение энергии разрушения. Величина $\gamma_{эф}$ включает все виды энергии, затрачиваемой на образование новых поверхностей при возникновении трещины, и определяется как морфологическими особенностями образующихся поверхностей, так и энергией пластической деформации, сопровождающей распространение трещины в вязких материалах. Определение величины эффективной энергии разрушения и критического размера зародышевых трещин, типичных для данного материала, представляет особенно сложную задачу в случае алмаза. Поэтому для характеристики прочности хрупких материалов в настоящее время широко используется понятие критического коэффициента интенсивности напряжений (называемого также трещиностойкостью или вязкостью разрушения):

$$K_{IC} = \sigma_k (\pi l_k)^{0.5} = (2E\gamma_{эф})^{0.5}. \quad (51)$$

Как видно из этого выражения, K_{IC} характеризует энергию разрушения данного материала и критическую разрушающую нагрузку при наличии концентраторов напряжения, максимальные размеры которых — l_k . Определение K_{IC} может производиться путем разрушения образцов с заранее сделанными надрезами или трещинами, величина которых заведомо превосходит размеры дефектов, присутствующих в структуре исследуемого материала. Однако изготовление таких образцов в ряде случаев весьма сложно, особенно из алмаза. Поэтому было предложено использовать для определения K_{IC} метод индентирования в полированную поверхность хрупких материалов различных видов наконечников [199, 200]. При этом обнаружено, что при нагрузках на индентор выше критических

$$p^* \simeq 2 \cdot 10^4 (K_{IC}/H)^3, \quad (52)$$

вокруг отпечатков индентора образуются радиальные трещины размером c .

Для величины K_{IC} получено эмпирическое выражение [200]

$$K_{IC} = [0,2Ha^{0.5} \ln(4,5 a/c)]/\Phi, \quad (53)$$

где H — твердость материала; $2a$ — размер проекция диагонали отпечатка индентора; величина $\Phi = H/\sigma_s$ определяется выражением (39).

Таблица 10

Прочностные характеристики материалов, исследованных методом инденторных испытаний (использованы материалы работ [23, 199, 200, 222])

Материал	K_{IC} , МН/м ^{1,5}	H , ГПа	G , ГПа
NaCl	0,4	0,24	14
ZnSe	0,9	1,0	27
ZnS	1,0	1,9	41
Si ₃ N ₄	5,0	16,0	132
Стекло	0,7	5,5	38
Корунд	2,2	16,0	160
Шпинель	1,7	23,0	116
ZrO ₂	2,6	15,0	—
MgO	2,2	7,0	—
Al ₂ O ₃	4,0	24,0	—
B ₄ C	6,0	50	—
BK6	10	—	—
WC + 8% Co	12,5	14	—
WC + 11% Co	17,5	13	—
BN (гексанит-р)	10—16	60	—
α -SiC	3,0—4,0	20—32	—
Si	0,6	10	64
Фианит	2,5	13,7	—

Или более простое выражение [222]

$$K_{IC} = \rho / \beta c^{1,5}, \quad (54)$$

где ρ — нагрузка на индентор; $\beta \approx 11,0$.

Применимость метода была проверена на целом ряде хрупких материалов (табл. 10) путем сравнения величин K_{IC} , измеренных инденторным методом с величинами K_{IC} , определенными по стандартным методикам. В результате установлено, что точность метода составляет $\pm 20\%$.

Согласно уравнению (52) величина критической нагрузки в случае алмаза не превышает $\sim 0,3H$, т. е. образование трещин вокруг отпечатка твердости на поверхности алмаза происходит практически при любых реальных нагрузках, что и позволило использовать результаты инденторных испытаний твердости алмазов типа III для определения значения K_{IC} [106]. Результаты этих расчетов представлены на рис. 24 в виде зависимости величины критического коэффициента интенсивности напряжений от коэффициента поглощения главной полосы В1 системы в ИК-спектрах исследованных алмазов. Как видно из этих данных, величина K_{IC} алмаза практически не изменяется при увеличении температуры испытаний от комнатных значений до 1300 К. Столь слабая температурная зависимость в этом температурном интервале обусловлена тем, что температура хрупкого перехода алмаза расположена значительно выше. Аналогичные выводы сделаны и по результатам изучения температурной зависимости критического коэффициента интенсивности напряжений алмазов смешанного типа в интервале 100—1400 К [105], где средние значения K_{IC} для таких алмазов составляют $\approx 9,6$ МН/м^{1,5}.

На рис. 25 показан характер изменения вязкости разрушения алмазов чистого типа Ia в зависимости от концентрации дефектов, выраженной через коэффициент поглощения главной полосы А системы в ИК-спектрах этих алмазов. Сопоставляя зависимости, приведенные на рис. 24 и 25,

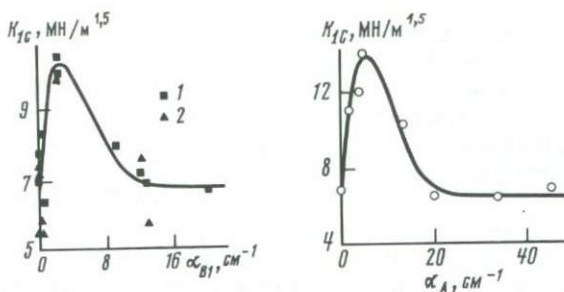


Рис. 24. Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений от коэффициента поглощения главной полосы B_1 системы в ИК-спектрах алмазов чистого типа III при $T=320(1)$ и 1300 К (2)

Рис. 25. Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений от коэффициента поглощения главной полосы A системы в ИК-спектрах алмазов чистого типа Ia

можно отметить, что характер влияния дефектов A и B_1 на вязкость разрушения алмаза аналогичен. В обоих случаях при переходе от алмазов типа IIa ($K_{IC} \approx 7,0$ МН/м^{1,5}) к алмазам с небольшой концентрацией дефектов наблюдается четко выраженный максимум, величина которого в алмазах типа III достигает ≈ 10 МН/м^{1,5}. При дальнейшем росте концентрации дефектов вязкость разрушения резко снижается, достигая значений, типичных для алмазов типа IIa . Зависимости такого типа характерны для многих композиционных материалов с дисперсионно упрочненной хрупкой матрицей [85]. Возрастание энергии разрушения при малых концентрациях дисперсных дефектов связывается в этом случае с увеличением длины фронта трещины в результате прогиба его между соседними дефектами структуры. В соответствии с этой моделью фронт трещины имеет удельную линейную энергию T , а полная энергия разрушения может быть представлена в виде

$$\gamma_p = \gamma_0 + T/\lambda_s; \quad (55)$$

где λ_s — среднее расстояние между препятствиями, γ_0 — энергия разрушения матрицы.

Кроме того, дополнительная энергия разрушения должна зависеть от характера взаимодействия упругих напряжений фронта трещины с полями напряжений вокруг дефектов, поскольку именно этим фактором определяется форма фронта трещины. На основании этого снижение энергии разрушения при высоких концентрациях дефектов обусловлено спрямлением фронта трещины вследствие перекрытия полей упругих напряжений дефектов, когда расстояния между ними достигают критической величины $\lambda_{кр}$. Энергию разрушения можно оценить из соотношения

$$\gamma_p = K_{IC}^2/2E\Psi. \quad (56)$$

где Ψ — коэффициент, учитывающий шероховатость поверхности излома, величина которого находится в пределах 2—4 [198]. Тогда для алмазов типа IIa получим энергию разрушения ≈ 7 Дж/м², что очень близко к теоретической величине поверхностной энергии алмаза (5,4 Дж/м²) [57]. Это свидетельствует об идеально хрупком характере развития трещин в алмазе.

Максимальные значения, которых достигает энергия разрушения в алмазах чистых типов *III* и *Ia*, составляют соответственно ≈ 20 и ≈ 40 Дж/м². Используя эти значения и оценив $\lambda_{кр}$ для дефектов *B1* (~ 130 нм) по соотношению (34), из выражения (55) получим для энергии фронта трещины в алмазе вполне приемлемую величину $T \approx 1,5 \cdot 10^{-6}$ Дж/м², которая на два порядка выше энергии дислокации в алмазе ($\approx 0,5 Gb^2$ [151]). Из уравнения (56) для дефектов *A* имеем $\lambda_{кр} \approx 45$ нм, что позволяет оценить по соотношениям (34) и (47) их предельную концентрацию в алмазе ($\sim 10^{18}$ см⁻³) и концентрацию азота в структуре дефектов (~ 6 ат.%).

Таким образом, на основе принятой модели получены вполне реальные величины параметров, характеризующие процессы хрупкого разрушения алмаза. Это позволяет ограничиться рассмотренной моделью, тем более, что единая теория влияния дисперсных выделений на вязкость разрушения материалов до настоящего времени не разработана, а соотношения, полученные на основе других моделей, либо основаны на представлениях о существовании в вершине трещины пластической зоны (чего в случае алмаза, как показано выше, не наблюдается), либо не согласуются с найденной экспериментальной зависимостью.

Систематического изучения вязкости разрушения алмазов типа *Ib* пока не проведено. Измерения, проведенные на синтетических монокристаллах с содержанием атомов парамагнитного азота до $\sim 10^{19}$ ат/см³, показали, что вязкость разрушения их невысока ($K_{IC} \approx 7,0$ МН/м^{1,5}) и примерно соответствует вязкости разрушения природных алмазов типа *Ia*. По-видимому, как этого и следует ожидать из самых общих соображений, одиночные атомы азота в тех концентрациях, которые присущи алмазу, не могут существенно повлиять на характеристики его хрупкого разрушения, и трещиностойкость в этом случае будет определяться другими несовершенствами кристаллического строения алмаза. С этой точки зрения весьма интересными представляются исследования K_{IC} синтетических безазотных алмазов и изменения трещиностойкости алмазов типа *Ib* после образования в их структуре дефектов *A*, *B1* и *B2* под воздействием отжига. Целесообразность исследований такого рода подтверждается, в частности, результатами работы [60] и экспериментальными данными по измерению трещиностойкости синтетических алмазов после их высокотемпературного (~ 2200 К) отжига под давлением, когда при образовании дефектов *A* наблюдалось увеличение K_{IC} примерно в два раза.

Естественно, что описанные выше изменения прочностных свойств должны существенно сказываться на характеристиках стойкости алмазного инструмента. Например, механизм абразивного износа алмаза, согласно данным [200], определяется процессом образования трещин вокруг абразивной частицы при вдавливании или качении ее по поверхности кристалла. Тогда средний объем материала, удаляемый с поверхности *N* абразивными частицами, в этом случае составит [200]

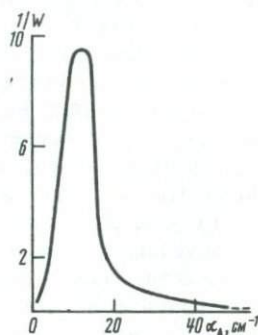
$$\bar{V} = N \bar{l} / K_{IC}^{0,75} H^{0,5}, \quad (57)$$

где \bar{p} — среднее нормальное давление на абразивную частицу, \bar{l} — средняя длина пути скольжения частицы по поверхности материала. Уравнение (57) достаточно хорошо согласуется с данными по абразивной стойкости для ряда хрупких материалов [200]. В алмазе зависимости типа (57) получены при изучении изменения скорости шлифования алмаза от его твердости [131].

Непосредственное влияние примесных дефектов на эксплуатационные характеристики и особенности изготовления алмазного инструмента можно продемонстрировать на примере волок [74].

Влияние дефектов A на характеристики волоочильного инструмента изучалось методами статистического анализа большого количества кристаллов, расколовшихся при изготовлении волок из стандартного алмазного сырья.

Рис. 26. Зависимость величины, обратной вероятности раскола волок при их изготовлении, от коэффициента поглощения главной полосы A системы в ИК-спектрах алмазов смешанного типа



По этим данным было построено среднестатистическое распределение количества расколов алмаза от содержания дефектов A . Воздействие дефектов $B1$ и $B2$ при этом не учитывалось, поскольку считалось в среднем постоянным.

На основе аналогичных исследований было определено усредненное распределение по концентрации дефектов A , характерное для исходного сырья.

Затем нормированием первого распределения на второе была определена величина W , пропорциональная вероятности раскола алмазов, и зависимость ее от концентрации дефектов A . На рис. 26 показана зависимость величины, обратной вероятности раскола алмазов, которая в первом приближении отражает изменение трещиностойкости в зависимости от коэффициента поглощения α_A главной полосы системы в ИК-спектрах алмаза, линейно связанного с концентрацией дефектов A . Как видно из этого рисунка, характер изменения трещиностойкости в алмазах смешанного типа аналогичен концентрационной зависимости K_{IC} в алмазах чистого типа Ia (см. рис. 25). Особенностью алмазов смешанного типа является то, что максимум трещиностойкости в них несколько смещен в сторону повышенных концентраций дефектов A , что, скорее всего, связано с влияниями дефектов $B1$ и $B2$.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АЛМАЗОВ

Теплопроводность алмазов является одной из важнейших характеристик, обуславливающих возможность использования их в технике. Эту характеристику прежде всего необходимо учитывать при разработке и выборе режимов эксплуатации различных видов алмазного обрабатывающего инструмента. Величина теплопроводности алмазов наряду с другими факторами определяет эффективность отвода тепла из зоны обработки и тем самым существенно влияет на температурные условия, в которых они работают. В свою очередь температурные условия работы не только влияют на степень эффективности использования алмазов, но в ряде случаев могут и ограничивать их применение.

Если эффективность применения алмаза как обрабатывающего материала обусловлена величиной теплопроводности, то в случае его использования в качестве теплоотвода в приборах эта характеристика становится определяющей. В последние 10—15 лет алмазные теплоотводы для полупроводниковых квантовых генераторов и полупроводниковых генераторов излучения в области сверхвысоких частот (лавинно-пролетные диоды, диоды Ганна) находят все более широкое применение. Это объясняется очень высоким коэффициентом теплопроводности некоторых алмазов в области достаточно высоких температур. Так, у наиболее чистых с точки зрения примесей природных алмазов коэффициент теплопроводности κ при 320 и 450 К достигает величины ~ 20 и ~ 13 Вт/см \cdot град) соответственно [180]. Коэффициент теплопроводности одного из наиболее теплопроводящих материалов — электролитической меди, которая применяется в качестве теплоотвода для перечисленных выше полупроводниковых структур, не превышает 4—5 Вт/см \cdot град) при ~ 300 К.

В настоящее время, видимо, не существует ни диэлектриков, ни металлов, которые могли бы конкурировать с алмазом как высокотеплопроводящим материалом в диапазоне температур от 70 до 1000 К.

В обзорной работе [231], обсуждающей эффективность использования алмазных теплоотводов и технические проблемы, возникающие при этом, показано, что применение специально отобранных алмазов (алмазов типа *IIa*) позволяет уменьшить термическое сопротивление между рабочей зоной прибора и окружающей средой более чем в 1,5—2 раза. Это позволяет или увеличить выходную мощность прибора при сохранении температурного режима рабочей зоны, или уменьшить температуру последней при сохранении выходной мощности.

Естественно, что максимальный эффект будут давать теплоотводы из алмазов с повышенной теплопроводностью. В связи с этим определение степени влияния различных, и в первую очередь наиболее часто встречающихся дефектов, на величину коэффициента теплопроводности представляет несомненный практический интерес. С другой стороны, исследования теплопроводности позволяют получить сведения, полезные для развития модельных представлений о дефектах в алмазах.

Все известные в настоящее время измерения теплопроводности алмазов проводились стационарными методами. В принципе они не отличаются от методов, применяемых для исследования других материалов. Мы не будем детально останавливаться на общих проблемах измерения теплопроводности твердых тел, поскольку они достаточно подробно освещены в специальной литературе. Отметим только, что алмаз как объект теплофизических исследований имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать. К таким особенностям относится прежде всего ограниченный размер образцов. Это обусловлено в случае природных алмазов их высокой стоимостью, а в случае синтетических — современными возможностями технологии синтеза. Поэтому при исследовании теплопроводности максимальный размер образцов из природных алмазов не превышает 10 мм, а из синтетических, как правило, составляет 1—2 мм. Второй особенностью является высокая теплопроводность алмазов. Эти два фактора в основном и определяют специфику используемых методов, а также преимущества и недостатки их применения.

Наибольшее количество данных о теплопроводности алмазов было получено при использовании метода стационарного продольного теплового потока, который предполагает измерение разности температур ΔT в образце, имеющем форму параллелепипеда сечением S на определенном расстоянии l при прохождении вдоль него постоянного теплового потока Q . Тогда коэффициент теплопроводности определяется из простого выражения

$$\kappa = lQ/S\Delta T. \quad (58)$$

При исследовании теплопроводности алмазов в диапазоне от температур жидкого гелия до комнатных и выше применяется метод стационарного продольного теплового потока с измерением разности температур с помощью термопар, углубленных в специально подготовленные отверстия в образце.

Главное преимущество этого метода — возможность проводить исследования в широком диапазоне температур. Специфика его применения для алмазов состоит в том, что малый размер образцов приводит к повышенному влиянию областей неоднородности теплового потока в месте крепления термопар и на торцах образца. Кроме того, близкое крепление спаев термопар дает увеличение относительной погрешности в определении как разницы температур ΔT , так и расстояния между ними l . Это, как и первое обстоятельство, приводит к увеличению погрешности в измерениях κ . С другой стороны, ввиду высокой теплопроводности алмазов относительно меньшее влияние оказывают такие отрицательные факторы, как потери тепла за счет оттока через термопары и тепловое излучение.

Общей проблемой методов стационарного продольного потока является необходимость прохождения через образец всего тепла от нагревателя. Для этого предпринимаются специальные меры, которые при малых размерах образца осуществить значительно сложнее.

Задача несколько упрощается, если использовать не абсолютный, а относительный метод измерения. При этом становится возможным измерение образцов уменьшенных размеров.

Устройство для измерения теплопроводности алмазных образцов длиной

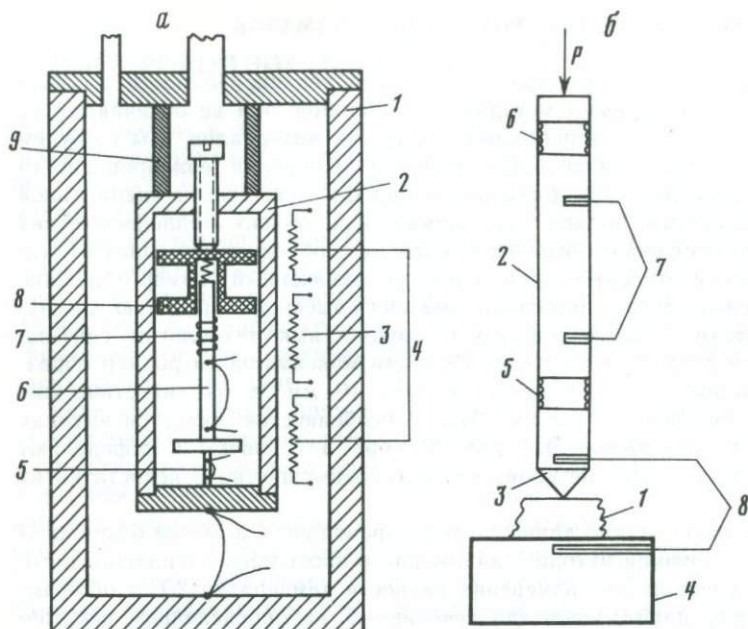


Рис. 27. а — устройство для измерения теплопроводности алмазов в диапазоне 170—370 К [86]: 1 — вакуумный стакан, 2 — измерительная ячейка, 3 — температурный датчик, 4 — основной и дополнительные внешние нагреватели, 5 — образец, 6 — тепломер, 7 — нагреватель — источник теплового потока, 8 — центрирующая втулка, 9 — кольцо теплостока; б — схема, иллюстрирующая принцип измерения теплопроводности алмазов методом стягивания теплового потока: 1 — образец, 2 — термозонд, 3 — алмазный наконечник, 4 — теплосток, 5 — нагреватель — источник теплового потока, 6 — нагреватель, компенсирующий отток тепла, 7 и 8 — термопары

4—6 мм в диапазоне 170—370 К относительным методом продольного стационарного потока рассмотрено в работе [86].

В этом устройстве, приведенном на рис. 27, а, величина стационарного теплового потока, проходящего через образец, определяется специальным измерителем — тепломером. Образец алмаза в виде прямоугольного стержня располагается между тепломером и дном измерительной ячейки. На тепломере, представляющем собой медный стержень с широкой пяткой на конце, размещен нагреватель, являющийся источником измерительного теплового потока. Тепломер с нагревателем центрируется внутри измерительной ячейки втулкой, изготовленной из теплоизолирующего материала, и прижимается винтом. На тепломере смонтирована медь — константовая дифференциальная термопара с расстоянием между спаями ~ 20 мм. Алмазный образец имеет два глухих отверстия диаметром ~ 0,2 мм, расстояние между которыми ~ 2 мм.

Измерительная ячейка изготовлена из отожженной меди и закреплена в вакуумном стакане с помощью медного кольца, служащего одновременно теплостоком для измерительного блока. Необходимая температура измерения задается основным нагревателем, а термостатирование осуществляется пропорциональным регулятором температуры, состоящим из медного термометра и вспомогательного нагревателя, размещенных на корпусе ячейки.

Температура внутри ячейки измеряется отдельной дифференциальной термопарой, один спай которой закреплен в дне ячейки, в другой — в корпусе вакуумного стакана.

Термостатирование при включенном измерительном тепловом потоке осуществляется не хуже 0,02 град/ч. Вакуумный стакан (в ходе измерений для предотвращения переноса тепла за счет конвекции постоянно поддерживается вакуум $5 \cdot 10^{-5}$ торр) помещается в ванну с жидким азотом. Процессу измерения предшествует калибровка тепломера, которая производится путем определения его эффективной теплопроводности K во всем диапазоне температур абсолютным методом продольного стационарного теплового потока. Для этого тепломер совмещается с дном измерительной ячейки и плотно прижимается винтами, что обеспечивает максимально полное прохождение выделяемого нагревателями тепла через тепломер. Тогда при определенной температуре ячейки

$$K = Q / \Delta T_T, \quad (59)$$

где Q — тепло, выделяемое нагревателем в единицу времени; ΔT_T — разность температур на тепломере.

При измерениях на образцах величина теплового потока определяется как $K \Delta T_T$, а коэффициент теплопроводности — по формуле

$$\kappa = \frac{Kl}{S} \cdot \frac{\Delta T_T}{\Delta T_{обр}}, \quad (60)$$

где $\Delta T_{обр}$ — разность температур на образце. При использовании на тепломере и образце термопар с одинаковой чувствительностью

$$\kappa = \frac{Kl}{S} \cdot \frac{\Delta E_T}{\Delta E_{обр}}. \quad (61)$$

Процесс измерения в этом случае сводится практически к определению величины термо-ЭДС на тепломере (ΔE_T) и на образце $\Delta E_{обр}$.

Суммарная относительная ошибка метода оценивается не выше 8%, при этом основная ее часть (~5%) обусловлена неопределенностью в расстоянии между спаями термопары на образце. Расчеты и практика показали, что возможно расширение температурного диапазона измерений до 450 К с погрешностью, не превышающей 10%.

Другой относительный метод продольного стационарного потока, применяющийся при исследовании алмазов, отличается тем, что температура на образце измеряется не термопарой, а определяется по тепловому излучению с его поверхности [230, 180]. При измерениях этим методом образец, изготовленный в виде параллелепипеда, зажимается между двумя металлическими стержнями с поперечными сечениями, близкими к нему по размеру и форме. Стержни изготавливаются из золота, серебра или меди высокой чистоты. Одна из поверхностей образца и стержней чернится (толщина слоя ~ 20 мкм). Вдоль системы стержень—образец—стержень пропускается продольный тепловой поток. В стационарных условиях с помощью специальной оптической системы тепловое излучение участка зачерненной поверхности диаметром ~ 0,04 мм направляется на приемник ИК-излучения для измерения температуры. Оптическая система имеет сканирующее устройство, которое позволяет измерять распределение температур в стержнях и образце вдоль распространения теплового потока. Определив таким образом градиент температуры $\left(\frac{dT}{dl}\right)$ в образце и в одном из

стержней, коэффициент теплопроводности находят по формуле

$$\kappa = \kappa_{\text{ст}} \frac{S_{\text{ст}}(dT/dl)_{\text{ст}}}{S_{\text{обр}}(dT/dl)_{\text{обр}}}, \quad (62)$$

где $S_{\text{ст}}$ и $S_{\text{обр}}$ — площади поперечных сечений стержней и образца. При этом, естественно, предполагается, что коэффициент теплопроводности $\kappa_{\text{ст}}$ материала, из которого изготовлены стержни, известен. Описываемый метод обладает тем преимуществом, что он позволяет измерять коэффициент теплопроводности образцов существенно меньших размеров (вплоть до ~ 1 мм), чем в случае применения термопар в изложенном выше относительном методе и, тем более, в абсолютном. В работе [180] для образцов кубической формы с линейными размерами $3/4$ мм дается оценка погрешности, не превышающая 10—15%. С увеличением размеров ошибка уменьшается. Это преимущество обусловлено почти на порядок меньшей локальностью измерения температуры по тепловому излучению по сравнению с измерением термопарой. Малый размер образцов дает возможность значительно расширить исследования теплопроводности алмазов и упрощает задачу подбора однородных образцов. Метод исключает также трудоемкую операцию изготовления отверстий для термопар и связанные с этим искажения температурного поля. Однако он требует тщательности при чернении поверхности образцов и стержней. Свойства нанесенного слоя должны быть такими, чтобы он как можно полнее соответствовал абсолютному черному телу, а распределение температуры в нем максимально соответствовало распределению температуры в образце без покрытия.

Главный недостаток этого метода состоит в том, что возможности приемников ИК-излучения позволяют применять его только для измерений при температурах, выше комнатных. В настоящее время его использование ограничивается диапазоном 320—450 К.

Для измерения теплопроводности алмазов применяется также метод стягивания теплового потока, который в применении к алмазам изложен в работах [230, 116]. Этот метод, как и ранее рассмотренные, является стационарным. Обоснование его состоит в следующем. Если на поверхности полубесконечного тела с теплопроводностью κ в пятне радиусом r выделяется мощность Q , то в стационарном режиме в границах пятна тело будет иметь температуру T , превышающую температуру T_0 в бесконечно удаленной от поверхности точке на величину

$$\Delta T = R_t Q, \quad (63)$$

где $R_t = 1/\pi\kappa r$ — тепловое сопротивление идеального теплового контакта с полубесконечным телом. В данном случае теплофизические явления находят аналоги в электрических, поэтому оценки для величин сопротивлений электрических контактов, приведенные в книге Хольма [154], справедливы и для R_t . Эти оценки показывают, что если наименьший из размеров тела (a) таков, что выполняется соотношение $a > 10r$, то его можно считать полубесконечным и выражение (63) справедливо.

Схематически устройство для измерения теплопроводности на основе изложенного принципа приведено на рис. 27, б. Главным элементом устройства, отличающим его от других стационарных методов, является алмазный наконечник со сферическим закруглением и наличие устройства, позволяющего прижимать его к исследуемому алмазу с усилием, достаточным

для упругой деформации, в результате чего создается зона близкого к идеальному контакту. Радиус этой зоны r контролируется с помощью микроскопа.

Измерения предполагают наличие у образца только двух плоскопараллельных плоскостей. При этом желательно, чтобы плоскость, примыкающая к теплостоку, для улучшения теплопередачи имела специальное металлическое покрытие. Устройство требует предварительной калибровки на алмазных образцах с известной теплопроводностью, поскольку только величины теплового потока Q и радиуса зоны теплового контакта r могут быть определены и использованы в формуле (63). Измеряемая дифференциальной термопарой разность температур ΔT между термозондом и теплостоком определяется, как это видно из схемы, не только величиной R_1 , обусловленной стягиванием теплового потока.

Преимущество метода заключается в возможности измерения малых образцов (~ 1 мм), поскольку при малом радиусе закругления алмазного наконечника нетрудно выдержать условие $a > 10r$, определяющее применимость выражения (63). Второе немаловажное преимущество определяется наименьшими по сравнению с другими методами требованиями к форме образцов.

Главный недостаток состоит в необходимости калибровки и соблюдении условий, обеспечивающих стабильный по теплофизическим свойствам контакт между алмазным наконечником термозонда и образцом. Это позволяет считать метод стягивания теплового потока скорее оценочным, чем количественным. Тем не менее в работе [116] погрешность полученных этим методом измерений теплопроводности алмаза в диапазоне 300—600 К оценивается как не превышающая 12%.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Поскольку алмаз является диэлектриком, то ограничимся рассмотрением решеточной составляющей теплопроводности твердых тел [16]. Решеточная теплопроводность определяется эффективностью процессов рассеяния фононов, которые можно разделить на два вида.

К первому относятся процессы рассеяния фононов на фононах. Такие процессы происходят при теплопередаче во всех кристаллах, в том числе и бездефектных. Второй вид обусловлен рассеянием на различных дефектах.

Остановимся прежде всего на фонон-фононном рассеянии. Существует два различных процесса взаимодействия фононов между собой. Первый, так называемый N -процесс (нормальный процесс), характеризуется сохранением энергии и полного импульса. В этом случае при столкновении двух фононов с угловыми частотами ω_1 и ω_2 и волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 ($\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$, где λ — длина волны фонона) рождается фонон с частотой $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ и волновым вектором $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$. Нормальные процессы не дают вклада в теплосопротивление и относятся вследствие этого к нерезистивным процессам. Поскольку в сплошных средах нет ограничения на величину волновых векторов, то фонон-фононные взаимодействия исчерпываются нормальными процессами, что дает бесконечную теплопроводность. Нормальные процессы возможны и в дискретной среде, которой является кристаллическая решетка, но только в том случае, если величина $\mathbf{k}_3 < 2\pi b$ (b — вектор

обратной решетки), т. е. находится в пределах первой зоны Бриллюэна. В случае, если сумма векторов \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 больше $2\pi b$, то возбуждается колебание с волновым вектором, укладываемымся в зону Бриллюэна и равным разности $(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) - 2\pi b$, так как в кристаллической решетке невозможно существование колебаний с частотами выше и с длинами волн, меньшими определенных значений, которые определяются параметрами и структурой элементарной ячейки кристалла.

При описываемых процессах сумма волновых векторов не сохраняется, что обуславливает определенное тепловое сопротивление, и, следовательно, конечную теплопроводность. Такие процессы называются U -процессами, или процессами переброса, и являются, в отличие от нормальных процессов резистивными. Естественно, что вероятность нормальных процессов при низких температурах, когда преобладают фононы с волновыми векторами меньшими λb , существенно выше по сравнению с вероятностью процессов переброса.

При повышении температуры увеличивается количество коротковолновых фононов и преобладающими становятся процессы переброса. Нерезистивность нормальных процессов в общем случае не дает основания для исключения их в расчетах теплопроводности, поскольку они вносят изменения в распределение фононов по волновым векторам и тем самым влияют на резистивные процессы рассеяния фононов, к которым относятся, кроме процессов переброса, рассеяния на различного вида дефектах кристаллической решетки и на границах образца.

При интерпретации экспериментальных результатов для решеточной составляющей теплопроводности используется выражение, предложенное Каллуэем:

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2, \quad (64)$$

$$\kappa_1 = \frac{k_0}{2\pi v} \left(\frac{k_0}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{\tau_c x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (65)$$

$$\kappa_2 = \frac{k_0}{2\pi v} \left(\frac{k_0}{\hbar} \right)^3 T^3 \frac{\left[\int_0^{\Theta/T} (\tau_c / \tau_N) x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx \right]^2}{\int_0^{\Theta/T} (\tau_c / \tau_N \cdot \tau_R) x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx}. \quad (66)$$

Здесь k_0 — постоянная Больцмана; \hbar — постоянная Планка; Θ — температура Дебая; v — скорость фононов; $x = \hbar\omega / k_0 T$.

Выражение получено решением кинетического уравнения Больцмана для фононов при наличии градиента температур релаксационным методом, который предполагает, что каждый из возможных механизмов рассеяния стремится привести распределение фононов $N[\omega_j(\mathbf{k})]$ к равновесному $N_0[\omega_j(\mathbf{k})]$ по закону

$$\partial N[\omega_j(\mathbf{k})] / \partial t = (N_0[\omega_j(\mathbf{k})] - N[\omega_j(\mathbf{k})]) / \tau_r(\omega), \quad (67)$$

где $\tau_r(\omega)$ — время релаксации, характеризующее эффективность данного процесса.

В случае нескольких механизмов рассеяния суммарное время релаксации определяется выражением

$$\tau^{-1}(\omega) = \sum_i \tau_i^{-1}(\omega). \quad (68)$$

При выводе выражения для теплопроводности вводится комбинированное время релаксации

$$\tau_c^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}, \quad (69)$$

где τ_R — суммарное время релаксации, обусловленное всеми видами резистивных механизмов; τ_N — время релаксации, отражающее «опосредованный» через резистивные механизмы вклад в теплосоппротивление от нормальных процессов. Кроме того, используется приближение Дебая, предполагающее одинаковую для всех ветвей колебаний кристаллической решетки и независимую от волнового вектора скорость фононов v (линейный закон дисперсии $\omega_j = vk_j$). В результате этого в выражении для теплопроводности, если не принимать во внимание τ_c , входят только два параметра, отражающие свойства конкретного материала. Это температура Дебая Θ , связанная с предельно возможной частотой колебаний ω_D соотношением $k_B\Theta = \hbar\omega_D$, и средняя скорость фононов v , принимаемая равной скорости распространения звуковых волн. Для алмазов [249] $\Theta = 1845$ K, $v = 1,18 \cdot 10^6$ см/с.

При определенных соотношениях τ_N и τ_R выражение для теплопроводности может быть существенно упрощено.

Если предположить, что $\tau_N \gg \tau_R$, т. е. эффективность нормальных процессов существенно меньше резистивных, то из (69) имеем $\tau_c \approx \tau_R$. Тогда, если не учитывать зависимость τ_R и τ_N от частоты, отношение $\kappa_2/\kappa_1 \approx \tau_R/\tau_N$ и $\ll 1$, т. е. $\kappa \approx \kappa_1$ при $\tau_c \approx \tau_R$. Следовательно,

$$\kappa = \frac{k_B}{2\pi v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{\tau_R(x) x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (70)$$

Здесь полезно отметить, что в приближении Дебая теплоемкость фононов

$$C(x) = \frac{3k_B}{2\pi^2 v^3} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (71)$$

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \int_0^{\Theta/T} \tau_R(x) C(x) dx. \quad (72)$$

Введение понятия средней длины свободного пробега фононов $l(x) = v\tau(x)$ дает

$$\kappa = \frac{1}{3} v \int_0^{\Theta/T} l(x) C(x) dx. \quad (73)$$

Именно выражение (70) или эквивалентное ему выражение через частоту фононов

$$\kappa = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 v k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\tau_R(\omega) \omega^4 \exp(\hbar\omega/k_B T)}{|\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1|^2} d\omega. \quad (74)$$

используется при интерпретации экспериментальных результатов по теплопроводности алмазов.

Возможность использования описанного приближения для алмазов, в том

числе и для беспримесных (тип *IIa*), обоснована двумя факторами. Во-первых, все алмазы содержат $\sim 1\%$ атомов изотопа углерода ^{13}C , которые рассеивают фононы как точечные дефекты и дают значительный вклад в τ_R . Во-вторых, поскольку измерения проводятся на образцах небольших размеров, то даже при низких температурах, когда вероятность процессов переброса мала по сравнению с вероятностью нормальных процессов, существование такого резистивного процесса, как рассеяние на границах, обеспечивает преобладание резистивных процессов над нерезистивными N -процессами. Таким образом, из фонон-фононных взаимодействий рассматриваются только U -процессы. В общем случае выражение для времени релаксации этого механизма рассеяния записывается в виде

$$\tau_U^{-1} = V(T)\omega^n T^k. \quad (75)$$

Вероятность взаимодействия фононов, приводящего к скачкообразному изменению волнового вектора, пропорциональна числу фононов с волновыми векторами, превышающими половину от максимально допустимой величины $2\pi b$. Количество таких фононов при температурах, ниже температуры Дебая, экспоненциально зависит от $(-\Theta/T)$, и время релаксации для процессов переброса определяется выражением

$$\tau_U^{-1} = V \exp(-\alpha\Theta/T)\omega^n T^k. \quad (76)$$

Из теории следует, что для длинноволновых продольных колебаний $n=2$, $k=3$. Однако экспериментальные результаты, полученные на диэлектриках, в некоторых случаях допускают значения $k=2$. В частности, в работе [173] процессы в алмазах описывались выражением (76) при $k=2$.

Другим универсальным механизмом рассеяния является рассеяние на границах образца. Этот механизм не отражает специфических характеристик материала и обусловлен только размерами образца и состоянием его поверхности. Тем не менее он играет существенную роль в достаточно широком диапазоне температур, а для образцов размером в несколько миллиметров при температурах, ниже величины порядка $\frac{\Theta}{30}$ (в случае алмазов ниже ~ 100 К), граничное рассеяние доминирует. Более того, рассеяние на границах обеспечивает конечное значение решеточной теплопроводности идеальных кристаллов при $T \rightarrow 0$ К.

Время релаксации процессов рассеяния на границах образца определяется для цилиндрических образцов диаметром d выражением:

$$\tau_{rp}^{-1} = v/d \quad (77)$$

и для образцов прямоугольного сечения со сторонами d_1 и d_2 :

$$\tau_{rp}^{-1} = v/1,12\sqrt{d_1, d_2} \quad (78)$$

Эти выражения получены для бесконечно длинных образцов с абсолютно шероховатой поверхностью, т. е. когда отсутствует зеркальное отражение фононов. Учет других резистивных механизмов рассеяния проводится в соответствии с наличием тех или иных дефектов кристаллической решетки. Здесь мы рассмотрим те из них, которые присутствуют в алмазах.

Прежде всего это рассеяние на точечных дефектах. Если длина теплового колебания много больше размера дефекта, то осуществляется рэлеев-

ский тип рассеяния, согласно которому $\tau^{-1} \sim \omega^4$. Для одиночных примесей замещения в алмазах и малых образований из них используется следующее выражение [249, 173] для времени релаксации:

$$\tau_{\text{га}}^{-1} = n c \frac{V}{\pi v^3} \left(\frac{\Delta M}{2M_c} + \gamma \alpha \right)^2 \omega^4, \quad (79)$$

где V — объем дефекта, включающий поле искажения, если таковое имеется; ΔM — разность масс атомов примеси и углерода; M_c — масса атома углерода; α — относительное изменение объема за счет рассеивающего образования; c — относительная концентрация атомов примесей замещения в кристалле; n — количество атомов примеси замещения в образовании (при одиночной примеси $n = 1$); v — скорость распространения тепловых колебаний, равная скорости звука; γ — постоянная Грюнайзена, значение которой принимается либо 1,1 в соответствии с данными по тепловому расширению и теплоемкости алмазов, либо 2 — как традиционно используемое для кристаллов при аналогичных расчетах.

В случае, если примесь создает поле искажений, объем берется равным объему элементарной ячейки решетки a^3 (для алмаза $a = 3,56 \text{ \AA}$).

В случае рассеяния на изотопах $\alpha = 0$ (а объем равен объему V_0 , приходящемуся на один атом) выражение (79) принимает вид

$$\tau_{\text{из}}^{-1} = \frac{c V_0}{\pi v^3} \left(\frac{\Delta M}{2M_c} \right)^2 \omega^4, \quad (80)$$

где ΔM — разность масс изотопов.

Кроме специально выращенных из обогащенных тяжелым изотопом углеродных материалов, у всех природных и синтетических алмазов отношение содержания атомов углерода ^{13}C и ^{12}C соответствует их природной распространенности и составляет 1,1%. Следовательно, изотопическое рассеяние одинаково для всех кристаллов, и так как

$$c = 0,011, \quad \Delta M/M_c = 1/12, \quad V_0 = 1/1,76 \cdot 10^{23}, \quad \text{см}^3$$

$$\text{то } \tau_{^{13}\text{C}}^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-47} \omega^4, \quad \text{с}^{-1}. \quad (81)$$

Для состоящих из примесных атомов пластинчатых образований [249] имеем

$$\tau_{\text{пл}}^{-1} = \frac{8\pi}{v} \rho R^2 h^2 \left(\frac{\Delta M}{2M_c} + \gamma \alpha \right)^2 \omega^2 I \left(\frac{Rk_0 T}{\hbar v} \right) \quad (82)$$

где ρ — количество образований в см^3 ; \hbar — постоянная Планка; R и h — радиус и толщина пластин соответственно; $I \left(\frac{Rk_0 T}{\hbar v} \right)$ — множитель, который выражается через цилиндрические функции Бесселя нулевого и первого порядка

$$I \left(\frac{Rk_0 T}{\hbar v} \right) = 1 - \frac{1}{2} \left[J_0^2 \left(\frac{Rk_0 T}{\hbar v} \right) + J_1^2 \left(\frac{Rk_0 T}{\hbar v} \right) \right] -$$

$$- \frac{\hbar v}{Rk_0 T} J_0 \left(\frac{Rk_0 T}{\hbar v} \right) J_1 \left(\frac{Rk_0 T}{\hbar v} \right). \quad (83)$$

Выражение (82) получено при предположении, что $2R \gg \hbar$.

Следующим механизмом рассеяния, который приходится рассматривать

при исследовании теплопроводности алмазов, является рассеяние на выделениях изометричной формы с размерами порядка нескольких нм. Сложность учета этого механизма состоит в том, что с изменением соотношения между величиной волнового вектора k рассеянного фонона и диаметром (a) выделения изменяется выражение для времени релаксации. Естественно, что фононы, длина волны которых намного превышает размер выделения ($ka \ll 1$), будут рассеиваться так же, как и на точечных дефектах по закону Рэлея, т. е. $\tau_{\text{выд}}^{-1} \sim \omega^4$. В случае, если длина волны рассеиваемого фонона много меньше a ($ka \gg 1$), осуществляется так называемый геометрический тип рассеяния и время релаксации не зависит от частоты. Для фононов с длиной волны, сравнимой с размерами выделений ($ka \approx 1$) в зависимости от плотности и упругих свойств выделения и матрицы, возможен либо плавный переход от рэлеевского рассеяния к геометрическому, либо спадающие по мере увеличения ka осцилляции различной амплитуды. Выражения для $\tau_{\text{выд}}$ обсуждаются в специальных работах. Приведем наиболее простое из них:

$$\tau_{\text{выд}}^{-1} = \begin{cases} \frac{(1 + Be^{-0.5})}{4(1.5)^4} \pi v \rho a^6 k^4 & \text{при } ka \leq 1.5 \end{cases} \quad (83a)$$

$$\tau_{\text{выд}}^{-1} = \begin{cases} \frac{(1 + Be^{-ka/3})}{4} \pi v \rho a^2 & \text{при } ka \geq 1.5. \end{cases} \quad (83b)$$

Здесь v и ρ обозначают то же, что и в уравнениях (79), (80), (82), а коэффициент B определяется соотношением упругих свойств выделения и матрицы.

В заключение коротко остановимся на процессах рассеяния фононов дислокациями. Дислокацию можно рассматривать как протяженную узкую область видоизмененной структуры (ядро дислокации), которая создает вокруг себя поле напряжений. Поэтому выделяются два механизма: рассеяние фононов на ядре дислокации и на поле напряжений. Рассеяние на ядре соответствует рэлеевскому рассеянию на жестком протяженном цилиндре с радиусом, много меньшим длины волны колебаний, при котором $\tau^{-1} \sim \omega^3$.

$$\tau_{\text{яд}}^{-1} = \sigma \frac{a^4}{v} \omega^3, \quad (84)$$

где a — постоянная решетки; σ — число дислокаций, проходящих через единицу площади сечения кристалла.

Рассеяние на поле напряжения можно описать выражением

$$\tau_{\text{ид}}^{-1} \approx \frac{200\sigma b}{\pi} \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \omega, \quad (85)$$

где b — вектор Бюргерса, ν — коэффициент Пуассона.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АЛМАЗОВ ТИПОВ *IIa* и *IIb*

Алмазы типа *IIa* по структуре и химическому составу в максимально возможной степени соответствуют представлению об идеальных кристаллах. Основное требование, которое к ним предъявляется, состоит в том, чтобы отсутствовало поглощение в видимой и ультрафиолетовой областях (вплоть до 225 нм) и в области однофононного поглощения (7—9 мкм). При таком

отборе концентрация в алмазе основной примеси азота в форме *A*- и *C*-дефектов не превышает $\sim 10^{17}$ см⁻³. Для других дефектов подобные оценки привести затруднительно, поскольку сведение об их эффективности либо противоречивы, либо отсутствуют. Прямой контроль дефектов *A*, *B1* и *B2* осуществляется только по спектрам поглощения. Для дефектов *C* можно использовать обладающую высокой чувствительностью спектроскопию электронного парамагнитного резонанса. Центры *N3*, *H3* можно контролировать как по спектрам поглощения, так и по спектрам фотолюминесценции. Ряд других центров, например, *S2*, контролируется только фотолюминесценцией. При этом отбор алмазов, не имеющих поглощения в указанных выше областях спектра и одновременно не люминесцирующих под ультрафиолетовым излучением, может значительно уменьшить допустимый предел концентрации не только самих фотолюминесцирующих центров *N3*, *H3*, *S2*, но и дефектов, с которыми они связаны, т. е. *B2*, *A*, *B1*.

Исследования теплопроводности кристаллов типа *IIa* интересны прежде всего с точки зрения выяснения максимальных возможностей алмаза как высокотеплопроводящего материала. Кроме того, они позволяют определять выражения, описывающие процессы рассеяния в кристаллах, близких к идеальным, что необходимо для интерпретации экспериментальных результатов по влиянию различных дефектов на теплопроводность алмазов.

К настоящему времени температурная зависимость теплопроводности $\kappa_{IIa}(T)$ в интервале от ~ 3 до 300 К измерена на счетном количестве образцов [174, 175, 173]. При этом все они были приготовлены из природных алмазов и имели форму удлиненного параллелепипеда с поперечным сечением порядка 1×1 мм. Измерения температурной зависимости теплопроводности синтетического алмаза типа *IIa* (с концентрацией атомов азота $\leq 10^{16}$ см⁻³) проведены в несколько меньшем температурном диапазоне и опубликованы в работах [234, 238]. Все результаты при $T \leq 300$ К получены методом стационарного продольного теплового потока с использованием термопар для измерения ΔT на образце.

На рис. 28, *a* приведены $\kappa_{IIa}(T)$ только для двух природных алмазов с максимальными [175] и минимальными [173] значениями теплопроводности. Результаты измерения других кристаллов находятся в интервале между кривыми 1 и 2 рис. 28, *a*. Как видно из этого рисунка, максимум теплопроводности природных алмазов *IIa* у разных образцов может быть расположен при несколько различающихся температурах, а его величина может отклоняться от средней на 10—15%. Теплопроводность синтетических алмазов *IIa* в максимуме превышает теплопроводность природных в 1,2—1,6 раза, достигая 175 Вт/(см·град) при ~ 65 К, что отчасти объясняется большим сечением измеряемого образца. В области $T \sim 300$ К величина κ_{IIa} для синтетического алмаза приближается к минимальному значению для природных алмазов (~ 20 Вт/(см·град)), так что общий разброс значений κ_{IIa} при 300 К находится в пределах 20—25 Вт/(см·град). На основе измерений теплопроводности двух природных алмазов (данные для одного из них приведены на рис. 28, *a*) в работе [173] предложено выражение для времени релаксации процессов рассеяния в кристаллах типа *IIa*

$$\tau_R^{-1} = \tau_{IIa}^{-1} = \tau_U^{-1} + \tau_{IC}^{-1} + \tau_{TA}^{-1} + \tau_{TP}^{-1}. \quad (86)$$

Здесь обратное время релаксации для *V* процессов $\tau_U^{-1} = 7,6 \cdot 10^{-23} \exp(-270/T) T^2 \omega^2$, с⁻¹. Это соответствует общему выражению (76) с $n = 2$,

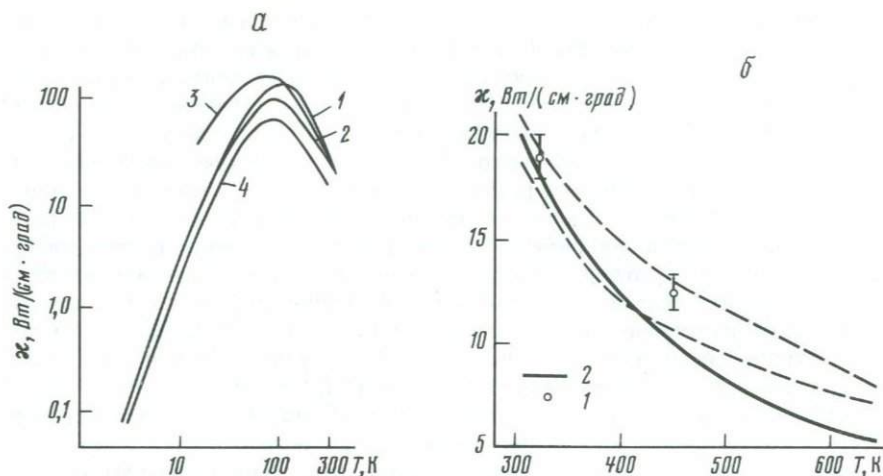


Рис. 28. Теплопроводность алмазов типа II

a — при $T \sim 3-300$ К:

1 — природный кристалл типа IIa, по [175], 2 — природный кристалл типа IIa, по [173], 3 — синтетический кристалл типа IIa, по [234]), 4 — природный алмаз типа IIb, по [174]; б — при $T > 300$ К: 1 — природный кристалл типа IIa, по [180], 2 — кристалл типа IIa в соответствии с выражениями (74) и (88) (между пунктирными линиями расположена область значений теплопроводности природных алмазов типа IIa), по [117]

$k=2$; время релаксации рассеяния на изотопах углерода ^{13}C , взятое в соответствии с расчетами по формуле (80), составляет $\tau_{13\text{C}}^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-47} \omega^4, \text{c}^{-1}$.

Некоторые трудности возникают при описании теплопроводности в области низких температур, где преобладает рассеяние на границах кристалла. В этом случае $\tau_R \approx \tau_{\text{гр}}$, и если, согласно (78), значение $\tau_{\text{гр}}$ не зависит от частоты, что справедливо для образцов с абсолютно шероховатой поверхностью, то длина свободного пробега фононов l постоянна, и теплопроводность в соответствии с выражением (73) равна

$$\kappa = \frac{1}{3} v l C(T), \quad (87)$$

т. е. зависимость $\kappa(T)$ определяется зависимостью теплоемкости решетки от температуры по известному закону T^3 . Однако экспериментальные результаты [173] свидетельствуют о том, что при низких температурах $\kappa \sim T^{2.4}$. Это несоответствие подробно обсуждалось в работе [251], в которой исследовалась зависимость теплопроводности образцов из природных алмазов типа IIa в диапазоне 0,5–20 К от способа обработки поверхности образцов. Было показано, что при механическом полировании образцов порошками различной зернистости (0–1/2 мкм и 50 мкм) не наблюдается существенного изменения теплопроводности. При этом зависимость κ от T качественно и количественно отличается от той, которая ожидается, если рассчитывать ее исходя из выражения $\tau^{-1} = v/1,12(d_1 d_2)^{0.5}$. Оказалось, что $\kappa_{\text{эксн}} > \kappa_{\text{расч}}$ и $\kappa \sim T^n$ при $n < 3$. Только травление поверхности и особенно отжиг при $T \sim 1100$ К в течение нескольких часов приводит к значениям κ , близким по величине к рассчитанным, но зависимость ее от T по-прежнему отличается от кубической. Исходя из этого предполагается, что при механической полировке рассеяние происходит не на поверхности образца, а на возникающем в результате механической обработки нарушенном слое.

Причем фононы на нем рассеиваются не диффузно, а зеркально, что приводит к существенно большей (в 2—3 раза) эффективной длине свободного пробега, чем обусловлено формулой (78). В результате же травления или отжига нарушенный слой исчезает, и фононы рассеиваются на поверхности.

Здесь мы встречаемся с интересным случаем, когда наличие дефектов приводит к увеличению коэффициента теплопроводности, причем это увеличение весьма значительно, хотя и наблюдается в небольшом диапазоне температур. Все это свидетельствует о том, что учет рассеяния с помощью частотно независимого для времени релаксации выражения (78) не вполне корректен, даже если не учитывать возможного существования нарушенных слоев. Тем не менее в выражении (86) принималось $\tau_{rp}^{-1} = \nu / 1.12(d_1 d_2)^{0.5}$, однако для улучшения соответствия расчетных и экспериментальных данных истинный линейный размер поперечного сечения обоих образцов ($d_1 = d_2 = 1$ мм) пришлось увеличить в m раз (в одном случае в 3,5, а в другом в 4 раза), так что вместо $\tau_{rp}^{-1} = 1.05 \cdot 10^7, \text{ с}^{-1}$ использовалось $\tau_{rp}^{-1} = 3 \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$ и $2.6 \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$. Кроме того, в (86) пришлось включить член $\tau_{тл}^{-1} = 9.5 \cdot 10^{-47} \omega^4, \text{ с}^{-1}$, вид которого соответствует выражению времени релаксации для точечных дефектов, рассеяние на которых больше, чем на изотопах ^{13}C . Объяснить его неконтролируемыми количествами примеси азота невозможно, так как он соответствует концентрации атомов азота $c > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что должно уверенно проявляться как в УФ-, так и в ИК-спектрах поглощения. Более приемлемым может быть допущение существования примесей, значительно отличающихся от углерода по массе и создающих большие искажения решетки. Тогда, даже при низких концентрациях, находящихся за пределами возможности измерения методами оптической спектроскопии поглощения, коэффициент при ω^4 в (79) за счет больших значений ΔM и α будет достигать необходимой величины.

Таким образом, для природных кристаллов типа *IIa*, согласно данным [173], имеем

$$\tau_{IIa}^{-1} = 7.6 \cdot 10^{-23} \exp(-270/T) T^2 \omega^2 + 1.16 \cdot 10^{-46} \omega^4 + \frac{\nu}{1.12 m (d_1 d_2)^{0.5}}. \quad (88)$$

Исследования в существенно меньшем диапазоне температур (от 0,5 до 20 К) для алмазов типа *IIa* дали следующее выражение [250]:

$$\tau_{IIa}^{-1} = 2.3 \cdot 10^{-7} \omega + 1.02 \cdot 10^{-46} \omega^4 + \nu \left(\frac{1}{1.12 (d_1 d_2)^{0.5}} + \frac{1 - P(\omega)}{1 + P(\omega)} + \frac{1}{L} \right), \quad (89)$$

где $P(\omega) = \exp(-2\omega N_{эф}/\nu)^2$ — фактор, определяемый эффективной шероховатостью поверхности $N_{эф}$; L — длина кристалла.

Главное отличие выражения (89) от (88) состоит в том, что оно содержит член, пропорциональный частоте, который соответствует механизму рассеяния на полях напряжений дислокаций. Что касается эффективности рассеяния на изотопах и неконтролируемых точечных дефектах, то оно в обоих случаях мало отличается друг от друга.

Малая эффективность U -процессов при рассматриваемых температурах объясняет отсутствие в выражении (89) члена τ_U^{-1} , вид которого по этой же причине не может быть определен из подобных измерений. Поэтому сравнить выражение (88) и (89) в широком диапазоне температур для того, чтобы отдать какому-либо из них предпочтение, невозможно.

Измерения теплопроводности при $T > 300$ К представляют собой интерес в практическом отношении, так как именно в этой температурной области работает большинство полупроводниковых приборов, в которых используются алмазные теплоотводы.

Опубликованные к настоящему времени результаты измерения при $T > 300$ К приведены на рис. 28, б. К ним относятся прежде всего данные (180), полученные методом продольного стационарного теплового потока с использованием теплового излучения для определения разности температур ΔT на образцах. Измерения проводились при $T = 320$ и 450 К на двадцати семи образцах, изготовленных из природных алмазов типа *IIa*. Было найдено, что коэффициент теплопроводности κ_{IIa} при 320 К изменяется в пределах от $18,0$ до $20,2$ Вт/(см·град), а при 450 К — в пределах от $11,8$ до $13,0$ Вт/(см·град) и имеет среднее значение $19,3$ и $12,5$ Вт/(см·град) соответственно.

В работе [117] методом стягивания теплового потока исследовались семь образцов природных алмазов типа *IIa* при температуре от 300 до 650 К. Полученные результаты приведены на рис. 28, б. Интересно сравнение экспериментально найденной теплопроводности при $T > 300$ К с рассчитанной в соответствии с выражением (88) по формуле (74). Расчеты были проведены в интервале температур 300 — 600 К. При этом в выражении $\tau_{rp}^{-1} = v/1,12m(d_1d_2)^{0,5}$ величина $d = m(d_1d_2)^{0,5}$ варьировалась от 1 мм до 1 мкм. Результаты расчета, приведенные на рис. 29, показывают, что уже при 300 К граничное рассеяние не дает заметного вклада, если $d \geq 0,5$ мм. С ростом температуры влияние граничного рассеяния еще более уменьшается и становится несущественным при значительно меньших d .

Отметим, что рассчитанные данные (рис. 29) могут быть использованы при оценке влияния размеров алмазных зерен на теплопроводность алмазных спеков и композиционных материалов на основе алмаза. Поскольку размеры сечения образцов [117, 180] были такими, что $d_1d_2 \geq 0,23$ мм², то член, описывающий граничное рассеяние в выражении (88), можно вообще не учитывать. Как видно, экспериментальные результаты дают большие значения теплопроводности по сравнению с расчетными (рис. 28, б), особенно в области высоких температур. Это отличие может иметь несколько причин.

Первая из них, возможно, состоит в том, что образцы, на основе измерения которых было получено выражение (88), были недостаточно тщательно отобраны, т. е. не удовлетворяли требованиям, предъявляемым к алмазам *IIa* с точки зрения спектров поглощения, тем более что по теплопроводности в интервале $T \leq 300$ К они не лучшие. Однако тот факт, что при 320 К расчетные данные укладываются в экспериментально определенный на большом количестве образцов разброс значений и сильно отличаются от таковых при 450 К, свидетельствует не в пользу высказанного предположения. Последнее обстоятельство опровергает (хотя бы частично) и другую возможную причину, состоящую в том, что необходимость учитывать в выражении (88) рассеяние на точечных дефектах, концентрация которых не контролируется и поэтому может быть произвольна, приводит к невозможности существования универсального выражения для времени релаксаций в кристаллах типа *IIa*.

Конечно, отобранные только по оптическим спектрам поглощения алмазы *IIa* имеют некоторый разброс значений теплопроводности, который свиде-

Рис. 29. Зависимость теплопроводности алмазов типа *IIa* от размера кристалла

1—7 — при температуре (К): 1 — 300, 2 — 350, 3 — 400, 4 — 450, 5 — 500, 6 — 550, 7 — 600

тельствует о неконтролируемом различии в свойствах, однако он сравнительно невелик (при $T=320$ и 450 К он не превышает $\pm 6,5\%$), и, следовательно, можно найти выражение для времени релаксации с определенной точностью, удовлетворяющей измерениям во всем диапазоне температур. Для этого необходимо усреднение достаточно большого количества измерений теплопроводности алмазов *IIa* при $T \leq 300$ К.

Такое выражение может отличаться от (88) не только количественно, но и качественно. Прежде всего в (88) не учитывается блочность кристаллов, которая является неотъемлемым свойством природных алмазов *IIa*. Различная ее степень, возможно, является основной причиной разброса значений теплопроводности *IIa* алмазов, в том числе и синтетических. Необходимость учета блочности в какой-то мере подтверждается тем, что для описания зависимости $\kappa_{IIa}(T)$ в диапазоне $0,5—20$ К в обратное время релаксации τ_R^{-1} пришлось ввести член ω , который можно приписать рассеянию на дислокациях межблочных границ. В работе [173] также для улучшения соответствия расчета с экспериментом в области, слева примыкающей к максимуму теплопроводности, учитывался член ω .

Естественно, что какое бы то ни было изменение выражения (88) необходимо повлечет изменение τ_U^{-1} .

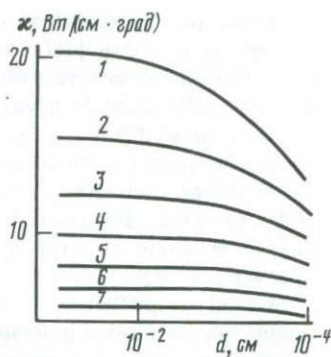
Заканчивая обсуждение теплопроводности алмазов *IIa*, отметим, что при описании экспериментальных результатов, полученных для алмаза, содержащего примесь азота [234], в работе [249] предполагалось:

$$\tau_U^{-1} = 0,69 \exp(-\Theta/2T)(\omega/T). \quad (91)$$

Расчет теплопроводности алмазов типа *IIa* с привлечением τ_U^{-1} вида (91) и τ_{13C}^{-1} из (81) еще менее приемлем, чем с использованием выражения (88), так как полученные величины $\kappa_{IIa}(320$ К) и $\kappa_{IIa}(450$ К) значительно превышают экспериментальные.

Теплопроводность алмазов типа *IIb* (обладающих полупроводниковыми свойствами) мало исследована. Все ниже описанные результаты получены для природных алмазах типа *IIb*.

В интервале от ~ 3 до 300 К изучен только один образец [174] (рис. 28, а). К сожалению, о его свойствах, кроме того, что он полупроводниковый, ничего не сообщается. Авторы [174] отмечают уменьшенные значения $\kappa_{IIb}(T)$ в области низких температур по сравнению с ожидаемыми, если исходить из размеров поперечного сечения образца, и объясняют это рассеянием фононов на электронах. Три алмаза типа *IIb* были исследованы в интервале от $0,5$ до 20 К [251]. Обнаружено уменьшение средней длины свободного пробега фононов по сравнению с алмазами типа *IIa* при $5,6$ К и при $0,75$; $1,2$ или $1,35$ К, что приписывается резонансному рассеянию на акцепторных центрах, ответственных за полупроводниковые свойства.



Наибольшее количество образцов из алмазов типа *Ib* (18 штук) исследовано в работе [180] при 320 и 450 К. У всех образцов были измерены коррелирующие между собой коэффициенты поглощения α на длине волны 3,56 мкм (2810 см^{-1}) и удельное сопротивление ρ . Коэффициент $\alpha_{3,56}$ изменялся от 0 до $6,1 \text{ см}^{-1}$, а ρ — от 10^7 до $10^2 \text{ ом}\cdot\text{см}$. Измерения показали, что теплопроводность алмазов типа *Ib* заметно не отличается от теплопроводности алмазов типа *Ia* и колеблется при 320 К в пределах от 18,4 до 20,2 Вт/(см·град), а при 450 К в пределах от 11,4 до 13,5 Вт/(см·град). При этом не наблюдается корреляция с величинами $\alpha_{3,56}$ и ρ .

В этой же работе исходя из того, что $\kappa_{Ib} \approx \kappa_{Ia}$, оценивается допустимая концентрация примеси, ответственной за полупроводниковые свойства. В качестве таковой рассматриваются бор и алюминий. Поскольку для атомов бора $(\Delta M)^2 = (M_{\text{пр}} - M_{\text{C}})^2$ значительно меньше, чем для атомов алюминия, то в первом случае дается предельно возможная концентрация $\sim 3,5 \cdot 10^{19} \text{ ат/см}^{-3}$, а во втором $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ ат/см}^{-3}$. Для бора эта концентрация выше определяемой в алмазах другими методами, а для алюминия существенно ниже. На основании этого предпочтение отдается бору, что согласуется с общей точкой зрения на причину полупроводниковых свойств природных алмазов.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ А, В1, В2 И С НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АЛМАЗОВ

В работах [173—175, 234] приведены результаты исследования зависимости $\kappa(T)$ для природных алмазов типа *Ia* в интервале ~ 3 —300 К. В этих работах отнесение кристаллов к типу *Ia* предполагает наличие поглощения в однофононной области ИК-спектра (7—9 мкм) и в УФ-спектре в области, примыкающей к краю собственного поглощения ($\lambda > 225 \text{ нм}$), при отсутствии значительных концентраций парамагнитного азота. Такой подход не позволяет различать кристаллы, содержащие только дефекты А или В1 (чистые типы) и кристаллы, содержащие одновременно дефекты А, В1 и В2 (смешанные типы). Однако в этих работах [173—175, 234] характеристики спектров поглощения исследованных кристаллов либо вообще отсутствуют, либо даны не полностью. В лучшем случае удается исходя из концентрации азота, определенной по коэффициенту поглощения на длине волны 7,8 мкм ($\alpha_{7,8}$), реконструировать величину этого коэффициента. Однако в области 7,8 мкм проявляются как дефект А, так и В1, поэтому судить о их содержании только по величине $\alpha_{7,8}$ практически невозможно. (Отметим, что определение концентрации азота в алмазах с использованием выражения, полученного Кайзером и Бондом [217], корректно лишь в том случае, если величина $\alpha_{7,8}$ обусловлена одним дефектом А).

Наиболее полная информация о примесях в исследованных кристаллах дана в работе [173], где для семи кристаллов приведены коэффициенты поглощения на длине волны 7,3 мкм (α_{B2}), величина которых определяет содержание дефектов В2, и данные, позволяющие вычислить общий коэффициент поглощения на длине волны 7,8 мкм. Этого, однако, недостаточно для выявления степени влияния каждого из обсуждаемых дефектов.

Поскольку кристаллы, содержащие только дефекты А или только дефекты В1 (чистые типы), встречаются достаточно редко, а алмазы, содержа-

шие только дефекты B_2 , вообще не существуют (но дефекты B_2 , как правило, присутствуют, если есть первые два дефекта), то с большей вероятностью можно считать, что все зависимости $\kappa(T)$ в интервале от ~ 3 до 300 К получены для образцов, содержащих одновременно дефекты A , B_1 и B_2 в разных соотношениях. При этом величина $\alpha_{7,8}$ для алмазов достигла значения 60 см^{-1} , а $\alpha_{7,3} = \alpha_{B_2} - 40 \text{ см}^{-1}$.

Краткое резюме результатов работ [173—175, 234] состоит в следующем. Общий вид зависимости $\kappa(T)$ для алмазов, содержащих дефекты A , B_1 , B_2 , не отличаются от такового для беспримесных алмазов типа *IIa*. Совместное присутствие дефектов A , B_1 и B_2 в несколько раз снижает теплопроводность алмазов во всем диапазоне температур, кроме самых низких, где длина свободного пробега фононов лимитируется в основном граничным рассеянием. Фактически к этому сводятся все выводы о влиянии дефектов A , B_1 и B_2 на теплопроводность алмазов, которые можно сделать из известных результатов измерения $\kappa(T)$ в диапазоне от ~ 3 до 300 К. Правда, в работах [169, 173, 249] предпринимались попытки связать экспериментальные результаты с теоретическими представлениями о структуре и концентрации рассеивающих дефектов, однако они проводились на основе несколько устаревших к настоящему времени взглядов на проявление дефектов в спектрах поглощения и имеют поэтому в основном методологическую ценность.

Намного более обширны экспериментальные результаты по теплопроводности природных алмазов, содержащих дефекты A , B_1 и B_2 , в интервале 300—450 К.

Первая попытка найти количественную корреляцию между величиной теплопроводности при одной температуре и оптическими свойствами кристаллов, определяемыми дефектами A и B_1 , предпринята, по-видимому, в работе [230]. При 363 К была измерена относительная величина κ для восьми алмазов с коэффициентами поглощения на 306,5 нм и 7,8 мкм, варьирующимися от ~ 5 до $\sim 22 \text{ см}^{-1}$ и от ~ 4 до $\sim 14 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Оказалось, что величина теплопроводности почти не коррелирует с величиной $\alpha_{306,5}$. Корреляция улучшается, если κ сопоставлять с $\alpha_{7,8}$ или с максимальным значением коэффициента поглощения в области 8 мкм. Теплопроводность алмазов падала с ростом $\alpha_{7,8}$ или $\alpha_{\sim 8}^{\text{макс}}$, величина которых определяется одновременно концентрацией дефектов A и B_1 . Оценить же степень влияния только дефекта A или B_1 на κ по результатам этой работы не представляется возможным из-за отсутствия полных данных о спектрах поглощения исследованных алмазов.

Большое количество природных алмазов (66 образцов), имеющих различное содержание дефектов A , B_1 и B_2 , исследовано в работах [180, 181] при 320 и 450 К методом продольного стационарного теплового потока с использованием для измерения ΔT на образцах теплового излучения. Эти работы выгодно отличаются тем, что, кроме значений теплопроводности при двух температурах, для всех образцов приведены значения коэффициентов поглощения на длинах волн 7,3; 7,8 и 8,4 мкм, которые достигали ~ 45 , ~ 90 , $\sim 70 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Главный результат этих работ состоит в том, что автору удалось найти удовлетворительную корреляцию между теплопроводностью и общим коэффициентом поглощения на одной длине волны — 8,4 мкм.

Если перейти к величинам, обратным теплопроводности (теплоспротив-

лениям), то оказывается для всех алмазов, содержащих дефекты A , $B1$ и $B2$, с хорошей точностью при 320 и 450 К справедливо выражение

$$W_d = \frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\kappa_{IIa}} = W - W_{Ia} \cong 0,0026\alpha_{\sim 8,4}, \quad (92)$$

где W — теплосоппротивление алмаза с дефектами, W_{IIa} — теплосоппротивление бездефектного алмаза (типа IIa) при 320 К или при 450 К, а W_d — имеет смысл дополнительного теплосоппротивления, обусловленного наличием дефектов. Здесь и далее α — в см^{-1} , а κ — в $\text{Вт}/(\text{см} \cdot \text{град})$. Это достаточно неожиданный результат, поскольку алмазы содержали, как минимум, три различных дефекта, причем два из них (A и $B1$) дают независимый вклад в поглощение на $\sim 8,4$ мкм. Выражение (92) представляет несомненный практический интерес, поскольку позволяет достаточно достоверно оценивать величину теплопроводности кристаллов при 320 и 450 К из оптических измерений, но о роли, которую играет каждый из дефектов в отдельности, по этому выражению судить трудно. Можно только с уверенностью сказать, что как дефекты A , так и $B1$ уменьшают теплопроводность алмазов, а дефекты $B2$ существенного влияния не оказывают.

Однако приведенные в работах [180, 181] оптические характеристики (общее поглощение на 7,8 и 8,4 мкм) позволяют рассчитать для каждого из кристаллов (по известной методике разложения спектров на компоненты) вклад коэффициентов поглощения α_A и α_{B1} от максимальных по интенсивности полос систем A и $B1$. При этом, поскольку полоса $B2$ не перекрывается, то $\alpha_{B2} = \alpha_{7,3}$.

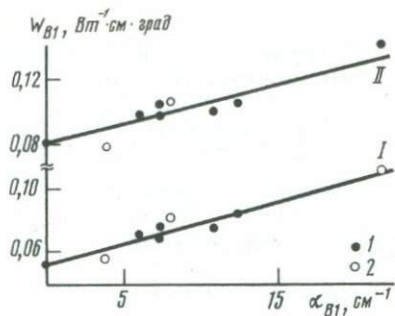
Так как наибольшая по интенсивности полоса поглощения системы A проявляется при $\lambda = 7,8$ мкм, а B — при 8,5 мкм, то $\alpha_A = \alpha_{7,8}$ только для кристаллов, содержащих исключительно дефекты A (чистый тип Ia), и $\alpha_{B1} = \alpha_{8,5}$ ($\alpha_{8,5} \approx \alpha_{8,4}$) только для кристаллов, содержащих исключительно дефекты $B1$ (чистый тип III). Таким образом, для всех образцов, использовавшихся в [180, 181], можно считать известным содержание дефектов A , $B1$ и $B2$, которое пропорционально α_A , α_{B1} и α_{B2} соответственно. Расчеты показали, что значения α_A и α_{B1} не превышали ~ 90 и $\sim 31 \text{ см}^{-1}$.

Задача определения влияния каждого дефекта требует в идеальном случае измерений кристаллов, содержащих только один дефект в различных концентрациях, что, как уже отмечалось, трудновыполнимо в случае дефектов $B1$ и A и невозможно в случае дефектов $B2$. Тем не менее обработка данных [180, 181] показала, что среди шестидесяти шести образцов имеется пять, у которых значение α_{B1} колеблется в пределах от 6,1 до $12,4 \text{ см}^{-1}$ при α_A и α_{B2} , близких к нулю. Следовательно, они содержат только один вид дефектов — $B1$. Кроме того, в [110] проведены измерения теплопроводности при этих же температурах на восьми кристаллах с α_A , α_{B1} и α_{B2} , достигающими ~ 70 , ~ 22 и $\sim 16 \text{ см}^{-1}$, три из которых имели величину α_{B1} от 3,8 до $21,6 \text{ см}^{-1}$ при близких значениях к нулю α_A и α_{B2} . (Измерения проводились методом стационарного продольного теплового потока с использованием термопар для определения величины ΔT на образцах.)

Таким образом, в настоящее время имеются результаты измерения теплопроводности при 320 и 450 К для восьми образцов, содержащих только дефекты $B1$ в достаточно широком диапазоне концентраций (рис. 30). Оказывается, что дополнительное теплосоппротивление W_{B1} , обусловленное

Рис. 30. Зависимость теплосопrotивления природных алмазов, содержащих только дефекты B1, от коэффициента поглощения

I — при 320 К; II — при 450 К; 1 — по [180]; 2 — по [110]



дефектами B1, линейно зависит от величины α_{B1} и хорошо описывается формулой

$$W_{B1}^T = K_{B1}^T \alpha_{B1}. \quad (93)$$

Коэффициент K_{B1}^T имеет величину $\sim 0,0026$ и при 320 К он несколько выше, чем при 450 К.

К сожалению, в работах [180, 181, 110] не исследовалось ни одного кристалла, у которого α_{B1} и $\alpha_{B2} \approx 0$ при значительной величине α_A , что означало бы принадлежность его к чистому типу Ia. Поэтому оценить влияние дефектов A, так же как и B2, на теплопроводность можно только по результатам исследования алмазов смешанного типа, т. е. алмазов, содержащих одновременно дефекты A, B1 и B2.

Прежде чем перейти к таким оценкам, необходимо определить зависимость дополнительного теплосопrotивления $W_d^T = (1/\chi^T - 1/\chi_{IIa}^T)$ от концентрации дефектов различного типа. Для этого проводили расчеты χ_{IIa}^T и χ^T по формуле (74) при $\tau_R^{-1} = \tau_{IIa}^{-1}$ и $\tau^{-1} = \tau_{IIa}^{-1} + \tau_d^{-1}$ для 320 и 450 К. При этом выражение для τ_{IIa}^{-1} бралось в соответствии с (88). Выше отмечалось, что расчеты с использованием выражения (88) для τ_{IIa}^{-1} дают расхождение со средним значением теплопроводности алмазов типа IIa при 320 и особенно при 450 К. Вследствие этого расчетные значения для χ^T должны также давать заниженные значения. Однако, поскольку W_d^T определяется как разность величин $1/\chi^T$ и $1/\chi_{IIa}^T$, то неполное соответствие χ_{IIa}^T экспериментальным результатам сказывается значительно меньше. Общее выражение для τ_d^{-1} можно представить как

$$\tau_d^{-1} = A_k \omega^k, \quad (94)$$

где k принимает целочисленные значения от 0 до 4.

Вид и форма дефектов, соответствующих различным значениям k , приведены выше. Специального рассмотрения требуют два случая. Случай объемных изометрических образований и плоскостных дефектов. Расчетные оценки показывают, что в случае изометричных образований размером, по крайней мере, до ~ 8 нм, при $T > 300$ К для времени релаксации можно ограничиться выражением (83б), т. е.

$$\tau_d^{-1} = A_0 \omega^0.$$

Величину B в уравнении (83б) можно считать равной нулю, поскольку, как следует из расчетов, величина дополнительного теплосопrotивления меняется незначительно при вариациях B в широких пределах. Кроме

Таблица 11

Значения σ и $W_{\text{д}}^{320}/W_{\text{д}}^{450}$ в аппроксимациях результатов расчетов $W_{\text{д}}^T$ при различных зависимостях τ^{-1} от ω

Вид и форма дефекта	Зависимость $\tau_{\text{д}}^{-1}$ от ω	σ	$W_{\text{д}}^{320}/W_{\text{д}}^{450}$
Выделение изометрической формы	$\tau_{\text{д}}^{-1} = A_0 \omega^0$	$\sim 1/2$	> 1
Поле напряжений дислокаций	$\tau_{\text{нд}}^{-1} = A_1 \omega^1$	$\sim 4/5$	> 1
Плоскостной дефект	$\tau_{\text{пл}}^{-1} = A_2 \omega^2$	~ 1	> 1
Ядро дислокации или дефект игольчатой формы	$\tau_{\text{яд}}^{-1} = A_3 \omega^3$	~ 1	< 1
Точечный дефект	$\tau_{\text{тд}}^{-1} = A_4 \omega^4$	$\sim 4/5$	< 1

того, при размерах плоскостных образований $R \gg 1$ нм множитель $I(Rk_b T/\hbar v)$ в выражении (82) при рассматриваемых температурах становится близким к единице, что делает коэффициент при ω^2 не зависящим от температуры.

Таким образом, во всех случаях величина A_k (с точностью до множителя) равна концентрации рассеивающих фононы дефектов. Результаты расчетов $W_{\text{д}}^T$ в пределах экспериментально наблюдаемых значений при 320 и 450 К вполне удовлетворительно аппроксимируется для всех видов дефектов выражением

$$W_{\text{д}}^T \simeq C_k^T (A_k)^\sigma. \quad (95)$$

При этом для каждого вида дефектов являются характеристичными величины показателя σ и отношения теплоспротивлений при разных температурах $W_{\text{д}}^{320}/W_{\text{д}}^{450}$, представленные в табл. 11.

Далее, если предположить, что дополнительные теплоспротивления от различных видов дефектов аддитивны, то для любого кристалла с дефектами A , $B1$ и $B2$ получим

$$W^T = W_{\text{IIa}}^T + K_{B1}^T \alpha_{B1} + K_A^T \alpha_A^\sigma + K_{B2}^T \alpha_{B2}. \quad (96)$$

В этом выражении линейная зависимость от α_{B2} взята в соответствии с табл. 11, поскольку интерпретация дефектов $B2$ как плоскостных образований не вызывает сомнений. Член, отражающий влияние дефектов A , взят в самом общем виде в соответствии с (95).

В результате статистической обработки данных для всех кристаллов с дефектами A , $B1$ и $B2$, приведенными в работах [180, 181, 110], установлено, что

$$W_{320} = W_{\text{IIa}}^{320} + 0,0026 \alpha_{B1} + 0,0021 \alpha_A^{4/5}, \quad (97a)$$

$$W_{450} = W_{\text{IIa}}^{450} + 0,0025 \alpha_{B2} + 0,0027 \alpha_A^{4/5}. \quad (97b)$$

Величина K_{B2}^T оказалась на два порядка меньше, чем K_{B1}^T и K_A^T , т. е. $K_{B2}^T \cong 0$.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что величина коэффициента K_{B1}^T , определенная таким образом, совпадает с величиной, найденной из измерений чистых типов. Следовательно, достаточно произвольное предположение об аддитивности дополнительных теплоспротивле-

ний от различных дефектов вполне допустимо. Зная α_{B1} и α_A , формулы (97а) и (97б) позволяют рассчитывать коэффициент теплопроводности для любого кристалла. Результаты расчетов $\chi^T = 1/W^T$ для абсолютного большинства алмазов отличаются от результатов прямых измерений χ^T не более чем на 10%. Учитывая, что для кристаллов, одновременно содержащих дефекты A , $B1$ и $B2$, характерна неоднородность распределения этих дефектов, а также погрешности измерения коэффициентов теплопроводности и определения α_A и α_{B1} (особенно в случае кристаллов смешанного типа) и существование дефектов, не контролируемых методами оптической спектроскопии, можно считать, что выражения (97а) и (97б) удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Исходя из (97а) и (97б) и зная, что α_A и α_B связаны с измеряемыми коэффициентами поглощения на 7,8 мкм ($\alpha_{7,8}$) и 8,5 мкм ($\alpha_{8,5}$) соотношениями (13), можно выразить χ^{320} и χ^{450} через $\alpha_{7,8}$ и $\alpha_{8,5}$. Однако такое выражение громоздко, и для определения по результатам оптических измерений коэффициентов теплопроводности природных кристаллов, содержащих дефекты A , $B1$ и $B2$, при 320 и 450 К можно пользоваться номограммами, представленными на рис. 31. Кроме того, поскольку, согласно результатам измерения, приведенным в [173], логарифм коэффициента теплопроводности природных алмазов в интервале от ~ 200 до 450 К линейно зависит от логарифма температуры, то для оценки χ^T при $320 \text{ К} \leq T \leq 450 \text{ К}$ можно воспользоваться формулой

$$\chi^T = \chi^{320} (\chi^{450} / \chi^{320})^n, \quad (98)$$

где $n = \ln(T/320) / (\ln 450/320)$.

Специальные измерения теплопроводности природных алмазов только с дефектами $B1$ и с дефектами A , $B1$ и $B2$ при 200—450 К показали, что это выражение дает хорошее совпадение с экспериментальными результатами и при более низких температурах (вплоть до 200 К). Результаты [117], полученные для алмазов типа IIa , свидетельствуют о том, что выражение (98), возможно, справедливо и при повышенных температурах.

Согласно (13) имеем $\alpha_{8,5} \simeq (\alpha_A/2,5) + \alpha_{B1}$. Тогда (92) будет иметь вид

$$W^T = W_{IIa}^T + 0,0026\alpha_{B1} + 0,001\alpha_A. \quad (99)$$

Отсюда видно, что выражение (99) отличается от (97а) и (97б) в основном видом последнего члена. Для алмазов, содержащих только дефекты $B1$, выражение (99) почти идентично (97а) и (97б). Наибольшее расхождение наблюдается в случае алмазов, содержащих только дефекты A ($\alpha_{B1} \simeq 0$); это расхождение с ростом α_A уменьшается и при $\alpha_A \sim 90 \text{ см}^{-1}$ не превышает 7%. Этим объясняется неплохое соответствие формулы (92), предложенной в работе [181], имеющимся экспериментальным данным.

Тем не менее, выражения для W^T (97а) и (97б) предпочтительнее, чем (92) или соответствующее ему (99), так как они получены в результате раздельного учета влияния дефектов A и $B1$ и более соответствуют соотношению коэффициентов теплопроводности при 320 и 450 К для каждого кристалла. Последнее приводит к тому, что при оценке χ^T по (98) возможно использование χ^{450} и χ^{20} , определенных только из (97а) и (97б).

Теперь перейдем к рассмотрению тех модельных представлений о дефектах, которые могут быть получены из выражений (97а) и (97б).

Прежде всего отметим, что из измерений теплопроводности при рас-

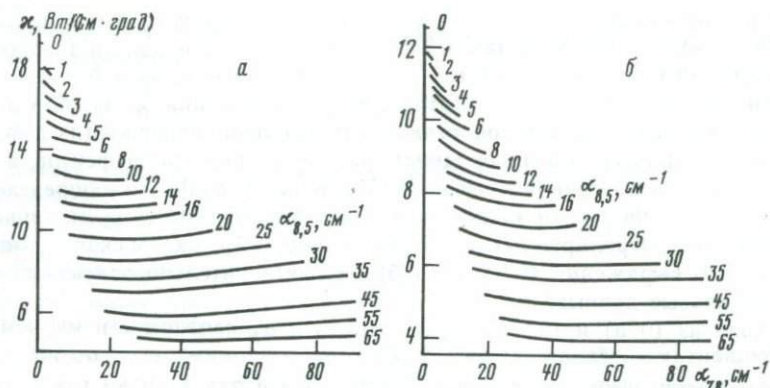


Рис. 31. Номограммы для определения теплопроводности природных алмазов, содержащих дефекты A , $B1$, $B2$, по коэффициентам поглощения $\alpha_{7,8}$ и $\alpha_{8,5}$; при 320 К (а) и 450 К (б)

смаатриваемых температурах каких-либо сведений о структуре и форме дефектов $B2$ получить невозможно, так как они не оказывают на теплопроводность заметного влияния. Причина этого, по-видимому, состоит в малой концентрации дефектов $B2$, которая, как показывают электронно-микроскопические исследования [201], в природных алмазах незначительно превышает 10^{15} см^{-3} .

Что касается дефектов A , то, как видно из выражений (97а) и (97б), для них $\sigma = 4/5$ и $W_d^{320}/W_d^{450} < 1$. Следовательно, согласно данным табл. 11, дефекты A рассеивают фононы как точечные, и время релаксации определяется выражением (79). Поскольку дефекты A имеют азотную природу, то в (79) значение $\Delta M = 2$, а c и α в соответствии с данными [217] равны: $c = 5,8 \cdot 10^{18} / 1,76 \cdot 10^{23}$; $\alpha = 0,15$. Тогда

$$\tau_A^{-1} = n\alpha_A 2,9 \cdot 10^{-46} (1/12 + 0,15\gamma)^2 \omega^4, \text{ с}^{-1}. \quad (100)$$

Сравнивая выражение для дополнительного теплосопротивления, обусловленного дефектами A , найденное из эксперимента, с расчетной зависимостью от константы при ω^4 , можно выразить обратное время релаксации фононов через коэффициент поглощения α_A так: $\tau_A^{-1} = 2,3 \times 10^{-47} \alpha_A \omega^4, \text{ с}^{-1}$ при $T = 320 \text{ К}$ и $1,9 \cdot 10^{-47} \alpha_A \omega^4, \text{ с}^{-1}$ при 450 К. Различие коэффициентов при $\alpha_A \omega^4$ для указанных температур вполне допустимо при тех приближениях, которые допущены при теоретическом рассмотрении. Сам экспериментальный факт аддитивности добавочных теплосопротивлений, обусловленных дефектами разного вида, только приближенно может быть описан в рамках основного выражения (74).

Таким образом значение $n(1/12 + 0,15\gamma)^2 \approx 7,9 \cdot 10^{-2}$ из определения при 320 К и $6,5 \cdot 10^{-2}$ из определения при 450 К. Из этих соотношений находим, что количество атомов азота в образовании равно 0,54 при $\gamma = 2$ и 1,28 при $\gamma = 1,1$, если воспользоваться измерениями при 320 К; при 450 К оно равно 0,44 при $\gamma = 2$ и 1,05 при $\gamma = 1,1$.

Следовательно, дефекты A проявляются в рассеянии фононов как точечные, состоящие из одного атома азота, причем значение $\gamma = 1,1$ более приемлемо.

Полученный результат не соответствует развитым в работе [133] пред-

ставлениям о дефектах A как о паре атомов азота, замещающих соседние атомы углерода. Если дефекты A считать образованиями, близкими по форме к сферическим с размерами ~ 4 нм [102], то остается возможным лишь предположение, что такие образования представляют собой области сгущения концентрации атомов азота до такой степени, что взаимодействие между ними лишает их парамагнитных свойств; однако изменения структуры при этом недостаточно, чтобы в процессах рассеяния фононов данные области проявлялись как выделения.

В [173, 249, 175] было показано, что для соответствия расчетов измерениям $\kappa(T)$ при $T \leq 300$ К необходимо воспользоваться для дефектов A моделью кластеров небольших размеров, содержащих от 5 до 16 атомов азота. Завышенное значение n по сравнению с рассмотренным здесь результатом объясняется прежде всего тем, что не учитывалось влияние дефектов $B1$, и в выражении (100) вместо α_A использовался общий коэффициент поглощения на 7,8 мкм. При одновременном существовании дефектов A и $B1$ в кристалле это приводит (что, как правило, и бывает) к сравнительно небольшому увеличению $\alpha_{7,8}$ за счет вклада от системы $B1$, которое при расчетах не компенсирует значительного влияния на теплопроводность дефектов $B1$, так как W_{B1}^{320} заметно больше W_A^{320} при $\alpha_{B1} = \alpha_A$, тем более, что такое различие, как видно из (97а) и (97б), увеличивается с понижением температуры. Кроме того, поскольку W_d в случае $\tau^{-1} \sim \omega^2$ (табл. 11) увеличивается с уменьшением T , то при $T < 300$ К может оказаться заметным влияние дефектов $B2$. Все это дает основание подвергнуть сомнению правильность кластерной модели для дефектов A , предложенной на основании измерений зависимости $\kappa(T)$ в диапазоне от ~ 3 до 300 К.

В случае дефектов $B1$ эксперимент дает $\sigma = 1$, а отношение $W_{B1}^{320} / W_{B1}^{450}$ (хотя и незначительно) превышает единицу, что по табл. 11 соответствует рассеянию фононов на плоскостных дефектах. Известны три модели для дефектов $B1$. Согласно [138] дефекты $B1$ — петлевые дислокации, декорированные атомами азота, которые, возможно, образуют пластинчатые образования, расположенные в октаэдрических плоскостях кристаллов.

По другой модели [192] дефекты $B1$ являются кластерами, образованными не более чем из 8 атомов азота. Наконец, в соответствии с исследованиями аномального рентгеновского рассеяния алмазов, содержащих только дефекты $B1$ последние представляют собой близкие к изометричным образования диаметром ~ 8 нм [71, 102].

Из рассмотренных моделей первая наиболее соответствует найденным из эксперимента выражениям W_{B1}^{320} и W_{B1}^{450} . Однако отсутствие каких-либо данных о структуре, размере и связи концентрации пластинчатых образований с α_{B1} не позволяет оценить, насколько коэффициенты при α_{B1} в выражениях (97а) и (97б) совпадают с расчетными. Что касается кластерной модели, то она из рассмотрения исключается ввиду несоответствия обсуждаемым экспериментальным данным. Сложнее обстоит дело с моделью, согласно которой дефекты $B1$ близки к изометрическим образованиям достаточно крупных размеров. С одной стороны, зависимость W_{B1}^T от α_{B1} явно не соответствует тому, что дают расчеты для геометрического типа рассеяния фононов выделениями. Однако в работе [173] при исследовании теплопроводности двух кристаллов, содержащих преимущественно дефекты $B1$, были обнаружены аномалии при $T \sim 10$ К, что соответствует резонансному рассеянию фононов с длиной волны ~ 5 —10 нм. Авторы приписали это рассея-

нию фононов на колеблющихся дислокациях, которые закреплены точечными дефектами, отстоящими друг от друга на расстоянии $\sim 5-10$ нм. Это в какой-то мере может соответствовать модели петлевых дислокаций декорированными пластинчатыми выделениями азота, но обсуждаемые аномалии можно трактовать и как результат резонансного рассеяния на выделениях размером $5-10$ нм. Тем более что измерения теплопроводности алмаза с дефектами $B1$ в диапазоне $0,5-20$ К в работе [250] были описаны с привлечением выражения для обратного времени релаксации, соответствующего рассеянию фононов на выделениях размером $4,4-6,5$ нм и с концентрацией их $7,5-17 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$. Причем в этом же кристалле электронно-микроскопические исследования подтвердили наличие образований размером $\sim 5,0$ нм, концентрация которых равна $\sim 10^{14}$ см $^{-3}$. Таким образом, высокотемпературные измерения теплопроводности больше соответствуют модели пластинчатых образований для дефектов $B1$, а низкотемпературные — модели изометрических выделений диаметром $5,0-10$ нм.

Остановимся на двух предположениях, которые могли бы объяснить это противоречие. Во-первых, низкотемпературные измерения теплопроводности, возможно, достаточно хорошо описываются, если привлекать полное выражение (82) для обратного времени релаксации рассеяния фононов на пластинчатых образованиях размером $5-10$ нм, содержащее при ω^2 множитель $I(Rk_6T/\hbar v)$, зависящий от размера пластины и температуры. Во-вторых, возможно, дефекты $B1$ представляют собой выделения, форма которых такова, что нельзя считать выполняющимся условие $2R \gg h$, необходимое для рассеяния, при котором $\tau^{-1} \sim \omega^2$, т. е. дефекты $B1$ представляют собой уплощенные образования, приближающиеся к изометричным. В этом случае время релаксации рассеяния фононов не описывается ни выражениями (83а), (83б), ни выражением (82), но в то же время теплопроводность алмазов может иметь определенные признаки, являющиеся следствием каждого из них.

Поскольку отсутствует выражение τ^{-1} для пластин, у которых $2R$ сравнимо с h , то для некоторых оценок будем пользоваться формулой (82), помня, что это не вполне корректно. Как уже говорилось выше, при $T > 300$ К и $R \geq 1$ нм $I(Rk_6T/\hbar v) \sim 1$. Кроме того, поскольку влияние дефектов $B1$ на постоянную решетку алмазов либо отсутствует [138], либо незначительно [91], то величину α в (82) будем считать равной нулю, и для дефектов $B1$ имеем

$$\tau_{B1}^{-1} = \frac{8\pi}{v} \rho R^2 h^2 (\Delta M / 2M_C)^2 \omega^2. \quad (101)$$

На основе сравнения выражений (97а) и (97б), найденных из экспериментальных данных, с вычисленными исходя из $\tau^{-1} = A_2 \omega^2$ при 320 и 450 К получаем

$$\begin{aligned} \tau_{B1, 320}^{-1} &\simeq 2,0 \cdot 10^{19} \alpha_{B1} \omega^2 \text{ с}^{-1}, \\ \tau_{B1, 450}^{-1} &\simeq 2,4 \cdot 10^{19} \alpha_{B1} \omega^2 \text{ с}^{-1}. \end{aligned} \quad (102)$$

Сопоставляя (101) и (102), получаем

$$(\Delta M / 2M_C)^2 = L \alpha_{B1} v / 8\pi \rho m^2 h^4, \quad (103)$$

где L — численный коэффициент при $\alpha_{B1} \omega^2$ в (102), а $m = R/h$.

Проведенные в [110] электронно-микроскопические исследования алма-

зов, имеющих только дефекты $B1$, показали, что они содержат образования размером ~ 7 нм, концентрация которых $\rho \simeq (2-6) \cdot 10^{14} \alpha_{B1} \text{ см}^{-3}$, что в общем согласуется с рентгеновскими [71, 102] и электронно-микроскопическими [250] исследованиями. При этом максимальное отклонение от изометричности таково, что отношение наибольшего размера к меньшему не превышает 1,5 и, следовательно, соответствует $m \leq 0,75$. Величину ρ можно также оценить по зависимости приращения твердости алмазов, содержащих только дефекты $B1$, от коэффициента α_{B1} [105]. Такая оценка при размере дефекта, равном 8 нм, дает $\rho \simeq 5 \cdot 10^{14} \alpha_{B1} \text{ см}^{-3}$, что совпадает с вышеприведенной оценкой. Эти результаты позволяют найти из (103) предельные значения $\Delta M/2M_C$ для дефектов $B1$ исходя из экспериментально определенных значений $L, h = 5 \div 8$ нм, $\rho \simeq (2-6) \cdot 10^{14} \alpha_{B1} \text{ см}^{-3}$ и $m = 0,5-0,75$. Определенный диапазон возможных значений $\Delta M/2M_C$ таков, что если предполагать отсутствие каких-либо нарушений кристаллической решетки в дефектах $B1$, кроме замещающих атомы углерода атомов азота, то он соответствует 10—72% атомам азота от общего количества атомов в дефекте.

Подобную оценку можно сделать другим независимым способом, если считать известной выраженную через коэффициент поглощения α_{B1} концентрацию атомов азота в кристалле ($N_{B1} = q_{B1} \alpha_{B1} \text{ см}^{-3}$). В то же время $N_{B1} = \rho(V/a^3)8\delta$, где $V = \pi R^2 h$ — объем дефекта, a — постоянная решетки, δ — содержание атомов азота, отнесенное к общему количеству атомов в дефекте.

Учитывая это, из (103) получаем

$$(\Delta M/2M_C)^2 = Lv\delta/hq_{B1}a^3. \quad (104)$$

Если величину $\Delta M/2M_C$ считать мерой избыточной плотности дефекта по отношению к плотности беспримесного алмаза, то $\Delta M/2M_C = \delta(M_N - M_C)/2M_C$. Тогда в соответствии с диапазоном вариации L и h и используя значение $q_{B1} = 7,6 \cdot 10^{18}$, приведенное в [138], получим концентрацию атомов азота в дефекте $B1$ от 12 до 23%. Если, согласно [193], считать что $q_{B1} = 2,4 \cdot 10^{18}$, то она составляет от 40 до 78%. Учитывая, что значение для q_{B1} , приведенное в [138], кажется более достоверным (поскольку оно определялось на основании прямых измерений и ближе к результатам исследований работы [232]), то оценка концентрации азота в дефекте $B1$ (12—23%), сделанная в соответствии с этим значением, предпочтительнее.

Еще более высокое значение коэффициента q_{B1} можно получить, анализируя результаты работы [205], в которой исследовалось превращение дефектов A в дефекты $B1$ под действием высоких температур. Оценки, проведенные по данным этой работы, дают значение q_{B1} до $11 \cdot 10^{18}$, тогда концентрация азота в дефектах $B1$ может быть от 8 до 16%.

Теперь перейдем к обсуждению влияния на теплопроводность одиночных замещающих примесей азота — дефектов C . Данные о теплопроводности природных алмазов с концентрацией дефектов C , определенной методом ЭПР и равной от $1 \cdot 10^{17}$ до $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, при 3—300 К приведены в работах [173, 175, 212]. Однако количественно оценить влияние дефектов C на теплопроводность по результатам этих работ затруднительно. Дело в том, что природные алмазы, содержащие только дефекты C , крайне редки. Как правило, несмотря на повышенную концентрацию дефектов C , в кристаллах всегда присутствуют дефекты A в количествах, которые позволяют

их обнаружить в ИК-спектрах поглощения. Поэтому с большой степенью вероятности можно считать, что все результаты измерений, опубликованные в указанных работах, получены на кристаллах, содержащих дефекты C и A одновременно. Следовательно, при рассмотрении влияния дефектов необходимо учитывать наличие дефектов A , что корректно сделать не удастся, поскольку полные характеристики оптических спектров поглощения, как правило, не приводятся. Оценивать же концентрацию азота, содержащегося в дефектах A , по коэффициенту общего поглощения на $\lambda = 7,8$ мкм ($\alpha_{7,8}$), как это делается в большинстве случаев, недопустимо, так как дефекты A и C дают вклад в $\alpha_{7,8}$.

В [212] представлен спектр инфракрасного поглощения природного алмаза, типичный для кристаллов, на которых проводились исследования $\kappa(T)$ в интервале от ~ 3 до 300 К. Расчеты показали, что, как и следовало ожидать, содержание дефектов A в этом кристалле относительно велико. Коэффициент поглощения максимально интенсивной полосы в C -системе (на длине волны 8,8 мкм) составляет $\alpha_C \simeq 1,2$ см $^{-1}$, а аналогичный коэффициент для A -системы — $\alpha_A = 0,7$ см $^{-1}$.

Есть еще одна причина, которая может затруднить выявление влияния дефектов на теплопроводность природных кристаллов, особенно в области пониженных температур. В отличие от большинства природных кристаллов алмазы, содержащие дефекты C в повышенных концентрациях, обладают волокнистой структурой, которая, в принципе, также может влиять на величину теплопроводности. Тогда наряду с дефектами C необходимо учитывать и этот фактор. Эта точка зрения отчасти подтверждается результатами исследования теплопроводности природных алмазов в работе [180]. Измерения при 320 и 450 К трех кристаллов с $\alpha_C \simeq 1,5$ см $^{-1}$ и $\alpha_A \simeq 1,2$ см $^{-1}$ показали, что при таких малых количествах центров теплопроводность при 450 К (11,9—12,5 Вт/(град·см)) находится в пределах разброса значений теплопроводности алмазов типа IIa , а при 320 К (17,5 Вт/(см·град)) она, хотя и незначительно, отличается от самого низкого значения κ_{IIa} . Вычисления дополнительных теплосопровитлений W_d^T с использованием усредненных значений κ_{IIa}^{320} и κ_{IIa}^{450} дает $W_d^{320} > W_d^{450}$, что может быть только в случае, если рассеяние на точечных дефектах вследствие их малой концентрации менее эффективно, чем на других (в частности, обусловленных волокнистостью структуры).

Подобная проблема возникает и при исследовании влияния на теплопроводность дефектов A и $B1$. Как уже говорилось, алмазы типа IIa , с которыми сравниваются алмазы, содержащие дефекты A и $B1$, отличается от последних блочностью структуры. Однако при $T > 300$ К ее влияние невелико. Об этом свидетельствует, в частности, отсутствие скачков в зависимостях теплосопровитления при 320 и 450 К от содержания дефектов $B1$ в области малых значений α_{B1} (рис. 30).

При рассмотрении синтетических алмазов вопрос о присутствии дефектов A в кристаллах не возникает. В условиях синтеза при высоких давлениях и температурах азот входит в кристаллическую решетку в основном в виде одиночных замещающих атомов. Только в последнее время путем достаточно длительной обработки при высоких температуре и давлении удалось в синтетических алмазах получить дефекты A , $B1$, $B2$, которые являются специфическими для природных алмазов [205].

Однако синтетические алмазы имеют другую особенность, которая может

приводить к низким значениям теплопроводности независимо от того, содержатся ли в них дефекты C . Речь идет о различного вида включениях, захватываемых кристаллами в процессе роста. Включения, как правило, встречаются во всех без исключения синтетических кристаллах и хорошо видны под микроскопом даже при небольших увеличениях. Этим, возможно, в большей мере, чем наличием дефектов C , определяются значения κ в диапазоне от 300 до 650 К, полученные в [117]. Измерения на шести кристаллах, у которых коэффициент поглощения α_C находился в пределах от 10,4 до 17,7 см⁻¹, показали медленное уменьшение коэффициента теплопроводности от ~ 9 Вт/(см·град) при 300 К до ~ 6 Вт/(см·град) при 640 К.

Близки к этим результатам значения $\kappa(320) = 9,3$ Вт/(см·град) и $\kappa(450) = 6,6$ Вт/(см·град) для синтетического алмаза с $\alpha_C \approx 15$ см⁻¹, полученные в [180].

По описанным выше причинам какие-либо количественные оценки из этих измерений делать опрометчиво; тем не менее обращает на себя внимание тот факт, что отношение дополнительных теплосопровитлений W_d^{320}/W_d^{450} очень близко к таковому для точечных дефектов, что согласуется с рэлеевским характером рассеяния. Если в данном случае W_d^T обусловлено только дефектами C , то $W_d^T \sim \alpha_C^{4/5}$, и

$$W_d^{320} = W_C^{320} \approx 0,0063 \alpha_C^{4/5}, \quad (105)$$

$$W_d^{450} = W_C^{450} \approx 0,0082 \alpha_C^{4/5}.$$

Следовательно, влияние α_C на теплосопровитление примерно в три раза выше, чем α_A . Тогда, используя (79) при $n=1$, $V=a^3$, $c=q_C \alpha_C / 1,76 \cdot 10^{23}$, $\gamma=1,1$, находим, что q_C будет иметь значения, соответствующие полученным из сравнения оптических и ЭПР измерений, т. е. от 0,7 до $4,4 \cdot 10^{18}$ при величине α , характеризующей искажение решетки дефектом C в 9—3 раза большей, чем для дефектов A . Это в общем согласуется с данными работы [91]. С другой стороны, можно предполагать, что рассеивающая область, создаваемая дефектами C имеет больший объем, чем a^3 , но тогда ее радиус, если считать $\alpha=0$, должен быть 1,3 нм при $q_C=0,7 \cdot 10^{18}$ и 0,7 нм при $q_C=4,4 \cdot 10^{18}$, и не вполне корректным становится рассмотрение на основе рэлеевского характера рассеяния.

Еще раз напомним, что приведенные оценки едва ли можно принимать всерьез ввиду того, что велико влияние включений различных размеров, а возможно, и других факторов на измеряемый коэффициент теплопроводности. Это влияние, если не совсем отсутствует, то мало в случае, когда исследовались крупные синтетические алмазы ювелирного качества [234, 238]. Измерения теплопроводности [234] такого алмаза с содержанием одиночных атомов азота $N_C \approx 9 \cdot 10^{18}$ см⁻³ показали, что $\kappa(T)$ во всем диапазоне достаточно высоко. Таким образом, влияние дефектов C на теплопроводность алмазов при $T \leq 300$ К, по-видимому, значительно меньше, чем это следует из измерений [180, 117].

Действительно, $N_C = q_C \alpha_C$; для кристалла, исследованного в [234], значение $\alpha_C \approx 13$ см⁻¹ при $q_C = 0,7 \cdot 10^{18}$ и $\alpha_C \approx 2$ см⁻¹ при $q_C = 4,4 \cdot 10^{18}$. Тогда, если справедливо соотношение (105), то при $T \approx 300$ К теплопроводность должна быть равна $\sim 9,9$ Вт/(см·град) или $\sim 15,8$ Вт/(см·град), что значительно меньше экспериментально наблюдаемой величины.

В заключение отметим еще одно обстоятельство, которое необходимо помнить при обсуждении влияния концентрации одиночных замещающих

атомов азота на теплопроводность. Дело в том, что спектр ЭПР дефектов C при комнатной, а тем более при низких температурах, проявляет явные признаки насыщения даже при сравнительно небольших уровнях СВЧ-мощности. Поэтому для получения корректных результатов измерения концентрации дефектов C необходимо проводить в условиях, когда соотношение интенсивности спектров ЭПР парамагнитного азота и эталонов не зависит от величины СВЧ-мощности. В противном случае можно получить заниженные значения концентрации дефектов C в кристалле. Кроме того, при сопоставлении проявлений дефектов в спектрах ЭПР и в оптических спектрах поглощения невыполнение этого условия может привести к заниженному значению коэффициента q_C по сравнению с истинным. Действительно значение q_C , полученное из измерений α_C и α_A при превращении дефектов C в A под действием термообработки, превышает ранее определенные. По результатам [77] имеем $q_C \simeq 7,4 \cdot 10^{18}$, а по [191] — $q_C \simeq 7,7 \cdot 10^{18}$. Однако даже при $q_C = 7,9 \cdot 10^{18}$ для объяснения выражения (105) необходимо большое искажение решетки дефектом C .

ГЛАВА IV

ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Алмаз в обычных условиях находится в метастабильном состоянии. Несмотря на это, его структура, сформировавшаяся в процессе роста и последующих превращений, очень устойчива к внешним воздействиям. Многочисленные попытки изменить ее, воздействуя на алмаз различного рода термическими обработками, показали, что радикальных изменений в структуре алмаза не происходит даже при температурах, вызывающих его интенсивную графитизацию. Между тем выяснение закономерностей формирования структур, типичных для природных кристаллов, особенно образования основных примесных дефектов, таких, как A , $B1$ и $B2$, представляет несомненный интерес. Во-первых, это наиболее реальная возможность конкретной оценки условий роста и постгенетической истории любого из природных алмазов. Во-вторых, значение этих закономерностей открывает перспективы целенаправленных воздействий на ряд физических свойств алмазов, зависящих от его дефектного состава, таких, как прочность, теплопроводность и оптические характеристики. Например, агрегирование одиночных атомов азота в дефекты A позволяет избавить синтетические монокристаллы от столь характерной для них желто-зеленой окраски. И, наконец, знание этих процессов, по-видимому, позволит по-новому подойти к проблемам выращивания искусственных алмазов, обладающих заданными физическими свойствами.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЕФЕКТОВ АЛМАЗА В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Наиболее существенные изменения в структуре алмазов в результате термообработки их в метастабильной области обнаружены Эвансом и Рейни, которые исследовали изменения, происходящие в алмазах смешанного типа и типа *Ia* при обработке их в интервале температур 2273—2573 К под давлением 4,8 ГПа в течение 1 мин. Результаты этих исследований показали, что термообработка при температурах до 2473 К заметного влияния на свойства алмаза не оказывает, а при достижении 2573 К происходит катастрофическое снижение прочности алмаза, связанное с его растрескиванием на отдельные фрагменты. В интервале 2473—2523 К алмазы смешанного типа в отличие от алмазов типа *Ia* заметно желтеют, что связано с рэлеевским рассеянием света на дефектах размером ~ 10 нм. Кроме того, эта термообработка очень резко влияет на величину пика поглощения полосы *B2* в ИК-спектрах алмазов смешанного типа. Под действием термообработки интенсивность этого пика уменьшается на 80%, в результате чего резко нарушается (наблюдавшаяся в исходном состоянии) линейная корреляция между величиной этого пика и интегральной интенсивностью диффузных «шипов» по $\langle 100 \rangle$ на рентгенограммах алмазов, поскольку на последнюю термообработка не оказывает влияния. Это обстоятельство особенно интересно, так как именно интенсивность диффузного рассеяния рентгеновских лучей по $\langle 100 \rangle$ характеризует концентрацию пластинчатых дефектов в структуре алмаза, а пропорциональность между интенсивностью шипов и величиной пика поглощения полосы *B2* в ИК-спектрах природных алмазов предполагалась неизменной.

Прямые электронно-микроскопические исследования тонких фрагментов алмазов, подвергнутых термообработке, показали, что по плоскостям $\{100\}$ алмазов смешанного типа появляются эллиптические (вытянутые по одному из направлений $\langle 110 \rangle$) трещины, образующиеся вокруг пластинчатых дефектов *B2*. Это и связывается как с уменьшением пика 7,3 мкм, так и с появлением желтой окраски кристаллов, так как внутри этих трещин предполагается появление аморфного углерода в результате графитизации вновь образующихся свободных поверхностей. Каких-либо заметных изменений в оптических проявлениях дефектов *A* и *B1* при термообработке в таких режимах обнаружить не удалось.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты показывают, что кратковременные воздействия даже достаточно высоких температур влияют в основном на процессы релаксации напряжений, выражающиеся в образовании кольцевых трещин вокруг пластинчатых дефектов *B2*. В алмазах типа *Ia*, где дефекты *B2* отсутствуют, образование эллиптических трещин по плоскостям $\{100\}$ не происходит.

Растрескивание такого рода в исходной структуре природных алмазов никогда не наблюдалось. Поэтому для моделирования процессов природного алмазообразования гораздо больший интерес представляют эксперименты по отжигу алмазов в условиях стабильности алмазной фазы.

Первые данные об изменениях состояния примесного азота в природных и синтетических алмазах типа *Ib* в результате их термообработки при 1873 и 2273 К под давлением 5,5—6,5 ГПа в течение 30—60 мин приведены в работе [188]. Изменение состояния азота в структуре алмазов контролировалось методами ИК-и УФ-спектроскопии и ЭПР. При этих режимах термообработки происходит процесс агрегации одиночных (парамагнитных) атомов азота, в результате чего образуются непарамагнитные комплексы азота — дефекты А. Кинетика этого превращения описывалась авторами [188] диффузионным уравнением второго порядка

$$kt = c_t^{-1} - c_0^{-1}, \quad (106)$$

где c_0 и c_t — концентрации одиночных атомов азота до и после термообработки; t — время обработки, k — константа скорости процесса.

Энергия активации процесса, определенная в соответствии с уравнением Аррениуса из зависимости k от температуры термообработки, составляет в этом случае $\approx 2,6$ эВ. Необходимо отметить, что анализ приведенных экспериментальных данных [188] показывает, что кинетика превращений, в частности в природном алмазе, заметно отклоняется от предлагаемой авторами.

Кроме превращений дефектов *C* в дефекты *A* в УФ-части спектров после термообработки отмечено появление пика 415 нм, т. е. образование центров *N3* как в природных, так и в синтетических алмазах. Интенсивность пика растет с увеличением времени обработки. В этой же работе показано, что изменений в соотношениях интенсивностей поглощения в ИК-спектрах алмазов смешанного типа систем *A* и *B1* при использованных режимах термообработки не наблюдается.

Исследования превращений оптически активных дефектов в результате отжига синтетических алмазов, содержащих $\approx 5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ одиночных атомов азота, при 1973—2323 К под давлением 5,5—6,5 ГПа с выдержкой до 6 ч [12, 77] открыли новый подход к решению вопроса кинетики превращений дефектов *C* в дефекты *A*, чем это предложено в работе [188]. Измерения концентрации дефектов *C* методами ИК- и ЭПР-спектроскопии показали, что заметное превращение наблюдается только при $T > 2073$ К, в то время как при более низких температурах даже отжиг в течение 180 мин не приводит к заметному изменению начальной концентрации одиночных атомов азота.

Попытки описать кинетику изменений концентрации дефектов *C* уравнением кинетики химических реакций

$$dc_t/dt = kc_t^n \quad (107)$$

(где k — константа скорости, n — порядок реакции, c_t — концентрация одиночных атомов азота) не привели к успеху. В частности, результаты экспериментов не соответствуют второму порядку реакции, как это дает уравнение (106). Анализ результатов показывает, что развитие процесса превращения во времени лучше всего характеризуется на основе уравнения, предложенного Авраами [151] для описания кинетики распада пересыщенных твердых растворов с образованием примесных кластеров на стадиях, лимитируемых диффузионными процессами, а не межатомными

$$(c_0 - c_t)/(c_0 - c_\alpha) = 1 - \exp(-kt^n), \quad (108)$$

где c_α — равновесная концентрация примеси в растворе при данной температуре; k и n — параметры.

Если $c_\alpha \ll c_0$, что в данном случае безусловно выполняется (см., например, [204]), уравнение (109) приводится к виду

$$c_0/c_t = \exp(kt^n). \quad (109)$$

Результаты экспериментов по отжигу алмазов при 2223 К представлены в соответствии с зависимостью (109) на рис. 32. Математическая обработка их показывает, что параметр n с высокой точностью равен $3/2$. Величина этого параметра определяется формой выделений, образующихся при распаде твердого раствора, и $n=3/2$ соответствует согласно [151] выделениям в форме сферы, диска постоянного диаметра, пластины с постоянным отношением двух наибольших линейных размеров, цилиндра с большим и постоянным отношением длины к диаметру. Неизменность величины n при других температурах послужила основанием для определения энергии активации процесса превращения дефектов C в A . Результаты экспериментов, представленные на рис. 33 в координатах, соответствующих уравнению Арениуса, показывают, что энергия активации этого процесса $E \approx 3,6$ эВ.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что процесс превращения дефектов C в A может быть хорошо описан на основе представлений о распаде пересыщенных твердых растворов, которые широко используются при анализе состояния примесей в таких структурно близких алмазу материалах, как кремний и германий [151]. Величина параметра n при этом хорошо согласуется со сферической формой дефектов A [102].

Обращают на себя внимание более высокое значение энергии активации и заметно более низкие скорости процесса, полученные в данной работе по сравнению с данными работы [188]. Причиной этого может являться различное структурное состояние исследовавшихся образцов. Например, наличие большего количества нарушений кристаллического строения, служащих эффективным стоком вакансий, может существенно изменить процессы диффузии примесных атомов, что окажет влияние на кинетику превращений. Впрочем, и в ряде других исследований [204, 205, 206] экспериментально полученные скорости таких превращений (даже при увеличении диффузионной подвижности за счет предварительного облучения алмазов) значительно ниже, а энергия активации — выше, чем величины, приведенные в [188]. Например, в работе [205], где приведены данные по результатам обработки алмазов в интервале температур 1773—2773 К и давлений 7—9,5 ГПа при использовании кинетики, предложенной Чренко [188], константы скорости в уравнении (106) получены на порядок меньше, а величина энергии активации процесса $E_a = 5 \pm 0,3$ эВ, что почти в два раза больше, чем в работе [188]. Более того, анализируя конкретные данные по количеству одиночного азота, агрегированного в дефекты A при разных температурах, приведенные в работе [205], можно показать, что они вполне удовлетворительно могут быть интерпретированы на основе выражения (109), особенно, если учесть, что при использовании авторами кинетических представлений Чренко [188] разброс значений k

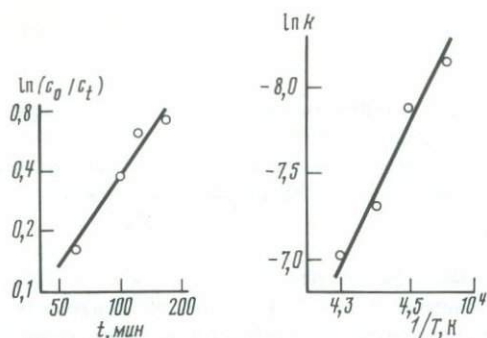


Рис. 32. Изменение концентрации азота, растворенного в синтетическом алмазе (дефектов C), в зависимости от времени отжига при 2223 К

Рис. 33. Зависимость постоянной скорости распада твердого раствора азота от температуры отжига синтетических алмазов

достигает трех раз. Поэтому можно считать, что экспериментальные результаты Эванса [205] подтверждают концепцию образования дефектов A как результат распада пересыщенного твердого раствора азота в алмазе.

Другим весьма интересным подтверждением таких взглядов могут служить экспериментальные результаты по диссоциации дефектов A с образованием одиночных атомов азота в результате термической обработки природных алмазов при температурах 2073—2773 К и давлении 8,5 ГПа [204]. Согласно данным ИК- и ЭПР-спектроскопии после обработки алмазов, близких к чистому типу IA , при $T > 2100$ К в течение нескольких минут в них наблюдается заметное увеличение концентрации одиночных парамагнитных атомов азота, которое продолжается при увеличении продолжительности отжига и достигает насыщения через 10—60 мин. Равновесная концентрация атомов азота заметно отличалась в разных кристаллах и составляла при 2233 К для одного алмаза $1 \cdot 10^{16}$ ат/см⁻³, а для другого $1 \cdot 10^{17}$ ат/см⁻³. Повторный отжиг при повышенных температурах алмазов приводит к повторению аналогичного процесса до тех пор, пока не будет достигнута более высокая равновесная концентрация, соответствующая новой температуре отжига. Процесс диссоциации рассматривается авторами на основе модели дефектов A в виде двух атомов азота как результат термодинамического равновесия между одиночными и парными ассоциациями атомов примеси

$$c_A/c_C^2 = B \exp(\Delta H/kT), \quad (110)$$

где B — постоянная; c_A и c_C — концентрации дефектов A и C соответственно; ΔH — энтальпия образования дефектов A .

Однако еще более интересные результаты получаются, если рассматривать повышение концентрации одиночного азота как результат растворения азотных кластеров (дефектов A), т. е. процесс, обратный распаду твердого раствора, что делает правомерным привлечение уравнения Авраами. Поскольку в этом случае процессы протекают в области концентраций, близких к равновесной, это уравнение должно быть использовано в форме (108).

Величина параметра n и в этом случае хорошо соответствует значению 3/2, что служит серьезным подтверждением правильности такого подхода и кинетических представлений о превращении дефектов C в A .

Однако скорость процесса в этом случае существенно выше по сравнению со скоростью распада твердого раствора.

К сожалению, приведенных в этих работах данных недостаточно для точного определения температурной зависимости процесса диссоциации дефектов *A*, поэтому величина энергии активации может быть оценена лишь ориентировочно и в первом приближении составляет $\sim 2,2$ эВ.

Другой, достаточно очевидной возможностью подхода к процессу диссоциации как к изменению растворимости азота в алмазе, является оценка зависимости величины этой растворимости от температуры. Используя максимальные значения концентраций насыщения дефектов *C*, полученные в [205], и (как это принято) представляя температурную зависимость растворимости в экспоненциальном виде, для азота в алмазе можно записать (в ат. %):

$$c_p = 1,54 \cdot 10^4 \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (111)$$

где $\Delta E \simeq 3,7$ эВ.

Это выражение, хотя и носит приближенный характер и несомненно нуждается в уточнении, позволяет, однако, уже сейчас предпринять некоторые попытки более точной оценки по остаточной концентрации примесного азота температурных условий, в которых находились природные алмазы в постгенетический период. Так, исходя из того, что типичное содержание дефектов *C* в большинстве природных алмазов не превышает $\sim 10^{15}$ см⁻³, окончательные температуры их старения можно оценить не более чем ~ 2000 К.

Аналогичная термообработка алмазов, близких к типу III, показала, что увеличение концентрации дисперсных атомов азота происходит в них лишь при $T > 2500$ К. Причем концентрации азота в растворе, полученные при таких же режимах обработки, как и в алмазах чистого типа *Ia*, примерно на порядок более низкие. Это, скорее всего, свидетельствует о том, что за время термообработки равновесные значения концентрации дефектов *C* достигнуты не были. Все это позволяет считать, что дефекты *B1* являются более стабильной, а следовательно, и более высокотемпературной, формой агрегатов примесного азота в структуре алмаза.

Другой важный эффект, сопровождающий термообработку природных алмазов смешанного типа в условиях стабильности алмаза (2500—2623 К) — это резкое уменьшение интенсивности полосы *B2* в ИК-спектрах поглощения обработанных кристаллов. Уменьшение этой полосы наблюдалось при термообработке свыше 2400 К и при высоких температурах достигало $\sim 80\%$. Это уменьшение не связано заметным образом с ростом концентрации дисперсных атомов азота. Неясным также остается вопрос, происходит ли в этом случае образование кольцевых трещин вокруг пластинчатых дефектов по плоскостям {100}, как это наблюдалось при отжиге алмазов в метастабильном состоянии. Поэтому в настоящее время нельзя однозначно решить, является ли уменьшение интенсивности полосы поглощения *B2* результатом разрушения структуры пластинчатых дефектов или же это связано с уменьшением содержания в их составе примесного азота. В последнем случае можно утверждать, что количество азота, входящее в эти дефекты, пренебрежимо мало по отношению к его общему содержанию в таких алмазах. Более высокотемпературная обработка природных алмазов смешанного типа [205] при 2700—2973 К в течение нескольких часов показала, что при этом происходит процесс превращения дефектов *A* в *B1*, отра-

жающийся в пропорциональных изменениях интенсивности соответствующих полос в спектрах поглощения.

Характерно, что это сопровождается небольшим ростом интенсивности полосы B_2 и смещением ее в область больших длин волн, которое обычно связывается с увеличением линейных размеров пластинчатых дефектов по $\{100\}$. Механизм перехода дефектов A в B_1 остается пока неясным, поскольку непонятно, происходит ли непосредственное образование дефектов B_1 из A или же они формируются из одиночных атомов азота, образующихся при распаде дефектов A . Возможно, эта промежуточная стадия и является тем процессом, который лимитирует скорость роста дефектов B_1 . Тогда кинетика образования дефектов B_1 может оказаться весьма сложной, и предлагаемая для ее описания [205] кинетика реакции второго порядка с энергией активации ~ 5 эВ вряд ли правомерна.

Вероятно, вариант образования дефектов B_1 и B_2 непосредственно из одиночных атомов азота все же является наиболее реальным, поскольку именно в результате термообработки синтетического алмаза (тип Ib) при 2673 К (4 ч) + 2773 К (2 ч) примесная структура была настолько трансформирована, что с точки зрения спектроскопии стала полностью идентичной структуре природных алмазов смешанного типа, т. е. одновременно из дефектов C были получены дефекты A , B_1 и B_2 . Характерно, что в структуре этого алмаза после термообработки обнаружены пластинчатые образования в $\{100\}$ размером ~ 10 нм с концентрацией $\sim 10^{15}$ см $^{-3}$ [206].

Исследования других примесных дефектов, образующихся в алмазах типа Ib в результате термообработки, были проведены методом фотолюминесценции [12, 77], чувствительность которого выше при исследовании мелких кристаллов по сравнению с методами ИК-спектроскопии. В исходном состоянии все кристаллы не люминесцировали.

Отжиг алмазов при 2173 К в течение 120 мин не приводит к возникновению центров свечения. Более высокие температуры и более продолжительное время термообработки вызывают появление в спектрах ФЛ характерных систем полос, обусловленных присутствием различных оптически активных центров (табл. 12). Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что почти все образующиеся центры являются производными от основных примесных дефектов алмаза (A , B_1 и B_2), возникающими при взаимодействии последних с вакансионными нарушениями. Спектральные проявления всех этих оптически активных дефектов и предлагаемые модели их строения подробно рассмотрены ранее. Можно только отметить, что дефекты S_2 , S_3 , и H_4 характерны для алмазов, содержащих дефекты B_1 , а корреляция спектральных проявлений центров N_3 и 545 с полосой B_2 позволяет предполагать, что они могут являться фрагментами пластинчатых образований по плоскости $\{100\}$. Как видно из табл. 12, образование центров N_3 и 545 происходит в ограниченной области при относительно низких температурах и длительных выдержках.

Отжиг безазотных ($\leq 5 \cdot 10^{17}$ ат/см $^{-3}$) алмазов при использованных в работе параметрах обработки вплоть до 2323 К не приводит к появлению люминесценции.

Весьма интересными являются также данные по трансформации примесного азота при отжиге облученных алмазов, поскольку диффузионная подвижность в них заметно активируется за счет увеличения концентрации вакансий, внедренных атомов и других точечных дефектов, возникающих

Таблица 12

Центры ФЛ, образующиеся в результате термообработки синтетических алмазов

Время обработки, мин	Температура обработки, К			
	2173	2223	2273	2323
60	Нет	S1 сл., H 3? S3, H4	—	—
100	»	N3 сл., S1 ср. H3, 575	—	—
120	»	S2 ср., S3, 793 сл.	—	—
150—165	»	S2 ср., S3, H4, 545; N3 оч. сл.	—	—
300	N3 ср., S1 H3, 575, S3 оч. сл., H4	—	S2 с., S3, H4, ~545 ср.	—
360	—	—	—	S2 с., S3, H4, 793 сл.

Примечание. Относительная интенсивность полос свечения: сл.— слабые, ср.— средние, с.— сильные, оч. сл.— очень слабые.

в результате воздействия частиц высоких энергий. Поэтому даже при воздействии сравнительно низких температур удается наблюдать достаточно заметные изменения состояния примесного азота, как это показано в работах [170, 191], где изменения, происходившие в результате отжига синтетических алмазов, облученных электронами с энергией 2 МэВ, исследовались методами оптической спектроскопии и электронной микроскопии. Доза облучения составляла $\sim 10^{19}$ см⁻², а содержание парамагнитного азота в алмазах $\sim 4 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

В результате термообработок таких алмазов установлено, что скорость превращения в них примерно на два порядка выше, чем в необлученных, а в их структуре обнаружено появление оптически активных дефектов H3, H4 и N3, образование которых связывается с взаимодействием между вакансиями и дефектами A, B1 и B2 соответственно. Причем характерно, что появление N3-системы поглощения наблюдалось при почти любых режимах обработки, в то время как система H4 обнаружена только после длительных (~ 8 ч) обработок при сравнительно низких (~ 1500 К) температурах, а система H3 проявляется в основном при высокотемпературном (~ 2300 К) отжиге облученных алмазов.

Электронно-микроскопические исследования структуры облученных синтетических алмазов показали, что после отжига в течение 90 мин при 2300 К в плоскостях {100} решетки образуются пластинчатые дефекты размером ~ 8 нм с концентрацией $\sim 5 \cdot 10^{13}$ см⁻³; после повторной обработки в таком же режиме размеры дефектов возрастают до 10 нм, а концентрация — до $\sim 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³. В результате аналогичной термообработки облученных алмазов типа IIa обнаружить пластинчатые дефекты в {100} не удалось, так же как и в алмазах с высоким содержанием азота, которые после облучения не нагревались свыше 1100 К.

Результаты этих исследований, хотя не дают дополнительных сведений о кинетике трансформации примесных дефектов в алмазе, однако позволяют сделать интересные выводы. Так, в частности, они противоречат точке зрения, что пластинчатые образования в плоскостях {100} алмаза образуются только из внедренных атомов углерода, так как сформировать та-

кие дефекты в алмазах типа *IIa* в результате облучения и отжига не удалась.

Анализ количественных данных, полученных при исследовании процессов превращений дефектов *C* в *A* и *A* в *B1* дает весьма интересную возможность с помощью многократно проверенного соотношения (4) непосредственно оценить взаимосвязь между концентрацией азота в форме дефектов *C* и *B1* и коэффициентами соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах алмазов. Так, по данным [188, 204—206], для дефектов *C* получаем $q_C = 7,9 \cdot 10^{18}$, а измерения, проведенные авторами данной работы, дают $q_C = 7,4 \cdot 10^{18}$. Обобщая данные по дефектам *B1*, получим $q_{B1} = (7-12) \cdot 10^{18}$, что вполне согласуется с данными прямых аналитических измерений [136].

Таким образом, результаты исследований изменения состояния примесей в алмазе под воздействием термообработки свидетельствуют о том, что практически все примесные дефекты, характерные для абсолютного большинства природных кристаллов, могут быть получены в результате воздействия высоких температур на азотсодержащие алмазы. Исходной формой вхождения примесного азота в структуру всех алмазов, несомненно, является твердый раствор замещения, т. е. одиночные атомы, из которых под влиянием различных тепловых, а возможно, и радиационных воздействий, формируются разнообразные примесные дефекты, наблюдаемые в структуре алмаза. Наиболее низкотемпературными из них являются дефекты *A*, образование которых происходит и при более высоких температурах, когда в структуре алмаза начинают формироваться дефекты *B1* и *B2*.

Так что остается неясным, происходит ли образование дефектов *B1* непосредственно из твердого раствора или же они являются только продуктом дальнейшей трансформации дефектов *A*. Разрешить этот вопрос могут дальнейшие исследования кинетики образования дефектов *B1*, особенно в алмазах чистых типов.

Еще сложнее обстоит дело с дефектами *B2*, поскольку экспериментальные данные по процессам их образования очень незначительны; можно только предположить, что термодинамическая область стабильности этих дефектов ограничена.

То обстоятельство, что содержание азота в алмазе обычно намного превышает равновесное, скорее всего обусловлено высокими скоростями роста. Поэтому распад пересыщенных твердых растворов может происходить в алмазе как при ростовых температурах (одновременно с его ростом), так и в послеростовой период при более низких температурах. Причем процессы старения, происходящие при непрерывно изменяющихся температурах, могут формировать очень сложную внутреннюю морфологию кристалла, особенно если учитывать неравномерность распределения примесного азота.

МОДЕЛИ ДЕФЕКТОВ *C*, *A*, *B1* И *B2*

В предыдущих главах были изложены результаты исследования основных и дефектов *B2* различными методами. При этом, как правило, достаточно подробно обсуждались модельные представления о дефектах, полученные каждым из них. Тем не менее кажется целесообразным еще раз вернуться к обсуждению моделей указанных дефектов для того, чтобы из сопоставления результатов исследования различными методами выделить ту совокупность сведений о моделях, которая в настоящее время представляется наиболее достоверной. Кроме того, поскольку в ряде случаев разные методы дают несовпадающие данные о размерах, форме и концентрации дефектов, то в настоящей главе предпринимается попытка проанализировать возможные причины таких противоречий и исходя из этого оценить, насколько эти расхождения непримиримы.

Дефект *C*. Наиболее достоверно установлена природа дефекта *C* (табл. 13), присутствие которого в подавляющих концентрациях характерно для синтетических алмазов. В природных кристаллах он так же имеется, но концентрация его, как правило, на несколько порядков меньше, чем в синтетических. Кроме того, азот в этой форме составляет незначительную долю от общей концентрации примесного азота в природных кристаллах. Только в отдельных природных алмазах дефекты *C* могут достигать концентрации $\sim 10^{19}$ см⁻³ и выше и становятся преобладающей формой, в которой находится азот. По данным [91], дефекты *C* примерно в четыре раза больше, чем *A* (при равной концентрации азота), увеличивают параметры решетки алмаза. Надежность определения дефекта *C* как одиночного атома азота, занимающего углеродное положение, обусловлена характерными особенностями его проявления в спектре электронного парамагнитного резонанса.

Атомы азота занимают тетраэдрические положения, однако за счет эффекта Яна—Теллера симметрия окружения понижается. Это приводит к к анизотропии сверхтонкого расщепления, в результате чего в спектрах ЭПР проявляются одновременно четыре эквивалентных положения, имеющих главные направления, соответствующие направлениям тетраэдрических углеродных связей.

Правильность модели подтверждается также ЭПР-исследованиями кристаллов, легированных изотопом азота ¹⁵N ($I=1/2$). Кроме того, азотная природа дефектов *C* не вызывает сомнений также и потому, что возможно управлять их концентрацией в синтетических алмазах, изменяя содержание азота в шихте.

Следует отметить, что для дефектов *C* у различных авторов имеются заметные расхождения в значениях коэффициента q_C , связывающего концентрацию азота в кристалле с величиной поглощения соответствующей системы в ИК-спектрах. Это может объясняться прежде всего различиями используемых при ЭПР измерениях эталонов. Однако возможна и другая причина, которая обусловлена насыщенностью сигналов ЭПР парамагнитного азота, что уже обсуждалось выше. Измерения отношения сигналов ЭПР дефектов *C* в синтетических, и тем более природных алмазах, и ненасыщающегося эталона показывают, что это отношение растет с уменьшением

Таблица 13
Дефект С

Метод исследования	ЭПР спектроскопия	Баланс примеси азота при превращениях в дефекты
Модель	Одиночный замещающий атом азота	—
$c_C, \text{см}^{-3}$	до $\sim 10^{20}$	—
q_C	$(0,7-4,4) \cdot 10^{18}$	$7,7 \cdot 10^{18}$
Примечание. c_C — концентрация (см^{-3}) дефектов С; концентрация (см^{-3}) азота $N_C = c_C = q_C \alpha_C$.		

СВЧ-мощности даже при малых значениях последней. Например, на аппаратуре со стабилизацией частоты по рабочему резонатору не удалось достигнуть столь малых величин СВЧ-мощности, при которых спектрометр работал бы устойчиво, а указанное соотношение стало постоянным, что является непременным условием корректности концентрационных измерений ЭПР. Если это требование не выполняется, то, как уже отмечалось, измерения ЭПР могут давать заниженную концентрацию центров С, а следовательно, и заниженное значение коэффициента перед α_C в формуле (9), связывающей концентрацию одиночных атомов азота с интенсивностью системы поглощения С в ИК-спектрах или с любым другим проявлением в оптических спектрах.

Поэтому из полученных методом ЭПР (при прочих равных условиях) более близким к истине представляется коэффициент $q_C \simeq 4,4 \cdot 10^{18}$. Однако, если считать достаточно точным установленное Кайзером и Бондом соотношение между содержанием азота в форме дефектов А и системой А в ИК-спектрах поглощения, то из экспериментов по превращению центров С в дефекты А коэффициент q_C будет еще больше и составляет $\simeq 7,7 \cdot 10^{18}$ (см. табл. 13).

Учитывая особенности, возникающие при концентрационных измерениях дефектов С методом ЭПР, последнее значение q_C , возможно, более достоверно. Достоверность его также подтверждается тем, что он получен разными авторами при различных условиях обработки кристаллов.

Дефект А. Несмотря на то что азотное происхождение дефектов А благодаря многочисленным подтверждениям данных Кайзера и Бонда о связи общего содержания азота с интенсивностью А-системы поглощения в ИК-спектрах не вызывает сомнений, единого мнения относительно модели строения этих наиболее характерных дефектов природных алмазов до настоящего времени нет. Причиной этого являются неоднозначность многих данных, полученных при изучении этого дефекта в алмазах смешанного или недостаточно чистого типа Ia, а также противоречивость результатов, полученных при исследовании алмазов различными методами. В табл. 14 приведены наиболее конкретные данные об этом дефекте.

По данным рентгеновских и денситометрических измерений точно установлено, что в дефектах А атомы примесного азота замещают атомы углерода.

В работах Е. В. Соболева предложено рассматривать дефекты А как

Таблица 14
Дефект А

Метод исследования	Рентгенография	Измерение прочностных свойств	Электронная микроскопия
Модель	Сферические образования, когерентные матрице, содержащие атомы азота в замещающих положениях	Многоатомные образования, взаимодействующие с фронтом трещины	Изометричные образования
Размеры, нм	≤ 4		~ 5
$c_A, \text{см}^{-3}$	до $\sim 1 \cdot 10^{18}$		до $\sim 3 \cdot 10^{17}$
$c_N, \text{ат.}\%$	≥ 6		~ 18
$c_A = f(\alpha_A)$	$c_A \approx 1 \cdot 10^{16} \cdot \alpha_A$		$c_A \approx 3 \cdot 10^{15} \cdot \alpha_A$

Примечание. Кинетика превращения дефектов С в А соответствует многоатомным азотным образованиям сферической формы; общая концентрация азота в форме дефектов А: $N_A = q_A \alpha_A$ (где $q_A = 5,8 \cdot 10^{18}$), $N_{A, \text{макс}} \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; результаты измерения теплопроводности алмазов соответствуют рассеянию фононов одиночных атомов азота, замещающих атомы углерода; c_A — концентрация (см^{-3}) дефектов А; c_N — концентрация (ат.%) азота в дефекте А.

пары атомов азота в соседних замещающих положениях, которые встраиваются в решетку алмаза из окружающей среды в процессе его кристаллизации. Однако такая точка зрения противоречит результатам исследования диффузного рассеяния рентгеновских лучей, связанного с дефектами А, характеру влияния этих дефектов на особенности разрушения алмаза, результатам прямых электронно-микроскопических исследований структуры алмазов и данным по кинетике образования дефектов А из твердого раствора азота в алмазе при высокотемпературной обработке.

Как видно из табл. 14, результаты этих исследований согласуются в том, что дефекты А представляют собой сферические или, по крайней мере, близкие к изометричным, многоатомные образования с размерами ~ 4 —5 нм.

С другой стороны, модель дефектов А в виде пары соседних атомов азота противоречит и данным по влиянию этих дефектов на теплопроводность алмазов, согласно которым результат взаимодействия дефектов А с фононами идентифицируется как рассеяние фононов на одиночных атомах азота. Неоднозначность оценок концентраций дефектов А в алмазе (следовательно, и содержания азота в их структуре), проведенных по результатам электронно-микроскопических и прочностных измерений, обусловлена, скорее всего, недостаточной точностью обоих методов. Действительно, при точном определении концентрации дефектов методами трансмиссионной электронной микроскопии необходимо принимать специальные меры для учета неоднородности распределения дефектов, их визуализации и определения толщины образца, о которых в данном случае не сообщается. Точность определения концентрации дефектов А по результатам прочностных испытаний также существенно ограничена в силу неопределенности механизма взаимодействия этих дефектов с фронтом трещины. Поэтому расхождение

Таблица 15
Дефект В1

Методы исследования	Рентгенография	Измерение прочностных свойств	Баланс при превращении азота в дефект В1	Электронная микроскопия	Теплопроводность	Оптическая спектроскопия
Модель	1. Сферические когерентные образования 2. Пластинчатые образования в {111}	Многоатомные образования, взаимодействующие с дислокациями фронтом трещины	Многоатомные образования, содержащие азот	Изометричные выделения	1. Высокотемпературная — пластинчатые образования 2. Низкотемпературная — сферические выделения	
Размер, нм	≤ 8 (в диаметре)			5—8	4,4—6,5	
c_{B1} см ⁻³	≤ 1,5 · 10 ¹⁶		—	≤ (0,6—1,8) · 10 ¹⁶	—	По системе N9 в ФЛ ≤ 5 · 10 ¹⁶
c_N , ат.%	25					
$c_{B1} = f(\alpha_{B1})$	$c_{B1} \approx 5 \cdot 10^{14} \cdot \alpha_{B1}$			$c_{B1} \approx (2-6) \cdot 10^{14} \cdot \alpha_{B1}$	—	
q_{B1}			(7—12) · 10 ¹⁸			7,6 · 10 ¹⁸ 2,4 · 10 ¹⁸

Примечание: c_{B1} (см⁻³) — концентрация дефектов В1; c_N (ат.%) — концентрация азота в дефекте В1; общая концентрация азота в форме дефектов В1: $N_{B1} = q_{B1} \alpha_{B1}$.

приблизительно в три раза величин концентраций дефектов А, полученное этими двумя методами, можно считать вполне допустимым. Соответствующие концентрации азота в структуре этих дефектов составляют 6—18 ат.%. Причем исходя из характера рассеяния тепловых фононов, когда дефекты А проявляют себя как почти не взаимодействующие между собой атомы азота, более вероятным выглядит меньшее из полученных значений.

Дефект В1. Большинство результатов исследования дефектов В1 различными методами свидетельствует о том, что они являются многоатомными, включающими примеси азота образованиями, форма которых близка к изотермической (табл. 15). Не противоречат этому и высокотемпературные измерения теплопроводности алмазов, поскольку возможно интерпретировать их исходя из представлений о дефектах В1 как почти изометричных пластинчатых выделениях. Обнаруженные рентгеновским методом в некоторых алмазах пластинчатые образования в плоскостях {111}, к сожалению, четко не скоррелированы с интенсивностью системы В1 поглощения и поэтому идентификация их как дефектов В1 пока является проблематичной.

Нет существенных расхождений и относительно размеров дефектов, все методы дают величину, укладывающуюся в разброс значений от 4 до 8 нм.

Что касается предельных концентраций и эффективности проявления дефектов В1 в ИК-спектрах поглощения, то они однозначно взаимосвязаны

и поэтому можно остановиться только на одной из этих характеристик. Оценка концентрации дефектов $B1$ по результатам электронно-микроскопических исследований и проведенные нами исследования прочностных свойств дают величину до $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что близко к оценкам, полученным из интенсивности системы $N9$ в спектре ФЛ, связанной с интенсивностью системы $B1$ в ИК-поглощении.

На порядок меньшее значение концентрации получено путем электронно-микроскопических исследований, проведенных Эвансом, и низкотемпературных измерений теплопроводности. Следует отметить, что при установленных размерах дефектов $B1$ их предельные концентрации 10^{14} — 10^{15} см^{-3} нереальны и не должны рассматриваться. Подобные величины концентрации приводят к тому, что в дефекте $B1$ на одну углеродную позицию должно приходиться более чем 10^3 атомов азота. Возможные причины неточностей определения концентрации дефектов из электронно-микроскопических исследований уже рассматривались при обсуждении дефектов A .

Что касается значения концентраций, полученных из низкотемпературных измерений теплопроводности, то они в значительной мере определяются тем выражением, которое используется для времени релаксации фононов $\tau(\omega)$ на выделениях при интерпретации экспериментальных результатов. Известно, что рассеяние фононов в области перехода от рэлеевского закона к геометрическому имеет сложный характер и кардинально зависит от соотношения плотности и упругих свойств матрицы и выделения. В обсуждаемом случае привлекалась простейшая аппроксимация для $\tau(\omega)$; о степени соответствия ее истине судить трудно.

Представляется возможным, учитывая разбросы размеров и концентрации дефектов $B1$, полученные различными методами, предпринять попытку сузить область допустимых значений некоторых характеристик этого дефекта. Как было показано выше, исходя из результатов исследования теплопроводности при повышенных температурах и геометрических размеров дефекта $B1$ можно оценить концентрацию азота в дефекте, которая зависит от коэффициента q_{B1} , связывающего общую концентрацию азота N_{B1} , содержащегося в дефектах $B1$, с интенсивностью поглощения полос системы $B1$ в ИК-спектрах. На рис. 34 приведена область соответствия концентрации азота в дефекте величине q_{B1} , учитывающая разброс размеров дефектов (от 5 до 8 нм) и данных по теплопроводности. Подобную же область можно выделить на основании совместного использования данных по теплопроводности и данных о размерах и взаимосвязи концентрации дефектов с α_{B1} . Кроме того, взаимосвязь концентрации дефектов с α_{B1} при определенных размерах также дает соответствующую область. Наконец, все указанные области ограничиваются величиной коэффициента q_{B1} , найденной исходя из соотношения Кайзера и Бонда по спектрам ИК-поглощения алмазов, в которых в результате воздействия высоких температур наблюдалось превращение дефектов A и $B1$.

Как следует из рис. 34, вся совокупность исследований дефектов $B1$ дает основание считать в настоящее время наиболее приемлемыми следующие данные: концентрация азота в дефекте $\approx 25\%$ ат; размер дефекта ~ 8 нм; содержание дефектов (в см^{-3}) связано с интенсивностью поглощения системы $B1$ соотношением $c_{B1} \approx 6 \cdot 10^{14} \alpha_{B1}$; общее содержание азота, обусловленное дефектами $B1$ (в см^{-3}), связано с интенсивностью поглощения системы $B1$ соотношением $N_{B1} \approx 7 \cdot 10^{18} \alpha_{B1}$.

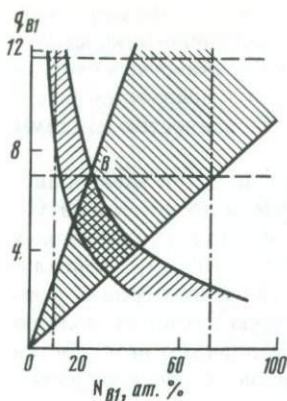


Рис. 34. Взаимосвязь коэффициента q_{B1} с концентрацией азота в дефекте $B1$

Область, ограниченная пунктирными линиями, определена из данных по превращению дефектов A в $B1$; область, ограниченная штрих-пунктирными линиями, определена из результатов измерений высокотемпературной теплопроводности, электронно-микроскопических и рентгеновских данных о концентрации и размерах дефектов $B1$; заштрихованная область, ограниченная сплошными прямыми линиями, получена из результатов измерений концентрации и размеров дефектов $B1$; заштрихованная область, ограниченная гиперболическими кривыми, построена по данным высокотемпературных измерений теплопроводности и размеров дефектов $B1$; область перекрытия результатов всех методов измерения обозначена точкой B

Согласно рис. 34, допускаются очень незначительные вариации каждой из перечисленных характеристик. Это, возможно, и не гарантирует высокую степень точности оценок, однако определенную их надежность подтверждает тот факт, что прямые измерения концентрации азота в алмазах, содержащих дефекты $B1$, проведенные Е. В. Соболевым, дают соотношение $N_{B1} \approx 7,6 \cdot 10^{18} \cdot \alpha_{B1}$, близкое к независимо полученному выше.

Дефект $B2$. Характерные для структуры большинства природных алмазов дефекты $B2$ наиболее легко поддаются непосредственному наблюдению такими прямыми методами, как трансмиссионная электронная микроскопия и селективное травление. Несмотря на это, единственно твердо установленным является тот факт, что они представляют собой пластинчатые образования в плоскостях $\{100\}$ алмазной матрицы, концентрация которых достигает $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а линейные размеры их колеблются в весьма широких пределах от 5 до 10^4 нм (табл. 16). В исследованных алмазах наиболее часто наблюдаются дефекты $B1$ размером 20—40 нм. Использование высоко разрешающих ($\sim 0,1$ нм) методов электронной микроскопии позволило установить, что толщина этих пластин может быть 0,5—1,0 нм. Однако таких данных еще явно недостаточно, чтобы полностью отказаться от возможности существования более толстых образований такого рода.

Несмотря на то, что дефекты $B2$ характерны только для азотсодержащих алмазов, прямых доказательств их азотной природы до настоящего времени не получено. Причиной этого является прежде всего то, что эти дефекты встречаются только в алмазах смешанного типа, т. е. всегда в сочетании с дефектами A и $B1$. Тем не менее ряд оценок распределения примесного азота между дефектами A , $B1$ и $B2$ позволят предполагать, что количество азота, необходимого для образования последних, не превышает обычно нескольких процентов от его общего содержания в алмазе. Более того, выдвинута гипотеза, что дефекты $B2$ представляют собой плоские скопления внедренных атомов углерода, чему однако противоречат результаты исследований высокотемпературного отжига алмазов типа IIa , облученных частицами высоких энергий, в структуре которых не наблюдалось образование дефектов $B2$.

Структура дефектов $B2$ в настоящее время не установлена, несмотря на то, что именно эти плоские образования служат объектом для построения большого количества весьма конкретных гипотетических моделей, основан-

Таблица 16
Дефект B2

Метод исследования	Электронная микроскопия	Рентгенография
Модель	Пластинчатые образования в плоскостях {100} с вектором смещения $1/3 \langle 100 \rangle$ (100) Плоские скопления внедренных атомов углерода Плоские скопления внедренного углерода и атомов азота или водорода	Плоские скопления азотных атомов
l , нм	5—100, до 10^4	
h , нм	~ 1	1—3,5
c_{B2} , см ⁻³	до $5 \cdot 10^{15}$	
$c_{B2} = f(\alpha_{B2})$	$c_{B2} \approx 2 \cdot 10^{14} \cdot \alpha_{B2}$	
Примечания. l — линейные размеры дефектов B2; h — толщина дефектов B2; c_{B2} — концентрация (см ⁻³) дефектов B2.		

ных на представлениях об их примесной, углеродной и смешанной природе. Основным критерием при построении таких моделей является обычно тот факт, что вектор смещения этих пластинчатых дефектов должен составлять $1/3 \langle 100 \rangle$, как это следует из результатов дифракционных измерений. Необходимо, однако, отметить, что в последнее время появились данные о том, что вектор смещения дефектов B2 может быть равен $0,4 \langle 100 \rangle$ [214]. В этой же работе предложена модель строения дефектов B2, соответствующая такому смещению.

Основным недостатком всех предложенных моделей, построенных главным образом по данным электронной микроскопии, является их ограниченная применимость, так как они обычно позволяют интерпретировать какую-нибудь одну особенность дифракционного контраста, причем не всегда однозначно.

Исследования электронно-микроскопических контрастов позволили установить, что упругие искажения решетки, возникающие на границе раздела дефект B2—матрица, могут быть частично релаксированы за счет возникновения на этой границе дислокаций несоответствия с вектором Бюргерса $1/2 \langle 110 \rangle$. Этот вывод хорошо согласуется с результатами исследований дефектов методами селективного травления. В Табл. XVI, б приведена микрофотография полированной поверхности {100} алмаза смешанного типа, протравленного в расплаве селитры. Удлиненные ямки, вытянутые по направлениям {100}, соответствуют выходу на поверхность кристалла сечений крупных дефектов B2. На рисунке отчетливо видно, что характер травления некоторых из этих дефектов заметно неоднороден по длине пластинок. На краях пластинок наблюдаются более крупные изометричные ямки с достаточно четко выраженной кристаллографической ориентацией; они могут быть интерпретированы как выходы дислокаций несоответствия.

Таким образом, рассмотренные данные позволяют считать, что дефекты B2 являются пластинчатыми образованиями с достаточно регулярной и возможно упорядоченной структурой, заметно отличающейся от решетки алмаза в одном из направлений {100}, о чем свидетельствует сама форма этих дефектов. Образование этой структуры, по-видимому, все же связано

с примесным азотом, хотя нельзя исключить также участие собственных дефектов алмаза (внедренных атомов и вакансий) и других примесей.

Изложенные представления о моделях дефектов *A*, *B1* и *B2* позволяют достаточно обоснованно считать, что эти дефекты являются продуктами распада пересыщенного твердого раствора азота в алмазе, т. е. процесса старения. Как известно, процесс старения металлических и полупроводниковых твердых растворов заключается в выделении избыточной примеси в виде различного типа агрегатов, размеры, габитус и совершенство структуры которых определяются условиями распада, т. е. степенью пересыщения твердого раствора, температурой и временем отжига.

Начальные стадии старения характеризуются, как правило, образованием предвыделений, представляющих собой когерентные матрице области размером порядка нескольких нм с повышенной концентрацией примеси, распределение которой в кристаллической решетке предвыделения либо имеет случайный характер, либо связано с образованием ближнего порядка. Выделение такого типа часто называют зонами Гинье—Престона. Низкотемпературное старение обычно ограничивается этой стадией распада. В алмазе к образованиям такого рода, по-видимому, можно отнести дефекты *A*.

Дальнейшие стадии старения связаны обычно с ростом концентрации примеси в составе дефектов, увеличением их размеров и повышением регулярности их структуры, что может быть отнесено к более крупным дефектам *B1*, образование которых происходит при более высоких температурах, чем *A*. Изометричная форма дефектов *B1* свидетельствует об изометричности напряжений несоответствия между структурой этого дефекта и алмазной решеткой, которая, возможно, обусловлена тем, что кристаллическое строение их упорядочено лишь частично.

Наиболее упорядоченной структурой, по-видимому, обладают дефекты *B2*, пластинчатая форма которых свидетельствует о том, что максимальный вектор несоответствия напряжений локализуется вдоль одного из направлений $\langle 100 \rangle$ алмаза. С этой точки зрения вполне допустимо предположить, что примеси в дефектах *B2* могут на основе упорядочения твердого раствора образовывать сверхструктуру, элементарная ячейка которой заметно искажена относительно решетки алмаза лишь в одном из направлений $\langle 100 \rangle$, а в других направлениях имеет параметры, кратные размерам ячейки алмаза. В этом случае поверхности раздела дефект *B2*—алмаз могут рассматриваться как антифазные границы, а температурная область существования дефектов *B2* может быть ограничена, так как при высоких температурах происходит разупорядочение твердых растворов, обусловленное тепловыми движениями атомов.

Возможно, что образующаяся сверхструктура стабильна только при высоких давлениях. Это может служить объяснением уменьшения интенсивности полосы *B2* в ИК-спектрах алмазов после термообработки их в метастабильных условиях.

Интересным является также предположение, что по строению дефекты *B1* и *B2* отличаются главным образом степенью упорядоченности расположения примеси в решетке. Это допущение может послужить основой для объяснения того факта, что дефекты *B2* встречаются в структуре алмаза только в сочетании с *B1*. Наиболее перспективным методом проверки такого предположения, по-видимому, можно считать прямые электронно-микроскопи-

ческие методы дифракционного анализа. Однако возможности его в случае алмаза существенно ограничены, поскольку атомные факторы рассеяния углерода и азота различаются незначительно (не более чем на 20%). Это, видимо, и является главной причиной того, что дефекты *A* и *B1* с трудом наблюдаются на электронно-микроскопических изображениях, так как дают очень слабый контраст.

Тем не менее электронно-микроскопические исследования дефектов *B2* и эффектов диффузного рассеяния от них на электронограммах [239] позволяют надеяться, что этот метод может быть успешно применен и для идентификации структур дефектов *A* и *B1*, попыток построения моделей которых по электронно-микроскопическому контрасту до сих пор вообще не предпринималась, видимо, в силу ограниченности представлений о них как об образованиях атомарных размеров. Приведенные выше данные о размерах этих дефектов и концентрации азота в их структуре, хотя и не позволяют в настоящее время однозначно решить эту задачу, однако в сочетании с дальнейшими экспериментальными исследованиями делают ее весьма перспективной.

ГЛАВА VI

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА КАК ОТРАЖЕНИЕ УСЛОВИЙ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Сунагава писал, что «кристаллы минералов являются письмами к нам, посланными из глубин Земли». В широко известной и до сих пор сохранившей свою ценность для кристалломорфологов монографии А. Е. Ферсмана и В. Гольдшмидта «Алмаз» сказано: «Кристалл неизбежно несет на себе следы предыдущих моментов своего существования, и по его форме, по скульптуре его граней, мелочам и деталям его поверхности мы можем читать его прошлое» (стр. 297). Морфология — это типоморфный признак, отражающий всю историю образования и последующего изменения кристалла. Исследование морфологических особенностей проводилось нами с целью расшифровки и детализации процессов кристаллогенезиса. Все сказанное выше в равной мере может быть отнесено и к синтетическим алмазам. Пожалуй, нет минерала, морфология которого была бы изучена так детально, как морфология алмаза. В то же время нет минерала, происхождение которого вызвало бы столько споров и о генезисе которого высказывалось бы столько противоречивых суждений. Именно с этой точки зрения большую ценность представляют все сведения, получаемые при искусственном выращивании алмаза, которые позволяют непосредственно сопоставлять условия образования со свойствами синтезируемых кристаллов. Между морфологией природных и синтетических алмазов наряду с некоторыми различиями существует определенное сходство [148]. В связи с этим данные об условиях образования синтетических алмазов, при которых известны параметры кристаллизации и химическая обстановка роста кристаллов, могут быть в какой-то степени использованы при выяснении процессов формирования природных алмазов. При этом, безусловно, следует помнить о принципиальных отличиях между условиями синтеза и процессами природного алмазо-

образования, хотя основные закономерности кристаллизации алмаза (в рамках гипотезы генезиса алмазов в магматическом расплаве при высоких давлениях и температурах, существующих на больших глубинах) являются, вероятно, сходными.

Целенаправленный синтез и выращивание кристаллов с заданными свойствами осуществляется в том случае, когда имеется возможность управлять зарождением, формированием и тонкими особенностями роста кристаллов. Химический состав среды кристаллизации, термодинамические условия синтеза, число зародышей, их ориентация и распределение в маточной среде, скорости и направления роста, взаимодействие отдельных кристаллов при их совместной кристаллизации и т. д. определяют особенности роста и свойства кристаллов. Путем систематических исследований и обобщений можно расшифровать условия, при которых происходят отклонения от свойств идеального кристалла (изменение его габитуса, микротопографии поверхности, зональности, структуры и других морфологических особенностей).

Синтетические алмазы получают преимущественно методом спонтанной кристаллизации из раствора углерода в расплаве металлов выше линии фазового равновесия графит—алмаз в форме монокристаллов, их сростков, двойников, поликристаллических агрегатов, каркасных кристаллов, кристаллов игольчатой формы, неправильных зерен и т. д. (рис. 35, *a—u*).

Первые исследования морфологии кристаллов алмаза относятся к XVII—XVIII вв. и связаны с именами Левенгука, Роме де Лиля, Моссе, позже появились работы Е. Федорова, Г. Розе, А. Задебек, П. Еремеева и др. В 1911 г. вышла фундаментальная сводка А. Е. Ферсмана и Гольдшмидта. В наше время необходимо упомянуть исследования И. И. Шафрановского, А. А. Кухаренко, Г. Г. Леммлейна, Г. Б. Бокия, О. М. Аншелеса, С. А. Толанского, Э. В. Бартошинского. Особо необходимо указать детальные и разносторонние работы Ю. Л. Орлова.

Многолетнее изучение морфологии алмазов, несмотря на детальность и большой объем исследований, все же не позволило до конца и однозначно выявить связи между формой кристаллов и условиями их образования. Это естественно, так как процесс алмазообразования весьма сложен, месторождения алмазов редки, установить местонахождение отдельных кристаллов и увязать с конкретной геологической ситуацией в теле трубки удается в единичных случаях. Исследование морфологических особенностей кристаллов синтетического алмаза позволяет уточнить те конкретные термодинамические условия, которые существовали в реакционной камере в период роста кристалла, что открывает возможности для целенаправленного ведения процесса кристаллизации.

Успешное решение проблемы синтеза алмазов дало мощный толчок к исследованию кристаллов алмаза, полученных при контролируемых термодинамических и химических условиях синтеза. Одним из первых исследовал синтетические алмазы Бовенкерк, который подчеркнул отличия морфологии синтетических и природных алмазов. Им было выявлено наличие у синтетических алмазов кубических граней с относительно совершенной поверхностью, а также неизвестное для природных кристаллов дендритное строение граней и образование спиралей роста [177].

Толанский, изучая фигуры роста и растворения, установил наличие различных аксессуаров на гранях кристаллов. Им были выявлены на гранях

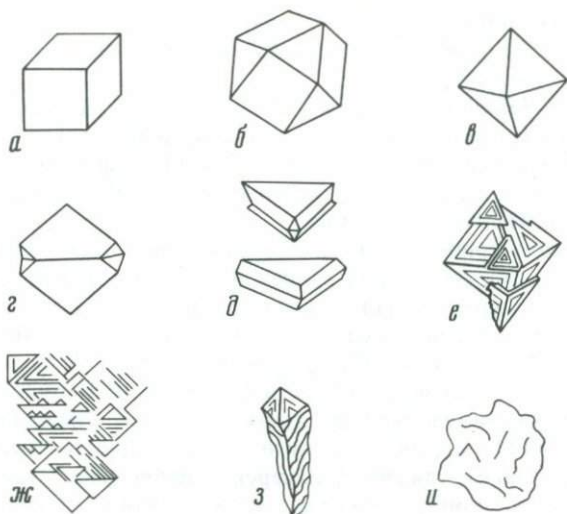


Рис. 35. Разновидности кристаллов синтетических алмазов

a — куб; *b* — кубооктаэдр; *v* — октаэдр, *г* и *д* — двойники по шпинелевому закону; *e* — несовершенный октаэдр; *ж* — сросток из октаэдрических кристаллов; *з* — игольчатый кристалл; *u* — изометричный осколок кристалла

{100} спирали, выступы, фигуры травления. Установлено, что высота ступеней от винтовых дислокаций достигает 200—1500 Å. На гранях {111} наблюдались слои роста толщиной более 40 Å [244]. Пател и Раманатхан установили, что на гранях {100} плотность спиралей достигает 10^6 см^2 , а величина ступеней винтовых дислокаций составляет 1300—1400 Å. При этом наблюдаются как одиночные, так и двоянные спирали.

Большой интерес представляет работа Г. Г. Леммлейна и др., в которой приведено детальное описание синтетических алмазов. Показано, что они имеют преимущественно скелетное строение, а спиральные слои, выявленные на гранях куба, свидетельствуют о дислокационном механизме роста [84]. Впервые было обращено внимание на образование двойников алмаза по шпинелевому закону. На основании проведенных исследований авторы доказали, что кристаллы росли из жидкой фазы в условиях сильного отклонения от равновесных. Формирование кубических граней происходило по дислокационному спиральному механизму роста, в то время как спиральные завитки на октаэдрических гранях имеют недислокационное происхождение.

Первые гониометрические измерения синтетических алмазов позволили установить наличие, помимо кубических и октаэдрических граней, грани тетрагон- и тригон-триоктаэдров [28, 160]. В отличие от природных, на синтетических алмазах указанные грани развиты слабо, притупляя зачастую лишь ребра кристаллов. Ромбододекаэдрические грани развиваются не полностью. А. С. Вишневецкий, исследуя кристаллы синтетического алмаза, выявил, что максимальное их количество — шесть. Грани (110) развиваются как на октаэдрах, так и на кубооктаэдрах, но габитусную роль играют крайне редко. На октаэдрах они притупляют ребра, имея форму прямоугольника; на кубооктаэдрах грань (110) притупляет вершину, образуя в сечении также прямоугольную или квадратную форму. Грань тригон-

триоктаэдра (311) обычно притупляет ребра между гранями октаэдра и куба, имея форму трапеции. Максимальная частота встречаемости граней тригон-триоктаэдра — восемь [28].

Занимаясь гониометрическим исследованием кристаллов алмаза, Г. В. Хателишвили установила, что грани куба и октаэдра, как правило, развиты наиболее полно, а грани {110}, {113} и {115} чаще всего представлены одиночными узкими полосками, притупляющими ребра. Максимальное число граней ромбододекаэдров — десять.

Грани тетрагон-триоктаэдра на отдельных кристаллах развиты довольно широко. Наибольшее число таких граней, наблюдающееся на одном кристалле, — 20. Помимо трапециоидальной формы, грани {113} могут иметь и форму треугольников, когда грани куба полностью замещены четырьмя гранями {113}. Грани ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдра наиболее характерны для кристаллов, выращенных из шихты с добавками (например, Ge, Ti, In, Sr и др.), которые, замедляя скорость роста в целом, увеличивают скорость роста пирамид $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, в силу чего и формируются вышеупомянутые грани. Данные гониометрических измерений приведены в табл. 17.

Проведенные гониометрические исследования показывают, что изменение формы кристаллов синтетического алмаза определяется геометрически непрерывным рядом куб—октаэдр, осложняясь гранями ромбододекаэдра, тетрагон-триоктаэдра и в редких случаях — тригон-триоктаэдра [28, 160].

В 1966 г. была сделана первая попытка классифицировать синтетические алмазы [4]. Детально исследуя всю гамму имевшихся у него алмазов, З. В. Бартошинский установил ряд главнейших морфологических типов: плоскогранные и остросереберные октаэдры, октаэдры с блоковым (блочным) строением граней, октаэдры с блоково-рамочным строением граней, октаэдры с рамочным строением граней, октаэдры с рамочно-полицентрическим строением граней, кубооктаэдры, кубы.

С нашей точки зрения, подобная классификация не учитывает, что форма кристаллов обусловлена степенью насыщения (пересыщения), в связи с чем не отражает те флуктуации, которые могут происходить в процессе кристаллизации. По-видимому, блочные, рамочные, полицентрические акцессории на гранях формируются если не в идентичных, то весьма близких термодинамических условиях. Помимо этого, З. В. Бартошинский давая столь дробное деление для кристаллов октаэдрического габитуса, не указывает, что среди кубических кристаллов также могут быть выделены кристаллы с блоково-рамочным, блочным и рамочным строением граней.

При формировании кристаллов, синтезируемых вблизи линии равновесия алмаз—графит, участвуют преимущественно грани {100} и {111} с преобладающим развитием первых. По мере повышения p — T -параметров доминирующее значение приобретает грани {111}. Остальные грани носят подчиненный характер и не оказывают существенного влияния на габитус синтетического алмаза. Грани октаэдра в зависимости от скоростей роста могут иметь либо гладкую поверхность, либо блоково-рамочную или блоковую. Поверхность граней {100} также может быть разделена на отдельные блоки. При высоких скоростях роста эти блоки более или менее ярко выражены, различно ориентированы и могут иметь значительное превышение друг над другом. При медленном росте поверхность граней {100} ровная, однородная, иногда наблюдаются волнообразные слои.

Рассматривая особенности кристаллизации алмаза в зависимости от

Таблица 17

Приведенные сферические координаты граней (для 123 кристаллов, по Г. В. Хателишвили)

Форма	Сим-вол грани	φ_3	ρ_4	φ_5	ρ_6	$\Delta\varphi$	$\Delta\rho$	n
		Расчет		Эксперимент				
Октаэдр	111	45°00'	54°44'	44°59'	54°46'	3'	4'	482
Куб	100	0°00'	90°00'	0°08'	89°58'	11'	3'	358
Ромбододекаэдр	110	45°00'	90°00'	45°00'	90°05'	3'	9'	40
	011	0°00'	45°00'	0°11'	44°52'	13'	10'	69
Тетрагон-триоктаэдр	113	45°00'	25°14'	44°59'	25°21'	9'	12'	21
	131	18°26'	72°27'	18°27'	72°30'	9'	10'	25
Тетрагон-триоктаэдр	115	45°00'	15°47'	44°59'	15°53'	8'	14'	40
Тетрагон-триоктаэдр	151		78°54'	11°14'	78°59'	12'	11'	79
Тригон-триоктаэдр	221	45°00'	70°32'	44°56'	70°27'	9'	15'	4

Примечание. Δ — средняя квадратичная ошибка, n — количество измеренных граней.

ρ — T -условий, Бовенкерк [177] установил, что кристаллы кубического габитуса формируются при минимально возможных параметрах синтеза, а октаэдрического — в условиях высоких давлений и температур. Это положение было позже более детально рассмотрено авторами [92], которые установили существование непрерывного ряда от куба до октаэдра. Таким образом, работа [92] показала возможность осуществления «генетической» классификации синтетических алмазов; в основу ее положены те термодинамические параметры, которые обуславливают возникновение тех или иных морфологических типов. Авторы [186] указывали, что форма кристаллов алмаза зависит от температуры следующим образом: при постоянном давлении (~ 56 кбар) и увеличивающейся температуре форма кристаллов изменяется от кубической при 1570 К к кубооктаэдрической при 1670—1820 К до октаэдрической при 1870 К. Вблизи линии равновесия графит—алмаз может образовываться ромбооктаэдрическая форма.

Совершенствование работ по синтезу алмазов позволило получать кристаллы более крупные, с хорошо сформированными гранями, с минимальным количеством включений и т. д. Это привело к возможности исследования внутренней морфологии синтетических алмазов. Работы Лонсдейл, Милледж, Ланга, А. С. Вишневого, А. В. Белянкиной, Г. Н. Безрукова, Л. М. Волковой, С. А. Якубовой и др. позволили выявить особенности внутреннего строения синтетических алмазов, сравнить их с внутренней морфологией природных кристаллов. Было показано, что строение кристаллов обусловлено особенностями роста различных пирамид, распределением включений в объеме кристалла и пр.

При изучении внутренней морфологии синтетических и природных алмазов используются следующие методы.

1. Рентгенодифракционная топография позволяет получать картину распределения дефектов в объеме кристалла [98, 220]. С помощью этого

метода можно исследовать кристаллы любой формы. Негативной стороной метода является невозможность изучать блочные, несовершенные кристаллы и кристаллы размером менее 0,5 мм.

2. Поляризационно-оптический метод получил широкое распространение благодаря своей простоте [27, 113]. Он применим при исследовании кристаллов размером не менее 0,5 мм. Структурные особенности проявляются на картинах двулучепреломления. Этот метод, однако, пригоден лишь для изучения кристаллов, имеющих две плоскопараллельные грани. С его помощью можно наблюдать зональность кристаллов, распределение включений в объеме, наличие иных макродефектов.

3. Люминесцентный метод с различными способами возбуждения обладает достаточно высокой чувствительностью. Работами [31, 113 и др.] показано, что внутреннее строение кристаллов алмазов взаимосвязано с распределением центров люминесценции.

4. Топография поглощения в оптическом диапазоне, а также метод локальной ИК-спектроскопии [63, 65] применим для исследования распределения в алмазных кристаллах правильной формы и пластинах азотных дефектов.

5. Метод избирательного травления позволяет выявить фигуры внутреннего строения кристаллов, обусловленные локальными напряжениями. Геометрия фигур травления определяется кристаллографической ориентировкой исследуемых плоскостей среза [82, 168]. Достоинством этого метода является достаточная разрешающая способность и надежность. К недостаткам метода следует отнести необходимость резать кристалл, шлифовать его и полировать.

6. Методы электронной микроскопии и нейтронно-активационного анализа используются при исследовании поверхности кристаллов, а следовательно, при определенной подготовке образцов, и изучении внутренней их морфологии и распределении примесей в объеме кристаллов [9, 111, 113].

Перечисленные методы далеко не равнозначны ни по сложности подготовки образцов, ни по разрешающей способности, ни по конечному результату, получаемому при их применении. При исследовании внутренней морфологии синтетических алмазов используются в основном два метода — метод избирательного травления и люминесцентный метод, что обусловлено размерами изучаемых кристаллов и степенью их совершенства.

Использование перечисленных методов позволило установить нарушения алмазной решетки, распределение включений в объеме кристаллов, тип дислокаций, особенности двулучепреломления и оптической анизотропии, установить механизмы роста и т. д. [27, 113, 115, 168, 220, 228, 242]. На основании перечисленных наблюдений были сделаны выводы относительно изменяющихся условий роста алмазов в природе [27, 113, 168], прослежена история развития синтетических алмазов [7, 10, 31], показано, что алмазы могли подвергаться дроблению и последующей регенерации [27], разработана ориентировочная схема процесса кристаллизации алмазов из кимберлитового расплава [113].

РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ИХ ГАБИТУС, ОБЛИК

Форма кристаллов алмаза определяется его кристаллохимическими особенностями и средой, в которой он формируется. Габитус кристалла — характеристика преобладающей простой кристаллографической формы, которая определяет его внешний вид и зависит от его структуры и условий роста.

Равновесной называется форма с минимальной поверхностной энергией, возникающая при равновесии между кристаллом и средой роста. Однако подобного равновесия в реальных условиях кристаллизации достигнуть практически невозможно в силу существования различных флуктуаций. Обычно кроме граней равновесной формы появляются и неравновесно оформленные грани, которые могут стабилизироваться многими причинами, например адсорбцией примесных атомов. При формировании морфологических разновидностей кристаллов основную роль играют плоскости, обладающие плотнейшей упаковкой. Эти плоскости являются также плоскостями с минимальной энергией и с этой точки зрения должны были бы быть преимущественными плоскостями огранения кристаллов, а также плоскостями спайности и скольжения [44, 157].

Для алмаза теоретически равновесной гранью является грань $\{111\}$ и $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, а неравновесными — грани $\{110\}$ и $\{100\}$. В процессе роста кристаллов сама равновесная форма может и не образовываться, но грани, принадлежащие этой форме, могут появляться.

Относительная морфологическая устойчивость граней $\{111\}$ и $\{100\}$ зависит главным образом от степени пересыщения. При низком пересыщении устойчивыми являются грани $\{111\}$, с повышением пересыщения все большее значение приобретают грани $\{100\}$ [6, 10].

Равновесные грани обладают максимальной способностью к послыному росту, а неравновесные грани характеризуются нормальным механизмом роста. Скорость роста равновесных граней зависит от наличия и природы источника ступеней роста (двумерный зародыш или винтовая дислокация), а также от скорости тангенциального распространения ступеней роста на грани. При росте неравновесных граней не требуется наличия ступеней на поверхности.

Процесс роста алмаза происходит в непрерывно изменяющихся условиях, приближающихся в той или иной мере к равновесным при данных давлении и температуре. Поэтому экспериментально наблюдается взаимосвязь между p — T -условиями синтеза и морфологией кристаллов. На основе этих представлений В. П. Трубиным была сделана попытка оценить параметры алмазообразования в природе. Такие оценки для трубки «Мир» по давлению составили 40—60 кбар, по температуре —1700—1750К.

Среди природных кристаллов алмаза Ю. Л. Орловым [113] были выделены плоскогранные кристаллы октаэдрического, ромбододекаэдрического и кубического габитусов, а также их комбинационные формы, определяющиеся прежде всего процессами растворения — плоскогранно-кривогранные и кривогранные кристаллы. Правильно развитые изометричные природные кристаллы алмаза встречаются относительно редко (в отдельных случаях их максимальное количество достигает 20%) [3, 113]. З. В. Бартошинский, анализируя накопленный материал по исследованию алмазных месторождений Западной Якутии, установил не только приуроченность основных

Таблица 18

Распределение алмазов по морфологическим признакам в различных алмазоносных районах Западной Якутии (по З. В. Бартошинскому)

Район	Основной морфологический тип кристаллов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Мало-Ботуобинский	11,95	1,3	7,15	51,7	20,75	4,05	1,15	—	0,5	1,45
Даалдыно-Алакитский	3,3	3,6	7,4	11,3	42,5	0,8	7,2	19,8	—	4,1
Мунский	1,2	2,1	2,9	19,5	42,5	0,4	4,3	23,4	—	3,7

Примечание. I — плоскогранные октаэдры; II — алмазы, сложенные тригональными слоями роста; III — алмазы, сложенные дитригональными слоями роста; IV — алмазы с полицентрическими растущими гранями; V — алмазы с занозистой штриховкой; VI — округло-ступенчатые кристаллы; VII — кристаллы с блоковой скульптурой; VIII — округлые алмазы; IX — алмазы кубического габитуса; X — алмазы прочих типов.

морфологических разновидностей кристаллов к определенным алмазоносным районам, но и показал соотношение кристаллов алмаза, отличающихся морфологическими признаками в различных алмазоносных районах (табл. 18).

Среди кристаллов алмазов Даалдыно-Алакитского района максимальное распространение получили кристаллы с занозистой штриховкой (более 40%) и округлые кристаллы (20%). Аналогичная картина распространенности кристаллов алмаза наблюдается и в Мунском районе. Количество же совершенных плоскогранных октаэдров колеблется в пределах всего 1—3%. Исключение составляют, как упоминалось выше, месторождения Мало-Ботуобинского района, где в трубке «Мир» плоскогранные октаэдрические кристаллы составляют более 19%. Однако даже внешне весьма совершенные плоскогранные и остросереберные октаэдры алмаза при ближайшем рассмотрении почти всегда оказываются или слегка уплощенными по одной из осей L_3 , или слегка растянутыми в направлении одной из осей L_2 . Разнообразие морфологических разновидностей природных кристаллов связано в большей степени с процессами последующего растворения и коррозии.

Синтетические алмазы не образуют такого разнообразия морфологических форм, которое свойственно природным индивидам, и кристаллизуются преимущественно в виде трех основных габитусных типов: куба, октаэдра и их комбинации — кубооктаэдра [5, 10]. При изучении синтетических алмазов [92, 208] были выделены в непрерывном ряду куб—октаэдр семь кристаллографических форм, которые были привязаны к определенным областям на диаграмме состояния углерода в системе Me—C (рис. 36). По-видимому, относительное расположение областей преимущественного образования каждого из выделенных габитусных типов аналогично и для других систем, при применении которых реализуется ряд куб—октаэдр.

Особенностью синтетических алмазов является такой характер ограничения, который часто не позволяет однозначно идентифицировать их габитус вследствие неполного числа граней, присутствующих на кристалле. Это может зависеть от целого ряда факторов, в частности, определяться симметрией кристаллизационной среды. Отдельные грани тетрагон-триоктаэдра {113} и ромбододекаэдра {110}, относительно редко появляющиеся на кристал-

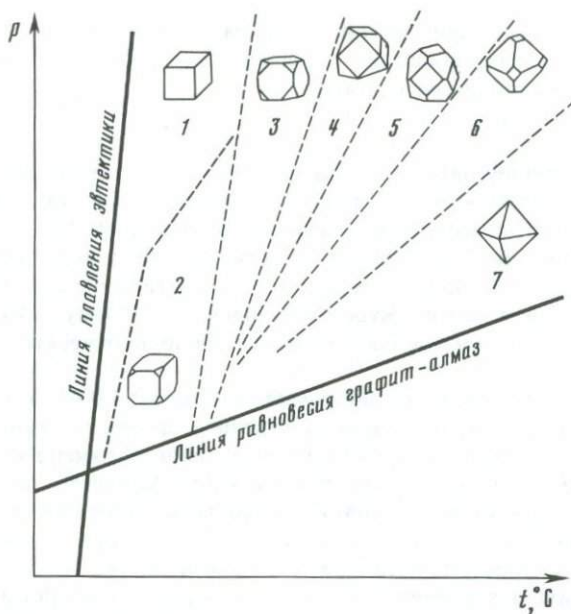


Рис. 36. Изменение габитуса кристаллов алмаза в зависимости от температуры при $p = \text{const}$ в системе С—Ni—Mn (параметры кристаллизации приближены к линии равновесия)

лах синтетического алмаза, в целом не влияют на их габитус [10] и наблюдаются при малых скоростях роста и низком содержании примесей. Ниже приводятся данные по средней частоте встречаемости k граней тетрагон-триоктаэдра {113} и ромбододекаэдра {110} (в скобках) в выборках, состоящих из 300 кристаллов, полученных при времени синтеза 20 мин при различных p — T -условиях в системе Ni—Mn—графит:

T, K	$p, \text{кбар}$	k
1340	42,0	24 (6)
1340	46,0	2 (2)
1540	42,0	54 (15)
1540	46,0	8 (2)

При проведении экспериментальных работ было установлено, что уменьшение скорости роста кристаллов алмаза сопряжено со степенью удаления параметров кристаллизации от границы равновесия алмаз—графит. Иллюстрацией этого положения являются данные, приведенные выше. С учетом поправки на давление, составляющей при $T > 1270 K$ примерно 10%, наиболее близко к границе раздела областей графит—алмаз на диаграмме состояния углерода находится точка с координатами $p = 42 \text{ кбар}$ и $T = 1540 K$, несколько дальше — точка с координатами $p = 42 \text{ кбар}$ и $T = 1340 K$.

Габитус кристалла зависит от скоростей роста граней, и наибольшая площадь поверхности кристалла принадлежит граням, скорости которых минимальны в процессе роста данного кристалла [155]. Таким образом, объяснение закономерного изменения габитуса от условий кристаллизации связано с различной скоростью роста одних пирамид по отношению к другим.

Изменения формы кристаллов в зависимости от p — T -условий и при различном времени выдержки были исследованы в [24]. Результаты исследований обрабатывались по формуле:

$$\gamma = (n_0/N_0)/(n_k/N_k), \quad (112)$$

где n_0 — число граней октаэдра на всех кристаллах данной выборки; N_0 — максимально возможное число граней октаэдра на этих кристаллах; n_k — число граней куба на всех кристаллах данной выборки; N_k — максимально возможное число граней куба на этих кристаллах. Значение коэффициента γ , равное единице, отвечает случаю, когда статистическое большинство кристаллов выборки имеет кубооктаэдрическую форму. Экстремальные значения $\gamma = 0$ и ∞ определяют соответственно кубическую и октаэдрическую формы.

В начальную стадию рост кристаллов (до размера 0,02 см, при времени синтеза до 60 с) происходит преимущественно в форме октаэдров. В интервал времени синтеза от 60 до 420 с (с увеличением размера кристаллов до 0,04 см) резко возрастает роль граней куба. Характер неустойчивости гранной формы кристаллов сохраняется во всем интервале p — T -условий. Примеси металлов, в частности In, Sn, Cu оказывают существенное влияние на устойчивость формы кристаллов и скорость их роста. Присутствие In в исходной шихте в количестве 1 мас. % (концентрации) повышает устойчивость формы кристаллов в интервале времени синтеза от 60 до 420 с (при $p = 42$ — 46 кбар, $T = 1340$ — 1540 К).

Одним из условий, определяющих форму кристалла, является минимальная величина его удельной свободной поверхностной энергии. В алмазе наименьшим значением поверхностной энергии обладают грани {111}, поэтому преимущественное появление октаэдрических форм на этапе зарождения и первоначального роста в этом случае закономерно.

В работах [93, 155] исследовалась устойчивость частицы, имеющей форму слегка искаженной сферы. Показано, в частности, что учет влияния кристаллографических факторов приводит к тому, что уже на этапе зарождения они определяют и стабилизируют форму частицы до определенного размера, при котором нарушается условие когерентности поверхности раздела. Этот размер обычно очень мал и превышает размер критического зародыша не более чем на один порядок. В связи с этим авторы [93] изучали вопрос, не содержат ли граничные условия другие стабилизирующие факторы, которые могли бы способствовать сохранению устойчивости частиц с большим размером. Установлено, что кинетические явления на поверхности стабилизируют форму частицы до тех пор, пока она не достигнет размера, при котором происходит переход от роста, лимитируемого кинетическими явлениями, к росту, лимитируемому диффузией, причем этот стабилизирующий механизм действует независимо от анизотропии удельной свободной поверхностной энергии. Таким образом, кинетические явления на поверхности эффективно стабилизируют форму кристалла, пока они лимитируют скорость роста. Кроме того, показано, что переход к росту, лимитируемому диффузией, происходит неодновременно на всей поверхности кристалла, и в процессе перехода неустойчивость приводит к развитию формы, которая отражает симметрию кристалла [24].

Учет особенностей несферической формы роста и послойного его механизма определяет порядок величины критического размера кристалла,

соответствующего переходу к росту, лимитируемому диффузией, следующим выражением [93]:

$$h_{кр} \sim \rho^2 D (c_{\infty} - c_0) / 4v(c - c_0), \quad (113)$$

где ρ — число граней на кристалле; D — коэффициент диффузии; v — начальная скорость роста; c_{∞} — однородная первоначальная концентрация растворенного вещества у плоской поверхности раздела; c_0 — равновесная концентрация растворенного вещества у плоской поверхности раздела; c — постоянная концентрация растворенного вещества в растущей частице.

Подставляя известные числовые значения в выражение (113) для случая кристаллизации алмаза из раствора в расплаве ($D \sim 10^5$ см²/с; $c_{\infty} - c_0 \times 10^{22}$ см⁻²; $(c - c_0) \cdot 10^{23}$ см⁻³ и $v \sim 10^{-3}$ см/с), получаем порядок критического размера зародыша, равный 10^{-3} см. Таким образом, размер критического зародыша при возникновении фазы алмаза в исследованных условиях имеет порядок не более 10^{-4} см.

Установленный [24] характер изменения величины коэффициента γ при увеличении размеров кристаллов алмаза от минимального до 0,05 см отражает заключительный этап перехода от кинетического режима роста к диффузионному.

Облик кристаллов формируется в результате преобладающего развития той или иной габитусной формы и определяет их внешний вид. В зависимости от соотношения размеров кристалла по трем главным кристаллографическим осям может быть выделено 4 основных облика кристаллов: изометричный, удлинненный, укороченный (уплощенный) и анизометричный. Помимо этого, в нашем понимании, облик кристалла (по сравнению с габитусом) понятие более широкое, отражающее все особенности, которые можно наблюдать и на поверхности реального кристалла, т. е. это и аксессуарии роста в условиях, зачастую далеких от равновесных, и последующие изменения кристалла, обусловленные процессами растворения, травления и пр. По существу, в практической работе исследователь чаще сталкивается с обликом реально существующих кристаллов.

Применяя к росту кристаллов всеобщий принцип симметрии Кюри, можно считать, что искаженные формы кристалла есть результат взаимодействия между симметрией кристалла и симметрией питающей среды. В свою очередь, симметрию питающей среды в общем случае могут определять силы тяжести, градиенты концентрации питающего вещества, температурные градиенты, градиенты по давлению, электрическое поле и т. д. Образующийся в подобной неоднородной среде кристалл может обладать только теми элементами внешней видимой симметрии, которые совпадают с элементами симметрии среды его образования. Принцип симметрии Кюри был развит В. А. Мокиевским, но особенно большую роль в этих работах сыграли исследования И. И. Шафрановского и его учеников [157, 159]. И. И. Шафрановский [157] впервые обратил внимание на особенности внешней симметрии кристаллов алмаза отечественных месторождений.

Среди якутских алмазов как из россыпей, так и из кимберлитовых трубок правильные многогранники сравнительно редки. Подавляющее большинство кристаллов в той или иной степени уплощены или удлинены, иногда даже в нескольких направлениях. Следствием этого является неравномерное развитие граней соответствующих форм по площади и по контурам вплоть до выпадения некоторых из них [3]. Внешняя симметрия индивидов при

этом нарушается. Это наблюдается и для кристаллов синтетического алмаза, что дает возможность судить об особенностях их роста.

На реальных кристаллах (в связи с их искаженным обликом) грани, которые можно отнести к одной простой внешней форме, все же отличаются между собой как по величине, так и по геометрическим контурам. Изучение внешней симметрии природных алмазов позволило выделить пять типов искажений: уплощение вдоль одной из осей L_3 , удлинение (уплощение) вдоль одной из осей L_2 , удлинение вдоль одной из осей L_3 , удлинение (уплощение) вдоль одной из осей L_4 , сложное искажение одновременно в нескольких кристаллографических направлениях [3]. Среди природных, так же как и среди синтетических кристаллов алмаза, кристаллы с идеальной симметрией $m\bar{3}m$ встречаются редко, что обусловлено специфическими условиями их формирования — необходим равномерный, всесторонний подток питающего материала ко всем граням. Симметрия кристаллообразующей среды должна соответствовать симметрии шара $\infty L_\infty PC$ [158].

Для синтетических алмазов Г. В. Хателишвили было выделено четыре типа форм, охватывающее подавляющее большинство кристаллов с искаженной внешней симметрией. Идеальной внешней симметрией обладают, как правило, кристаллы размером не более 0,4 мм, сформировавшиеся в центральных областях реакционной камеры. Эти кристаллы идеальны с точки зрения внешней морфологии, но учет распределения ориентированных в алмазах включений всегда приводит к понижению их симметрии и симметрии питающей среды. Для синтетических алмазов ввиду специфики их роста (ограниченного кристаллизационного объема, большой плотности распределения в нем кристаллов, наличия границы графит—металл и т. д.) следует, вероятно, учитывать прежде всего симметрию ближайшего окружения растущего кристалла на расстоянии порядка размера самого кристалла. Изучение этого вопроса для кристаллов синтетического алмаза представляет значительную трудность.

К первому типу кристаллов синтетических алмазов, имеющих искаженную симметрию, относятся уплощенные или удлиненные вдоль одной из тройных осей симметрии кристаллы октаэдрического габитуса. В результате наиболее хорошо развитой является пара октаэдрических граней, располагающихся нормально к направлению уплощения. Остальные 6 боковых граней характеризуются значительно меньшей площадью и приобретают конфигурацию равнобедренных трапеций. Внешняя симметрия индивидов такого типа искажения соответствует классу $3m$, при этом грани $\{111\}$, располагающиеся перпендикулярно направлению уплощения, приобретают облик псевдопинакоида, в то время как остальные образуют псевдоромбоздр (рис. 37, а). Характерно, что грани $\{111\}$, образующие псевдопинакоид, могут отличаться друг от друга размерами, что объясняется ориентацией таких кристаллов относительно границы графит—металл, и большая по площади грань $\{111\}$ растет в сторону графита. В этом случае симметрия кристаллообразующей среды может быть охарактеризована симметрией цилиндра — $L_\infty L_2 \infty PC$ [158].

Ко второму и наиболее распространенному типу относятся алмазы октаэдрического габитуса, заметно вытянутые вдоль одной из осей симметрии второго порядка и кубооктаэдрического габитуса, уплощенные вдоль оси симметрии четвертого порядка. Внешняя симметрия кристаллов, относящихся к этому типу искажений, соответствует псевдоромбодипирамидальному

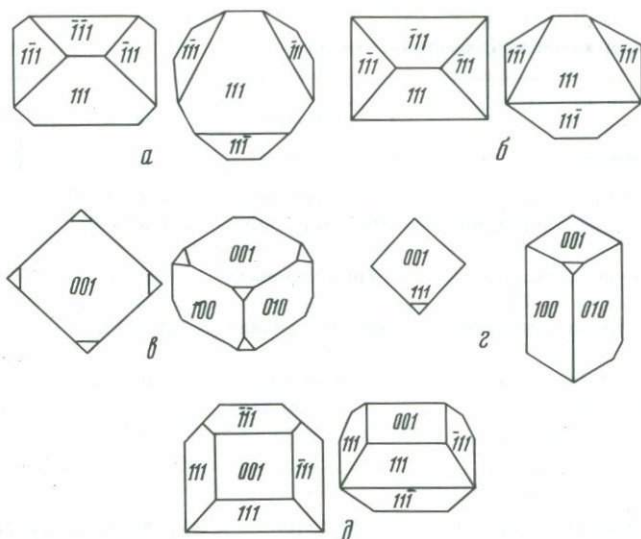


Рис. 37. Типы симметрии кристаллов синтетического алмаза

виду. Кристаллы октаэдрического габитуса в этом случае вытянуты вдоль оси L_2 и имеют два пояса граней, существенно отличающихся по размеру.

Пояс больших по размеру граней, а также пояс меньших образуют две псевдоромбические призмы. На месте же противоположных вершин образуется ложное ребро, параллельное направлению удлинения (рис. 37, б). На рис. 37, в показан кристалл кубического габитуса с искаженной симметрией mmm , на котором три пары параллельных граней $\{100\}$ образуют три псевдопинакоида. Грани октаэдра, притупляющие вершины куба, образуют псевдоромбическую дипирамиду. Возникновение таких искаженных форм связывается с симметрией среды типа кирпичика — $3L_23PC$ [158].

К третьему типу относятся кристаллы кубического габитуса, заметно удлиненные вдоль одной из осей L_4 с внешней искаженной симметрией (рис. 37, з). Две грани $\{100\}$, располагающиеся перпендикулярно оси удлинения, образуют псевдопинакоид, в то время как остальные 4 грани куба образуют псевдотетрагональную призму. Располагающиеся косо к оси удлинения грани октаэдра, притупляющие вершины куба, образуют две псевдотетрагональные дипирамиды. Такая форма кристаллов отвечает симметрии среды типа цилиндра $L_\infty L_2 \infty PC$ [158].

Четвертый тип представляет сильно уплощенные вдоль одной из осей четвертого порядка кристаллы кубооктаэдрического габитуса. Очень редко на таких кристаллах пара параллельных граней одинакова по величине и форме (рис. 37, д). В данном случае можно говорить не о псевдомоноклинной внешней симметрии этих индивидов, а об отдельных гранях, как о псевдомоноэдрах и псевдодиаэдрах. Кристаллы такого облика образуются по периферии реакционного объема и соответствуют симметрии среды конуса — $L_\infty \infty P$ и «стрелы» — P [158].

Возможные типы внешней симметрии синтетических алмазов приведены в табл. 19 (по Г. В. Хателишвили).

Все перечисленные классы относятся к планаксиальному виду симметрии.

Таблица 19

Возможная внешняя симметрия алмаза

Класс	Сингония	Формула симметрии	Обозначение, по Герману—Могену
Гексаоктаэдрический	Кубическая	$3L_44L_36L_29PC$	$m\bar{3}m$
Дигексагонально-бипирамидальный	Гексагональная	L_66L_27PC	$6/mmm^*$
(Dh) Тригонально-скаленоэдрический	Тригональная	L_33L_23PC	$\bar{3}m$
Дитетрагонально-дипирамидальный	Тетрагональная	L_44L_25PC	$4/mmm$
Ромбодипирамидальный	Ромбическая	$3L_33PC$	mmm
Призматический	Моноклинная	L_2PC	$2/m$

* Симметрия двойников, по (111) — $6'/m'mm'$.

Типы облика определяются относительной степенью развития граней каждой из простых форм, которая зависит от нормальных скоростей роста этих граней. Наиболее часто встречающимися типами облика кристаллов синтетических алмазов являются удлиненный и уплощенный (Табл. 1, з, и). Это наблюдение особенно справедливо для кристаллов, размер которых превышает 0,5 мм.

Такое распределение кристаллов алмаза по типам облика объясняется спецификой спонтанного процесса синтеза, когда рост кристаллов, образовавшихся на границе металл—графит, происходит в условиях, которые не могут обеспечить им симметричное формирование. Часть такого кристалла, которая растет в графит через достаточно тонкую пленку металла, обладает несколько большей скоростью роста, чем та часть кристалла, которая формируется в зоне металла. Это прежде всего определяется различной интенсивностью диффузионных потоков питающего вещества. Помимо этого, часть кристалла, растущая в металле, захватывает максимальное количество примесей (находящихся в расплаве металла), которые могут блокировать растущие поверхности. Алмазы, рост которых происходит только в графите через пленку металла либо только в слое металла, насыщенного углеродом, как правило, более изометричны. Обработка результатов промышленного синтеза, проведенного вблизи линии равновесия (42—43 кбар и соответствующей температуре), показывает, что количество изометричных кристаллов составляет не более 50% при времени синтеза до 10 мин и не превышает 30% от общего выхода при времени синтеза 10—15 мин.

Внешняя симметрия реальных кристаллов синтетических алмазов зависит в основном от направления и перераспределения потоков питающего вещества к граням растущего кристалла. Заметное искажение формы кристаллов алмаза связано с изменяющимися пересыщениями в различных областях реакционной камеры, обусловленными, прежде всего, существующими градиентами и флуктуациями, где в первую очередь сказываются изменения нагрева и давления в реакционном объеме после начала кристаллизации.

Сравнение распределения природных и синтетических алмазов по типам искажения внешней симметрии показывает, что при росте природных инди-

видов отсутствуют какие-либо границы раздела вблизи большинства кристаллов, т. е. имеет место однородность относительно большого объема среды кристаллизации. Искажение симметрии природных алмазов, по-видимому, связано с ориентированным давлением, с анизотропией термодинамических параметров кристаллизации [3].

Преимущественное развитие искаженных кристалломорфологических форм среди синтетических алмазов является подтверждением того, что их рост осуществлялся в среде с неравномерной подпиткой, далекой от симметрии шара. Среди природных кристаллов алмаза количество совершенных изометрических октаэдров превышает 19% (трубка «Мир»). Исходя из этого можно утверждать, что кристаллизация алмазов в природных условиях происходила в среде, симметрия которой в относительно большем числе случаев приближалась к шару.

ВНЕШНЯЯ И ВНУТРЕННЯЯ МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Внешняя морфология кристаллов зависит от скоростей перемещения пирамид роста и их изменения во времени. В свою очередь, скорость перемещения грани кристалла определяется внешними и внутренними факторами. К внешним факторам относятся температура кристаллизации, давление, степень неравновесности (пересыщение, переохлаждение), приток кристаллизующихся частиц. Внутренними факторами являются структура кристалла и его дефекты, в том числе дислокации, наличие примесей, вошедших в решетку в процессе кристаллообразования.

При кристаллизации алмаза в условиях существенных градиентов затруднено равномерное развитие как отдельных кристаллов, так и их граней. Отсюда четко выраженная разница в скоростях роста отдельных пирамид, что приводит к нарушению внешней симметрии кристаллов. Для кристаллов октаэдрических форм это искажение выражается в незначительной вытянутости вдоль одной из осей L_3 . Грани октаэдров принимают четырех-, пяти- или шестиугольную форму (Табл. II, а), в результате притупления одной, двух или, реже, всех трех вершин.

Кристаллы кубического габитуса бывают иногда вытянуты вдоль одной из осей L_4 , принимая форму прямоугольной призмы. Степень развития {100} может быть различной: от незначительного притупления вершин октаэдра до незначительного притупления вершин куба у выхода осей L_3 плоскостями {111} (Табл. II, б). В таких случаях рост кристаллов происходит одновременно на гранях {111} и {100}.

В процессе массовой спонтанной кристаллизации с достаточно высокими скоростями роста одновременно развивается большое количество кристаллов, что создает объемные ограничения при их формировании. При соприкосновении кристаллов либо прекращается рост отдельных граней, либо (при определенной ориентации) кристаллы срастаются (Табл. II, в). Размер спонтанно выращенных кристаллов редко превышает 1 мм, в то время как сростки могут достигать нескольких миллиметров [10].

Большое влияние на формирование кристаллов того или иного габитуса оказывает симметрия среды, ее состав, физические свойства. Кристаллы синтетического алмаза, имеющие изометричный облик или приближающийся

к нему (табл. II, а, б), образуются в условиях, когда питающий материал поступает к кристаллу равномерно со всех сторон. Симметрия среды $\infty L_{\infty} PC$ (шар).

Нарушение симметрии среды, неравномерное поступление раствора к растущим граням приводит к искажению габитуса кристалла, по которому можно определить положение, занимаемое кристаллом во время роста по отношению к направлению движения концентрационных потоков. Типично пирамидальная симметрия искаженных форм и вытянутый копьевидный облик явно указывают на их образование в среде, в которой питающее вещество поступало по одному направлению (Табл. II, г). Симметрия подобной среды $L_{\infty} P$ (конус).

Конкретно образование той или иной кристалломорфологической формы определяется физико-химической обстановкой, существовавшей в период роста кристаллов. Термодинамические условия в процессе синтеза характеризуются наложенными градиентами давлений и температур в реакционной камере и изменяются в ходе кристаллизации во времени и в пространстве. Таким образом, в камере в одном опыте существует набор термодинамических, а следовательно, и физико-химических условий.

Объяснение связи габитуса кристаллов с физико-химическими условиями их образования, по-видимому, надо искать в зависимости растворимости углерода в металле от температуры и в том, какой степень пересыщения обладает раствор по отношению к растущим кристаллам алмаза, а также в скоростях роста. Снижение пересыщения приводит к замедлению скоростей роста, что влияет на соотношение скоростей роста пирамид октаэдра и куба. И наоборот, повышение пересыщений приводит к увеличению скоростей роста.

По частоте встречаемости важнейшей формой является $\{111\}$, для природных кристаллов второе место занимает $\{110\}$, а третье — $\{100\}$. Для синтетических алмазов на втором месте по частоте встречаемости находится форма $\{100\}$, а форма $\{110\}$ редка, хотя можно считать, что она находится на третьем месте.

Разнообразие существующих условий приводит к тому, что в одном опыте формируются кристаллы алмаза различных форм, цвета, с изменяющимся количеством примесей.

Форма кристаллов синтетических алмазов (при прочих равных условиях) находится в прямой зависимости от температуры синтеза. При постоянном давлении, меняя температурные условия процесса, начиная от минимально возможных для алмазообразования и кончая максимальными, были получены кристаллы алмаза от идеальных кубов до идеальных октаэдров с постепенными переходами через все промежуточные формы (см. рис. 36 и Табл. II, б).

Значительно выше кривой равновесия графит—алмаз, в области глубокой устойчивости последнего, формируются мелкозернистые плохо сформированные кристаллы, как правило, не имеющие четко выраженной огранки (Табл. II, д). Образование кристаллов протекает в течение нескольких десятков секунд, а термодинамические условия и степень пересыщения раствора (расплава) таковы, что скорости роста алмаза чрезвычайно высоки. В результате возникает большое количество сростков и дефектных кристаллов алмаза. Малое время кристаллизации не позволяет вырастить крупные кристаллы.

Установлено зональное строение спека, заполняющего реакционный

объем камеры как в поперечном, так и в продольном сечении. Эта зональность фиксируется цветом и морфологическими разновидностями кристаллов. В центре камеры формируются светло- и темно-зеленые кристаллы октаэдрического габитуса, которые к периферии сменяются черными кубическими кристаллами или сростками. Причиной подобной зональности является наличие температурного градиента, существующего в камере, что способствует созданию различных пересечений. Наиболее отчетливо зональность по цвету и форме кристаллов прослеживается вдоль вертикального сечения камеры, что обусловлено значительно большим перепадом температур по этой оси по сравнению с перепадом температур вдоль поперечного сечения.

Наиболее распространенными кристаллографическими формами, определяющими габитус кристаллов алмаза, являются октаэдр и куб. В случае развития кубических граней в равной степени с октаэдрическими образуются кристаллы кубооктаэдрического габитуса. Чаще всего встречаются комбинации куба и октаэдра (Табл. I, з; II, а, б). На кубооктаэдрах встречаются грани {110} и {113}, однако они чаще всего не влияют на габитус кристалла, поскольку развиты незначительно в виде узких полосок, притупляющих ребра кристаллов. Эти грани преимущественно наблюдаются на более светлых желто-зеленых и светло-желтых кристаллах (см. табл. 18).

Из сказанного следует, что габитус кристаллов в определенном смысле отражает кинетику физико-химических условий процесса кристаллизации.

При средних значениях $p-T$ преимущественно формируются изометричные (или приближающиеся к ним) кристаллы кубооктаэдрического габитуса. В редких случаях образуются удлиненные кристаллы, что связано, по-видимому, с соответствующей симметрией среды, которая полностью определяется в случае спонтанной кристаллизации алмаза его ближайшим окружением. Существенным аргументом в пользу того, что кристаллы удлиненной формы образуются в реакционной камере не за счет наличия доминирующих тепловых полей и градиентов, является крайне низкая воспроизводимость таких опытов. Увеличение или понижение температуры кристаллизации приводит к образованию октаэдров или кубов соответственно, но в любом случае эти разновидности кристаллов являются изометричными. Статистическая обработка результатов синтеза показывает, что количество изометричных ограниченных кристаллов не превышает 15—30% от общего выхода при времени синтеза более 10 мин. Образование удлиненных кристаллов практически не влияет на эту цифру. Таким образом, 70—85% составляют неправильные осколки кристаллов, среди которых до 10—15% — удлиненные обломки. Тетраэдрические кристаллы, изредка встречающиеся в природных условиях, среди синтетических алмазов не обнаружены.

Одной из особенностей морфологии как природных, так и синтетических разновидностей алмазов являются их двойниковые образования (Табл. II, е) и сростки (Табл. III, а—в) ([112], рис. 33). По характеру срастания алмазы делятся на закономерные и незаконные. К первым относятся двойники и параллельные сростки; ко вторым — неправильные сростки и агрегаты. Характерно, что образование двойников кристаллов алмаза происходит в основном по шпинелевому закону (Табл. III, з) ([112], рис. 37). При этом среди двойниковых образований различают двойники срастания и прорастания ([112], рис. 36—38). Двойники срастания кристаллов природных алмазов разнообразны по своему внешнему виду и часто в различной

степени уплощены. Уплощенные по оси L_3 октаэдрические кристаллы почти всегда образуют пластинчатые правильные треугольные формы. Природные кристаллы алмаза могут образовывать также звездобразные двойники ([112], рис. 39, 40), которые удалось наблюдать и у синтетического алмаза (Табл. III, *д*). Такой формы двойники и среди природных, и среди синтетических алмазов встречаются крайне редко.

Среди природных алмазов значительно чаще наблюдаются двойники шестилучевой формы, образуемые или путем параллельного срастания двух обычных шпинелевых двойников, сильно уплощенных по оси L_3 и имеющих в плане треугольную форму, или представляющих собой простые двойники прорастания двух уплощенных индивидов ([112], рис. 40, 41).

Детальное исследование циклических двойников синтетических алмазов [84] показало, что каждый из сростков представляет собой шестерник. В основной массе циклические двойники образованы пятью индивидами, получившими равномерное развитие, а шестой присутствует лишь в виде тонкой прослойки клинообразной формы. Подобные образования наблюдаются чаще всего среди алмазов, сформировавшихся вблизи линии равновесия.

Вероятность образования двойников роста возрастает с увеличением пересыщения, т. е. с увеличением степени ассоциации частиц, а также может изменяться при наличии в кристаллообразующей среде определенных примесей. Исследование двойников синтетических алмазов, полученных в системе Ni—Mn — графит, показало, что их количество незначительно по сравнению с общим числом кристаллов. Но при повышении давления в процессе синтеза, т. е. с увеличением пересыщения, число двойников возрастает (рис. 38), что подтверждает предполагаемый механизм их образования. Но даже при 46 кбар число двойников по отношению к общему числу таких кристаллов остается сравнительно малым ($\sim 10\%$). Следует отметить, что двойники кристаллов, полученных в системе Ni—Mn — графит, чаще всего представлены двумя индивидами кубооктаэдрической формы, в одинаковой степени изометричными или уплощенными. Встречаются также двойники прорастания, которые образуются индивидами, имеющими кубооктаэдрические и реже октаэдрические формы.

Для природных кристаллов алмаза наиболее характерны параллельные сростки, срастание которых происходит по всем трем кристаллографическим осям [112]. Иногда отдельные индивиды как бы врастают друг в друга, образуя единую форму с несколькими вершинами и общим ребром, удлиненную по оси L_2 . В других случаях кристаллы только примыкают друг к другу по ребру октаэдра и отдельные индивиды в этих сростках хорошо различимы. Аналогичная картина наблюдается и для синтетических алмазов (см. Табл. II, *г*; III, *a—b*).

При срастании природных кристаллов вдоль оси L_3 образуются удлиненные формы ([112], рис. 35), похожие на сростки по направлению оси L_2 , но в этом случае треугольные грани октаэдров срастаются закономерно, смещаясь по оси L_3 . Обычны также параллельные сростки кристаллов в направлении оси L_4 . Чаще всего срастаются два индивида, а в нескольких случаях — циклично несколько кристаллов ([112], рис. 33, 34). Срастающиеся индивиды бывают разных размеров. Для природных алмазов наиболее характерны параллельные поликристаллические сростки с более или менее равновеликими кристаллами.

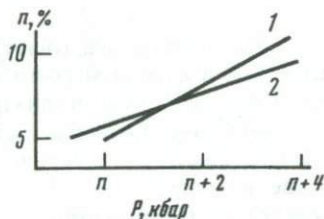
Для синтетических монокристалльных алмазов, полученных вблизи линии

равновесия, типичны сростки, состоящие из двух или нескольких сросшихся вместе (см. Табл. III, а, б) или взаимно прорастающих кристаллов, а также вростки одного кристалла в другой (см. Табл. III, б, в).

Наиболее часто встречается сростки, состоящие из одного крупного кристалла и одного, реже двух, значительно более мелких, без какой-либо закономерной взаимной ориентировки. Как и в случае незакономерных сростков, состоящих из кристаллов более или менее одинаковой величины, сростки обладают тем же габитусом и морфологическими особенностями, что и главный кристалл (см. Табл. III, б, в).

Рис. 38. Зависимость числа двойников от давления

1 — С—Ni—Mn; 2 — С—Mn—Ni—Jn(1%) (10 мин, 1170° С)



Количество и форма сростков синтетических алмазов, так же как и природных, существенно зависят от условий формирования. Так, например, при постоянной температуре увеличение давления приводит к увеличению числа сростков (рис. 39, а), при этом за более продолжительные циклы синтеза при неизменном давлении количество сростков также возрастает (рис. 39, б). Характерно, что при минимальном давлении (42 кбар) и времени синтеза 10 мин формируется минимальное число сростков; увеличение давления на 2 кбар приводит к росту количества сростков почти в 3,5 раза. Рост числа сростков при увеличении времени кристаллизации объясняется тем, что алмазы, возникающие в ограниченном реакционном объеме на относительно небольших расстояниях друг от друга, увеличиваясь в размерах с течением времени, срастаются.

При существенно более высоких давлениях, когда по границе металл—графит возникает большое количество центров кристаллизации (даже при времени синтеза порядка 10 мин), образуется единый сросток в виде друз. Обычно кристаллы в таком сростке имеют одинаковые габитус и размер. Естественно, что интенсивность срастания кристаллов зависит от давления и температуры (рис. 39, в), так как эти параметры определяют скорость роста кристаллов алмаза.

Приведенные данные по морфологии синтетических монокристаллических алмазов позволяют выявить отличия соответствующих характеристик для природных кристаллов, которые также объясняются различными условиями их роста.

Химический состав исходной шихты системы металл—графит по разному влияет на конечную форму кристаллов. Компоненты шихты и, что не менее важно, их концентрация могут изменять допустимые значения температуры, а значит и давления, влияя, таким образом, на габитус кристаллов. Например, кристаллы, полученные в системе Mn—графит, образование которых происходит при сравнительно высоких температурах, имеют преимущественно октаэдрический габитус. Кристаллы, полученные в системе Ni—Mn—графит, минимальная температура образования которых значительно ниже, чем в системе Mn—графит, отличаются разнообразием форм от куба до

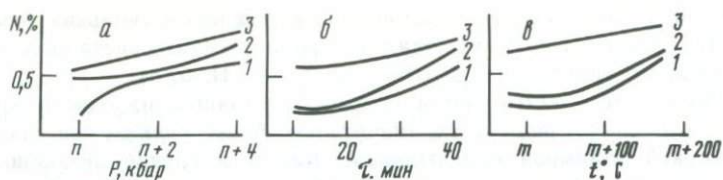


Рис. 39. Зависимость относительной величины выхода сростков ($N, \%$) от параметров a — от давления при $T=1270^\circ\text{C}$: 1 — $t=10$ мин, 2 — 25 мин, 3 — 40 мин; б — от времени синтеза при $p=46$ кбар: 1 — $T=1070^\circ\text{C}$, 2 — 1160°C , 3 — 1270°C ; в — от температуры при $p=46$ кбар: 1 — $t=10$ мин, 2 — 25 мин, 3 — 40 мин

октаэдра. Состав шихты оказывает влияние на форму кристаллов алмаза путем изменения в конечном счете скоростей роста граней (рис. 40).

Ряд примесей, вводимых в шихту, сами по себе, как правило, не могут быть использованы в качестве растворителей при синтезе алмаза. Под примесями понимаются специально вводимые в исходную шихту вещества в количестве не более 5 мас. % независимо от наличия или степени их захвата растущим кристаллом.

Примеси, влияние которых изучалось, можно разделить на три группы. К первой относятся элементы или вещества, содержащие эти элементы, достаточно легко и в значительных количествах (0,1—0,3 мас. %) входящие в решетку алмаза. Такими примесями являются бор, азот, никель, мышьяк. Вторая группа представлена металлами, которые не входят в решетку алмаза, но хорошо смачивают его поверхность [184] и образуют устойчивые соединения с углеродом в условиях синтеза — титан, цирконий, кремний и др. В третью группу примесей входят металлы, не растворяющие углерод, не образующие карбиды и не смачивающие поверхность алмаза, но, возможно, затрудняющие транспортировку углерода в растворе-расплаве и замедляющие скорости роста алмаза — индий, олово, медь [7, 99, 184].

Существенное влияние на габитус кристаллов синтетического алмаза оказывает примесь бора. Алмазы, выращенные в присутствии бора, имеют кубические и кубооктаэдрические формы во всем исследованном интервале концентрации (0,05—4 мас. %) и вариации параметров синтеза не нарушают эту закономерность. Такие кристаллы обладают часто идеальной формой, и искажения ее наблюдаются только при концентрациях, превышающих 2 мас. %. Искажения проявляются в основном в наличии существенно разновеликих граней одноименных форм (Табл. III, e). При концентрации бора не более 1 мас. % искажения минимальны. Цвет кристаллов с увеличением примеси бора изменяется от полупрозрачного с фиолетовым оттенком до непрозрачного индиго-черного. Грани куба и октаэдра по-разному захватывают структурную примесь бора, причем более интенсивный захват наблюдается у граней октаэдра. Так как присутствие бора в исходной шихте увеличивает скорость роста кристаллов алмаза, естественно предположить, что влияние примеси бора на форму кристаллов заключается в относительно большем увеличении скорости роста октаэдрических граней, а это приводит к их быстрому выклиниванию.

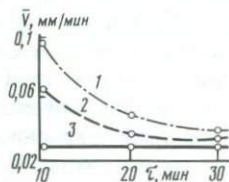
Значительно изменяется облик кристаллов алмаза в случае одновременного введения в систему бора и алюминия. При малых концентрациях бора (0,01 мас. %) и сравнительно высоких алюминия (2—4 мас. %) образуются, как правило, сильно удлинненные вдоль оси L_4 кристаллы кубического

габитуса, вершины которых притуплены небольшими гранями октаэдра (Табл. III, ж), а ребра — гранями ромбододекаэдра. Такие кристаллы имеют зеркально гладкие грани и густофиолетовую окраску.

Примесь азота в парамагнитной форме в сравнительно больших количествах ($\sim 10^{19}$ см³) содержится в синтетических алмазах даже в тех случаях, когда она специально и не вводилась в систему кристаллизации. Источником азота, по-видимому, является воздух, адсорбированный порошкообразной шихтой и заполняющий поры реакционного объема.

Рис. 40. Зависимость средней линейной скорости роста кристаллов синтетического алмаза от типа примеси в исходной шихте

1—3 — шихта (в %): 1 — 50 Ni, 50 Mn; 2 — 49 Ni, 49 Mn, 1 Sn, 1 Ti, 3 — 99 NiMn (1:1), 1 In



При выращивании алмазов в системе, содержащей Al в небольших концентрациях (до 1 мас. %), образуются октаэдро-кубические и кубооктаэдрические кристаллы, изометричные, осветленные (табл. III, з). Увеличение концентрации Al приводит к формированию кристаллов удлиненного габитуса с четко выраженными ориентированными включениями (Табл. III, и).

Легирование азотом путем введения в основную шихту нитридов ванадия, ниобия приводит к преимущественному образованию изометричных алмазов кубооктаэдрического габитуса. Встречаются кристаллы искаженного облика с неравномерным развитием граней. Повышение температуры синтеза не приводит к преобладающему образованию кристаллов октаэдрического габитуса, как это происходит при синтезе в обычных условиях. Кристаллы, полученные в присутствии нитрида марганца, представлены в основном изометричными индивидами октаэдрического габитуса (Табл. IV, а). При повышенных температурах в этом случае нередко наблюдается уплощение кристаллов по оси L_3 [60].

Для алмазов, выращенных с добавкой в шихту нитридов алюминия, кремния, характерным является удлиненный облик (Табл. IV, б) кубооктаэдрических кристаллов, на которых часто наблюдаются хорошо развитые грани (110). Встречаются также кристаллы октаэдрического габитуса густо-зеленого цвета.

Изучение внутренней морфологии кристаллов, легированных азотом, показало секториальное распределение структурной примеси азота, причем пирамиды роста граней куба захватывают эту примесь интенсивнее по сравнению с пирамидами роста граней октаэдра. Видимо, установленное влияние примеси азота на габитус кристаллов синтетического алмаза объясняется адсорбцией этой примеси, обуславливающей соотношения скоростей роста граней куба и октаэдра. Неоднозначное влияние примесей азота на облик и габитус кристаллов, очевидно, связано с присутствием различных элементов, вводимых в шихту в виде нитридов.

Преимущественно изометричные кристаллы, однородные по цвету и механическим включениям получены в присутствии нитридов, концентрация которых в шихте не превышала 1,5 мас. %. Увеличение концентрации

нитридов приводит к образованию скелетных форм кристаллов, неоднородных по цвету и дефектных.

Влияние примесей второй группы (Ti, Zr, Si, Ge) на габитус и облик кристаллов алмаза не менее велико. Алмазы, полученные в присутствии этих металлов, имеют октаэдрический габитус и часто искаженный облик, который постоянно осложнен наличием сравнительно большого количества хорошо развитых граней ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдра. Количество и степень развития этих граней таковы, что они часто влияют на габитус. Так, на кристаллах, выращенных с добавкой в шихте Ge (1—2 мас. %), наблюдается до 16 граней (115), которые притупляют все вершины кристаллов, имеющих в этом случае октаэдрическую форму.

Алмазы, полученные в присутствии Ti или Zr (1—2 мас. %), отличаются от обычных не только совершенством огранки, но и богатством форм, а также ослаблением окраски. Зачастую наблюдаются хорошо развитые грани тетрагон-триоктаэдра (311) и ромбододекаэдра (110), что существенно влияет на облик кристаллов в целом. Максимальное количество граней (311) — десять, (110) — восемь. Грани тетрагон-триоктаэдра сильно развиты, иногда срезают половину ребра куба. Ромбододекаэдрические грани развиты равномерно, и на них наблюдаются дендриты. Подобные дендриты встречаются и на кубических гранях. Некоторые кристаллы уплощены по оси L_4 и удлинены по L_3 .

Снижение концентрации Ti в исходной шихте до 1—0,5 мас. % способствует образованию кристаллов октаэдрического габитуса, иногда уплощенных и удлинённых. Большинство же кристаллов изометрично, с равномерно развитыми гранями (111) и (100). Встречаются грани (311) и (110). Кристаллы, синтезированные из шихты с примесями второй группы (более 0,5 мас. %) в подавляющем большинстве бесцветны, что объясняется существенно пониженным содержанием в них структурной примеси азота.

Интересно, что даже в присутствии бора, который, как правило, приводит к формированию темноокрашенных кристаллов, наличие в шихте Ti способствует образованию изометричных слабоокрашенных алмазов (Табл. IV, в). При наличии в шихте Ti пирамиды нарастания грани $\langle 111 \rangle$, как правило, неокрашены (Табл. IV, г).

Введение в систему кристаллизации кремния приводит к формированию изометричных бесцветных кристаллов, зачастую октаэдрического габитуса (Табл. IV, д), содержащих наряду с ориентированными включениями также включения неправильной формы, концентрация которых увеличивается в приповерхностной зоне.

Влияние добавок Ti, Zr, Ge на габитус и облик синтетических алмазов, вероятно, связано с изменением кинетики кристаллизации непосредственно у поверхности растущего алмаза, которую эти металлы хорошо смачивают.

Использование при синтезе примесей третьей группы (In, Sn, Cu) с исходной концентрацией 0,5—2 мас. % приводит прежде всего к существенному улучшению морфологических характеристик кристаллов. В этом случае образуются изометричные, хорошо ограненные кристаллы светло-желтого цвета без видимых неоднородностей в объеме, кроме очень тонких «нитевидных» включений. Габитус преимущественно кубооктаэдрический.

При минимальных температурах синтеза образуются кубические кристаллы, которые в отличие от обычных лишены видимых внутренних дефектов и прозрачны. Октаэдры (более высокотемпературная форма) встречаются

значительно реже даже при максимальных температурах кристаллизации. Как правило, такие кристаллы имеют удлинённый или уплощённый облик и более светлые оттенки желтого цвета.

Увеличение концентрации примеси указанных металлов до 5 мас.% и выше ведет обычно к образованию дефектных кристаллов и большого количества негранных форм. Выше упоминалось, что металлы, отнесенные к третьей группе примесей, не растворяют углерод, не образуют карбидов и снижают скорость роста алмаза (рис. 40), что и способствует образованию совершенных монокристаллов. Кроме того, уменьшение скорости роста кристаллов приводит к нивелировке различий в скоростях роста пирамид куба и октаэдра, что объясняет преимущественно кубооктаэдрический габитус таких кристаллов. При сравнительно высоких концентрациях (более 5 мас.%) примесей In, Sn, Cu наблюдается значительное нарушение однородности раствора-расплава, которое обуславливает образование дефектных кристаллов. Примесь Au и Ag в исходной шихте, так же как и примесь Cu, способствует снижению скоростей зарождения и роста алмазов. Это приводит к формированию идиоморфных октаэдрических кристаллов вместо дендритных и скелетных, которые образуются при тех же термодинамических параметрах без добавок. По данным Кюге, Коизуми и др., кристаллы, полученные в присутствии Au и Ag, имеют призматическую или таблитчатую форму.

Как и следовало ожидать, одновременное влияние примесей второй и третьей групп дает существенный эффект в смысле улучшения качества кристаллов и разнообразия форм. Так, например, одновременное введение Ti и In (содержание их в шихте до 4 мас.%) приводит к образованию необычайно совершенных индивидов, имеющих большое количество разных по размерам граней куба, октаэдра, ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра, общее число которых достигает 48 и выше. Причем такие кристаллы бесцветны, прозрачны, без «нитевидных» включений, при размере более 0,5 мм часто имеют уплощённый облик.

Исследуя системы Ni—Co, Ni—Cr, Ямиока, Камацу, Канда и др. получили алмазы с хорошо развитыми ромбододекаэдрическими гранями. Ромбододекаэдрические грани плоские, гладкие, окружены резко выраженными ребрами. Граничащие с ними небольшие октаэдрические грани не обнаруживают следов травления. Вследствие этого предполагается, что ромбододекаэдрические грани сформированы в процессе роста.

Примеси, вводимые в исходную шихту, и их концентрация существенно влияют на формирование двойников. Например, среди кристаллов, полученных в присутствии In (0,5—2 мас.%), встречаются только двойники срастания. Особенностью является то, что In приводит к формированию двойниковых кристаллов преимущественно октаэдрического габитуса. Содержание в шихте In (0,5—2 мас.%) не влияет на количество двойников и на зависимость их числа от давления синтеза.

Легирование алмазов бором (концентрация в исходной шихте 0,5—2 мас.%) способствует снижению общего количества двойников, образуемых в основном двумя индивидами кубооктаэдрического габитуса. Увеличение концентрации бора в шихте до 4 мас.% приводит к образованию сложных двойников, имеющих несколько плоскостей двойникообразования (Табл. IV, е).

Кристаллы, выращенные в присутствии Ti (концентрация в исходной шихте 1—5 мас.%) представлены, как правило, двойниками по {111}, состоящими из двух индивидов, чаще всего кубооктаэдрической (Табл. IV, ж)

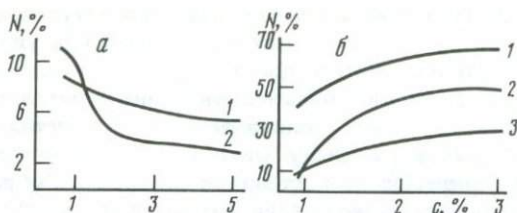


Рис. 41. Зависимость числа двойников от содержания в шихте примесей и их состава
 а — Zr (1) и Ti (2); б — Si_3N_4 (1), Al (2), TiN (3) ($p=43$ кбар, $T=1200^\circ\text{C}$, $\tau=10$ мин)

и значительно реже октаэдрической формы, один из которых развит полностью, а второй — уплощен. Среди этих кристаллов встречаются также двойники, форма индивидов которых различна. Например, один из них может быть сравнительно правильно развитым октаэдром, а второй — сильно уплощен (по существу пластинчатой формы) кубооктаэдром. На двойниках таких кристаллов обычно хорошо прослеживается плоскость двойникового, несмотря на то, что их форма осложнена хорошо развитыми гранями {110} и {133}. На рис. 41, а показаны зависимости числа двойников от концентрации в шихте Ti и Zr. Характер зависимостей одинаков для этих примесей, т. е. с увеличением концентрации число двойников уменьшается. Это, видимо, объясняется тем, что расплавы с добавкой Ti и Zr растворяют углерод при высоких давлениях в меньших количествах по сравнению с Ni—Mn, а также тем, что эти металлы хорошо смачивают поверхность алмаза. Указанные свойства металлов могут препятствовать формированию у поверхности кристалла группировок атомов углерода, способных образовать определенный мотив.

В кристаллах, полученных с добавкой к основной шихте смеси металлов Zr, In, P, Al или их сплавов в количестве не более 3 мас.%, число двойников не превышает 5%. Обычно такие двойники представлены двумя индивидами, относительные размеры которых могут существенно изменяться. Один из них, как правило, большего размера имеет удлиненный кубооктаэдрический облик, осложненный многочисленными хорошо развитыми гранями {110}, {133}, другой — сильно уплощенный кубооктаэдр.

На число и форму двойников существенно влияют добавки нитридов металлов (AlN, TiN) в исходную шихту. В этом случае, кроме того, что присутствие нитридов увеличивает число двойников, наблюдается еще общая закономерность изменения их числа с повышением концентрации нитридов металла (рис. 41, б). Ход кривых (рис. 41, б) подтверждает более существенное влияние добавок Si_3N_4 на процесс образования двойников по сравнению с добавками TiN и AlN.

Двойники кристаллов алмаза, полученные с добавкой к исходной шихте нитридов таких металлов, как Ti, Al, Si, представляют собой сросшиеся индивиды кубооктаэдрической и октаэдрической форм часто искаженного облика. Помимо этих двойников, легко распознаваемых по входящим углам между гранями, алмазы, полученные в системе с добавкой Si_3N_4 , и особенно AlN, образуют сложные двойники срастания, т. е. не два, а множество кристалликов в виде тонких пластинок. Такие двойниковые образования часто имеют звездоподобную форму, если их рассматривать вдоль оси являющейся линией пересечения всех плоскостей двойникового индивидов. Это отражает циклический процесс образования двойников.

ВНУТРЕННЯЯ МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ, ВКЛЮЧЕНИЯ И ПРИМЕСИ

Под внутренней морфологией понимается внутреннее строение кристалла, соотношение пирамид роста, характер распределения включений и примесей в объеме кристалла, количество которых, особенно в синтетических алмазах, достаточно велико. Как правило, включения в большинстве своем полностью законсервированы в объеме кристалла. Растущий кристалл чутко реагирует на все изменения внешних условий, и внутренняя морфология кристалла позволяет понять те процессы, которые происходили в период кристаллизации алмаза. Детальное микроскопическое исследование кристаллов позволяет выделить два независимых способа первичного распределения неоднородностей, примесей и включений. Первый зависит от периодического изменения внешних условий роста и выражается в слоистом (зонарном) строении кристалла; второй — от индивидуальных поверхностных свойств каждого из элементов огранения развивающегося кристалла (граней, ребер, вершин) и выражается в секториальном его строении [10, 118, 155]. Для алмаза наиболее часто и ярко выраженным является сочетание пирамид роста куба и октаэдра, реже проявляются иные пирамиды роста. Таким образом, внутренняя морфология кристаллов обуславливается прежде всего зонально-секториальным строением.

В связи с большими скоростями роста (присущими спонтанному способу кристаллизации), достигающими 0,5 мм/мин, вырастить кристалл алмаза без включений задача практически невыполнимая. В связи с этим механические включения в алмазах — весьма распространенное явление. Растущий кристалл захватывает все побочные фазы, присутствующие в кристаллизационной камере. При относительно малых скоростях роста, при прочих равных условиях, образуются полупрозрачные, слабоокрашенные кристаллы, содержащие минимальное количество включений, как правило, строго ориентированных относительно основных кристаллографических направлений. При больших скоростях роста, в условиях высоких пересыщений, формируются малопрозрачные или непрозрачные, интенсивно окрашенные кристаллы, которые могут содержать до 3% примесей. Аналогичные указания можно найти и у других исследователей [177].

Исследованию включений в синтетических и природных алмазах посвящено несколько работ, в которых показаны морфологические особенности и закономерности их размещения в объеме кристаллов. Впервые этим вопросом заинтересовались Лонсдейл с соавторами. Ими было установлено, что в синтетических алмазах присутствуют участки, обогащенные β -никелем или карбидом никеля Ni_3C .

Дальнейшее развитие и совершенствование работ в области синтеза алмазов способствовало более углубленному исследованию кристаллов алмаза, в частности, их внутреннего строения, в том числе формирования и состава включений. Этому вопросу посвящен ряд работ, в которых изучение включений было осуществлено прежде всего рентгеновскими методами [8, 29, 152].

Включения в алмазе в зависимости от специфики формирования и характера скопления могут быть подразделены на четыре основных типа [8]: 1) нитевидные включения, располагающиеся в кристалле строго в соответствии с основными кристаллографическими направлениями и возникающие в процессе роста кристаллов; 2) включения, образующие зональную структу-

ру, располагающиеся строго ориентировано относительно граней (100) и возникающие в результате изменения условий кристаллизации алмаза; 3) включения неправильной, в основном, пластинчатой формы, ориентированные преимущественно по плоскостям (111) кристалла, захваченные (в том числе при дендритном росте) в заключительную стадию кристаллизации; 4) включения неправильной, в основном, хлопьевидной формы, захваченные при росте кристаллов из маточного расплава и неравномерно распределенные по всему объему кристалла и в приповерхностной зоне без видимой ориентировки относительно элементов симметрии кристалла. Их формирование происходит также преимущественно на завершающих стадиях кристаллизации.

Нитевидные включения, располагающиеся по строго определенным кристаллографическим направлениям, представляют собой совокупность (толщина до 20 мкм) мельчайших включений (размер частиц $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ мм, концентрация различна) и наиболее типичны для монокристаллических алмазов, сформировавшихся при небольших скоростях роста. Нитевидные включения в изометричных кристаллах протягиваются ко всем вершинам (Табл. IV, *к*); в удлинённых и в уплощённых кристаллах — в направлениях удлинения или уплощения кристаллов (Табл. IV, *з, н*; I, *з, у*). Таким образом, количество и ориентировка нитевидных включений в известной мере определяется габитусом кристалла. Такие включения, как правило, концентрируются по трассам растущих вершин кристалла. Поэтому в октаэдрах «нити» включений ориентируются по оси L_4 (см. Табл. I, *з*), в уплощённых кубооктаэдрах — по L_2 (см. Табл. I, *у*). Чем совершеннее кристалл, тем тоньше «нити».

Почти всегда центр пучка расходящихся «нитей» находится в зоне металла. Часть кристалла, прилегающая к зоне металла-растворителя, является более дефектной, сильно корродированной и трещиноватой. Эта дефектность, вероятно, обусловлена еще и тем, что зона расплавленного металла является наиболее благоприятной для проникновения (диффузии) инородных (по отношению к алмазу) частиц (примесей). Противоположная часть кристалла, погруженная в графит, более совершенна, гладкогранна, прозрачна.

Приведенные факты позволяют допустить, что кристаллы алмаза зарождаются в расплаве металла. По мере роста часть кристалла через металлическую пленку углубляется в графит, а другая — сохраняется в расплаве металла. При этом характерно, что «нити» располагаются ориентировано от центра кристалла к периферии в сторону графита. Неравномерный рост кристалла по разным кристаллографическим направлениям отчетливо виден по характеру распределения включений. Часть кристалла, от которой расходятся нитевидные включения и которая, видимо, является зародышевой, как правило, не совпадает с геометрическим центром кристалла (см. Табл. I, *и*; IV, *з*).

В кристаллах октаэдрического габитуса, легированных азотом, и удлинённых по L_2 , нитевидные включения располагаются перпендикулярно (110) (Табл. V, *а*), что не характерно для обычных монокристалльных алмазов, в которых «нити» ориентированы перпендикулярно (100). Изометричные кристаллы октаэдрического габитуса имеют такое же распределение нитевидных включений, как и кристаллы, полученные без дополнительного легирования азотом. В случае, если вершина октаэдра усечена гранью куба, то «нити» не достигают поверхности этой грани (Табл. V, *б*). Это типично

и для обычных кристаллов, и для кристаллов, легированных азотом. Проецируясь приблизительно в центр притупляющей грани куба, они постоянно обрываются в непосредственной близости от нее. Нитевидные включения всегда достигают вершины октаэдра, если последние не притуплены гранями куба и образуются при оттеснении посторонних фаз к периферии развивающейся пирамиды при ее «самоочистке».

Механизм образования этих включений Н. Г. Санжарлинский объясняет следующим образом. Кристаллы синтетических алмазов огранены главным образом плоскостями (100) и (111). Устойчивость этих граней зависит преимущественно от степени пересыщения. При низком пересыщении более устойчивой является грань (111), а при повышении пересыщения — (100). При изменении параметров кристаллы с устойчивыми гранями для определенных p — T -условий переходят в область, где они являются неустойчивыми. Нитевидное включение, развивающееся в направлении L_4 октаэдра, при увеличении пересыщения обрывается, а вершина октаэдра «срезается» гранью (100). Если процесс прекращен на этой стадии, то нитевидные включения выходят на грань куба.

В некоторых октаэдрических кристаллах наблюдается иное расположение «нитей» (Табл. V, в). Форма «нитей» также подтверждает, что в этом направлении происходит рост граней куба. В кристаллах, удлинённых по L_2 , от центра идут тонкие «нити», расширяющиеся к вершине, как показано в Табл. V, а.

В кристаллах кубооктаэдрического габитуса нитевидные включения расположены перпендикулярно (110) и постепенно расширяются в сторону ребер (Табл. V, г). Распределение нитевидных включений в кристаллах кубооктаэдрического габитуса, удлинённых и уплощённых по L_4 , подтверждает ранее сделанное предположение, что кристаллы зародились и росли в форме октаэдра и только в последующую стадию роста огранялись гранями куба.

Кристаллы кубического габитуса среди алмазов, легированных азотом, встречаются крайне редко. При этом кристаллы черного цвета деформированы, поверхность граней покрыта вициналями. В прозрачных темно-зеленых кристаллах включения направлены перпендикулярно (110). В двойниках нитевидные включения расположены одинаково в обоих индивидах. Двойниковая плоскость отчетливо видна.

Кристалломорфологические исследования алмазов, специально легированных азотом, позволяют констатировать, что сформировавшиеся кристаллы в подавляющем большинстве случаев полногранны, преимущественно октаэдрического габитуса с незначительным развитием граней куба. Нитевидные включения в кристаллах октаэдрического габитуса направлены перпендикулярно (110) в отличие от кристаллов, синтезируемых без легирующей добавки азота, где они расположены перпендикулярно (100). В кристаллах кубооктаэдрического габитуса включения располагаются перпендикулярно (110), т. е. так же, как и в нелегированных алмазах.

Включения в кристаллах алмаза, выращенных в присутствии Ti в небольших концентрациях (0,5—1 мас. %), как правило, редки. Представлены они либо ориентированными по кристаллографическим осям тонкими короткими «нитями» (от одной до четырех), либо хлопьевидными образованиями, распределенными как по всему объему, так и в поверхностной зоне.

Рентгеновские исследования показали, что нитевидные включения пред-

ставляют собой скопления кристаллитов с границированной кубической решеткой, параметр a_0 которой равен 3,65—3,68 Å, т. е. превышает параметр решетки алмаза примерно на 2%. На лауэграммах и рентгенограммах вращения алмазов, синтезированных в присутствии MnNi наблюдаются спутанные отражения вблизи рефлексов алмаза. Они имеют вид рефлексодужек, расположение которых на лауэграммах характерно для двойников по шпинелевому закону. Следовательно, частицы включений, располагающиеся вдоль осей симметрии (нитевидные включения) (Табл. V, *д*), представляют собой двойники с близкой взаимной ориентировкой (диапазон ориентаций ~ 5 — 10°), параллельной структуре алмаза «хозяина» [152]. Размер частиц и их концентрация определяют интенсивность спутанных отражений на рентгенограммах. Исходя из параметров решетки, можно предположить, что включения представляют собой сплав или интерметаллические соединения на основе Ni—Mn. В зависимости от содержания того или иного компонента величина параметра решетки включений в отдельных кристаллах алмаза варьирует в небольших пределах.

Качественное определение и установление характера распределения отдельных элементов, входящих в состав включений, было осуществлено с помощью локального рентгеноспектрального анализа. При сканировании зоны включений по излучению Ni прослеживаются светлые точки, соответствующие направлению нитевидного включения (Табл. V, *е*). Распределение марганца имеет тот же характер, но границы более размыты (Табл. V, *ж*). Кальций концентрируется в форме точечных образований, беспорядочно заполняя весь объем кристалла (Табл. V, *з*). Рентгеноспектральный анализ подтверждает максимальное содержание марганца и никеля в нитевидных включениях. При исследовании кристалла, выращенного в присутствии Si, обнаружено, что концентрация его во включениях не превышает 2%.

Нитевидные включения тесно связаны с формой алмазов, и по характеру включений можно судить об ориентации кристаллов в реакционной камере и особенностях роста. Если в кристалле наблюдается одно нитевидное включение, то преобладающим был вершинный рост (см. Табл. IV, *з*); если прослеживаются два нитевидных включения, то преобладает «реберный» рост, и в этом случае кристалл, как правило, уплощен (табл. I, *и*); при наличии трех нитевидных включений можно предположить «гранный» рост (табл. IV, *и*).

Зональные включения характерны для кристаллов кубооктаэдрического и в особенности кубического габитусов. Примеси формируют своеобразные зоны, обусловленные чередованием слоев более чистого и загрязненного примесями алмаза (Табл. V, *и*, *к*). Толщина этих зон и их количество весьма различны. Зональность является свидетельством изменения условий роста кристалла во времени. Непрозрачность зон и их размер тем больше, чем сильнее развиты грани куба на кристалле. По данным рентгеноструктурного анализа кристаллическое строение этих включений аналогично включениям нитевидного типа с параметром решетки 3,67 Å [152].

Включения неправильной формы концентрируются главным образом в приповерхностной зоне, образуясь на заключительной стадии кристаллизации. Ориентированы они, как правило, параллельно граням (111). Эти включения представляют собой преимущественно маточный расплав, который был диагностирован с помощью рентгеновского микроанализатора, как металл-растворитель. Формирование этих включений обусловлено, види-

мо, избыточным содержанием металла в зоне роста. Размеры включений достигают 20—50 мкм. При вскрытии кристаллов через 0,1 мм параллельно (111) заметно уменьшение и количества, и величины включений маточного расплава на глубину кристалла (Табл. VI, а—в).

Для кристаллов, содержащих данный тип включений, характерно присутствие двух побочных фаз с $a_1 = 3,67 \text{ \AA}$ и $a_2 = 3,83 \text{ \AA}$. Несмотря на наличие значительного количества примеси, в частности фазы со сравнительно большим параметром решетки, заметных искажений решетки алмазов не наблюдается. По-видимому, объяснение этому может быть найдено в эпитаксиальном срастании алмаза и включения. Алмазы, выращенные в присутствии Ni—Mn, содержат включения, состав которых аналогичен по составу расплаву, окружающему алмаз при синтезе (металлическая «рубашка»), и имеющие параметр решетки $a = 3,67 \text{ \AA}$.

Марганцево-никелевый состав включений с изменяющимися в пределах 5—10%-ным соотношением компонентов был установлен Н. Г. Санжарлинским с помощью метода нейтронно-активационного анализа. При этом им было показано, что содержание, в частности Mn, изменяется в зависимости от скорости роста кристаллов.

$\bar{v} \cdot 10^{-4}$, см/с	1	0,7	0,7	0,5	0,3	0,3	0,15
Мас.% Mn	1,1	0,98	0,75	0,60	0,56	0,52	0,34

Несколько необычно распределение кремния в кристаллах, синтезированных в системе, содержащей 1 мас.% Si в исходной шихте. На границе включение—алмаз содержание кремния увеличивается от 0,1 до 0,4 мас.%. По-видимому, избыточная концентрация кремния в исходной шихте привела к тому, что на границе включения и алмаза происходит накопление кремния, вероятно, вследствие образования его карбидов.

При синтезе алмазов в системе Ni—Mn—Ge были получены включения с четкими границами. Согласно рентгеноспектральному анализу, включения содержат до $47 \pm 1\% \text{ Ni}$, $36,5 \pm 1\% \text{ Mn}$, $20,5 \pm 0,5\% \text{ Ge}$, $0,7 \pm 0,1\% \text{ Fe}$ и $\sim 0,1\% \text{ Si}$. Накопления Ge по границе включения не наблюдается. Интенсивность импульсов по Ge в алмазе не превышает уровня фона. Наряду с включениями неправильной формы, отвечающими по своему составу металлу-растворителю, довольно часто встречаются и более мелкие пластинчатые включения, расположенные по плоскостям (111) кристалла, которые по своему составу соответствуют металлу-растворителю. Захват их происходит также на заключительной стадии процесса роста кристаллов.

Хлопьевидные беловатые включения в отдельных случаях занимают значительную область объема кристалла (1/3—1/4) и, как правило, размещаются в той части, которая растет в металле (Табл. VI, г, д). Формирование этого типа включений обусловлено, очевидно, тем, что по зоне расплавленного металла происходит наиболее интенсивное перемещение частиц посторонних фаз, и прежде всего частиц литографского камня. Хлопьевидные включения сильно разветвлены и заполняют объем кристалла хаотично. В результате рентгеноспектральных исследований установлено, что распределение таких элементов, как Ca, Si, Al, хорошо согласуется с конфигурацией включений (Табл. VI, е, ж); в то же время такая связь для Fe, Mn, Mg не наблюдается (Табл. VI, е, з, и; VII, а, б). Содержание Al, Si, Fe, Ca, Ni и характер их распределения крайне неравномерны и достигают в наиболее обогащенных участках следующих значений: 8—15% Al; 1—3Si; 5—10Fe; до 30Ca, а редкие точечные включения содержат $\sim 2\% \text{ Ni}$.

Приведенные данные еще раз подтверждают вывод, что образование хлопьевидных включений связано с диффузией материала контейнера в реакционную зону. Рентгенофазовый анализ показывает, что эти включения можно отнести к минералу ряда кальцит—родохрозит; ближе всего (по данным межплоскостных расстояний) хлопьевидные включения отвечают манганокальциту.

Кроме перечисленных включений в черных непрозрачных кристаллах кубооктаэдрического габитуса были обнаружены включения двух фаз: первая с параметрами решетки $3,67\text{Å}$, т. е. аналогичная фазам, слагающим нитевидные и зональные включения, встречаемые также среди включений неправильной формы и являющаяся, видимо, сплавом NiMn; вторая — с параметрами $a = 3,83 \pm 0,2\text{Å}$, которая обнаружена исключительно в черных кубооктаэдрах. По-видимому, она представляет собой γ -модификацию марганца [152].

Исследование ориентированных и неориентированных включений, приуроченных к пирамидам роста, позволило установить, что кроме никеля и марганца включения содержат еще в небольших количествах железо и хром [29]. Соотношение Ni и Mn во включениях близко к этому соотношению в исходном сплаве, но может изменяться в пределах 10—50% по никелю и 40—75% по марганцу. Подобное соотношение наблюдалось и в металлической пленке, окружающей кристаллы алмаза. Таким образом, проведенные исследования подтвердили состав включений, зафиксированный с помощью рентгеноспектального анализа в работах Г. Н. Безрукова и др. [8, 9].

А. С. Вишневский и А. С. Поваренных обнаружили в алмазах включения, отвечающие по составу сплаву NiMn, в которых находятся кристаллики двойного карбида, близкого по структуре Mn_7C_3 . По данным этих исследователей состав нитевидных (или по терминологии авторов — цепочечных) включений тот же, что раствора-расплава.

Анализ данных по составу включений показывает, что Ni, Mn, Ca, Fe, Al, Si, Mg присутствуют практически во всех типах включений [8]. Наличие Ni и Mn вполне закономерно, поскольку эти металлы входят в состав исходной шихты. Отсутствие Ni в хлопьевидных включениях еще раз свидетельствует о неметаллическом их характере. Наряду с включениями, занимающими определенную часть объема кристалла и которые можно наблюдать при сравнительно небольших увеличениях, в кристаллах как природных, так и синтетических алмазов практически постоянно присутствуют примеси, обнаружить которые можно лишь при использовании различных физических методов исследования.

Наиболее полная характеристика примесного состава в природных кристаллах алмаза приведена Ю. Л. Орловым в монографии «Минералогия алмаза». Анализируя обширный литературный материал, а также используя оригинальные исследования, проведенные различными физическими методами, Ю. Л. Орлов указывает на присутствие в алмазах таких примесей, как водород, бор, азот, кислород, натрий, магний, алюминий, кремний, фосфор, кальций, скандий, титан, хром, марганец, железо, кобальт, медь, стронций, барий, цирконий, платина, золото, серебро, свинец [113]. Практически эти же элементы были зафиксированы и в синтетических разновидностях алмаза. Вхождение примесей в синтетические алмазы обусловлено наличием этих элементов в исходной шихте, в материале контейнера (реакционная камера) и в деталях аппарата высокого давления.

Таблица 20

Зависимость содержания парамагнитного азота и никеля в кристаллах, полученных в системе Ni—Mn—C, от скорости роста алмазов (по Н. Г. Санжарлинскому)

$\bar{v} \cdot 10^{-4}$, см/с	$N \cdot 10^{-17}$, см ⁻³	$Ni \cdot 10^{-16}$, см ⁻³
0,4	4,2	0,5
0,8	34,8	5,6
0,8	35,7	7,8

Исследуя влияние скоростей роста кристаллов на захват примеси парамагнитного азота и никеля, Н. Г. Санжарлинский установил, что при прочих равных условиях концентрация парамагнитного азота и никеля в алмазах возрастает по мере увеличения скорости роста кристаллов (табл. 20).

Примеси, захватываемые при росте, влияют на морфологию кристаллов. Это обусловливается прежде всего тем, что разные пирамиды роста по-разному адсорбируют примеси, что в итоге приводит к изменению скоростей роста тех или иных граней. По цвету и яркости катодной люминесценции в синтетических алмазах могут быть выделены зоны роста кристаллов, соответствующие основным пирамидам роста граней {100}, {111} и подчиненным — {110} и {113}. Зоны роста во всех пирамидах проявляются в виде «плосчатости», параллельной соответствующим поверхностям грани. Плосчатость особенно характерна для зон роста куба и октаэдра. В ряде работ по внутреннему строению кристаллов алмаза [11, 29, 31, 118, 152, 220] были показаны закономерности размещения включений, отмечена зональность кристаллов и установлены кроме $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ пирамиды роста $\langle 110 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$.

Многочисленные исследования последних лет, в том числе и работы авторов, показали, что различные пирамиды роста по-разному захватывают те или иные примеси. Кристаллы, легированные азотом, характеризуются секториальным распределением его структурной примеси, причем пирамиды роста граней куба захватывают эту примесь интенсивнее, чем пирамиды роста граней октаэдра.

При легировании бором кубические и кубооктаэдрические формы прослеживаются во всем исследованном интервале концентраций (0,05—4 мас. %), и вариации параметров синтеза не нарушают эту закономерность. Однако для бора более интенсивный захват примеси наблюдается у пирамид роста грани октаэдра (Табл. VII, в) [10]. К аналогичному выводу при исследовании с помощью метода катодолюминесценции алмазов, выращенных в системе, содержащей бор, пришел и А. С. Вишневский [31]. Им установлено, что концентрация нескомпенсированных акцепторов бора ($N_A - N_D$) в $\langle 111 \rangle$ достигает 10^{21} см⁻³, а в $\langle 100 \rangle$ она не превышает 10^{18} см⁻³.

Различие в интенсивности захвата примеси бора разными пирамидами роста способствует также некоторому искажению формы кристаллов алмаза. Эти искажения проявляются в основном в наличии существенно разновеликих граней одноименных форм (см. Табл. III, е).

Изучение внутреннего строения кристаллов синтетического алмаза проводили и методом избирательного травления [11]. Черные непрозрачные кристаллы кубического и кубооктаэдрического габитусов размером ~ 1 см были пришлифованы по плоскости {100} примерно до середины кристалла.

Травление проводили в расплаве KNO_3 при 820 К в течение 30—40 мин.

В Табл. VII, *г* показано внутреннее строение одного из кристаллов алмаза. Анализ протравленной поверхности позволяет выделить две морфологические структуры, возникающие при разных условиях роста. Центральная зона в виде квадрата со срезанным углом имеет волокнистую структуру с волокнами, вытянутыми приблизительно по длинной диагонали. В периферийной зоне наблюдается ярко выраженное зональное строение по кубу, обусловленное колебаниями параметров в процессе кристаллизации. Очень четко прослеживается связь внешней и внутренней морфологии алмаза: хорошо видно, что притупленность вершины куба обусловлена образованием пирамид роста $\langle 111 \rangle$. По характеру и степени протравленности она отличается от кубической: отсутствует зональность, травление поверхности значительно слабее. Четко прослеживаются включения в виде отдельных мелких черных точек, декорирующих внутренний квадрат, и скопления их на границах кубических пирамид. Интересно отметить, что по границам пирамид роста октаэдра и куба включения отсутствуют. Такой же характер травления отмечен на целом ряде кристаллов, по морфологии и строению аналогичных описанному алмазу.

Другой кристалл (Табл. VII, *д*) кубооктаэдрический, также темный и непрозрачный, интересен отсутствием центральной зоны с волокнистой структурой и наличием пирамид октаэдра на всем протяжении роста кристалла. В отличие от описанного выше кристалла октаэдрические пирамиды роста протравились значительно интенсивнее. Пирамиды роста куба имеют зональное строение, тогда как на пирамидах роста октаэдра отчетливо прослеживаются отдельные крупные ямки травления и участки поверхностей, почти не протравившиеся.

Зональность в природных кристаллах связана с неравномерным распределением примесей. Тем не менее формирование зональности и в синтетических, и в природных алмазах обусловлено едиными причинами: изменением p — T -условий, химического состава, вариациями пересыщений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Впервые попытка определения концентрации примесей в кристаллах синтетического алмаза с помощью нейтронно-активационного метода, который дает достаточно высокую точность, была осуществлена Г. И. Безруковым и Д. С. Гафитуллиной [9, 111]. Исследовали кристаллы кубического, кубооктаэдрического и октаэдрического габитусов, различающиеся по цвету: зеленые, желто-зеленые, желтые, серо-зеленые, черные. Масса кристаллов — от 0,01 до 2,5 мг.

Никель и марганец были обнаружены во всех исследованных кристаллах. Как правило, распределяются они преимущественно в соответствии с направлением нитевидных включений, что также было зафиксировано и с помощью других методов. Удалось установить изменения концентрации примесей Ni и Mn непосредственно в объеме кристаллов в зависимости от их формы и размеров. В начальную стадию формирования зеленых октаэдрических кристаллов, в кристаллах минимальных размеров, наблю-

Таблица 21

Концентрация примеси Ni и Mn в кристаллах синтетического алмаза в зависимости от размеров

Вес кристалла, мг	Концентрация примесей, мас. %	
	Mn	Ni
Октаэдр зеленый		
0,38	1,7	0,16
0,44	0,014	0,05
1,48	0,079	0,83
1,78	0,094	4,0
Кубооктаэдр зеленый		
0,12	0,012	0,10
0,60	0,120	2,00
1,24	0,073	0,70
2,10	0,004	1,60
Кубооктаэдр серый		
0,05	0,004	0,37
0,28	0,030	0,20
0,52	0,054	0,50

дается сравнительно высокое содержание Ni и Mn, затем резкое падение концентрации и далее плавный рост для марганца и очень большое увеличение для никеля по мере возрастания зернистости (табл. 21).

Для кубооктаэдрических кристаллов зеленого цвета минимальные концентрации примесей установлены для кристаллов наименьшего размера, затем содержание Ni и Mn по мере увеличения размерности резко увеличивается, после чего снижается концентрация и той, и другой примеси, а для измеренных кристаллов максимального размера (2,1 мг) вновь наблюдается значительное увеличение содержания Ni. Минимальная концентрация Ni установлена в кубооктаэдрических кристаллах серого цвета. Для этой размерности также отмечено незначительное увеличение примесей при возрастании размеров кристаллов.

Сравнение кристаллов малых размеров, отличающихся по габитусу и цвету, показывает, что концентрация примеси марганца (табл. 22) в них существенно изменяется.

Минимальное количество примесей захватывается октаэдрическими кристаллами, максимальное — кубическими, а кубооктаэдры занимают среднее положение. Характер распределения примеси Mn в различно окрашенных кристаллах октаэдрического и кубооктаэдрического габитусов резко отличается. Если для кубооктаэдрических кристаллов концентрация примеси снижается по мере роста совершенства кристаллов (от темноокрашенных к светлым), то в октаэдрических кристаллах наблюдается обратная картина — минимальное содержание марганца отмечено в черных кристаллах, далее происходит существенный рост для кристаллов серых и зеленых и резкое падение концентрации марганца в желтых.

Специальные работы были проведены с целью изучения содержания в алмазе примесей B, Al, Ga, Ti [111]. Чувствительность использованного метода составляет 10^{-4} — 10^{-6} мас.%. Данные нейтронного активационного

Таблица 22

Изменение концентрации Мп в кристаллах синтетического алмаза, различающихся по габитусу и цвету

Цвет	Габитус	Концентрация Мп, % (погрешность $\pm 10\%$)		
		минимальная	максимальная	средняя
Черный	Октаэдр	0,047	0,38	0,147
	Кубооктаэдр	0,072	0,84	0,414
	Куб	1,10	2,63	1,650
Серый	Октаэдр	0,074	0,25	0,152
	Кубооктаэдр	0,230	0,561	0,395
	Куб	0,12	0,55	0,378
Зеленый	Октаэдр	0,12	0,68	0,382
	Кубооктаэдр	0,13	0,712	0,566
Желтый	Октаэдр	0,019	0,29	0,109
	Кубооктаэдр	0,131	0,420	0,26

Таблица 23

Содержание примесей в синтетических алмазах по данным нейтронно-активационного анализа

Примесь	c_m , мас.%	c_a , мас.%			
		Ga	Ti	Al	B
Ga	0,25	0,002	—	—	—
	0,5	0,004	—	—	—
	1,0	0,01	—	—	—
	5,0	0,02	—	—	—
Al	1,0	—	—	0,35	—
	2,0	—	—	0,7	—
B	0,25	—	—	—	0,0006
	0,5	—	—	—	0,0012
	1,0	—	—	—	0,0054
B + Ti	0,25 + 2,0	—	0,3	—	0,0003
	2,0 + 0,5	—	0,06	—	0,0037
	2,0 + 2,0	—	0,28	—	0,0022
	5,0 + 2,0	—	0,3	—	0,021
	1,0 + 10,0	—	2,7	—	0,0019
B + P	0,5 + 0,5	—	—	—	0,0009
Ti	5,0	—	0,68	—	—

Примечание. c_m — содержание примеси в исходной шихте; c_a — содержание примеси в кристаллах алмаза.

анализа приведены в табл. 23. Из данных табл. 23 следует, что примесь галлия содержится в кристаллах в незначительных количествах — до сотых долей процента от общего количества галлия, введенного в шихту. Однако концентрация примеси возрастает пропорционально увеличению ее содержания в шихте. При введении в шихту примеси 0,25 мас. % Ga в кристаллах содержится его 0,002 мас. %, при содержании в шихте 5 мас. % Ga содержание его в кристалле достигает 0,02 мас. %.

Примесь алюминия присутствует в алмазах в больших концентрациях,

чем галлий. При наличии в шихте 1,0—2,0 мас.% Al в кристаллах алмаза обнаружено 0,35—0,7 мас.% Al. Содержание титана в алмазах заметно меньше, чем при использовании Al, при одинаковом содержании в исходной шихте. Так, из присутствующей в шихте примеси титана в количествах 0,5; 2,0; 5,0; 10,0 мас.% в кристаллах содержится соответственно 0,06; 0,3; 0,68 и 2,7 мас.% этого элемента.

Значительно меньше по сравнению с другими элементами общее содержание бора в алмазах. Экспериментальные данные показывают, что из 0,25; 0,5 и 1,0 мас.% введенной в шихту примеси бора содержание его в алмазах составляет лишь 0,0006; 0,0012 и 0,0054 мас.%. Ранее [65] было показано, что примесь титана не входит в решетку алмаза в структурной форме, а ее присутствие в шихте препятствует вхождению в кристалл примеси азота. Исходя из полученных данных присутствие титана обусловлено наличием различного рода включений, захватываемых алмазом в процессе роста и отражающих состав шихты.

Практически во всех исследованных кристаллах в заметных количествах отмечается наличие натрия и меди. Содержание Na не зависит ни от формы кристаллов, ни от их цвета. Он захватывается растущим кристаллом равномерно на всех стадиях роста, и его концентрация не зависит от степени пересыщения раствора. Концентрация Si возрастает по мере уменьшения совершенства кристаллов независимо от их габитуса. Подобное распределение примеси позволяет предположить, что Si концентрируется преимущественно в участках кристаллов, имеющих максимальное количество дефектов.

Помимо перечисленных элементов, в синтетических алмазах были обнаружены в небольших количествах Cr, Sb, Sc, Co, Fe. Нейтронно-активационный анализ позволяет определять большее число элементов с достаточно высокой чувствительностью по сравнению с другими методами.

АКЦЕССОРИИ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ НА ГРЯНЯХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Микрорельеф поверхности кристалла отражает последнюю стадию кристаллизации, завершающей этап формирования кристаллов.

Реальные условия роста кристаллов синтетических алмазов таковы, что образование гладкогранных, хорошо сформированных индивидуумов при спонтанных условиях кристаллизации затруднено в связи с тем, что параметры синтеза в процессе кристаллизации отклоняются от исходных до 20—25%. Эти отклонения приводят к неуправляемым изменениям степени пересыщения, изменениям скоростей роста отдельных граней, их частичному растворению. В конечном итоге на кристаллах наблюдаются различные акцессории, обусловленные как явлениями роста, так и явлениями растворения.

АКЦЕССОРИИ РОСТА

Среди ростовых акцессориев наиболее часто наблюдаются слои роста, спирали, многоугольные выступы и пирамиды, число сторон которых зависит от того, на какой грани кристалла они развиваются, различные дендритовые образования, иногда весьма сложной конфигурации и пр. Ростовые акцес-

сории наиболее четко выражены на гранях кристаллов, сформировавшихся выше линии равновесия графит—алмаз, причем аксессуариев тем больше, чем выше от границы раздела двух фаз протекает кристаллизация, чем выше скорости роста.

Характерной формой рельефа октаэдрических граней являются выступы в форме усеченных трехгранных пирамид (табл. VII, *е*), стороны которых ориентированы или параллельно ребрам кристалла, или повернуты на 180° по отношению к ребрам. В одних случаях эти пирамиды выступают над поверхностью грани, в других — образуют впадины. Размер этих аксессуариев достигает нескольких десятков микрон, а высота или глубина — нескольких микрон. Количество аксессуариев иногда настолько велико, что они сплошь покрывают плоскость грани. Поверхности, ограничивающие эти выступы (или впадины), имеют часто четко выраженное слоисто-ступенчатое строение. Формирование грани за счет тригональных пластин связано с послойным ростом в условиях повышенных пересыщений. При более высоких пересыщениях грань покрыта разнообразными зубчатыми трехгранными аксессуариями с весьма сложным рисунком, симметрия которого подчинена в целом симметрии грани (Табл. VII, *ж*). Малые пересыщения способствуют образованию зеркально-гладких поверхностей.

Одними из наиболее типичных аксессуариев на октаэдрических гранях являются треугольные впадины, обратно ориентированные относительно ребер октаэдра. По мнению Ю. Л. Орлова [112], эти впадины образовались вследствие взаимодействия трехгранных пирамид при полицентрическом росте и представляют собой промежутки, прямо ориентированные треугольниками роста. В условиях высоких пересыщений в центре октаэдрической грани может образовываться трехгранная впадина со ступенчатыми стенками. Большое число обратно ориентированных 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 кристалла, отличающихся большой глубиной и величиной ступеней (Табл. VIII, *а*), обусловлено, возможно, влиянием примесей, блокирующих рост на данных участках [10], или дефектами [27], образующимися при взаимодействии треугольных слоев нарастания.

К следующему виду ростовых аксессуариев следует отнести четко проявляющуюся слоистость. Слои роста наблюдаются преимущественно на кристаллах кубического габитуса (Табл. VIII, *б*), но наиболее типичны они у кристаллов, сформировавшихся по вершинному механизму роста. Подобные кристаллы представляют собой резко удлиненные образования, которые можно было бы назвать «игольчатыми» (Табл. II, *з*). Кристаллы вершинного роста сформировались в условиях значительных пересыщений, при быстрых скоростях роста. Зачастую встречаются сростки, состоящие преимущественно из двух кристаллов (Табл. VIII, *в*). Поверхность этих кристаллов в целом изъедена, несет на себе большое количество дефектов, как правило, бесформенных и ориентированных беспорядочно (Табл. VIII, *з*). С другой стороны, на этом же кристалле (Табл. VIII, *в*) виден прибережный участок у вершины кристалла, сформированный четкими слоями роста (Табл. VIII, *д*). В месте излома можно наблюдать, что слои роста сохраняются в форме «иголок», выступающих над поверхностью поврежденного кристалла (Табл. VIII, *е*). На рисунке (Табл. VIII, *д*) показана часть

кристалла с тремя ребрами. Одно из ребер ориентировано на нас, и на нем прослеживается любопытная деталь — ребро короткое, недоразвитое, завершается четко ограниченными поверхностями (111). Вероятно, механически поврежденное ребро регенерировало в процессе развития кристалла.

В другом случае у вершины аналогичного кристалла прослеживаются хорошо сформированные макроступени (Табл. VIII, ж). Формирование их, возможно, произошло по тому же механизму, который рассматривался при описании рисунка, приведенного на Табл. VIII, а.

Довольно распространенными аксессуориями являются слои роста, в том числе и по спиральному механизму (Табл. IX, а—в). Спиральный рельеф чрезвычайно разнообразен. Наиболее часто встречается геометризованные квадратные или восьмиугольные спирали, иногда с преобладающим развитием округлых ступеней (Табл. IX, б). Центрами развития спиралей, вероятно, служат механические включения или скопления дисперсных примесей. Концентрические слои роста могут иметь зубчатую структуру (Табл. IX, в) или гладкую. Формирование кубических граней может осуществляться за счет единичной спирали или за счет двойной спирали с противоположными знаками при несколько разобщенных центрах. Толанский [228, 244] предполагает, что образование спиралей 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 чистым алмазом, а представляют собой алмаз, импрегнированный примесями. Если иметь в виду, что высота ступени спирали достигает 1500—2000Å, что явно много для чистого алмаза, то такое предположение вполне допустимо. Слоистый рост отмечается и на гранях как октаэдрических так и кубооктаэдрических кристаллов. На грани (111) слоистое зарастание центральной части иногда сменяется к периферии реберным ростом.

Следующей формой строения граней является блоковая (мозаичная) структура, формирование которой обусловлено высокими скоростями роста. При блоковой структуре, как правило, четко прослеживаются швы срастания (Табл. IX, з), которые могут проявляться в виде штриховки, ориентированной относительно ребер кристаллов. Мозаичная грань при формировании может зарости сплошным слоем кристаллизующегося вещества, и тогда мозаичный рисунок исчезает. Внешне такой кристалл не проявляет блоковой структуры, хотя выпадение отдельных блоков и подчеркивает стадии его формирования (Табл. IX, д).

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 слоисто-спиральное. Торцевые слои роста на гранях (100) образованы тетрагексаэдрами [210] [850], [980], тетрагонтриоктаэдром [322] и ромбододекаэдром [28].

Для кубических граней широко распространен рост по спиральному механизму (Табл. IX, а, б). При этом грань выполнена многочисленными

вдигнальными холмиками и не имеет каверн и впадин. На них иногда встречаются прямоугольные впадины, механизм образования которых подобен механизму образования треугольных впадин на октаэдрических гранях [10]. Для кубических граней кристаллов характерно грубоблоковое строение (Табл. IX, *е*), причем весьма интересно 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. В отдельных случаях наблюдается зарастание приреберных участков кристаллов трехгранными пирамидами (для октаэдрических кристаллов) (Табл. IX, *ж*) и кубическими образованиями (для кубических кристаллов) (Табл. IX, *з*).

Дендритовые образования на гранях синтетических алмазов впервые описал Бовенкерк [176], предположивший, что такой рельеф является отпечатком дендритовой структуры металлического катализатора. Объясняет он это тем, что на металлической пленке, окружающей кристалл, обнаруживается такая же структура. Рассматривая подобные образования, Толанский [228, 244] приходит к выводу, что формирование дендритов сопряжено с процессами растворения. Подтверждение этому Толанский находит в том, что подобные фигуры обнаруживаются и на природных кристаллах, где совершенно исключено взаимодействие металла с алмазом. С нашей точки зрения, формирование дендритов на поверхности кристаллов алмаза происходит в специфических условиях роста, когда питающий раствор находится на пределе насыщения и скорости роста крайне невелики. Убедительным доказательством этого служит факт переползания дендритовых образований с одной плоскости на другую. При этом на ребре появляется как бы «бахрома» (Табл. IX, *и*). Дендриты имеют широкие сросшиеся ветви, иногда напоминающие лепесток (Табл. X, *а*). Чаще всего их можно наблюдать вблизи каверн или трещин на гранях кристаллов. Наблюдаются также дендритовые образования, вытянутые в одном направлении, имеющие короткие ответвления.

Весьма четкую дендритовую структуру удалось обнаружить В. И. Шеманину на грани (100). Однако при просмотре многих тысяч кристаллов синтетических алмазов нам не удалось ни разу обнаружить что-либо подобное (Табл. X, *б*).

СКЕЛЕТНЫЕ ФОРМЫ РОСТА КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Для синтетических алмазов октаэдрического габитуса характерно скелетное строение. Основной морфологической особенностью октаэдрических кристаллов, которые могут быть отнесены к типичным реберным формам [157], является то, что каждая из граней {111} состоит из серии наложенных друг на друга узких слоев. На октаэдрической грани в этом случае появляется треугольная впадина, ограниченная как бы узкой приреберной рамкой (Табл. X, *в*). Подобный скелетный рост может сопровождаться и полицентрическим ростом, причем в отдельных случаях наблюдается смещение отдельных тригонов по отношению к ребрам и к вершинам [10]. Иногда на таких гранях встречаются спиралевидные завитки, которые приводят к образованию прямо или обратнопараллельных треугольных впа-

дин (Табл. VII, ж). Механизм образования подобных завитков был детально рассмотрен в работе [84].

Скелетные формы типичны для условий роста, далеких от равновесных. Скелетные образования проявляются в результате существенной разницы скоростей роста по различным направлениям. В частности, в случае ступенчатых аксессуариев на гранях кристаллов участки поверхности между ступенями должны быть гладкими в атомном масштабе, а активные места роста, т. е. точки, где происходит переход атомов в кристаллическую фазу, должны быть сосредоточены на торцах ступеней.

Скелетные формы кристаллов синтетического алмаза образуются при повышенных параметрах ($p > 50$ кбар, $T > 1570$ К). При этом скелетные кристаллы, как правило, имеют относительно больший размер, чем плоскогранные, хотя и формировались они в одном и том же опыте. В условиях упомянутых параметров зачастую образуются сростки. В Табл. X, з показан сросток, состоящий из скелетных кристаллов не только октаэдрического, но и кубического габитусов. При этом, как видно из рисунка, октаэдрический кристалл сложен тригональными пластинами, а кубические кристаллы имеют рамочное строение за счет усиленного реберного роста.

Механизм образования скелетных форм кристаллов, в том числе и алмазов, достаточно подробно рассмотрен в литературе относительно величины пересыщения растворов или степени переохлаждения [84, 155, 156]. Если пересыщение мало, то ступени начинаются в основном в точках выхода на поверхность дислокаций с винтовыми компонентами. Дислокации выходят на поверхность чаще всего в центре граней, что зачастую и приводит к образованию вихриальных холмиков.

Если пересыщение велико, то вероятность образования двумерных зародышей на гранях становится заметной, 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 покроет 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, т. е. меньше и тангенциальная скорость роста ступеней. Реализация этих условий возможна при параметрах, значительно превышающих линию равновесия 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 на грани пропорционально ее размеру. При большей высоте ступеней критический размер, начиная с которого кристалл будет расти как скелетный, станет меньше.

Г. Г. Леммлейн и др. [84] указывают на то, что если макроступень с нависшим «козырьком» достигает какого-либо ребра, то «козырек» может дать начало новому слою на грани, смежной с той, по которой распростра-

нялась макроступень. При этом создается впечатление «переползания» макроступени на соседнюю грань.

Характерными образованиями скелетных форм кристаллов синтетического алмаза являются спиралевидные фигуры со слоями макроскопической высоты (Табл. X, *д*). 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. 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 завитки образуют на поверхности грани скелетный рельеф в форме лабиринта (Табл. X, *е*).

Завитки на гранях $\{111\}$ так же, как на гранях $\{100\}$, образование которых связано с усиленным приреберным ростом (Табл. X, *е, ж*), 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 Табл. X, з спиралевидные завитки на октаэдрической грани отсутствуют, а скелетные «балки» смыкаются, образуя концентрические скелетные треугольники, 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 (Табл. VII, *ж*; IX, *д*) со ступенчатыми стенками, отражающими послыйный 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 и др. [84] подчеркивают, что морфология скелетных синтетических алмазов принципиально не отличается от морфологии скелетных кристаллов льда, висмута, корунда, каменной соли и ряда других веществ. Перечисленные кристаллы образуют скелетные формы при росте в условиях сильного отклонения от равновесия. В аналогичных условиях возникают и скелетные формы 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.

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 формируются на вершинах основного кристалла того же габитуса (Табл. XI, а).

АКЦЕССОРИИ РАСТВОРЕНИЯ

Большое количество аксессуаров прослеживается на кристаллах, выращенных при относительно длительных экспозициях, когда пересыщение углерода в расплаве металла снижается и на гранях кристаллов появляются фигуры растворения. В связи с этим для спонтанно образовавшихся кристаллов размером 1—2 мм, сформировавшихся в неуправляемых условиях синтеза, наиболее характерны дефекты на гранях. Появление аксессуаров растворения сопряжено с конечной стадией кристаллизации, когда происходит уменьшение концентрации ниже концентрации насыщения. На этой же стадии наблюдается формирование округлых кристаллов. Округлые поверхности, как правило, развиты лишь на части кристалла (Табл. XI, б), реже встречаются округлые кристаллы (Табл. XI, в, г). Округлые поверхности развиты чаще всего на месте ребер кубооктаэдра и на месте кубических граней (Табл. XI, б). Близлежащие октаэдрические грани сохранили реликты первоначальной огранки (Табл. XI, д)¹. Округлые поверхности зачастую имеют тригональные скульптуры растворения, выраженные с разной степенью интенсивности.

Исследование рельефа округлых кристаллов было впервые проведено с помощью растрового микроскопа. При изучении поверхности, образовавшейся при растворении, следует учитывать, что ее микрорельеф может отражать не только особенности процесса растворения, но и своеобразие внутреннего строения, обусловленного механизмом роста кристаллов. В Табл. XI, в показан кристалл алмаза с округлыми поверхностями непосредственно на месте их образования в металле. Общий вид подобных кристаллов приведен в Табл. XI, б, г, при этом в Табл. XI, б видна частично сохранившаяся грань (111) и «зализанные» ребра между октаэдрическими гранями, а также октаэдрической и кубической гранями. Фигуры растворения четко ориентированы, расходятся от ребра под углом $\sim 120^\circ$ (Табл. XI, е) и завершаются вытянутыми цилиндрами с закругленной («зализанной») вершиной (Табл. XII, а, б). В Табл. XII, а видны также впадины, сложенные поверхностями, сходящимися под углом 90° .

Более часто встречаются кристаллы, у которых растворенной является половина кристалла, в то время как вторая половина (или часть ее) сохраняется практически неизменной или с небольшими изменениями (Табл. XI, б, д). В Табл. XI, д показан частично растворенный кристалл, имеющий, наряду с растворенными гранями (100), эти же грани в неизменном состоянии. При большем увеличении на растворенных поверхностях прослеживается часть ребра, от которой расходятся ориентированные цилиндрические вытянутые образования (игольчатые?) с закругленными вершинами (Табл. XII, б). При растворении октаэдрической грани фигуры

¹ Подобная структура поверхности Ю. Л. Орловым названа «черепитчатой» («Минералогия алмаза», рис. 51, стр. 100).

растворения часто имеют форму тригональных пластин, налегающих одна на другую, наподобие черепицы (Табл. XI, *д*).

При грубой скульптурировке растворенной поверхности (Табл. XII, *в*) образуются столбчатые отдельности, завершающиеся пирамидой с углом у вершины $\sim 120^\circ$ (Табл. XII, *з*). Поверхность этих отдельностей сложена треугольными образованиями с углом у вершины 60° (Табл. XII, *д*). Принимая во внимание углы, проявившиеся в результате растворения, можно предположить, что в данном случае растворению была подвергнута октаэдрическая грань. Иная картина растворения октаэдрической грани показана в Табл. XII, *е*, XIII, *а*, где при больших увеличениях выявлена скульптура «булыжной мостовой» (Табл. XIII, *а*), весьма характерная для пинакоидальной поверхности кристаллов кварца.

На Табл. XIII, *б* четко прослеживается граница нерастворенной и растворенной частей грани (111). В месте перехода одной части поверхности к другой видны ступени, ограниченные плоскостями, сходящимися под углом 90° (Табл. XIII, *в*). В то же время в левой части рисунка видны треугольные образования, наложенные друг на друга и также образующие ступени (Табл. XIII, *б*). Можно предположить, что рассматриваемый участок располагался вдоль ребра, отделявшего кубическую грань (справа) от октаэдрической грани (слева). Примерно аналогичные фигуры растворения показаны на Табл. XIII, *з*, где изменению были подвергнуты кубическая и октаэдрическая грани.

В отдельных случаях при растворении поверхность кристалла покрывается углублениями неправильной формы (Табл. XIII, *д*). В верхней части рисунка видна неизменная поверхность, а по диагонали рисунок пересекает ребро, не затронутое растворением. При растворении сростков каждый из индивидов подвергается растворению в равной мере (Табл. XIII, *е*), формируются округлые поверхности, иногда остроугольные образования на месте вершин (Табл. XIV, *а*, *б*). В случае интенсивных процессов растворения кристаллы приобретают весьма причудливые очертания, хотя иногда и сохраняются достаточно четко ограненные вершины (Табл. XIV, *а*).

При сравнении аксессуаров, образовавшихся в результате роста и растворения, прежде всего обращает на себя внимание та разница, которая существует между фигурами роста и растворения, по крайней мере, в случае достаточно длительного процесса растворения, когда кристалл принимает округлую форму. При этом образуются прежде всего впервые отмеченные нами удлиненные цилиндрические («игольчатые») образования с закругленной вершиной; поверхность кристалла покрывается углублениями неправильной формы, формируются ступенчатые образования, завершающиеся углом 90 или 120° . Среди сходных новообразований, сформировавшихся при росте или растворении, следует отметить тригональные пластины, налегающие друг на друга. Растворение алмазов наблюдается сравнительно редко и исключительно в специфических условиях синтеза: длительное время кристаллизации, снижение пересыщения, подъем температуры синтеза.

ТИПОМОРФИЗМ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

До сих пор в качестве типоморфных признаков алмаза принимались его морфологические свойства, и прежде всего габитус, окраска и цвета ФЛ. По-видимому, первым обратил внимание на реальную структуру природных алмазов как совокупность типоморфных признаков Франк [207]. В дальнейшем этот подход к проблеме типоморфизма алмазов разрабатывался в работах [67, 75, 13], в которых исследовались зависимости структурных азотных дефектов и некоторых дефектов нечистотного происхождения от условий роста кристаллов. Предлагаемые типоморфные признаки алмаза (в первую очередь это характерные наборы или сочетания основных и некоторых наиболее распространенных дополнительных азотных дефектов) отличаются от морфологических тем, что они, как содержащие не только качественную, но и количественную информацию о кристалле, более тонко позволяют разделить алмазы на группы, обусловленные разными условиями генезиса.

Следует отметить, что рост кристаллов определяется как термодинамическими параметрами — температурой (T) и давлением (p), так и особенностями химического состава кристаллообразующей среды. Известно, однако, что природные алмазы из разных месторождений по своему химическому составу отличаются гораздо меньше, чем кимберлитовые породы, содержащие эти алмазы. Состав последних, по-видимому, в большей степени влияет на алмазоносность месторождения, во всяком случае, об этом свидетельствуют фактические данные. Поэтому в дальнейшем предполагать не касаться вопросов влияния химического состава среды на алмазы, а основное внимание уделять термодинамическим параметрам их роста. Последующее изложение доказывает допустимость такого подхода. В то же время вопросам химизма среды природного алмазообразования посвящено много работ, например, монографии В. А. Милашева [97], В. С. Трофимова и др. Эта сторона проблемы происхождения алмазов успешно развивается при изучении парагенезиса алмазов [113, 143, 243].

Установление связи типоморфизма природных алмазов с условиями генезиса осложняется тем обстоятельством, что сведения о источниках углерода, среде и условиях кристаллизации, а также механизме роста алмазов во многом дискуссионны. Также не ясны условия постгенетического существования алмаза, при которых происходит растворение, отжиг и (часто) пластические деформации и радиационное облучение. Под влиянием некоторых из этих процессов происходит «старение» алмаза, аналогичное происходящему в дисперсионно-твердеющих сплавах. Синтез при статических высоких давлениях и температуре, хотя и не полностью адекватен условиям генезиса по p — T -параметрам, химическому составу кристаллообразующей среды и по времени процесса, все же, видимо, близок к механизму роста, имеющему место в природе. На это указывают недавние работы по отжигу синтетических алмазов, позволившие получить кристаллы, практически неотличимые от природных по структурным дефектам [77, 206]. Также при динамическом синтезе с помощью взрыва воспроизводятся условия, достаточно близкие к происходившим в природе, так как синтезированные при этом алмазы во многом тождественны по свойствам природным алмазам космогенного происхождения. Все это дает основание

подойти к исследованию типоморфных свойств алмазов на модели синтетических алмазов, выращенных при разных p — T -условиях.

Полученные закономерности подтверждаются установленными особенностями наборов азотных дефектов в природных алмазах, относящихся к разновидностям морфолого-генетической классификации Ю. Л. Орлова [113], дополненной новыми разновидностями кристаллов. Еще одним из важных типоморфных признаков природных алмазов, который рассматривается в настоящей главе, является изотопный состав углерода алмаза, позволяющий судить об источниках последнего.

В заключение показано, что использование статистического подхода к анализу данных о типоморфных азотных дефектах алмазов может дать важные результаты для геолого-поисковых работ. Кроме того, поскольку азотные дефекты, как было показано в предыдущих главах монографии, определяют многие физические свойства алмазов, то очевидно, что эти данные свидетельствуют также о качестве алмазов как технического сырья и с этой точки зрения представляют несомненный интерес.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ, ВНЕШНЕЙ МОРФОЛОГИИ И УСЛОВИЙ РОСТА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Рассмотрим кристалломорфологические особенности и вариации азотных дефектов в алмазах, синтезированных в области стабильности алмазной фазы. Основными формами роста этих кристаллов, выращенных в условиях, близких к кривой равновесия алмаз — графит, являются грани {111} и {100}; при этом формы роста синтетических алмазов непосредственно определяют облик (габитус) кристалла [92].

Габитус синтетических алмазов в значительной степени зависит от термодинамических условий роста. Установлено [92, 176, 208], что область роста октаэдров примыкает к кривой равновесия алмаз—графит (см. рис. 36), иными словами, они кристаллизуются при относительно высоких температурах и низких давлениях. Кубические кристаллы формируются при относительно низких температурах и высоких давлениях. Указанные закономерности сохраняются при использовании различных металлов-растворителей. Таким образом, форма роста или кристаллографическая огранка растущего синтетического алмаза является чувствительным индикатором p — T -условий его образования.

Почти одновременно была установлена корреляция между габитусом синтетических алмазов и концентрацией примесного азота в них [171]. Было показано, что наибольшее количество азота в виде парамагнитного дефекта C содержится в алмазах кубической формы; с уменьшением его концентрации в октаэдрических алмазах растет поглощение в области $7,8 \text{ мкм}$ ($\sim 1285 \text{ см}^{-1}$) ИК-спектра, что свидетельствует об образовании в них обменно-связанных комплексов азота, близких по проявлению к дефектам A природных алмазов и обозначаемых поэтому как дефекты \bar{A} .

Более детально этот вопрос изучался в работах [65, 67]. Для исследования отбирались кристаллы разного габитуса, образовавшиеся при одном акте синтеза. Их разная гранная форма объясняется неоднородным распределением p — T -параметров в камере высокого давления. Поскольку кристаллы были выделены из одного спека после синтеза, то для них исходная

концентрация азота, как и химический состав шихты, были одинаковыми, и, следовательно, их рост определялся только p - T -условиями. Исследования этих алмазов с помощью методов ИК- и ЭПР-спектроскопии показали, что выполняется следующая закономерность:

$$(\alpha_{8,8}/\alpha_{7,8})_{\text{куб}} > (\alpha_{8,8}/\alpha_{7,8})_{\text{кубокт}} > (\alpha_{8,8}/\alpha_{7,8})_{\text{окт}},$$

где $\alpha_{7,8}$ и $\alpha_{8,8}$ — поглощения на соответствующих длинах волн в мкм. Это означает, что для алмазов различных габитусных форм имеет место зависимость:

$$(c_C/c_{\bar{A}})_{\text{куб}} > (c_C/c_{\bar{A}})_{\text{кубокт}} > (c_C/c_{\bar{A}})_{\text{окт}}, \quad (114)$$

где c_C и $c_{\bar{A}}$ — концентрации азотных дефектов в виде дисперсных атомов и атомов азота, взаимодействующих между собой.

Причина этой закономерности, видимо, с одной стороны, заключается в том, что в октаэдрических кристаллах вследствие более высоких температур их образования термически активируемые процессы превращения азота в сложные комплексы типа дефекта \bar{A} получают большее развитие, чем в кубических алмазах. С другой стороны, следует учитывать, что в связи с большими скоростями роста грани куба {100} захватывают азот более интенсивно [82, 94]. Согласно статистической модели [107] общий рост концентрации азота сопровождается увеличением концентрации их комплексов. Но при таком подходе соотношение (114) не должно было бы выполняться. Между тем оно реализуется на практике и, следовательно, обусловлено прежде всего различием в температурных условиях образования каждой габитусной формы кристалла, которые в свою очередь определяют разную степень превращения дисперсного азота в более сложные дефекты. Поскольку температуры синтеза меньше, чем те, которые достигались в экспериментах по трансформации оптически активных дефектов, то окончательного образования дефектов A не происходит, а концентрация возникших дефектов \bar{A} невелика.

Таким образом, можно считать установленным, что между габитусом синтетических алмазов, относительным содержанием двух структурных азотных дефектов в них и температурными условиями роста самих кристаллов существует взаимосвязь, которая, по-видимому, носит общий характер, поскольку, как будет показано ниже, подобная зависимость наблюдается и для природных алмазов.

ОСОБЕННОСТИ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

Для выявления типоморфизма азотных дефектов в природных алмазах целесообразно использовать такую классификацию этого минерала, в основу которой положены не его внешние минералогические характеристики, что уже отмечалось, а признаки, непосредственно отражающие условия генезиса. Такими признаками являются формы роста природных алмазов, прослеживаемые по их внутренней морфологии. Именно различия в формах роста кристаллов послужили основанием для выделения десяти разновид-

ностей моно- и поликристаллических алмазов [113], каждая из которых определяется специфичностью условий образования. Позднее было показано, что все разновидности характеризуются своим набором структурных дефектов [66] и особенностями их распределения по объему кристалла, что послужило физическим обоснованием данной классификации.

Перейдем к анализу особенностей состава дефектов каждой из разновидностей природных алмазов.

Алмазы разновидности I. Эта разновидность является самой распространенной среди природных алмазов. В кимберлитовых месторождениях выход таких кристаллов составляет 80—90% и падает до 50% с ростом размера кристаллов. В россыпях содержание их уменьшается.

Основной формой роста этих кристаллов является октаэдр. По внешней морфологии к этой разновидности относятся плоскогранные октаэдры, часто имеющие слоистость на ребрах. В результате пластинчатого и полицентрического развития граней {111} вырастают сложные по виду кристаллы комбинационной формы. Характерны также кривогранные кристаллы додекаэдрических форм, сформировавшиеся в результате растворения, и двойники срастания, среди которых большинство образуется по шпинелевому закону. Внешний вид наиболее типичных алмазов разновидности I приведен в монографии Ю. Л. Орлова [113].

Как правило, эти алмазы прозрачные и бесцветные. В некоторых месторождениях встречается довольно большое количество алмазов с желтоватым оттенком, а иногда попадаются кристаллы, интенсивно окрашенные в соломенно-желтый цвет. Под влиянием процессов пластической деформации или радиационного облучения кристаллы могут приобретать дымчато-коричневую, розовато-фиолетовую или пятнистую зеленую и бурю окраски.

В разных месторождениях относительное содержание алмазов разновидности I разных габитуальных форм и окрашенных индивидов изменяется. Среди них чаще, чем среди алмазов других монокристаллических разновидностей, встречаются обломки и кристаллы со сколами.

По данным [66], основную часть алмазов этой разновидности составляют алмазы смешанных типов физической классификации $Ia+III$, более редки алмазы чистых типов Ia и III и особенно редко встречаются безазотные алмазы типов IIa и IIb . Соответственно в структуру азотсодержащих алмазов входят основные дефекты A , $B1$ и сопровождающие их дополнительные дефекты $B2$ и $N3$. Присутствие последнего определяет желтую окраску кристаллов. Также часто попадаются алмазы с дефектами $S2$, $N3$ и $N4$. Концентрация последних двух обычно невелика, так что существенно повлиять на цвет кристаллов они не могут. С меньшим содержанием встречаются дополнительные дефекты, производные от примесных дефектов A и $B1$ и связанные с собственными дефектами решетки алмаза, а также наведенные пластическими деформациями и радиационным облучением. Концентрация их увеличена в бурых, дымчато-коричневых и пигментированных алмазах, последние свидетельствуют о локальном облучении кристалла. Типичные спектры поглощения в оптическом диапазоне приведены на рис. 2, а, б, и рис. 3, дополнительные особенности в спектрах поглощения, ФЛ и КЛ, обусловленные проявлением разнообразных дефектов — в гл. I. Важно отметить, что в алмазах этой разновидности методами оптической спектроскопии азотный парамагнитный дефект C не проявляется, так как его концентрация обычно меньше 10^{16} см⁻³. Поэтому также отсутствуют в спектрах ФЛ кристаллов производные центры —

SI, 640 нм и другие. По измерениям методом ЭПР содержание дефекта C обычно не превышает $\sim 10^{15}$ см $^{-3}$.

По интенсивности главные полосы основных дефектов могут достигать значений $\alpha_A \simeq 85$, $\alpha_{B1} \simeq 40$ см $^{-1}$, а полосы дефектов $B2$ и $N3$ соответственно — $\alpha_{B2} \simeq 30$ и $\alpha_{415,2} \simeq 8$ см $^{-1}$. Максимальные интенсивности полос дефектов A и $B1$ наблюдаются в алмазах, близких по свойствам к алмазам чистых типов Ia и III . В обычных алмазах смешанного типа, относящихся к этой разновидности, интенсивности α_A и α_{B1} меньше, но общая концентрация структурного азота не превышает $\sim 5 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$, или 0,2—0,3 ат. %.

Большая часть алмазов разновидности I (бесцветные и желтые) отличается высокой степенью кристаллического совершенства и на лауэграммах таких кристаллов проявляются четкие точечные рефлексы. Разориентация блоков в таких кристаллах не обнаруживается. Вблизи рефлексов от семейства плоскостей $\{111\}$ проявляются эффекты диффузного рассеяния в виде слабых пятен и шипов, связанные с присутствием дефектов $B2$, $B1$ или A .

В таких алмазах методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), а также топографии в рентгеновских лучах (по Лэнгу) обычно наблюдаются, помимо пластинчатых азотных сегрегаций $B2$ (platelets), ростовые дислокации, дислокационные петли и дефекты упаковки (Эванс, по [228]).

Плотность дислокаций в совершенных кристаллах не превышает 10^3 — 10^4 см $^{-2}$ и определяется присутствием главным образом единичных дислокаций (Табл. XIV, b), а в пластически деформированных алмазах увеличение плотности дислокаций до 10^6 — 10^8 см $^{-2}$ объясняется появлением дислокационных стенок по границам блоков монокристаллов [228]. Соответственно на лауэграммах последних в зависимости от степени деформации кристаллов наблюдаются фрагментированные рефлексы с выраженным астеризмом. Среди таких алмазов часто встречаются блочные кристаллы. Углы разориентировки блоков достигают 1—1,5°.

Образование дислокационных петель в алмазе обычно связывают с коагуляцией неравновесных вакансий в процессе охлаждения сформированного алмаза [101, 13, 228]. В алмазе как гранцентрированном кубическом кристалле образование дислокационных петель происходит обычно в плоскостях $\{111\}$, причем сами петли могут быть вытянуты в направлении $\langle 110 \rangle$. По данным работ Эванса, Л. Д. Белименко и др., в природных алмазах разновидности I встречаются петли двух типов: круглые, мелкие (до 50 нм) и узкие, продолговатые длиной до 0,2—1 мкм. Последние характерны только для некоторых месторождений алмазов. Замечено, что в алмазах изменение количества дислокационных петель происходит симбатно с изменением плотности азотных сегрегаций в плоскости $\{100\}$ (дефектов $B2$), что экспериментально подтверждается опытами по высокотемпературному отжигу синтетических алмазов [77]. Концентрации и типы дислокационных петель, вероятно, обусловлены разными режимами охлаждения алмазов разновидности I в послеростовой период. Как отмечалось в работах [13, 228], наблюдавшиеся плотности петель (до 10^{15} см $^{-3}$) при исходной равновесной плотности вакансий в кристалле, равной $4 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, доказывают, что процесс закалки протекает медленно.

С дислокационными петлями в алмазе также могут быть непосредственно связаны дефекты упаковки, которые проявляются на снимках, полученных

методом ТЭМ, системой параллельных линий. Этот дефект образуется в результате нарушения укладки алмазных слоев [228]. Следует отметить, что выходы дислокаций и дефектов В2 на поверхности естественных граней или шлифов алмаза хорошо выявляются методом избирательного травления. Форма образующихся при травлении ямок зависит от ориентировки поверхности кристалла и в одинаковой степени от условий травления и окислительного реагента [20, 27, 46, 228].

Одной из характеристик, которая может служить диагностическим признаком алмазов разновидности I является интенсивная РЛ, распределение интенсивности которой по кристаллу отражает вариации содержания дефектов А и В1 в его соответствующих частях. У кристаллов, претерпевших пластическую деформацию, интенсивность РЛ несколько падает. Плотность алмазов I разновидности является наивысшей. При этом она уменьшается от бесцветных совершенных кристаллов ($3,5154 \text{ г/см}^3$) к желтым и дымчато-коричневым, достигая различия в четвертом знаке после запятой [113].

Важная информация об особенностях условий образования алмазов различных разновидностей получена на основе изучения изотопного состава углерода кристаллов. Установлено, что у природных алмазов изотопный состав углерода, характеризующийся значением $\delta^{13}\text{C}^*$, варьируется в широких пределах*. Весь диапазон изменений $\delta^{13}\text{C}$ разделяют на следующие интервалы: А — алмазы, обогащенные тяжелым углеродом, с $\delta^{13}\text{C} > -1,0\%$; В — алмазы промежуточного состава ($-1,0 > \delta^{13}\text{C} > -2,0\%$); С — изотопически легкие алмазы ($-2,0 > \delta^{13}\text{C} > -2,5\%$); D — аномально легкие алмазы с $\delta^{13}\text{C} < -2,5\%$ [33]. Каждой группе алмазов, входящих в интервал, можно сопоставить вполне определенные углеродсодержащие соединения, которые могли бы служить источником углерода образующихся алмазов.

Экспериментальными работами О. И. Кропотовой и И. Н. Ивановской и др. показано, что при давлениях и температурах, соответствующих как спонтанной кристаллизации алмаза из расплава углерод—металл, так и твердофазному переходу графит—алмаз фракционирования изотопов углерода не происходит. Это дает основание считать, что и в процессе природного алмазообразования изотопические смещения отсутствуют или очень малы, что подтверждается также теоретическими расчетами, проведенными Э. М. Галимовым.

Для алмазов разновидности I можно считать, что $\delta^{13}\text{C}$ в основном изменяется от 0,22 до $-0,99\%$ (группа А) [37], при этом основная часть их (до 95%) связана с коренными месторождениями. Остальные 5% алмазов разновидности I имеют промежуточный изотопный состав, т. е. относятся к группам В и С и встречаются иногда в некоторых кимберлитовых трубках, а чаще — в россыпях.

Наиболее тяжелому изотопному составу алмазов соответствуют подвижные формы глубинного углерода, вынесенного в земную кору в процессе дегазации мантии, по Э. М. Галимову. Вариации $\delta^{13}\text{C}$ для алмазов разновидности I (группа А), по-видимому, связаны с различием изотопного

* Изотопный состав углерода измеряется величиной

$$\delta^{13}\text{C} = 1 / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{ст}} [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{обр}} - ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{ст}}] \cdot 100\%$$

где ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ — отношение содержания соответствующих изотопов в исследуемом и стандартном образцах. Для стандарта, обозначаемого РДВ, принято $({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{ст}} = 0,0112372$.

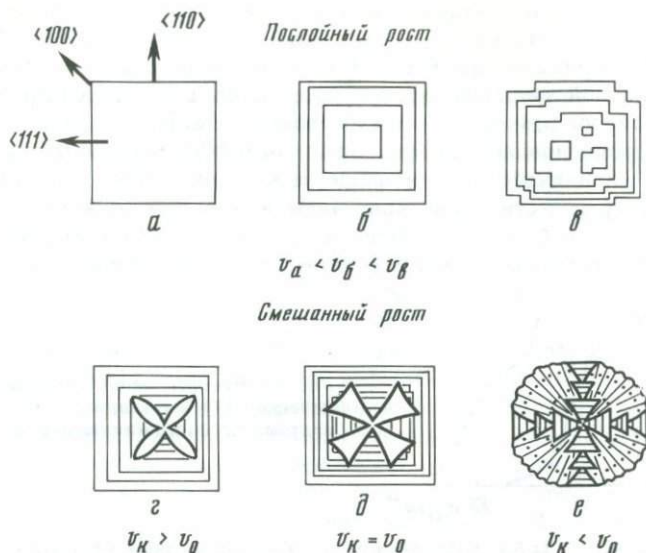


Рис. 42. Типы внутренней морфологии алмазов разновидности I

состава углерода верхней мантии для разных регионов. Действительно, по данным Ф. В. Каминского, для алмазов из коренных месторождений Якутии средняя величина $\delta^{13}\text{C} = -0,55\%$, для алмазов из трубок Африки $\delta^{13}\text{C} = -0,4\%$. Даже в пределах Сибирской платформы по различиям в усредненном изотопном составе углерода выявилась определенная географическая приуроченность алмазных россыпей, что указывает на существование нескольких коренных источников в этой алмазоносной провинции [36, 37].

По внутреннему строению алмазы I разновидности являются гомогенными, т. е. не имеют оболочек грубо-волоконистого строения, отличающихся от центральной части кристалла структурой и насыщенностью включениями. Для них свойственны кристаллы с концентрической и секториальной зональностью, основные типы которой выделены в работе [168] и показаны на рис. 42. Зоны и сектора, характеризующие внутреннюю морфологию кристалла, обычно хорошо видны в двулучепреломлении, на топограммах, полученных в поглощении УФ-лучей или в лучах ФЛ и РЛ. Они различаются содержанием и природой азотных дефектов, и естественно, что их возникновение отражает изменение условий роста кристалла.

Подробно причины формирования зональности и закономерности распределения азотных дефектов по зонам роста обсуждаются ниже. Отметим только, что если концентрическая зональность в алмазах (случаи а—в на рис. 42; случай а рассматривается как алмаз с одной зоной) непосредственно указывает на тангенциальный послойный рост кристаллов, то у алмазов с секториальными зонами (случаи г—е), наблюдаемыми на пластинках из кристаллов, пирамиды роста по кубу и по октаэдру, слагающие кристалл, образуются по разным механизмам. Пирамиды по {100} характеризуются скрыто-волоконистым строением и, следовательно, формировались путем нормального, фибриллярного роста, а пирамиды по {111} образуются обычным послойным ростом. Доказательства смешанного механизма роста алмазов с секториальным строением будут обсуждаться отдельно. Важным фактом

является то, что в последних алмазах примесного азота в виде сложных дефектов A , $B1$ и $B2$ больше, чем в алмазах с концентрической зональностью. Для примера, на рис. 43 сопоставлены кривые распределения алмазов с разной зональностью по содержанию в них дефектов A .

Среди алмазов разновидности I по своим свойствам выделяются безазотные и полупроводниковые алмазы типов IIa и IIb . Наличие октаэдрической формы роста при отсутствии в их решетке азотных дефектов дало основание Ю. Л. Орлову отнести такие кристаллы к алмазам этой разновидности. Рассмотрим их особенности подробнее, учитывая, что оптические характеристики уже обсуждались в гл. I. Большинство алмазов типа IIa имеют

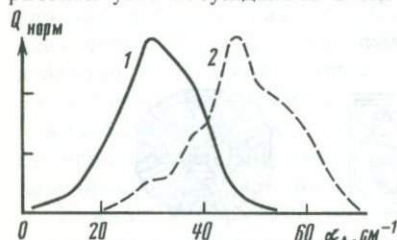


Рис. 43. Распределение алмазов с концентрической (1) и секториальной (2) зональностями по содержанию дефектов A

блочное строение (Табл. XIV, z), размер блоков варьируется от нескольких десятков до сотен микрометров при углах разориентации между ними до $40'$. Плотность дислокаций в таких алмазах достигает 10^6 см^{-2} , малоугловые дислокации стенками выстраиваются по границам между блоками. Удельный вес безазотных алмазов меньше чем у азотсодержащих алмазов разновидности I и равен $3,5150 \text{ г/см}^3$ [229]. Таким алмазам зональность не свойственна. Картина двулучепреломления, известная под названием «tatami», настолько характерна для них, что наблюдение ее среди зон кристалла смешанного типа разновидности I определенно указывает на наличие в алмазе участков с содержанием атомов азота $\leq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Все эти особенности безазотных алмазов или алмазов с низкой концентрацией азотных дефектов ($c_N \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$) позволяют думать о том, что они образовались в специфических условиях. Определенности в этом вопросе до сих пор нет. Исследования изотопного состава углерода алмазов типа IIa не дали ответа на него. В работе [76] из 29 исследованных алмазов типа IIa или близких к ним, относящихся к 10 разным месторождениям, большая часть кристаллов характеризовалась средним значением $\delta^{13}\text{C} = -0,53\%$, что близко для алмазов глубинного происхождения. У семи алмазов содержание легкого изотопа углерода оказалось выше, и значение $\delta^{13}\text{C}$ изменялось от $-1,29$ до $-2,15\%$. При этом изотопически облегченные алмазы встречались в двух коренных месторождениях и в двух из четырех россыпей.

Алмазы типа IIb изучены в меньшей степени, чем алмазы типа IIa . Однако можно предполагать, что все сказанное относительно алмазов типа IIa справедливо и для них, следует только отметить, что алмазы типа IIb содержат нескомпенсированные азотом изоморфные примеси бора.

На основе изложенного материала можно утверждать, что кристаллы алмазов разновидности I имеют глубинное происхождение и выросли в условиях низкого пересыщения среды по углероду при повышенных температурах. На это указывает характерный изотопный состав, послонный, тангенциальный механизм роста и наличие у алмазов сложных структурных дефек-

тов *A*, *B1* и *B2*, которые образуются только в процессе высокотемпературной обработки. Вследствие смешанного механизма роста алмазы с секториальным строением являются исключением, хотя по составу азотных дефектов они также относятся к этой разновидности алмазов.

Синтетические алмазы, выращенные в условиях высоких статических температур и давлений, даже октаэдрического габитуса, по структуре азотных дефектов и внутренней морфологии не являются аналогами алмазов разновидности I.

Алмазы разновидности II. Общими отличительными признаками алмазов этой разновидности являются кубическая форма роста кристаллов и их окраска. Обычно встречаются янтарно-желтые и желто-оранжевые кристаллы, иногда с зеленоватым оттенком. В отдельных случаях кристаллы в результате эпигенетических процессов имеют кофейно-коричневый или бурый цвет. По физическим свойствам к этой разновидности отнесены также непрозрачные, черные, с металлическим блеском алмазы. В процессе естественного растворения кубические алмазы меняют свой облик, приобретая кривогранные формы (Табл. XIV, *d* и *e*). Определяющей структурной особенностью алмазов разновидности II является присутствие во всем объеме кристалла парамагнитного азотного дефекта *C*, концентрация которого по отношению к непарамагнитному дефекту *A* существенно выше, чем в других разновидностях алмазов [66]. Так, в алмазах разновидности II отношение N_C/N_A изменяется от 10^{-3} до 0,5—1, в то время как в алмазах разновидности I оно обычно выражается как 10^{-5} — 10^{-4} . Дефекты *B1* и *B2* в них всегда отсутствуют. Их характерная желтая окраска зависит от поглощения в ВО, которое начинается с 500 нм и усиливается в сторону коротких длин волн. Интенсивность окраски непосредственно связана с содержанием дефекта *C*. Таким образом, по физической классификации они относятся к типам *Ia+Ib*, *Ib+Ia* и *Ib*. Еще одной из отличительных черт этих алмазов, если не принимать во внимание кристаллы с пониженным содержанием азота, относящиеся к разновидности I, является сравнительно низкое содержание в них азота. Максимальная концентрация азота, наблюдавшаяся нами, не превышает 0,03 ат. %, т. е. почти на порядок меньше, чем в алмазах первой разновидности.

Встречаются обычно блочные кристаллы, с разориентировкой блоков до 1° , с трещинами и следами пластической деформации. Плотность таких алмазов ниже, чем у алмазов первой разновидности [113]. При исследовании алмазов разновидности II методами ТЭМ отмечается отсутствие пластинчатых выделений в плоскостях {100} (дефектов *B2*) и дефектов упаковки [13]. В то же время наблюдается большое количество включений, достигающих размеров нескольких микрон и преимущественно сосредоточенных в периферийных зонах алмаза. В отдельных алмазах по спектрам ИК-поглощения обнаружены полосы, приписываемые внутренним колебаниям ядер атомов в ионах CO_3^{2-} , OH^- и предположительно в NO_3^- , которые могут входить в состав этих включений [34]. Картина ростовых дислокаций типична для всех монокристалльных разновидностей. Они возникают, как правило, на определенном центре, которым может быть микровключение, и ориентируются почти нормально к растущим граням. Отметим, что именно в алмазах второй разновидности Хадсон наблюдал с помощью метода ТЭМ сферические дефекты размером $\sim 40 \text{ \AA}$, плотность которых соответствовала концентрации дефектов *A* в них [212].

Внутренняя морфология алмазов разновидности II изучена сравнительно недавно. В одной из работ [168] методом избирательного травления исследовалась пластина, вырезанная по плоскостям {100} из центральной части природного алмаза кубической формы с желто-оранжевой окраской. На Табл. XIV, ж представлена фотография поверхности пластины, рельеф которой образован протравившимися участками, являющимися в данном случае границами волокон роста. Отчетливо видно, что кристалл сложен волокнами (фабриллами), направленными из центра по диагоналям пластины, т. е. по $\langle 111 \rangle$. Сектора [100] заполнены ветвящимися волокнами, направленными перпендикулярно к основным. Картина двулучепреломления имеет вид мальтийского креста, лучи которого направлены к углам пластины (Табл. XIV, з).

С помощью секционной рентгенодифракционной топографии Лэнг при исследовании подобного алмаза [221] подтвердил грубоволокнистый механизм роста кристалла с тем же направлением волокон. Измерения показали, что сечение волокна не изменяется по его длине и составляет ≤ 10 мкм. Разориентировка между соседними волокнами достигает $0,1^\circ$. Концентрические зоны на табл. XIV, ж, не нарушающие целостности волокон алмаза, приписываются горизонтам роста, в пределах которых рост волокон происходит с одинаковой скоростью, что и обеспечивает кубический облик кристалла. Методом локального измерения ИК-поглощения недавно показано, что значение α_A практически не изменяется от центра к периферии кристалла.

Все алмазы разновидности II при возбуждении рентгеновскими лучами светятся, но интенсивность их свечения слабее РЛ алмазов первой разновидности более чем на порядок. Спектр РЛ имеет вид широкой бесструктурной полосы с максимумом 550 нм [120]. При возбуждении ФЛ алмазы дают желтое свечение, спектр которого имеет вид полосы с максимумом в пределах от 540 до 650 нм в зависимости от кристалла и длины волны возбуждающего света. На этот спектр часто накладываются другие известные системы полос: S1 с линией 440,2 нм; 575 нм; N3 и H3 (рис. 44, а). Последние две системы обычно очень слабые. В спектре возбуждения свечения алмазов выделяются полосы 380 и более слабая 440 нм. В работе [130] установлена сложная природа полосы ФЛ. Свечение ее складывается из нескольких компонент, различающихся как по длительности, так и по положению спектрального максимума. В зависимости от вклада слагающих компонент в общую ФЛ меняется положение максимума всей полосы.

Алмазы разновидности II встречаются редко. Преимущественно их находили в виде единичных кристаллов в россыпях и некоторых кимберлитовых трубках. В отдельных россыпях их содержание доходит до нескольких процентов. Среди мелких алмазов из россыпей содержание их может быть преобладающим (см. ниже).

В настоящее время на основании исследований структурных особенностей достаточно большого количества алмазов разновидности II кажется необходимым разделить их на группы, которые, по-видимому, отличаются условиями образования. Впервые кристаллы одной из групп были описаны и выделены как алмазы второй разновидности Ю. Л. Орловым [113]. Их спектры ИК-поглощения определяются суммарным влиянием дефектов A и C (рис. 44, б, спектр 1). Алмазы этой группы отличаются тем, что при повышенной общей концентрации азота по сравнению с другими алмазами разновидности II основная часть азота содержится в виде дефектов

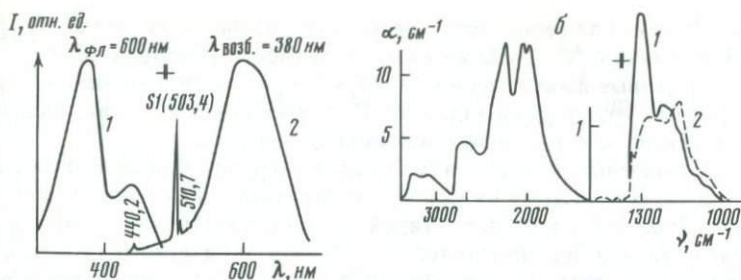


Рис. 44. Оптические спектры алмазов разновидности II

а — спектры возбуждения (1) и ФЛ (2) при 80 К; б — спектры ИК-поглощения для первой (1) и второй (2) групп алмазов

А, так что N_A не превышает $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а N_C варьируется от 10^{16} до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Алмазы этой группы относятся к типу *Ia + Ib* физической классификации.

Алмазы другой группы отличаются от предыдущей меньшим количеством азота (до 0,005 ат. %), который в основном находится в решетке алмаза в виде дефекта С. Предельная концентрация его, измеренная методом ЭПР, не выше $N_C \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Также этим методом удается зарегистрировать спектр, приписываемый дефекту NV [127], оптическим аналогом которого является система S1. В ИК-спектрах [34] этих алмазов наиболее сильные полосы поглощения относятся к дефекту С (рис. 44, б, спектр 2). Менее интенсивные полосы по своему положению совпадают с полосами дефектов \bar{A} и D алмазов (ср. с рис. 14). В спектрах некоторых кристаллов наблюдаются очень слабые неразрешенные полосы с максимумами 1360 и 1430 см^{-1} . Таким образом, такие алмазы можно относить к типам классификации *Ib + Ia* или *Ib*. Спектры их ФЛ тождественны спектрам свечения алмазов первой группы. В спектрах ФЛ некоторых кристаллов наблюдались также системы полос 590,5 и 795 нм [130].

Среди алмазов одной из россыпей обнаружены мелкие, черные, с металлическим блеском непрозрачные кристаллы кубического облика (Табл. XIV, е). Лауэграммы показывают, что исследованные образцы являются монокристаллами, фрагментация лауэрелфлексов слабая. В структуре таких алмазов обнаружен парамагнитный азот в концентрациях $(2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Других парамагнитных азотных дефектов не установлено. Алмазы не светятся при возбуждении рентгеновскими и УФ-лучами. Наличие в алмазах дефекта С дает основание отнести эти кристаллы к разновидности II. Их окраска, по-видимому, обусловлена присутствием графитовых включений. Внутренняя структура таких алмазов не исследовалась.

Обоснованность выделения нескольких групп среди алмазов второй разновидности подтверждается исследованиями их изотопного состава углерода [34]. Алмазы первой группы с преимущественным развитием дефекта А, выделенные Ю. Л. Орловым, характеризуются вариацией $\delta^{13}\text{C}$ от $-0,7$ до $-0,89\%$, т. е. в среднем они немного обогащены легким изотопом ^{12}C по сравнению с алмазами первой разновидности. Для алмазов второй группы, содержащих в основном парамагнитный азот, величины $\delta^{13}\text{C}$ изменяются от $-0,99$ до $-1,68\%$, следовательно, они имеют промежуточный состав углерода и относятся к алмазам диапазона В по клас-

сификации Э. М. Галимова. Этот результат подтвержден в работе [79], в которой величина $\delta^{13}\text{C}$ для алмазов разновидности II изменяется от $-1,12$ до $-1,94\%$. Данные факты свидетельствуют о разных источниках углерода алмазов разных групп разновидности II, а различия в составе основных азотных дефектов — о различиях в условиях генезиса.

По набору азотных дефектов алмазы второй группы ближе всего к синтетическим алмазам, и потому их можно рассматривать как алмазы, образующиеся на одной из последних стадий алмазообразования. Сходство их с центральными зонами синтетических алмазов кубического габитуса по фибриллярной структуре, ориентированной вдоль $\langle 111 \rangle$, отмечается в работах Г. Н. Безрукова с соавторами и В. Н. Мартовицкого. Алмазы первой группы второй разновидности с развитым дефектом А, видимо, подвергались отжигу и, следовательно, образовались на более ранней стадии, чем предыдущие алмазы. Это находится в согласии с тем, что содержание в них изотопа ^{13}C выше, и они могли образоваться в более глубоких условиях, чем алмазы второй группы. Различие между алмазами обеих групп в общем содержании азота, видимо, связано с разной геохимической обстановкой. На это указывает специфичность примесного состава алмазов второй группы. В них отмечается аномально высокое содержание Fe (до $10^{-2}\%$), а также присутствие таких элементов, как Zn, Ga, Ni, As и др., обнаруженных только в кристаллах этой разновидности Р. Б. Зезиным, И. Н. Ивановской и др. Этим также подчеркивается сходство этой группы алмазов II разновидности с синтетическими. Действительно, синтез при статических высоких температурах и давлении с добавками к обычной шихте элементов Fe, Zn и Mg позволяет получить алмазы с пониженным содержанием парамагнитного азота [1], ИК-спектры которых тождественны спектрам алмазов второй группы, что уже отмечалось.

Таким образом, общим для алмазов разновидности II является нетангенциальный, грубо волокнистый (фибриллярный) механизм роста, который свойственен условиям высоких пересыщений в среде и вследствие этого — быстрой кристаллизации. Кубический габитус алмазов и высокая концентрация дефекта С указывают на более низкие температуры роста для алмазов второй разновидности по сравнению с первой. Более легкий изотопный состав алмазов разновидности II свидетельствует, по-видимому, о менее глубоких условиях образования по сравнению с алмазами октаэдрического габитуса. Очевидно, условия образования алмазов разновидности II могли возникнуть на конечных стадиях процесса выноса материнских пород к поверхности Земли, сопровождающихся резким падением температуры и, следовательно, увеличением степени пересыщения. Следует отметить, что между алмазами разных групп разновидности II не существует резкой границы; переход от одних алмазов к другим может быть непрерывным.

Алмазы разновидности III. К этим алмазам относятся полупрозрачные и непрозрачные кристаллы кубической формы, которые иногда усложняются развитием других основных граней. Габитус часто искажается вследствие срастания нескольких кристаллов по $\{100\}$ или образования двойников прораствания. Алмазы этой разновидности обычно окрашены в серый цвет, который может меняться до темно-серого и даже черного. Сравнительно редко встречаются бесцветные алмазы. Все градации окраски объясняются тем, что внешние зоны кристаллов насыщены микроскопическими включениями и мелкими трещинами. Тем не менее граница между периферийной

зоной и ядром кристалла не является четкой, просто ядро содержит меньшее количество тех же включений и потому обычно более прозрачное, хотя встречаются алмазы и с темным ядром. В работе [144] методом ТЭМ установлено, что черные чешуйчатые включения имеют правильную гексагональную форму и располагаются в плоскостях (110) и (111); на основании этого их приписывают графиту. Размеры включений не превышают нескольких десятых долей микрона. Грани алмазов разновидности III вследствие естественного травления часто выглядят блочными, изъеденными каналами вдоль трещин, выходящих на грани, и имеют характерные узоры травления [113, 144]. Плотность алмазов разновидности III меньше, чем у алмазов разновидности II.

Алмазы разновидности III встречаются только в некоторых месторождениях и россыпях, главным образом среди крупных разностей кристаллов, при этом содержание их редко превышает $\sim 1\%$.

По составу азотных дефектов алмазы разновидности III относятся к типу Ia физической классификации, так как содержат только дефекты A [66]. В спектрах оптического поглощения центральной части алмазов этой разновидности интенсивность соответствующей главной полосы часто достигает предельного значения $\alpha_A \approx 85 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах периферийных зон кристаллов к системе полос дефекта A добавляются полосы $\sim 3400, 1640, 1470-1430, 1095, \sim 1050, 880, 830, \sim 732 \text{ см}^{-1}$ (рис. 45, а). У отдельных алмазов в спектрах наблюдаются узкие линии 3107 см^{-1} и сопровождающая ее более слабая — 1405 см^{-1} . Эти линии приписываются колебаниям атомов в группе CN, связанной с кристаллической решеткой. По положению максимумов, форме и соотношению интенсивностей дополнительные полосы соответствуют спектрам поглощения воды (~ 3400 и 1640 см^{-1}), карбонатам ($1470-1430, 1095$ и 880 см^{-1}) и, вероятно, нитритам (830 и 730 см^{-1}) [34], что подтверждается также работой Ю. Л. Орлова с соавторами. Эти соединения (наряду с включениями графита) находятся в алмазе в виде включений.

Во всей ВО алмазы характеризуются поглощением, немного усиливающимся с уменьшением длины волны. Начиная с 300 нм , поглощение резко возрастает благодаря присутствию дефектов A. В спектрах ЭПР часто наблюдается одиночная линия с $g \approx 2,0$, которая приписывается нарушениям целостности углеродных связей.

Бесцветные кубические кристаллы, отнесенные к разновидности III, несколько отличаются по составу азотных дефектов. В их ИК-спектрах наблюдается слабая полоса B2 ($\alpha_{B2} \leq 1 \text{ см}^{-1}$) и слабое проявление дефекта B1 ($\alpha_{B1} \leq 5 \text{ см}^{-1}$). У многих кристаллов встречаются одновременно две линии дефекта B2: 1365 (более сильная) и 1380 см^{-1} , которые относятся к пластинчатым дефектам в плоскости (100) соответственно большего и минимального размеров. Из дополнительных полос присутствуют только сильно развитая система из двух линий 3107 и 1405 см^{-1} с сателлитами $3150, 3237$ и 3312 см^{-1} . Не замечено изменения зонального распределения по кристаллу азотных дефектов. Таким образом, по их набору бесцветные кубы относятся к смешанному типу Ia + III физической классификации с большой концентрацией дефекта A и с небольшим содержанием дефектов B1 и B2.

По спектрам свечения обе группы алмазов разновидности III (серые и бесцветные кубы) одинаковы. С усилением окраски кристаллов интенсив-

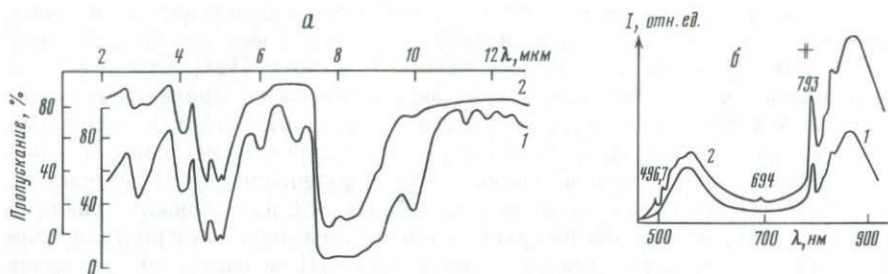


Рис. 45. Оптические спектры алмазов разновидности III

a — спектр ИК-поглощения целого кристалла (1) и его внутренней прозрачной зоны (2); *б* — спектры ФЛ при 80 К серого (1) и бесцветного (2) кубического алмаза

ность при рентгеновском или УФ-возбуждении уменьшается и полностью отсутствует у непрозрачных кристаллов. РЛ этих алмазов, как у всех алмазов кубического облика, слабая, в спектре РЛ проявляется А-полоса с максимумом 450—480 нм [120, 130].

Спектры ФЛ (рис. 45. б) состоят из двух полос с максимумами 550—570 и ~850 нм, относящихся к известным системам S3 (бесфоновая линия 496,7 нм) и 793 нм (положение бесфоновой линии в [130] определено как 795 нм). Свечение отличается также фосфоресценцией, спектрально идентичной системе S3 и затухающей в интервале 10^{-3} — 10^{-2} с. В отдельных кристаллах наблюдались слабые полосы систем S1, N3, 603,8; 700, 788 нм.

Особенности механизма роста алмазов III разновидности выявляются при изучении их внутренней морфологии. В центральной части пластин, вырезанных по {100} через центр кристалла, обычно отчетливо вырисовывается на картине двулучепреломления диагональный бесцветный крест (Табл. XV, а). Такая особенность предполагает, что исходной формой роста этих алмазов является октаэдр, который позднее с изменением условий разрастается как кубооктаэдр, на конечной стадии образуя куб [113, 47]. Это подтверждается тем, что на картинах двулучепреломления пластин, вырезанных по {110}, иногда хорошо видны в ядре кристалла зоны по {111} [144].

При протравливании пластин, вырезанных по {100}, по диагоналям куба отчетливо видны волокна (фибриллы), наблюдающиеся также и на рентгенограммах и свидетельствующие о нетангенциальном механизме роста алмаза (Табл. XV, б). Согласно принятой в настоящее время точке зрения, основанной на анализе рентгенограмм разных сечений, рост волокон в алмазе идет по направлению $\langle 111 \rangle$ [225, 224]. В алмазах разновидности III волокна по $\langle 111 \rangle$ сростаются в слои {110}. На схеме табл. XV, б показано, что слои {110} выходят под углом 45° к грани кристалла. При симметричном развитии слоев внутри пирамиды роста по кубу на поверхности грани кристалла образуются концентрические фигуры, выявляемые травлением. В то же время возможна и другая ориентация слоев {110} по отношению к условным границам кубических пирамид кристалла. В таком случае на его поверхности дефектные границы между слоями формируются так, что образуют кажущиеся крупные волокна роста по $\langle 100 \rangle$ (Табл. XV, в). Благодаря одинаковой скорости роста волокон по эквивалентным направлениям формируются кристаллы кубического габитуса этой разновидности.

Следствием роста волокон, ассоциированных в слои {110}, является еще

одна структурная особенность алмазов этой разновидности. Авторами [225] установлена непрерывная разориентировка слоев (вплоть до 200 угловых секунд) вдоль диагональных направлений куба. Это сопровождается сжатием слоев по мере их удаления от центра кристалла и приводит к снятию напряжений, вызванных изменением направления роста вблизи границ соседних пирамид. Это подтверждается также хорошо выраженной картиной диагонального креста в двулучепреломлении, наблюдаемой на пластинах, вырезанных по {100} через центр кристалла (Табл. XV, а). Соответственно наиболее сильные напряжения возникают в середине кубических пирамид роста, что приводит к трещинам и выколам в центральных частях граней кристалла.

Таким образом, общим для алмазов разновидностей II и III является их нормальный (нетангенциальный) механизм роста. Следовательно, кристаллы формируются в условиях высоких пересыщений при высокой скорости роста, что может вызываться резким спадом температуры среды. Однако алмазы разновидности III отличаются от II некоторыми свойствами, указывающими на их более глубинное происхождение. Это прежде всего утяжеленный изотопный состав углерода, который характеризуется диапазоном $\delta^{13}\text{C}$ от +0,5 до +0,92%, по измерениям Р. Б. Зезина и др. Кроме того, кристаллы разновидности III всегда содержат примесь азота в форме дефекта А и в них отсутствует парамагнитный азот (низкотемпературная форма примеси). Это позволяет поставить их по условиям роста между алмазами I и II разновидности как по температуре, так и по источникам углерода. Подтверждением этого являются следующие факты: у алмазов разновидности III, как и у I, общее содержание азота на 1—2 порядка выше по сравнению с алмазами разновидности II; у бесцветных кубических алмазов в решетке кроме дефектов А присутствует небольшое количество дефектов В1 и В2 (высокотемпературные формы примеси), что свидетельствует о сравнительно кратковременном отжиге.

Исследования этих алмазов методом ТЭМ [13] показали также, что в кристаллах наблюдаются лишь отдельные дислокационные петли и множество включений при отсутствии пластинчатых дефектов В2. Такая комбинация примесных и вакансионных образований бывает только при кратковременном отжиге. Включения графита, чаще приуроченные к периферийной зоне алмазов разновидности III, указывают на то, что в некоторые периоды роста (особенно на последних стадиях) кристаллы находились в условиях, близких к области равновесия фаз алмаз—графит.

В заключение отметим, что В. Н. Мартовицкий обращает внимание на сходство фибриллярного строения алмазов III разновидности и некоторых монокристаллов синтетических алмазов, выращенных в условиях статического синтеза, а также эпитаксиальных алмазных пленок, полученных из газовой фазы при 1000 и 1500 К. Это сходство подтверждается и тем, что после отжига монокристаллов синтетического алмаза в спектрах ФЛ последних проявляются дефекты S3 и 793 нм, которые, как следовало из вышесказанного, характерны для ФЛ алмазов III разновидности.

Алмазы IV разновидности. Кристаллы этой разновидности известны давно и описаны в литературе как алмазы в оболочках (coated diamonds). Этим названием подчеркивается, что такие алмазы имеют структурно различные части с четкой границей раздела — ядро и оболочку, которые на сколах кристаллов хорошо видны невооруженным глазом. Оболочка равно-

мерно нарастает на все грани внутреннего кристалла, сохраняя его форму, если эта оболочка тонкая. При увеличении ее толщины она изменяет форму исходного кристалла, придавая ему кубический облик. Естественное травление приводит к сильному разъеданию поверхности граней и при значительном растворении может превратить плоскогранный алмаз в кристалл округлого облика. Таким образом, формы этих кристаллов могут быть различными, переходя от октаэдров и их двойников через комбинационные формы к кубам и округлым алмазам. Редко, но встречаются сростки нескольких октаэдров с общей алмазной оболочкой.

Частота находок кристаллов этой разновидности среди алмазов из разных месторождений неодинакова — от единичных случаев до нескольких процентов от всего количества алмазов.

Обычно ядром алмазов этой разновидности являются бесцветные прозрачные кристаллы с октаэдрическими гранями и со всеми особенностями реальной структуры, присущими первой разновидности [66, 121]. В оптических спектрах поглощения внутренних частей кристаллов наблюдаются системы полос дефектов A , $B1$, $B2$ и $N3$. При электронно-микроскопическом исследовании в ядрах кристаллов были обнаружены разного рода дислокации, редкие мелкие пластинчатые образования $B2$ размером $200\text{--}300 \text{ \AA}$, мелкие дислокационные петли размером до $0,1 \text{ мкм}$, иногда встречались включения посторонних фаз [121]. В ядре алмаза часто проявляется концентрическая зональность по октаэдру. Средняя концентрация примесного азота в виде дефектов A оценивается $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Содержание дефектов $B1$ и $B2$, как правило, не достигает предельных значений, свойственных алмазам первой разновидности. Парамагнитный азот в виде дефектов C не превышает 10^{16} см^{-3} . Таким образом, внутренняя часть алмазов разновидности IV относится к типу $Ia + III$ физической классификации.

Окраска алмазов этой разновидности обусловлена оптическими свойствами оболочек. В зависимости от насыщенности микровключениями оболочек могут быть полупрозрачными и непрозрачными. Наиболее распространены оболочки желтой и зеленовато-желтой окраски. Менее прозрачным оболочкам свойствен молочно-серый и серый цвет. Иногда попадают также черные с зеленым оттенком кристаллы.

Общим в составе примесных дефектов оболочек разной окраски является присутствие одиночных атомов азота с парамагнитными свойствами. Концентрация этого дефекта может изменяться от 10^{17} до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Спектры ЭПР характеризуются существенно более широкими линиями по сравнению со спектрами ЭПР алмазов первой и второй разновидностей [66]. Присутствие парамагнитного азота определяет окраску оболочек. В ИК-спектрах пластинок, вырезанных из кристалла, так, чтобы основную ее часть составляла его оболочка, наблюдаются системы полос дефектов A и C [66, 121], характерные для алмазов второй разновидности. Системы полос $B1$ и $B2$ отсутствуют, общая концентрация азота в оболочке несколько ниже, чем в ядре, что подтверждается работами Сила и Л. Д. Белименко. В оболочках содержится много включений, в состав которых входит кислород ($\leq 0,6 \text{ мас. \%}$), кремний ($\leq 10^{-2} \text{ мас. \%}$), по данным Сила, Р. Б. Зезина и др., а также ионы карбонатов [34].

Те же включения, но при большем содержании наблюдаются в серых алмазах разновидности IV. Интенсивность полос дефектов A в их спектрах поглощения по сравнению с желтыми алмазами этой разновидности повыше-

на. При толстой оболочке от серых кубических алмазов разновидности III они отличаются наличием парамагнитного дефекта *C* повышенной концентрации.

Рентгенотопографические исследования показывают, что оболочки сложены волокнами, растущими по $\langle 111 \rangle$ нормально к поверхностям граней внутреннего октаэдра, что подробно описывается в работах Лэнга, а также в [113, 168]. В некоторых случаях, как замечено В. Н. Мартовичким, волокна сростаются в слои {110}, как и в алмазах разновидности III. Как уже отмечалось, в оболочках содержится основная масса микровключений, которые закономерно располагаются между алмазными фибриллами и слоями из них. Плотность алмазной оболочки самая низкая среди всех монокристаллических разновидностей алмаза [113].

ФЛ алмазов разновидности IV слабая, желто-зеленая, в спектрах свечения наблюдаются системы полос S_3 , 793 нм, которые свойственны алмазам с кубическими формами роста [120, 130]. В спектрах некоторых кристаллов выделена широкая полоса с максимумом 550 нм, присущая алмазам разновидности II. При тонкой относительно прозрачной оболочке иногда на фоне обычного слабого желто-зеленого свечения люминесцирует ядро алмаза голубым цветом (дефект N_3). Спектры РЛ этих алмазов представляют собой наложение двух широких полос свечения с разной интенсивностью: *A*-полосы и полосы с максимумом 550 нм, свойственной РЛ алмазов разновидностей II и III. Полоса *A* обусловлена свечением ядра кристаллов.

Структурные различия ядра и оболочки алмазов разновидности IV указывают на то, что их образование протекает в две стадии. Сначала вырастают кристаллы разновидности I, рост их идет послойно. Затем, на второй стадии, в связи с изменением пересыщения в среде кристаллизации, вероятно, вызванного падением температуры в ней, нарастает оболочка. Ее негранный, столбчатый рост происходит быстро. Оболочка по своим структурным особенностям близка к алмазам II разновидности и в значительной степени к синтетическим алмазам.

У всех исследованных алмазов этой разновидности, за исключением одного кристалла, ядро и оболочка по изотопному составу углерода близки к углероду мантийного происхождения, хотя наблюдается небольшое, но устойчивое обогащение оболочки легким изотопом ^{12}C [37]. Глубинному происхождению этих алмазов также соответствует высокая концентрация примесного азота.

Алмазы разновидности V. Алмазы этой разновидности чаще встречаются в россыпях; в отдельных месторождениях их содержание достигает 10—15%, в то время как среди кимберлитовых алмазов оно обычно не превышает долей процента. К ним относятся темные, серые, иногда почти черные алмазы, имеющие переходные между октаэдром и ромбододекаэдром формы [113]. Их окраска определяется большим количеством включений, прежде всего графита, находящегося во внешней зоне кристалла в виде хлопьев или точечных образований, а также пиропы, оливина [145] и карбонатов. Встречаются также сростки из двух-трех кристаллов с общей оболочкой. Несовершенные грани кристаллов часто несут следы травления в виде тригональных впадин, ориентированных обратно параллельно сторонам октаэдра, и глубоких каналов травления, благодаря чему алмазы кажутся трещиноватыми. У некоторых алмазов участки вблизи вершин L_4 бывают совершенно прозрачными вследствие полного растворения внешней зоны алмаза.

Центральная часть кристаллов этой разновидности является бесцветной и прозрачной. По картинам двулучепреломления, наблюдаемых на пластинах, или по секционным рентгенотопограммам внутреннее строение их характеризуется зональностью по $\{111\}$ и тем самым сходно с алмазами первой разновидности [145]. Сходство также подтверждается спектральными исследованиями [66]. По спектрам ФЛ и ИК-поглощения внутренняя часть этих алмазов относится к алмазам типа $Ia + III$ физической классификации, так как содержит такие азотные дефекты как A , $B1$ и $B2$, а также $N3$ и другие дополнительные дефекты. По интенсивности полос поглощения можно судить, что в разных кристаллах концентрация дефектов A изменяется в широких пределах — от средних значений до почти предельных. Содержание дефектов $B1$ обычно невелико ($\alpha_{B1} \leq 10 \text{ см}^{-1}$). Полоса дефекта $B2$ в спектре ИК-поглощения слаба, а ее положение смещено к высокому волновым числам, что означает образование в кристаллах только небольшого числа пластинчатых выделений $B2$ размером $\sim 200 \text{ \AA}$. Наличие дефектов $B2$ указанных размеров подтверждается исследованиями методом ТЭМ, с помощью которого в алмазах разновидности V наблюдались также отдельные дефекты упаковки и мелкие вакансионные петли размером от 500 до 2000 \AA [145, 13].

Алмазы разновидности V , как и I , содержат парамагнитный азот не выше $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Дополнительно в спектре ЭПР проявляется одиночная линия с g -фактором, близким к 2,0, приписываемая нарушению связей между атомами углерода. Спектры поглощения в видимой области у тех редких кристаллов, которые достаточно прозрачны для исследования, характеризуются монотонным поглощением, усиливающимся к коротким длинам волн, начиная с 500—550 нм. Вследствие того что оболочка непрозрачная, рентгенолюминесценция алмазов очень слабая, а у 90% кристаллов отсутствует и ФЛ. Отдельные кристаллы под действием УФ-лучей дают слабое желтоватое свечение, спектральный состав которого не установлен. Свечение по кристаллу распределяется неравномерно.

Отличительной особенностью алмазов разновидности V является увеличение концентрации азота до $10 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в периферийных частях кристалла, обогащенных включениями. По-видимому, часть его содержится в неструктурном состоянии [145]. Строение внешних зон благодаря высокой дефектности исследовать не удастся, но, очевидно, оболочка образуется в иных физико-химических условиях, чем центральная часть.

Имеющиеся результаты исследований изотопного состава углерода этих алмазов противоречивы. Так, в работах [34, 79] измеренные значения $\delta^{13}\text{C}$ для алмазов разных месторождений изменялись в пределах от $-0,4$ до $-1,0\%$, т. е. совпадали с данными для алмазов разновидности I , и только для алмазов одного месторождения изотопный состав оказался легким: $\delta^{13}\text{C} = -(2,15 - 2,42\%)$. Последнее не исключает вероятности того, что при формировании внешних зон кристалла может меняться и источник углерода.

Очевидно, центральная часть алмазов этой разновидности, как и алмазы разновидности I , а также ядро алмазов разновидности IV образовались путем послонного спокойного роста в глубинных условиях. После окончания этой стадии роста алмаз попадает в чрезмерно нестабильные условия с p - T -параметрами, близкими к кривой равновесия твердых углеродных фаз. Случайное изменение одного из термодинамических параметров может перевести кристалл в область метастабильности алмаза, при этом поверх-

ность алмаза будет активно травиться и одновременно насыщаться включениями графита.

Алмазы-сферокристаллы. Видимо, к отдельной разновидности монокристаллических алмазов следует отнести сферокристаллы алмаза, впервые описанные в [115]. Несмотря на то что внешний облик этих кристаллов может быть близким к октаэдрическому или додекаэдрическому, внутреннее строение их сходно. В кубических и октаэдрических секторах таких кристаллов происходит рост параллельно ориентированных волокон соответственно по направлениям $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, что хорошо видно на рентгенограмме такого сферокристалла (Табл. XV, з). Разориентация секторов волокнутого роста между собой обычно не превышает 1° . Благодаря этому их лауэграммы не отличимы от лауэграмм, получаемых с монокристаллов, образовавшихся послойным ростом. Габитус сферокристаллов определяется соотношением скоростей роста волокон в разных направлениях. При равных скоростях образуются сфероиды; при большей скорости роста в направлениях $\langle 100 \rangle$ кристаллы приобретают додекаэдрический или октаэдрический облик, а при большей скорости роста в направлениях $\langle 111 \rangle$ габитус сферокристаллов приближается к кубоиду. К сожалению, состав азотных дефектов сферокристаллов не исследовался, что не дает возможности судить о температурных условиях их образования. Однако волокнистая структура свидетельствует о росте кристаллов в условиях относительно высокого пересыщения.

В табл. 24 представлены обобщенные данные о монокристаллических разновидностях природных алмазов, свидетельствующие о существовании определенной взаимосвязи между формами роста кристаллов (а следовательно, и механизмами их роста), составом и общим содержанием азотных дефектов. Как и для синтетических алмазов, для природных алмазов при переходе от кубических к октаэдрическим кристаллам всегда выполняется соотношение (114) в следующем виде:

$$(c_C/c_A)_{\text{куб}} > (c_C/c_A)_{\text{окт}}. \quad (115)$$

Это дает основание предполагать, что взаимное расположение областей образования основных габитусных форм природных алмазов на p - T -диаграмме углерода такое же, как у синтетических алмазов.

С другой стороны, экспериментами по отжигу синтетических и природных алмазов (см. гл. V) доказано, что исходная форма азотной примеси — дефект C является самым мобильным дефектом, который под действием высоких температур переходит в более сложные азотные образования. При этом дефекты $B1$ и $B2$ являются самыми высокотемпературными, а формирование дефектов A происходит при промежуточных температурах. Кроме того, наблюдается «несовместимость» дефекта C с $B1$ и $B2$. Действительно, в алмазах II и оболочки IV разновидностей с повышенной концентрацией дисперсного азота всегда отсутствуют дефекты $B1$ и $B2$.

Эти данные позволяют ориентировочно определить p - T -области образования разновидностей природных алмазов (рис. 46) [67]. Области существования основных азотных дефектов частично перекрываются, что является следствием различных стадий трансформации азотных дефектов под действием температуры. В высокотемпературной области, расположенной вправо от линии 4 образуются алмазы I, ядра IV и V разновидностей, т. е. кристаллы смешанных форм роста и тангенциального роста с содер-

Таблица 24

Взаимосвязь форм роста, состава азотных дефектов, общей концентрации азота монокристаллических разновидностей природных алмазов

Разновидность	Форма роста	Азотные дефекты	$c_N \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	Тип классификации
I	{111} + {100}	A, B1, B2, N3, S2, S3, 793 нм	> 50	Ia + III
I, ядра IV и V	{111}	A, B1, B2, N3, S2, H3, H4	≤ 50	Ia, III Ia + III
III	{100}	A, S3 793 нм	≤ 50	Ia
II, оболочка IV	{100}	A, C, S1, 575, 540—650, S3, 793 нм	≤ 0,5	Ib Ia + Ib

жанием дефектов A, B1 и B2, так что алмазы могут быть отнесены к типам Ia + III и III физической классификации. Редкие алмазы разновидности I, относящиеся к чистому типу Ia, по-видимому, могут формироваться в области ограниченной линиями 1 и 4. Алмазам разновидности III соответствует область между линиями 1 и 3. Самая низкотемпературная область левее линии 3 относится к алмазам II и оболочке IV разновидностей. Алмазы разновидности V ввиду большого содержания включений графита образуются вблизи линии равновесия графит—алмаз.

Если считать движущей силой роста кристаллов пересыщение, обусловленное падением температуры со временем вследствие охлаждения очага алмазообразования при движении его к поверхности земли, то последовательность роста монокристаллических разновидностей можно представить схемой, приведенной на рис. 47. На схеме за ось абсцисс выбрано время t , а по оси ординат отсчитывается температура T . Скорость изменения температуры характеризует степень пересыщения и связанный с этим механизм роста кристалла. На первом этапе при сравнительно резком падении температуры до T_1 активно растут пирамиды {100} и {111} (смешанный механизм роста алмазов разновидности I, см. ниже), при этом вследствие высокой температуры T_1 происходит образование сложных азотных дефектов A, B1, B2 и др. Во втором периоде при медленном падении температуры от T_1 до T_2 происходит спокойный тангенциальный рост по {111} алмазов разновидности I с концентрической зональностью. На этом же этапе образуются ядра алмазов разновидностей IV и V. По-видимому, образование алмазов разновидности V обусловлено резким спадом давления, которое переводит алмаз в метастабильную область, что сопровождается захватом включений графита периферийной зоной кристалла. На третьем этапе образуются алмазы разновидности III, так как вследствие падения температуры создаются такие пересыщения, что начинается фибриллярный рост по <111> с ассоциацией волокон в слои роста по {110}, который приводит к кубической форме кристалла. Отжиг, сопровождающий процесс роста, приводит к формированию дефектов A; высокотемпературные дефекты B1 и B2 отсутствуют. На конечном этапе резкое падение температуры вызывает грубоволокнистый рост алмазов II и оболочки IV разновидностей, при этом сохраняются низкотемпературные дефекты C.

Схема последовательности образования разновидностей подтверждается тенденцией изменения источников углерода от глубинного с тяжелым по изо-

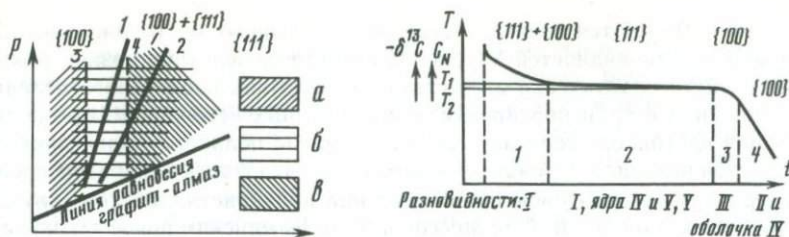


Рис. 46. Схема областей образования монокристаллических разновидностей природных алмазов

a — область образования дефектов *C*; *b* — область образования дефектов *A*; *v* — область образования дефектов *B1*; 1, 2 — границы, разделяющие формы роста алмазов; 3 — низкотемпературная граница области; 4 — высокотемпературная граница области

Рис. 47. Схема последовательности образования монокристаллических разновидностей природных алмазов

топному составу «мантийным» углеродом в алмазах I, ядрах IV и V и III разновидностей к приповерхностному с облегченным углеродом органического происхождения в алмазах II и оболочке IV разновидности (см. выше).

Важным фактом является последовательное уменьшение общей концентрации азота в алмазах, сопровождаемое падением температуры их образования и вследствие этого изменением механизма роста кристаллов. Экспериментально наблюдавшиеся значения c_N для алмазов всех монокристаллических разновидностей обсуждались выше и даны в табл. 24. Алмазы первой разновидности с секториальной и концентрической зональностями также подтверждают эту закономерность. Действительно, величина α_A , соответствующая максимуму кривой распределения первых, больше, чем у вторых (рис. 43).

Обсуждаемая схема последовательности образования алмазов предполагает, что в каждый момент времени во всем объеме алмазообразующего очага температура одинакова. В том случае, если это требование не выполняется, схема может существенно усложниться, сохранив свой вид для участков очага, где температуру можно считать одинаковой. При этом изотопный состав алмазов разновидностей II и V может зависеть от того, в какой части очага (периферийной или центральной) они образовались.

Поликристаллические разновидности природных алмазов, выделенные Ю. Л. Орловым [113], представляют собой алмазные образования, которые состоят из микрокристаллитов с хаотической ориентацией или обладающих определенной текстурой, и агрегаты из мелких ясноразличимых невооруженным глазом кристаллов. К первым относятся разновидности, обозначенные VI, X и XI. Последняя разновидность выделена в работах [72, 114]. Наиболее полные сведения о внутренней структуре и физических свойствах поликристаллических алмазов даны в обзоре Джейнса [216] и работе [72]. Поликристаллы разновидностей VI и X хорошо известны и благодаря своим высоким механическим свойствам давно широко применяются в качестве режущего и породоразрушающего материала в буровом инструменте. Поликристаллические агрегаты включают разновидности VII, VIII и IX, для них свойственна кристаллизация именно в виде сростков, причем для алмазов разновидности VII — из довольно крупных 3—4 кристаллов.

Необходимо отметить, что алмазы многих поликристаллических разно-

видностей встречаются преимущественно в россыпных месторождениях. Это не касается разновидностей VIII и IX, которые вследствие низких механических свойств практически отсутствуют в россыпях после многочисленных переотложений и транспортировки их от коренных источников. Кроме того, измерения изотопного состава углерода алмазов поликристаллических разновидностей показали их «облегченность». Оба эти факта допускают предположение о некимберлитовом происхождении поликристаллических алмазов, что было высказано Ю. В. Францессон и Ф. В. Каминским ранее в отношении алмазов разновидности X.

Нельзя не сделать также следующего замечания. Многие алмазы поликристаллических разновидностей в отличие от монокристаллических имеют по своей структуре и физическим свойствам довольно близкие аналоги, полученные синтетическим путем в статических и динамических условиях. По-видимому, условия роста поликристаллов в природе и при синтезе более схожи, чем в случае монокристаллов.

Перейдем к рассмотрению свойств алмазов каждой поликристаллической разновидности.

Алмазы разновидности VI (баллас). В алмазных россыпях Бразилии и Южной Африки нередко встречаются поликристаллические шаровидные образования, иногда приобретающие каплевидную форму, с характерным микрорельефом поверхности, отличающим их от округлых монокристаллических форм алмазов, которые получаются в результате естественного травления [113]. В Советском Союзе подобные алмазы попадались в виде единичных находок в некоторых россыпных месторождениях [53]. Имеются сведения о находках балласов и в кимберлитовой трубке Премьер (Южная Африка) [216].

Балласы бывают полупрозрачные бесцветные и окрашенные от зелено-серых до черных цветов. Черные непрозрачные балласы называются иногда дробеобразным бортом, их окраска обусловлена присутствием темных включений, по-видимому, графита.

Главным отличием балласов является их радиально-лучистое строение, которое на сколах некоторых балласов наблюдается визуально. В других случаях оно может быть выявлено травлением в расплаве селитры [72] или рентгеноструктурными исследованиями. Из работы [248] следует, что вытянутая ось кристаллитов направлена вдоль $\langle 110 \rangle$. Размеры их — 10—40 мкм, но встречаются кристаллиты до 0,2 мм. Мозаичность кристаллитов оценена по размерам области когерентного рассеяния рентгеновских лучей, составляет 0,05—0,2 мкм. Плотность дислокаций, определяемая межблочными границами, равна $\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$. Границы кристаллитов имеют пилообразный вид, обеспечивающий прочную связь их между собой, так что изломы обычно имеют транскристаллитный характер.

На лауэграммах балласов часто выявляется, что кристаллиты сдвойникованы и группируются вокруг текстурной оси с большим углом рассеяния (до 30°) (Табл. XV, *д*). Иногда в балласах наблюдается одновременное присутствие секторов с тонко-лучистым строением и секторов из крупных кристаллитов (Табл. XV, *е*).

При исследовании ИК-спектров фрагментов балласа тонкослоистого строения, выколотого из внешней и внутренних частей образца [72], установлено, что различия в содержании примесных азотных дефектов не наблюдаются. В спектрах подобных балласов преимущественно развиты полосы

$B1$ (α_{B1} изменялась от 2,5 до 11,5 см^{-1}) и часто сопровождающие их системы полос 3107 и 1405 см^{-1} . Из других оптически активных дефектов, присущих монокристаллическим алмазам, в одном из балласов обнаружены дефекты A и $B2$ ($\alpha_A = 2,8 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha_{B2} = 1 \text{ см}^{-1}$). Концентрация парамагнитного дефекта C , определенная методом ЭПР, не превышала 10^{16} см^{-3} . В балласах с крупными кристаллитами содержание дефектов A и $B1$ в 2—10 раз возрастает, полоса дефекта $B2$ усиливается до $\alpha_{B2} \leq 5 \text{ см}^{-1}$. Все исследованные балласы полупрозрачны и имеют серую окраску. По ИК-спектрам отдельных балласов в их составе диагностируется α -кварц. В работе Мариоши, Камо и др. рентгеноспектральным методом наряду с окислами Fe, K, Mg обнаружен кварц. Общее содержание примесей невелико — меньше 0,4 мас. %.

РЛ и ФЛ природных балласов относительно сильные, при переходе от тонко-слоистых образцов к балласу с почти монокристалльным сектором интенсивность свечения уменьшается. В спектрах ФЛ наблюдаются системы полос дефектов $N3$ и $H3$ [72]. По сильному уширению бесфоновой полосы 415,2 нм можно судить о значительных напряжениях в кристаллической решетке вблизи этого дефекта. Ф. В. Каминским, С. И. Кирикилицей и др. в спектрах ФЛ дополнительно наблюдались системы полос 490,7 нм и линии 495,6; 617; 626 и 636 нм, а также широкая полоса оранжевого свечения ~ 700 нм. Первая и последняя свойственны пластически деформированным алмазам.

Плотность балласов уменьшается с ростом интенсивности окраски. Для бесцветных образцов в разных работах приведено значение 3,5151 $\text{г}/\text{см}^3$, для черных балласов оно изменяется от 3,509 до 3,48 $\text{г}/\text{см}^3$. Изотопический состав углерода измерялся только для отдельных образцов. В [53] установлено, что $\delta^{13}\text{C} = -1,42\%$, а в [79] — ($-0,6\%$). Этих данных явно недостаточно для того, чтобы определить источник углерода.

Как отмечалось выше, природные алмазы с радиально-лучистым строением (балласы и сферокристаллы) встречаются редко, что указывает на исключительность их генезиса. Между тем, синтез, осуществленный Я. А. Калашниковым и др. в условиях определенных высоких статических давлений и температуры при расположении металла-катализатора в виде стержня по оси ячейки высокого давления, дает поликристаллические черные алмазы типа баллас. Радиально-лучистое строение их видно отчетливее, чем в природных образцах, так как размеры кристаллитов в них 0,2—0,3 мм [15]. Разориентировка кристаллитов достигает $1,5^\circ$, блоки мозаики в среднем составляют ~ 10 мкм. Природные и синтетические балласы различаются по составу примесей: в синтетических балласах, в основном, содержится смесь катализатора, содержание которой, как показали М. Л. Мейльман с соавт. может достигать 20 мас. %. Примесь в виде микровключений располагается как внутри кристаллитов, так и на их границах. В зависимости от содержания металла плотность синтетического балласа изменяется почти линейно, чаще всего она составляет 3,85 $\text{г}/\text{см}^3$. Содержание азотных примесей практически невозможно определить обычными методами ИК- и ЭПР-поглощения, так как образцы непрозрачны и содержат много ферромагнитных включений.

Природные балласы имеют сходство с синтетическими по радиально-лучистому строению, которое свидетельствует о том, что и те, и другие растут из одного центра кристаллизации при высоких пересыщениях. Общность

состава азотных дефектов в балласах и монокристаллах природных алмазов разновидности I свидетельствует о том, что образование балласов также происходит при высоких температурах. В. Н. Мартовичем высказывается мнение, что условия образования балласов схожи с условиями образования сферокристаллов. На это указывает существование кристаллов переходного строения. У таких кристаллов часть объема (обычно это сектора {100}) заполняется монокристалльной областью скрытоволоконистого строения, а остальная часть объема зарастает радиально-лучистыми кристаллитами, как в обычном балласе. Соотношение поликристаллической и монокристаллической фаз в балласоподобных алмазах может меняться от кристалла к кристаллу.

Алмазы разновидности VII. В эту разновидность входят сростки из нескольких достаточно крупных (до 4—5 мм) кристаллов. Слагающие кристаллы имеют часто желтовато-серую, слабую окраску и полупрозрачны вследствие многих включений, внутренних трещин и каналов травления, развитых по трещинам и по границам срастания отдельных кристаллов. Форма их роста — октаэдр, который в результате растворения может принимать додекаэдрический облик, придавая в целом сростку окатанный вид. Иногда у алмазов разновидности VII наблюдается оболочка типа оболочки алмазов разновидности IV, о чем свидетельствует наличие парамагнитного азота в концентрации $> 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Рентгенодифракционные исследования показали, что сростки состоят из крупных алмазов, часто несущих следы пластической деформации, сцементированных мелкокристаллическими алмазами (Табл. XV, и).

В спектрах ИК-поглощения исследованных образцов наблюдались системы полос дефектов A, B1 и B2. Содержание дефекта A повышено и в среднем составляет $\alpha_A \approx 50 \text{ см}^{-1}$. Концентрация дефектов B1 средняя, $\alpha_{B1} \approx 10 \text{ см}^{-1}$. Дефект B2 проявляется обычно одиночной линией низкой интенсивности ($\alpha_{B2} \approx 5 \text{ см}^{-1}$), смещенной в сторону высоких волновых чисел, что свидетельствует о маленьких размерах пластинчатых азотных образований в {100}. Кристаллы в сростках разновидности VII по набору азотных дефектов идентичны алмазам разновидности I. ФЛ алмазов разновидности VII очень слабая, по цвету — часто белесая. Тушение свечения вызывается высокой концентрацией дефектов A и структурными несовершенствами решетки, а в некоторых случаях ослабляется малопрозрачной внешней оболочкой. Большая часть этих алмазов при облучении рентгеновскими лучами люминесцирует, но интенсивность свечения также невелика. В некоторых россыпных месторождениях содержание алмазов разновидности VII достигает 25%, при этом обычно также увеличено содержание алмазов разновидности V. Данные об изотопическом составе углерода алмазов разновидности VII в литературе отсутствуют.

Алмазы разновидности VIII. Алмазы этой разновидности представляют собой друзоподобные, округлые сростки многочисленных хорошо ограненных мелких алмазов одинакового размера (до 1 мм). Кристаллы наружной части сростка представлены октаэдрами, часто со ступенчато-пластинчатым характером развития граней, бесцветными и прозрачными, но иногда приобретающими сероватую окраску благодаря присутствующим в них дефектам. В центральной части агрегата просматривается темное ядро неправильной формы, по строению аналогичное алмазам разновидности IX. Такая особенность строения этих поликристаллов и объясняет тот факт, что алмазы

разновидностей VIII и IX в месторождениях встречаются обычно вместе. Содержание их по отношению к алмазам других разновидностей может достигать в некоторых кимберлитовых трубках нескольких процентов.

Как у многих поликристаллических агрегатов, интенсивности ФЛ и РЛ алмазов разновидности VIII ослаблены. По виду спектров ФЛ они близки к алмазам разновидности I с набором дефектов *A*, *B1* и *B2* в разных соотношениях [120]. Следует отметить, что до сих пор не исследовались отдельно спектральные и другие физические характеристики внутренних и наружных частей сростков этой разновидности. Может быть этим и объясняется изменение $\delta^{13}\text{C}$ в широких пределах от $-0,67$ [79] до $-(1,85-2,42)$, по измерениям И. И. Ивановской.

При исследовании поверхности раскола одного из кристаллов были идентифицированы по химическому составу включения пироба и субкальциевого омфацита, что свидетельствует о том, что сросток образовался при $T > 1800$ К, по представлениям Ю. Л. Орлова и Н. В. Соболева.

Алмазы разновидности IX. К этой разновидности относятся поликристаллические сростки в виде кусков неправильной формы, которые образованы из зерен размером $0,02-0,1$ мм, иногда неоднородных по величине и не имеющих кристаллографической огранки [113]. Агрегаты непрозрачны, окрашены от темно-серого до совершенно черного цветов. Алмазы разновидности IX и фрамезит по описанию, приведенному в обзоре [216], являются одним и тем же. Плотность их в среднем $3,38$ г/см³, а содержание зольных примесей изменяется от $4,5$ до 20 мас. %.

Особенности строения этих кристаллов исследовались Ф. В. Каминским, Э. М. Галимовым и др. на нескольких пластинах, изготовленных из одного образца. По спектрам ИК-поглощения установлено присутствие относительно небольшого количества дефектов *B1*, а также мелких включений пироба, карбоната и, возможно, диопсида. В более темной пластинке из внешней части образца отчетливо видны включения пироба. Парамагнитный дефект *C* содержится в концентрации, обычной для алмазов разновидности I. В спектре ФЛ наблюдались слабые полосы дефектов *S2*, *S3* и, возможно, *H4*, являющихся производными от основного дефекта *B1*. Рентгенодифракционный и рентгеноспектральный анализы показали, что алмазные зерна спека пластически деформированы, а в спеке, определенно, содержится кальцит, пироп и другие гранаты в меньших концентрациях.

Исследование кристаллов этой разновидности показывает, что РЛ их слабая, черные образцы почти не светятся. Более сильное оранжевое свечение наблюдается при возбуждении лучом лазерного источника ($\lambda = 337$ нм). Спектр ФЛ имеет вид широкой полосы с максимумом $610-630$ нм, на которую налагается система полос с бесфононной линией 578 нм [120]. Эта система в спектре может расщепляться на компоненты $578,7$ и $581,1$ нм, что объясняется сильными напряжениями в кристаллической решетке вблизи дефекта [130]. Детальное исследование показало, что широкая полоса обусловлена несколькими излучательными процессами, близкими по энергиям и разной длительностью [130]. В работах [119, 120] отмечалось, что дефект, связанный с системой 578 нм, часто наблюдается в кристаллах разновидности I, подвергавшихся сильным пластическим деформациям, например, в спектрах алмазов, рекуперированных из отработанных буровых коронок. Система полос 578 нм встречается также в спектрах ФЛ мелких природных алмазов ($\sim 0,002$ кар.) с пониженным содержанием

азотных дефектов. Поэтому, возможно, полосы с линией 578 нм обусловлены дефектом структурного происхождения, не связанным с примесным азотом. Фононные повторения с энергией $\sim 0,04$ эВ, наблюдающиеся в этой системе полос, указывают на то, что в структуре соответствующего дефекта может быть вакансия. У исследованного образца значение $\delta^{13}\text{C}$ составляло $-1,33\%$.

Алмазы IX (как и алмазы VIII) разновидностей образовались в высокотемпературных условиях, о чем свидетельствует прежде всего наличие в них характерного для высоких температур дефекта *B1* и включений одинакового минерального состава.

Алмазы разновидности X (карбонадо). Алмазы этой разновидности известны давно. Карбонадо были найдены в россыпях Бразилии, Венесуэлы и Центральной Африки. Их общая добыча составляет $0,1\%$ от всех добываемых в мире технических алмазов. Мелкие образцы карбонадо с магнитными свойствами, обусловленными включениями магнетита, встречаются среди алмазов некоторых трубок Южной Африки. Этот вид карбонадо называют стюартит [216]. В Советском Союзе единичные карбонадо были найдены в россыпях Урала Ю. М. Кравцовым и Сибири Ф. В. Каминским с сотрудниками.

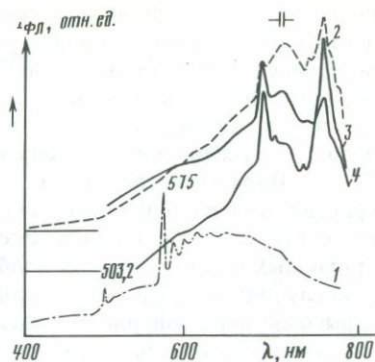
Карбонадо являются мелкозернистыми поликристаллическими алмазными образованиями, имеющими вид неправильных кусков или обломков, обычно со скругленными краями. У некоторых образцов карбонадо поверхность бывает матовой или даже сильно пористой, шлакоподобной, у других — гладкой, эмалевидной. Рентгенодифракционными исследованиями установлено, что природные карбонадо представляют собой сростки хаотически ориентированных зерен средним размером от нескольких до ~ 20 , иногда до 80 мкм (Табл. XVI, а) [72, 247]. Зерна сильно деформированы, плотность дислокаций в них достигает $\sim 10^{11}$ см $^{-2}$. Исследования фрагментов карбонадо с помощью метода ТЭМ показали, что цементирующая фаза между зернами отсутствует [247].

По плотности образцы карбонадо сильно различаются ($3,1-3,4$ г/см 3), что объясняется их различной пористостью и составом включений [216]. Включениями могут быть силикаты, окислы железа и даже микрокристаллы алмазов. По результатам локального эмиссионного анализа концентрации примесей в отдельных кристаллитах природных карбонадо невелики, поэтому увеличенное содержание несгораемого остатка ($2-6$ мас. %) приписывается межкристаллитным включениям. Образцы карбонадо непрозрачны в оптическом диапазоне спектра. Их окраска изменяется от серой, зеленовато-серой до темно-коричневой, иногда почти черной. Как правило, внутренняя часть поликристалла более светлая, чем поверхностный слой.

Для анализа структурных особенностей карбонадо применялись два спектральных метода: ЭПР и ФЛ. Исследования свыше десяти образцов карбонадо показали [72], что в спектрах ЭПР всех без исключения образцов наблюдается одиночная линия с $g \approx 2,0$. Концентрация этого дефекта ($5,5 \cdot 10^{17} - 4,5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$), что почти на порядок выше концентраций, характерных для сильно деформированных алмазов разновидности I, и что коррелирует с высокой плотностью дислокаций в карбонадо, отмечавшейся выше. Другой парамагнитный дефект — одиночный атом азота (*C*-дефект) наблюдался у 70% исследуемых образцов, при этом концентрация его достигала $3 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, как в оболочках алмазов разновидности IV. В этих

Рис. 48. Спектры ФЛ поликристаллических алмазов разновидностей X и XI при 80 К

1 — карбонадо, 3, 4 — якутит ($\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$);
2 — кратерный алмаз ($\lambda_{\text{возб}} \sim 365 \text{ нм}$)



исследованиях была замечена закономерность, заключающаяся в том, что с уменьшением размеров слагающих карбонадо зерен (кристаллитов) концентрация парамагнитного дефекта с $g \approx 2,0$ растет.

В спектрах ФЛ тех же образцов карбонадо наблюдалась характерная система полос с бесфононной линией 575 нм (рис. 48). Кроме нее отмечались слабые

линии 470; 490,7 и 503,2 нм, группа полос, начинающаяся с линии 488,5 нм, и система полос с бесфононной линией 657 нм и фононным повторением 0,059 эВ. Системы 575, 470 и 490,7 нм (первые две обозначаются также T_1 и $TR12$) хорошо известны и появляются в спектрах монокристалльных алмазов, подвергавшихся пластической деформации. Модели их подробно описаны ранее. Системы 503,2 и 488,5 нм, хотя и близки по положению к головным линиям систем $H3$ или $3H$ и $H4$, по мнению Ф. В. Каминского, С. И. Кирикилицы и др., таковыми не являются. Увеличенная полуширина линии 575 нм свидетельствует о значительных напряжениях в решетке карбонадо вблизи данного дефекта, приводящих к возмущению его энергетических уровней. По этой причине, видимо, вследствие возрастания роли безызлучательных процессов ослабляется интенсивность свечения образцов. Таким образом, спектры ФЛ подтверждают большую дефектность и напряженность кристаллической решетки зерен, слагающих образцы природного карбонадо. РЛ карбонадо, как и следовало ожидать, вследствие этого слабая.

Алмазы этой разновидности по изотопному составу углерода удивительно близки друг к другу и всегда обогащены легким изотопом ^{12}C . По данным работ А. П. Виноградова и Э. М. Галимова и др. разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ составляет $\pm 0,075\%$, что существенно меньше, чем для алмазов разновидности I. Средняя величина $\delta^{13}\text{C} = -2,87\%$ и соответствует, по Э. М. Галимову, формам биогенного углерода — углеводородам нефти и газа. Наряду с другими особенностями (такими, как мелкозернистое строение, локальная встречаемость их в природе, характерный парагенезис) это послужило основанием для предположения о некимберлитовом происхождении карбонадо.

Разработанный Л. Ф. Верещагиным с соавтор. способ синтеза алмазов типа карбонадо и исследование свойств полученных поликристаллов показывает, что синтетические и природные карбонадо сходны по структурным особенностям. Отличия выражаются в том, что у синтетического карбонадо размеры кристаллитов больше (до 0,2 мм), а плотность дислокаций меньше ($\leq 4 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$) по сравнению с природными поликристаллами [15]. Суммарное содержание примесей металлов-катализаторов в первых достигает 10—20 мас. %, так что образуется вторая фаза [39], которая в виде прослоек металла и его карбидов образует трехмерный каркас.

Экспериментальные работы по синтезу показали, что рост карбонадо

происходит из расплава углерода с металлом-катализатором в условиях, достаточно далеких от кривой равновесия графит—алмаз. За счет высоких пересыщений происходит одновременное образование многих зародышей, разрастающихся в кристаллиты. Формирование поликристалла с прочными связями между зернами происходит благодаря срастанию соседних кристаллитов. С увеличением давления при синтезе карбонадо, как показали Т. Д. Варфоломеева, Е. Н. Яковлев и др., происходит измельчение кристаллитов и уменьшение концентрации включений, что еще более сближает его структуру с природным. Все это позволяет считать, что условия роста природных и синтетических карбонадо во многом аналогичны. В том и другом случаях в среде кристаллизации присутствуют переходные металлы, а высокое пересыщение, определяющее размеры слагающих кристаллитов, создается, по-видимому, за счет подъема давления. Температурные условия кристаллизации не должны быть слишком высокими, так как *C*-дефекты, присутствующие в карбонадо, не успевают превратиться в более сложные азотные образования. По мнению Джейнса [216], природный процесс формирования карбонадо весьма кратковременен и протекает за секунды или минуты. Образование карбонадо происходит за счет давлений, возникающих перед прорывом кимберлитовой магмы на поверхность, при этом источником углерода является органическое вещество, претерпевшее процесс прогрессивного регионального метаморфизма.

Алмазы разновидности XI. В эту разновидность входят поликристаллические природные и синтетические алмазы, содержащие в структуре три известные модификации углерода: алмаз, лонсдейлит¹ и графит. Поскольку условия их образования являются следствием динамических нагрузок, сопровождающихся соответствующим разогревом, в том числе в результате кавитационных процессов (Э. М. Галимов), то эти поликристаллические алмазы характеризуются определенными структурными признаками. Таким признаком, связанным прежде всего с условиями их роста, является присутствие лонсдейлита. Такие полифазные образования в работах [72, 114] предложено выделить в новую разновидность минералогической классификации алмазов. В работе [216] эти лонсдейлитсодержащие поликристаллические алмазы еще называются также «ориентированным» карбонадо, чем подчеркивается, во-первых, небольшие размеры слагающих кристаллитов (как у алмаза разновидности X) и во-вторых, тот факт, что сочетание в их структуре углеродных фаз сопровождается присутствием определенных выделенных направлений — осей текстуры, вокруг которых формируются кристаллиты в приблизительно параллельной ориентации.

В природе алмазы разновидности XI встречаются, например, в метеоритах, что было обнаружено Г. П. Вдовыкиным, Фронделем и др. В этом случае, как и в большинстве других, алмазы представляют собой очень мелкие поликристаллические образования средним размером $\sim 0,1$ мкм.

¹ Лонсдейлит является одной из модификаций углерода, у которой химическая связь между атомами, как и у алмаза, образована путем sp^3 -гибридизации валентных электронов углерода. По симметрии его кристаллическая решетка относится к гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/mmc$. Тип решетки — вюрцит, координационное число $z=4$; параметры решетки: $a_0=2,52\text{ \AA}$, $c_0=4,12\text{ \AA}$. Подробно о строении углеродных фаз см., например, [150]. Лонсдейлит образуется при обработке графита ударной волной при определенных p — T -параметрах [14] или при статическом сжатии давлением выше 10,0 ГПа и нагревании до $\sim 1300\text{ K}$ [81, 179].

Таблица 25

Рентгеновские данные для плотных модификаций углерода и графита [150]

<i>hkl</i>	<i>d/n, Å</i>	<i>I</i>	<i>hkl(hkil)</i>	<i>d/n, Å</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n, Å</i>	<i>I</i>
Алмаз кубический			Лонсдейлит			Графит		
						002	3,37	100
						100	2,13	20
111	2,05	100	100(10 $\bar{1}$ 0)	2,18	с.	101	2,036	30
			002(0002)	2,06	с.			
			101(10 $\bar{1}$ 1)	1,93	ср.			
						102	1,80	10
						004	1,68	80
220	1,26	80	102(10 $\bar{1}$ 2)	1,50	сл.	103	1,54	20
			110(11 $\bar{2}$ 0)	1,26	ср.	110	1,23	60
			103(10 $\bar{1}$ 3)	1,16	ср.	112	1,154	60
						006, 105	1,12	20
311	1,072	70	200(20 $\bar{2}$ 0)	1,096	оч. сл.			
			112(11 $\bar{2}$ 2)	1,076	ср.			
			201(20 $\bar{2}$ 1)	1,056	сл.	201	1,05	20
						106, 114	0,994	40
400	0,885	40	202(20 $\bar{2}$ 2)	0,965	оч. сл.			
331	0,813	60	203(20 $\bar{2}$ 3)	0,855	сл.	008	0,842	10
			210(21 $\bar{3}$ 0)	0,826	сл.	116	0,827	20

В некоторых россыпях обнаружены более крупные поликристаллы размером свыше 1 мм. Геологи-первооткрыватели назвали их «якутитом».

По форме лонсдейлитсодержащие алмазы, независимо от их происхождения, представляют собой негранные уплощенные образования, иногда со следами сколов, и обломки, сглаженные окислительным растворением (Табл. XV, ж, з). Последнее в зависимости от интенсивности процесса придает поверхности индивидов либо «оплавленный» вид с отдельными округлыми и вытянутыми ямками, напоминающими по форме ямки травления на гранях (110) природных монокристаллических алмазов, либо тонкую матировку, переходящую в грубоячеистую шагрень. На поверхности особенно мелких алмазов иногда видим отпечатки других минералов, соприкасавшихся с исследуемыми при росте. На изломах описываемых алмазов видно, что спайность отсутствует. Наиболее полное морфологическое описание алмазов этой разновидности дано в работах [167, 125].

Физические свойства таких алмазов зависят в основном от соотношения фаз и характера их распределения в структуре поликристалла. Их содержание определяется методами рентгенофазового анализа [14, 81], исходные данные для которого приведены в табл. 25 (сведения для перекрывающихся линий, принадлежащих разным фазам, записаны в одной строке).

Структурный анализ лонсдейлитсодержащих алмазов рентгенодифракционными и электронографическими методами показывает, что в этих поликристаллах образуются размытые взаимосвязанные тройные текстуры алмаза [112] и лонсдейлита [10 $\bar{1}$ 0] с совпадающими соответственно направлениями $\langle 111 \rangle$ и $\langle 0001 \rangle$ [14]. В последних работах [81, 2] установлены следующие закономерности взаимной кристаллографической ориентации кристаллитов алмаза, лонсдейлита и графита: $[111]_a \parallel [001]_g$; $[101]_a \parallel [100]_g$; $(111)_a \perp (001)_g$ и $(001)_a \perp (001)_g$.

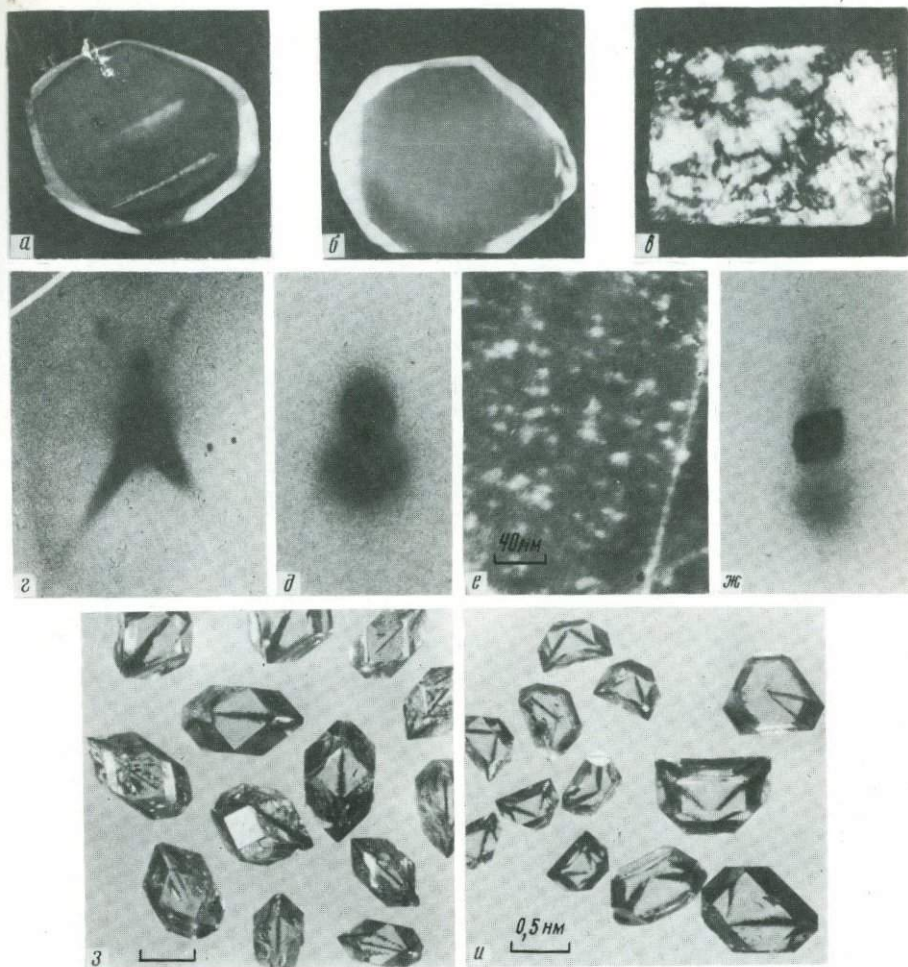
На лауэграмме (Табл. XVI, *a*) показаны обычно наблюдаемые рефлексы от алмазной и лонсдейлитной фаз, угол рассеяния текстуры составляет $\sim 30^\circ$. В некоторых из этих поликристаллов рефлексы лонсдейлита приобретают гиперболическую форму, что, по мнению авторов [125], связано с образованием переходных структур между гексагональной и кубической модификациями алмаза. С другой стороны, этот экспериментальный факт можно связать с высокой дисперсностью и дефектностью строения лонсдейлита, что приводит к замеченным эффектам аномального рассеяния рентгеновских лучей. При малых углах рассеяния текстуры удается наблюдать двойникование алмаза по плоскости (111). Сильное размытие линии (101)_л лонсдейлита указывает на присутствие его в виде тонких ламелей толщиной 10—20 Å, по данным [146], и 30—40 Å, по измерениям [2].

Установлены зависимости между фазовым составом природных лонсдейлитсодержащих алмазов, особенностями строения и их некоторыми физическими свойствами [72, 125]. С углублением окраски от практически бесцветных к бурым и черным непрозрачным поликристаллам содержание лонсдейлита увеличивается до 25—30 мас. %, в черных образцах к двум фазам добавляется графит от 5 до 20 мас. %. В бесцветных или слабоокрашенных алмазах разновидности XI рентгенографически не удается определить присутствие лонсдейлита вследствие незначительного его содержания (≤ 5 мас. %). Наличие лонсдейлита устанавливается только по характерным спектрам желто-оранжевой ФЛ, ИК- и ЭПР-поглощения. По мере увеличения концентрации лонсдейлита размеры слагающих кристаллитов уменьшаются (рис. 49, *a*), так же как размеры самих образцов. Содержание гексагонального алмаза в темных поликристаллах обычно на 10—15% выше, чем в светлых образцах с аналогичными по размерам кристаллитами. При этом увеличивается двулучепреломление образцов и уменьшается угол рассеяния текстуры от 30—40° в бесцветных поликристаллах до 5—15° в непрозрачных образцах.

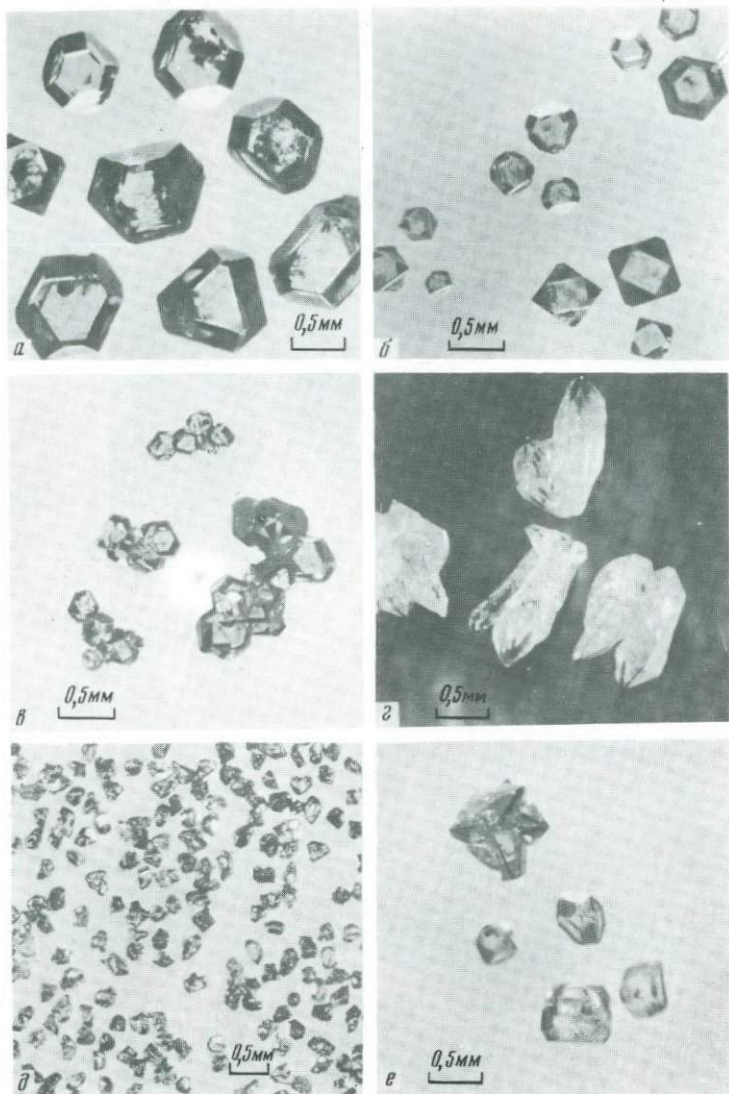
Измерение инденторным методом механических свойств природных лонсдейлитсодержащих алмазов показало, что их твердость изменяется от 74 до 93 ГПа при соответствующем уменьшении содержания лонсдейлита в образце, т. е. их твердость такая же, как у самих «мягких» алмазов, близких к алмазам типа *Ia*. Изменения трещиностойкости с увеличением концентрации лонсдейлита описываются кривой с экстремумом, достигая в максимуме значений, примерно вдвое превышающих значения трещиностойкости природных монокристаллических алмазов.

Для крупных образцов алмазов из разных месторождений были исследованы спектры ИК-поглощения и ФЛ. В однофононной части спектра ИК-поглощения отдельных уплотненных зерен наблюдается характерная, достаточно стабильная по форме система полос с максимумами 1332, 1220, 1100, 1020 и 926 см^{-1} (рис. 50) [72, 35]. Хорошо известные полосы в области 4000—1600 см^{-1} , а также вблизи 1670 и 1430 см^{-1} обусловлены поглощением невозмущенной кристаллической решетки кубического алмаза и соответственно возмущенной собственными структурными дефектами (см. гл. I). Интенсивность полос в области проявления трехфононных процессов (4000—2800 см^{-1}) несколько увеличена по сравнению с поглощением обычных алмазов. Азотных дефектов, обычно присутствующих в природных алмазах и проявляющихся в ИК-спектрах, не обнаружено.

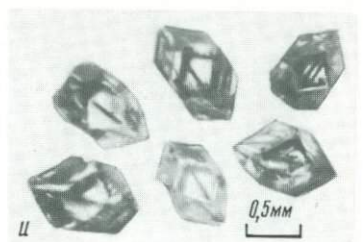
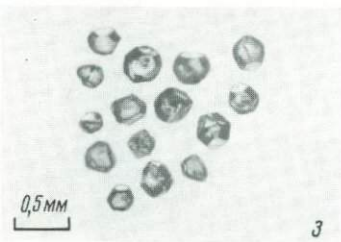
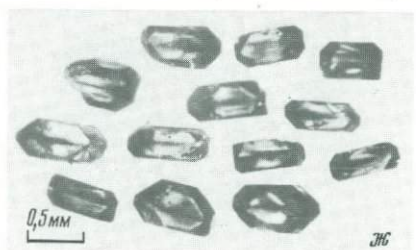
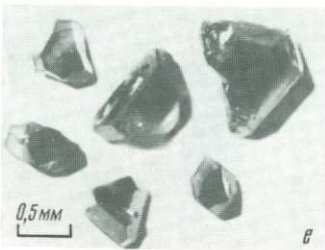
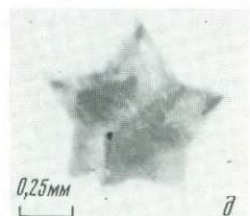
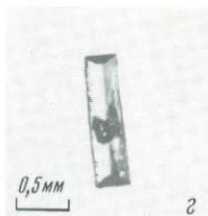
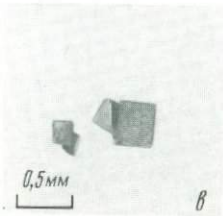
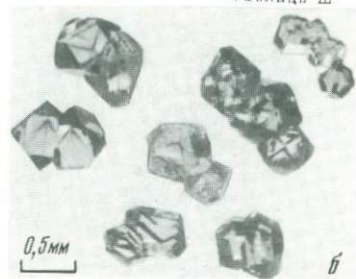
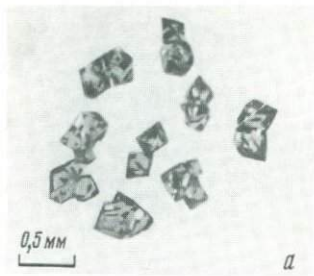
В спектрах ЭПР алмазов разновидности XI соответственно отсутствует характерная триплетная система линий, относящаяся к парамагнитному



a–*v* — двулучепреломление, наблюдаемое на пластинах из алмазов чистых типов классификации: *a* — типа *Ia*, *b* — *III*, *v* — *IIa*; *g*–*e* — эффекты диффузного рассеяния рентгеновских лучей (CuK_α -излучения) вблизи рефлекса (111) алмазов: *g* — смешанный тип *Ia*+*III*, *d* — тип *III*, *e* — тип *Ia*; *ж* — темнопольное электронномикроскопическое изображение структурных дефектов в алмазе чистого типа *III*, отражение (111), увел. 250 000; *z*, *u* — кристаллы синтетического алмаза: *z* — удлинненный облик (вытянута ось L_4 , вдоль которой концентрируются включения), *u* — уплощенный облик (уплощение по оси L_2 , включения расположены вдоль оси L_3), увел. 25

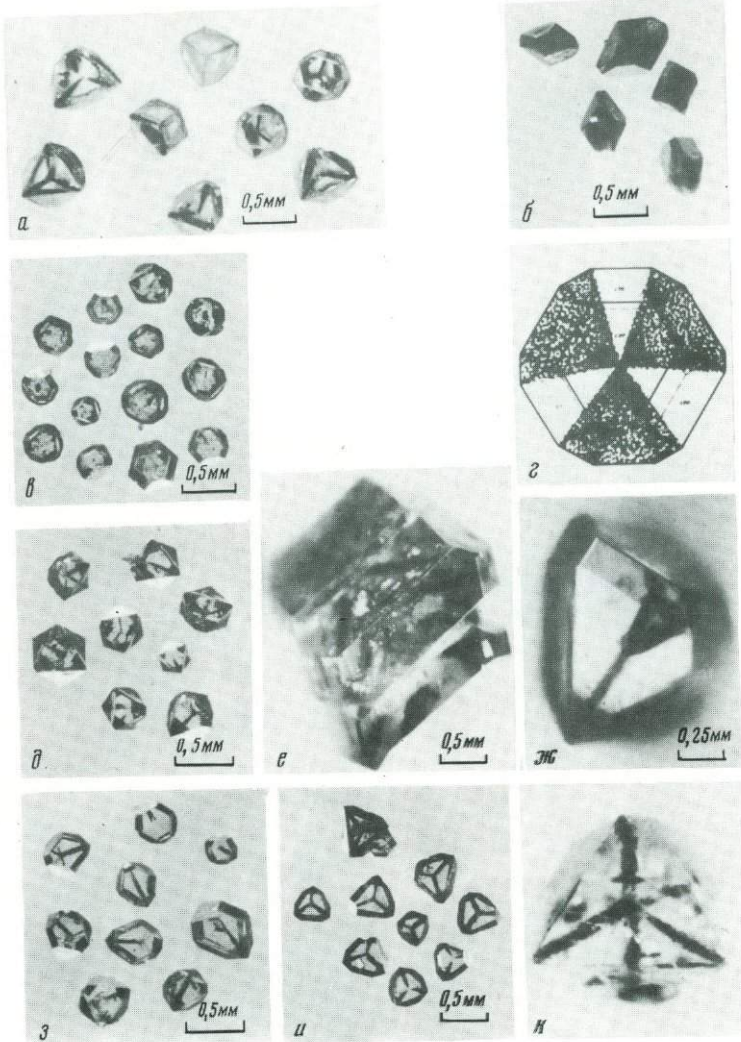


a, б — кристаллы синтетического алмаза: *a* — искаженный облик, *б* — с при-
 тупленными (в разной степени) вершинами (ряд от октаэдра до кубооктаэдра;
 формы 4—7; сравнить с рис. 36); *в* — сростки кубооктаэдрических кристаллов; *г* —
 «копьевидные» (вытянутые) кристаллы (двойники); *д* — кристаллы неправильной
 формы, их осколки, образовавшиеся в области, расположенной значительно выше
 линии равновесия графит—алмаз; *е* — двойники кристаллов; *a—г* — увел. 25,
д — увел. 20

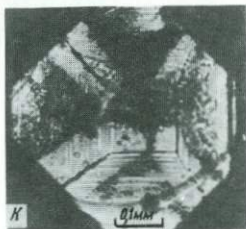
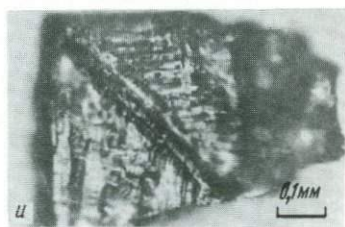
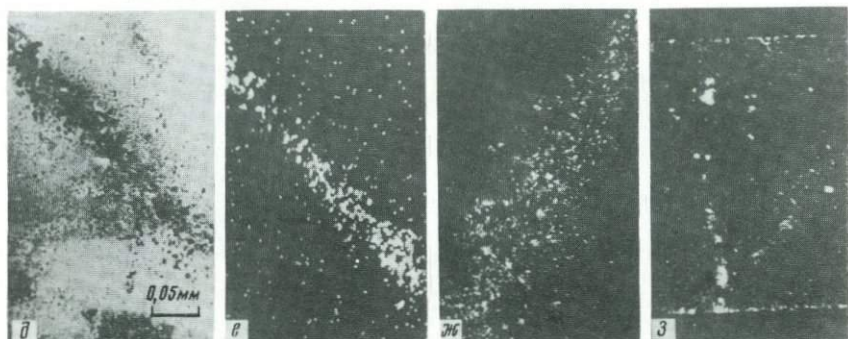
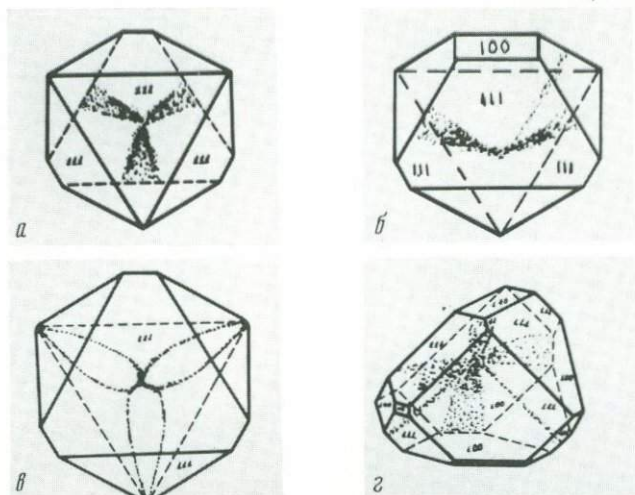


а—*в* — сростки кристаллов синтетического алмаза; *а* — октаэдрического габитуса, *б* — кубооктаэдрического габитуса, *в* — кубического габитуса, увел. 25; *г*—*д* — двойники кристаллов синтетического алмаза: *г* — по шпинелевому закону, увел. 25, *д* — звездообразный двойник (шестерник), увел. 60, *е* — искаженные кристаллы синтетического алмаза кубооктаэдрического габитуса с разновеликими гранями одноименных форм (кристаллы легированы В — 2%), увел. 25; *ж*—*и* — кристаллы синтетического алмаза, полученные в системе, содержащей: *ж* — 3% Al, 0,01% В, удлиненные кубооктаэдры с усеченными вершинами, *з* — 0,25% Al, изометричные кубооктаэдры, *и* — 1% Al, удлиненные кубооктаэдры, увел. 25.

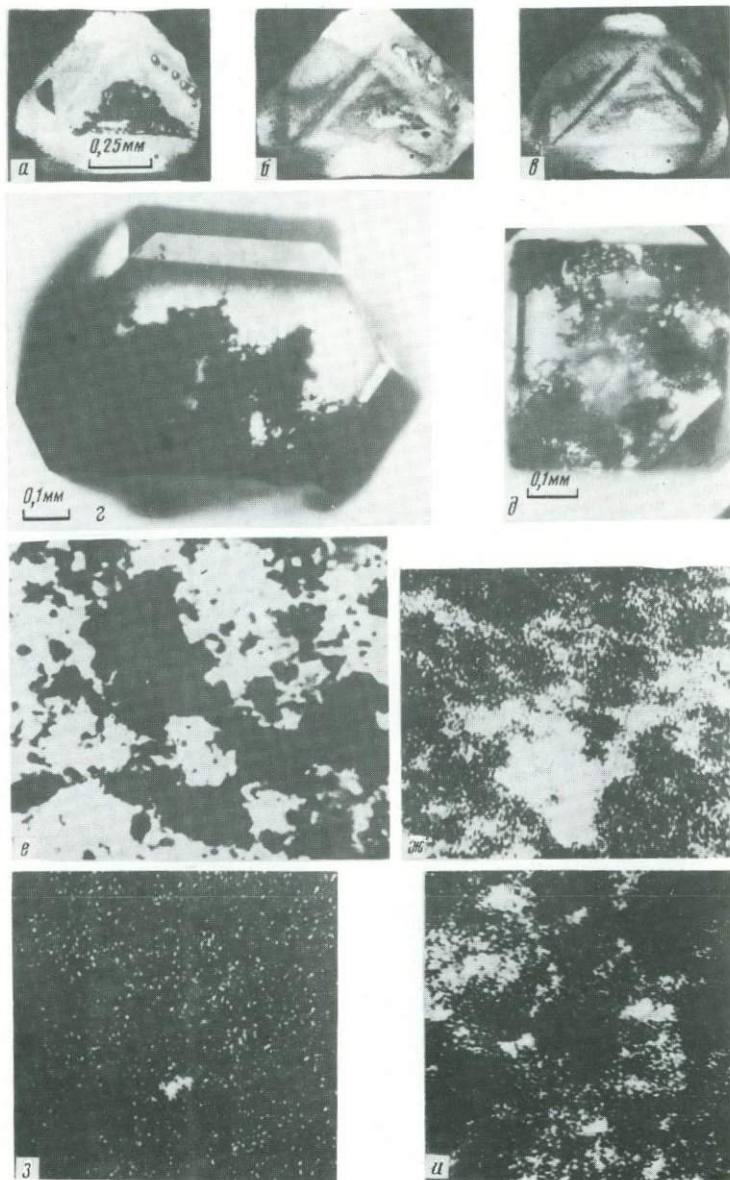
Таблица IV



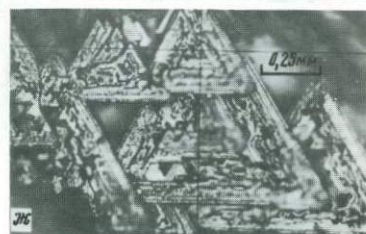
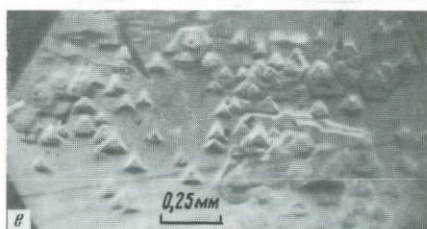
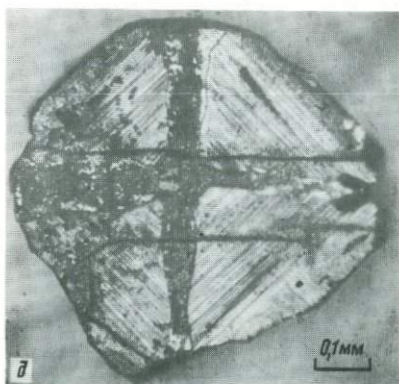
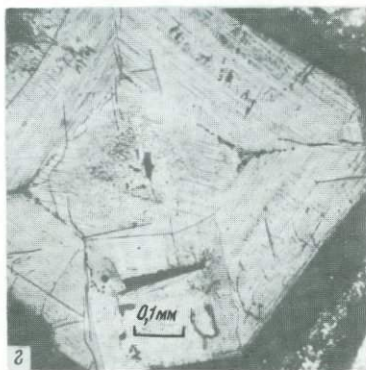
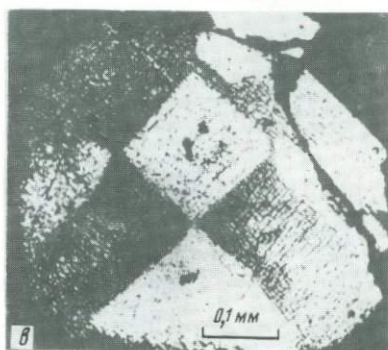
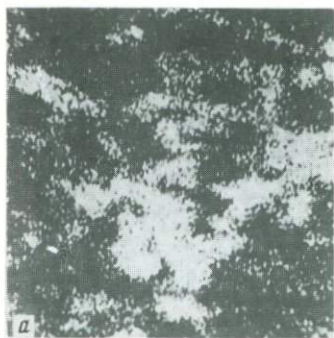
а-ж — изменение габитуса кристаллов синтетического алмаза при легировании различными нитридами: а — изометричные октаэдры, выращенные в присутствии Mn_4N (1%), б — удлиненные кубооктаэдры, выращенные в присутствии Si_3N_4 (1%), увел. 25, в — слабоокрашенные изометричные кубооктаэдрические кристаллы, выращенные в присутствии Ti (0,5%) и B (0,005%), увел. 25, г — распределение примесей по пирамидам роста в кристалле, выращенном в присутствии Ti, д — изометричные бесцветные октаэдрические кристаллы синтетического алмаза, выращенные в присутствии Mn (88%) и Si (12%), увел. 25, е — сложный двойник кристалла синтетического алмаза, выращенный в системе, содержащей до 4% B, увел. 20, ж — двойник кубооктаэдрического кристалла синтетического алмаза по $\{111\}$, выращенный в присутствии Ti (2%), увел. 40; з-к — распределение «нитевидных» включений в кристаллах синтетического алмаза: з — в удлиненных кристаллах в направлении L_4 , и — в уплощенных кристаллах в направлении L_2 , увел. 25, к — распределение «нитевидных» включений в изометричных кристаллах синтетического алмаза в направлении L_4 , увел. 40



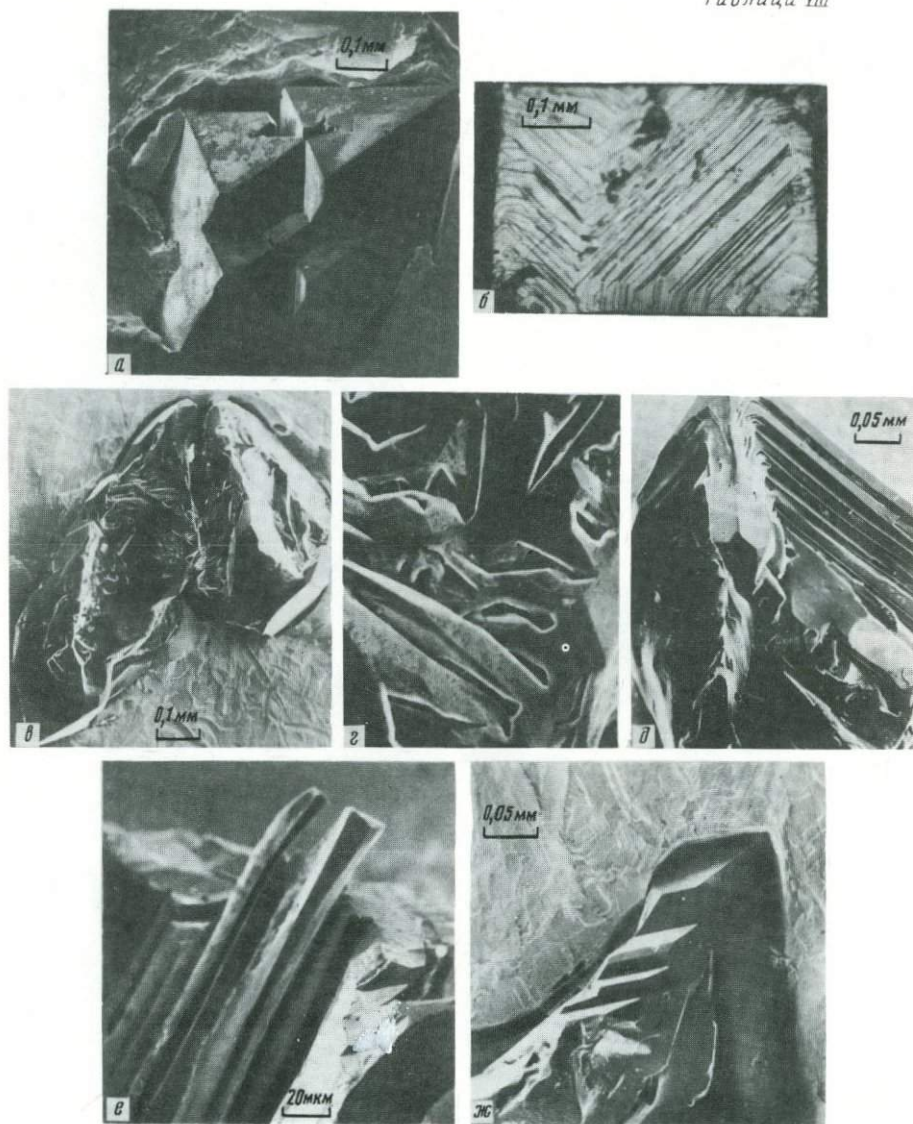
a—z — распределение включений в кристаллах синтетического алмаза, легированных азотом: *a* — удлиненном по L_2 октаэдре, *б* — октаэдрическом кристалле, вершины которого усечены гранями (100), *в* — изометричном октаэдре, *z* — расширяющиеся включения в искаженном кубооктаэдрическом кристалле; *д—з* — нитевидные включения в кристаллах синтетического алмаза: *д* — оптическое изображение, увел. 200, *е* — распределение Ni, *ж* — распределение Mn, *з* — распределение Ca; *и, к* — зональность в кристаллах синтетического алмаза: *и* — кубического габитуса (по диагонали прослеживается нитевидное включение), увел. 100, *к* — кубооктаэдрического габитуса на фоне включения типа «мальтийского креста», увел. 100



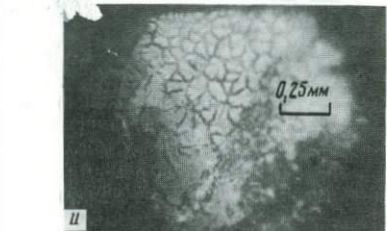
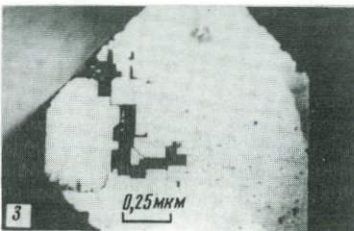
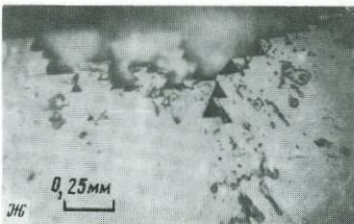
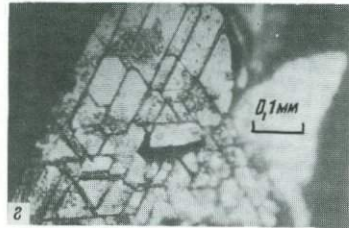
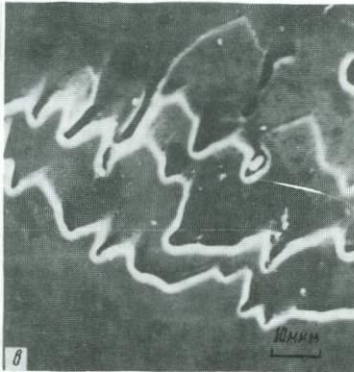
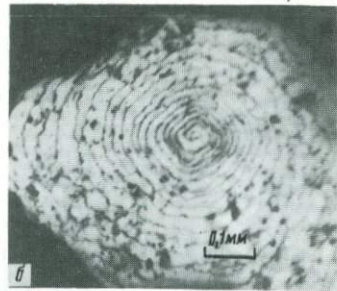
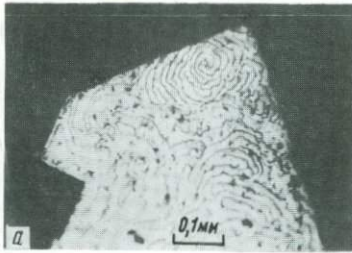
а-в — включения неправильной формы металла растворителя-катализатора в объеме кристалла октаэдрического габитуса: *а* — вблизи поверхности, *б* — при вскрытии через 0,1 мм, *в* — при вскрытии через 0,2 мм, увел. 70; *г, д* — хлопьевидные включения в кристаллах синтетического алмаза кубооктаэдрического габитуса, увел. 100; *е* — общий вид хлопьевидных включений в кристалле синтетического алмаза и (*ж-и*) — распределение элементов в этих включениях: *ж* — Ca, *з* — Mn, *и* — Fe



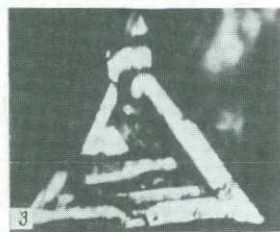
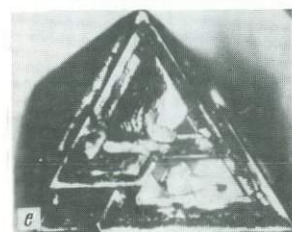
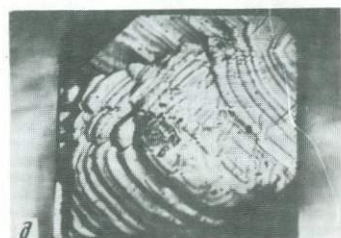
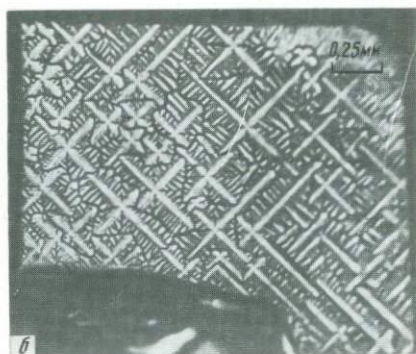
Распределение элементов в хлопьевидных включениях: а — Si, б — Mg (продолжение Табл. VI, е—и), в — распределение В в кристалле синтетического алмаза кубического габитуса, усеченного равномерно развитыми гранями октаэдра, увел. 150; г, д — внутреннее строение алмазов кубического (г) и кубооктаэдрического (д) габитусов (пояснения в тексте), увел. 90; е — ростовые акцессории в форме усеченных трех- и шестигранных пирамид, на октаэдрической грани синтетического алмаза, увел. 50; ж — ростовые акцессории сложного рисунка на октаэдрической грани синтетического алмаза, образовавшиеся в условиях высокого пересыщения, увел. 50



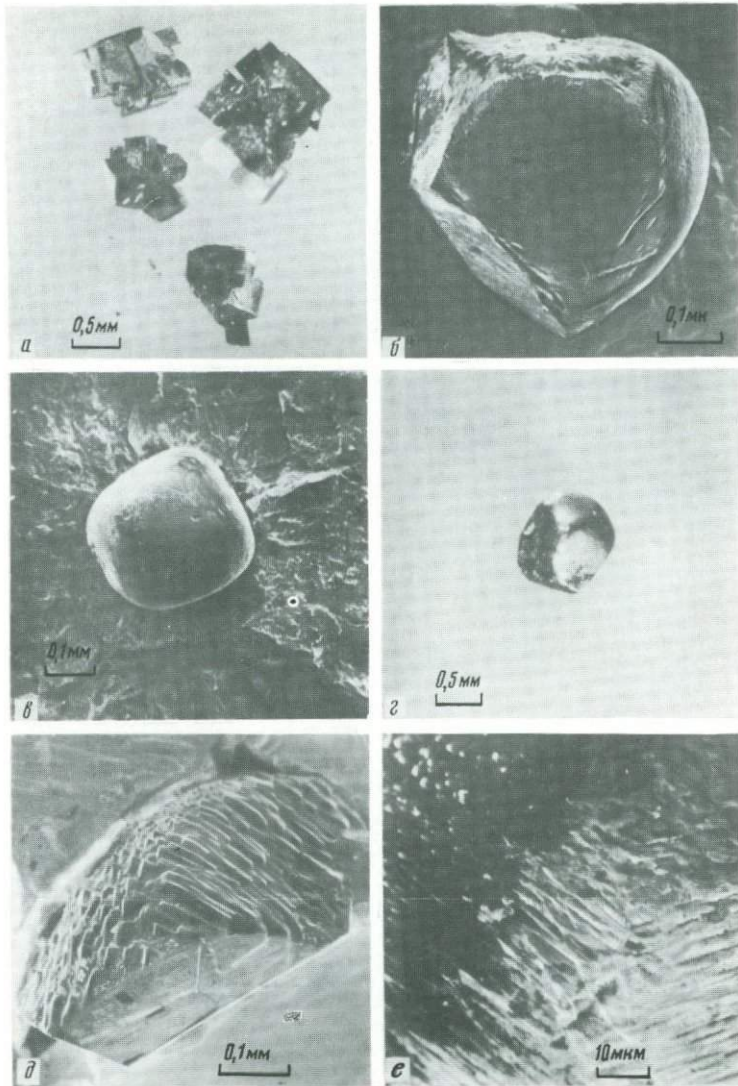
а — ступенчатое заращение вершины октаэдрического кристалла, увел. 110; б — слоистый рост на кубической грани кристалла синтетического алмаза, увел. 150; в — сросток из двух удлиненных игольчатых кристаллов, сформировавшихся при вершинном росте, увел. 100; г — ростовые аксессуары на поверхности игольчатого кристалла; г — бесформенные и беспорядочно ориентированные, увел. 800, д — слоистые, у вершины кристалла, увел. 200; е — ж — недоразвитое ребро, завершающееся ограниченными поверхностями (111); е — слои роста, сохранившиеся на месте скола кристалла и выступающие над поврежденной поверхностью, увел. 400, ж — ступени роста у вершины октаэдра, увел. 200



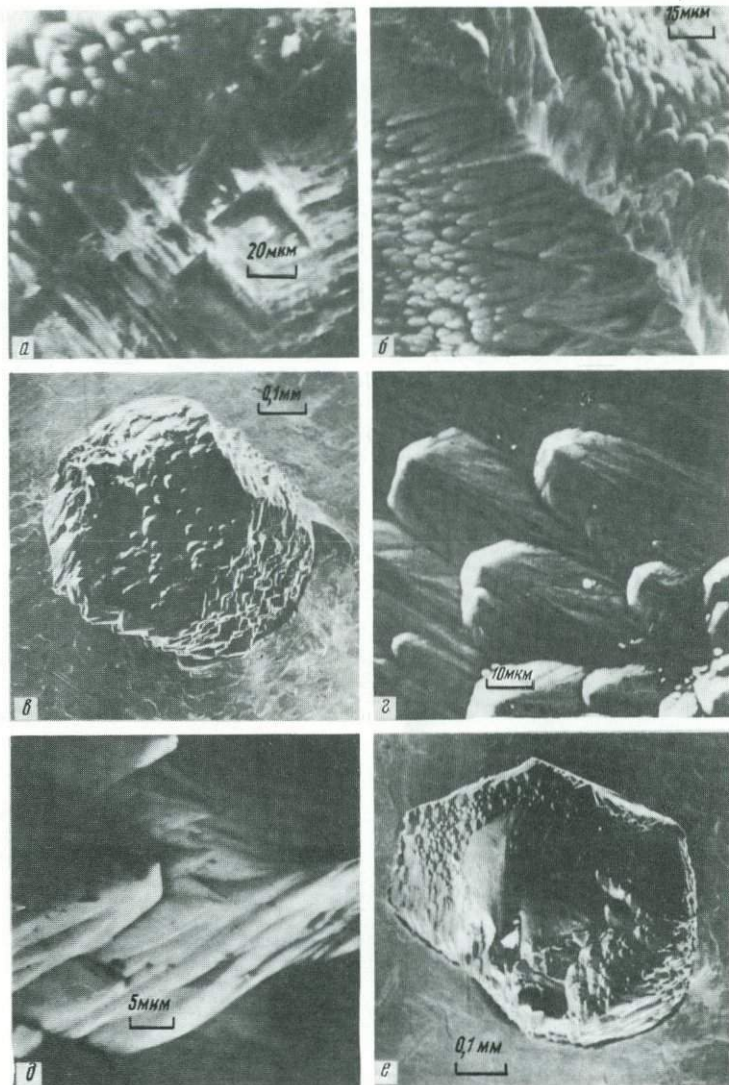
а—в — слои роста по спиральному механизму: *а* — геометризованная спираль с несколькими центрами на $\{100\}$, *б* — одноцентровая спираль с преобладанием округлых ступеней, *в* — зубчатые ступени, *г* — блоковая структура на $\{111\}$ и *д* — швы срастания; *е* — блоковая структура кубической грани; *ж*—*з* — зарастание прибрежных участков: *ж* — трехгранными пирамидами у октаэдрических кристаллов, *з* — четырехгранными образованиями у кубических кристаллов; дендритовые образования на гранях синтетических алмазов: *и* — на грани $\{111\}$ (видна «бахрома» на ребре кристалла из-за переползания дендритов с грани на грань)



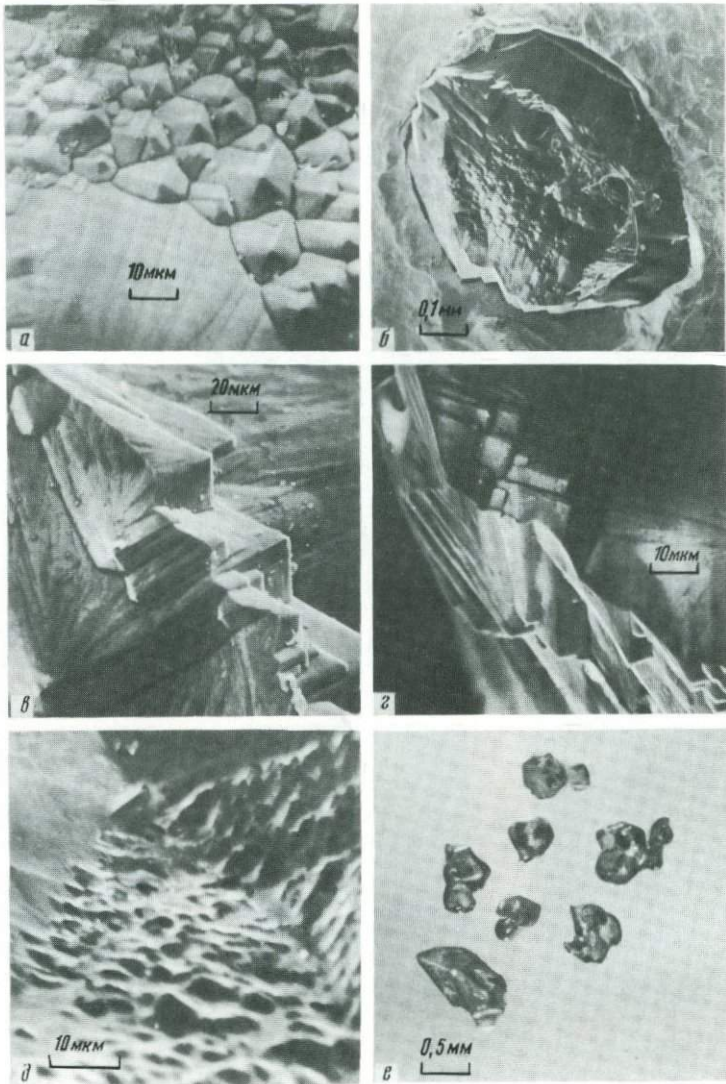
Дендритовые образования (продолжение Табл. IX, *и*): *а* — на октаэдрической грани в виде «лепестков», увел. 50; *б* — на кубической грани стреловидные четко ориентированные, увел. 40 (из коллекции В. И. Шеманина); *в* — прирберная рамка на октаэдрической грани кристалла синтетического алмаза. В центре — трехгранные незаросшие впадины, увел. 40; *г* — сrostок скелетных кристаллов синтетических алмазов, состоящий из октаэдрических и кубических разновидностей, образовавшихся в условиях сильных пересыщений, увел. 15; *д* — спиралевидно-слоистая структура кубической грани синтетического алмаза, увел. 40; *е-ж* — ростовые аксессуары, сформировавшиеся в результате усиленного прирберного роста: *е* — на октаэдрической грани, увел. 40, *ж* — на кубической грани, увел. 40 (в центральной части грани в том и в другом случае сохранились впадины); *з* — скелетные балки, сформировавшиеся в результате усиленного прирберного роста кристалла синтетического алмаза октаэдрического габитуса, увел. 40



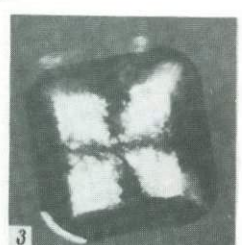
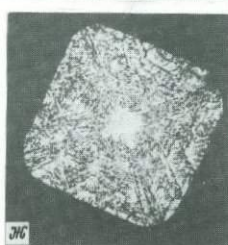
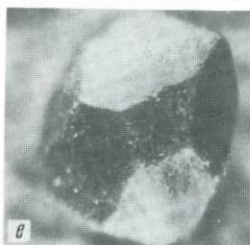
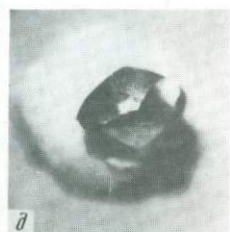
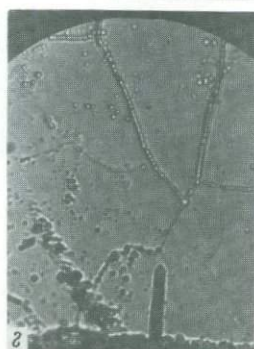
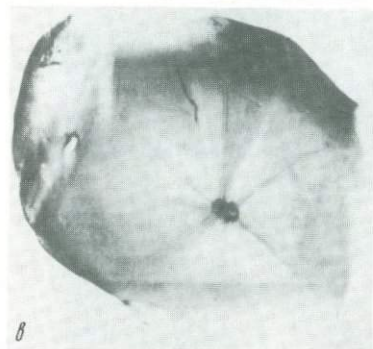
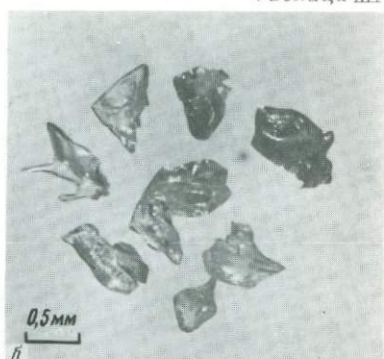
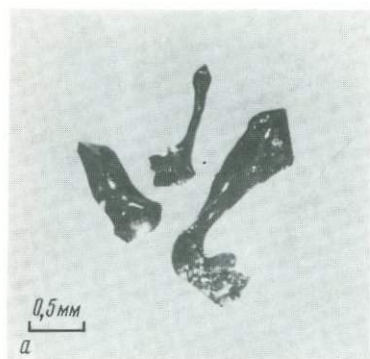
a — сrostки кубических кристаллов синтетического алмаза, сформировавшиеся в результате вершинного роста, увел. 15; *b* — округлая поверхность частично растворенного кристалла кубооктаэдрического габитуса, увел. 150; *в* — в металле растворителе-катализаторе, увел. 100; *г* — округлый кристалл с частично сохранившимися гранями (111), увел. 25; *д* — частично растворенный кристалл синтетического алмаза кубооктаэдрического габитуса. Тригональные структуры растворения образуют черепицеобразную скульптуру, увел. 160. Игольчатые фигуры растворения на округлой поверхности кристалла синтетического алмаза: *e* — увел. 800



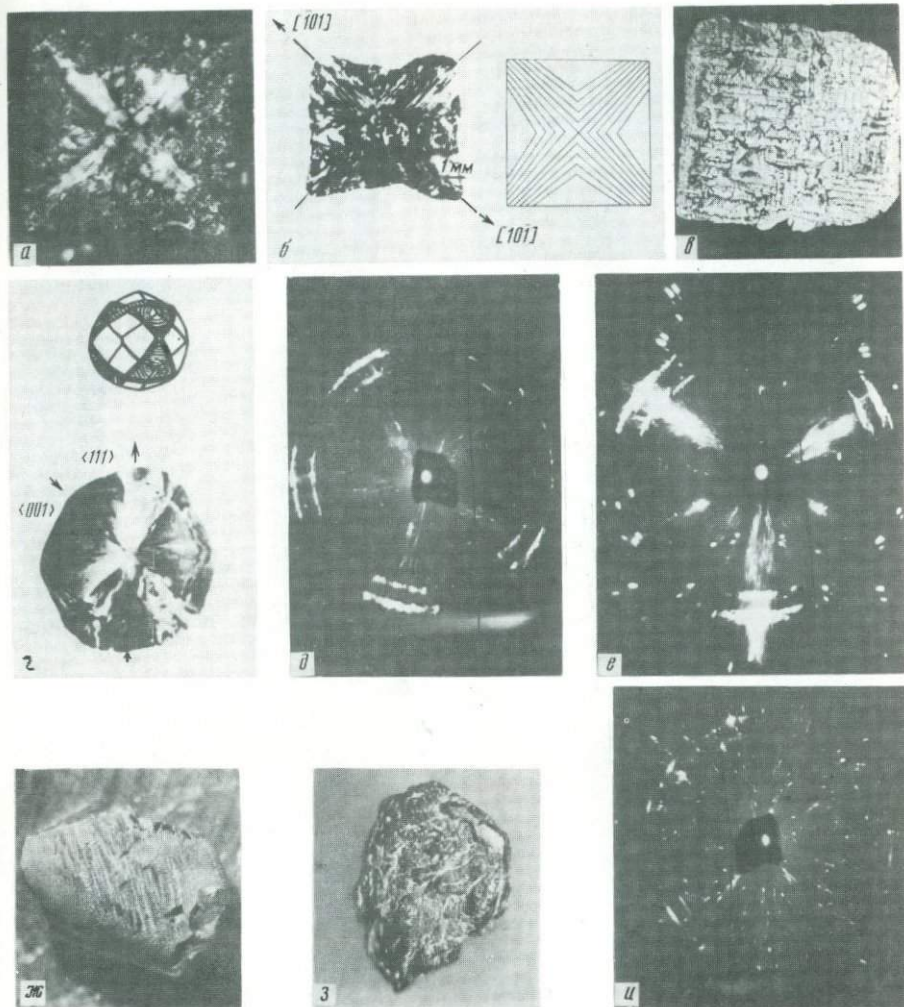
a — та же поверхность (Табл. XI, *e*), увел. 2000; *б* — фигуры растворения вблизи ребра, увел. 1500; *в* — грубоскульптурированная поверхность растворения, увел. 100; *г* — столбчатые фигуры растворения, завершающиеся пирамидой с углом у вершины 120° , увел. 800; *д* — фигуры растворения, покрывающие поверхность столбчатых отдельностей, увел. 2000; фигуры растворения в виде «булыжной мостовой»: *е* — увел. 120



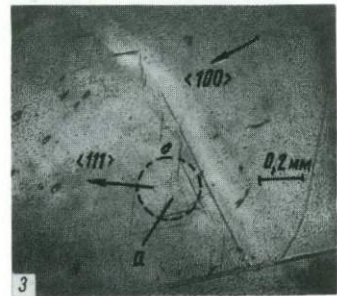
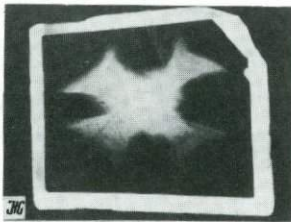
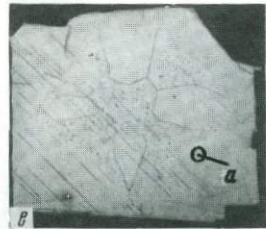
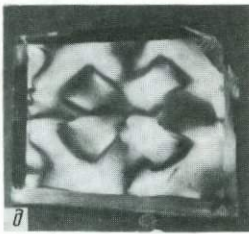
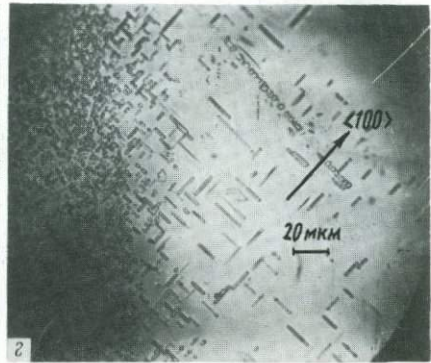
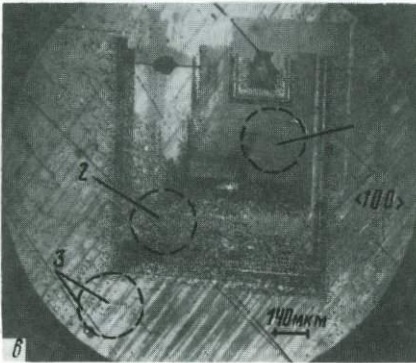
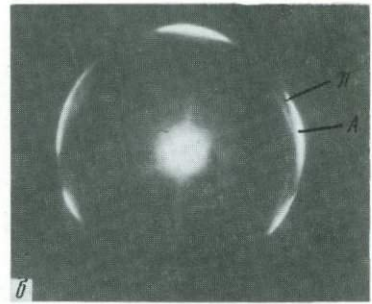
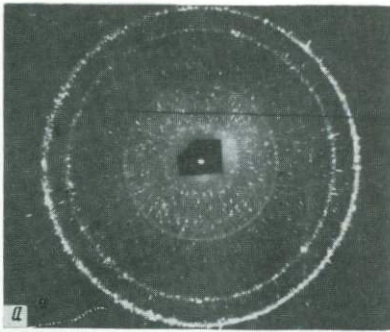
Фигуры растворения (продолжение Табл. XII) *a* — та же поверхность (Табл. XII, *e*), увел. 800; *б* — частично растворенный кристалл, видна сохранившаяся поверхность (общий вид), увел. 100; *в* — ступени, сформировавшиеся при растворении кристалла (та же поверхность, увел. 600); *г* — ступенообразные фигуры растворения, увел. 800; *д* — кавернообразные фигуры растворения, увел. 1500; растворение кристаллов синтетического алмаза: *е* — сростков, увел. 25 (продолжение в Табл. XIV)



a, б — отдельных кристаллов, увел. 25; *в, г* — оптически неактивные структурные дефекты в алмазах разновидности I: *в* — дислокации, наблюдаемые методом рентгено-топографии, по Лэнгу; *г* — блоки мозаики в алмазе типа *IIa*, выявленные избирательным травлением в KNO_3 ; *д, е* — алмазы разновидности II: *д* — желтый кубонд, *е* — черный кубооктаэдр; *ж, з* — внутренняя морфология пластины $[100]$ из алмаза разновидности II: *ж* — поверхность пластины после избирательного травления в KNO_3 , *з* — картина двулучепреломления в скрещенных поляризаторах



a–*v* — алмазы разновидности III: *a* — картина двулучепреломления в скрещенных поляризаторах, *b* — секционная рентгенодифрактограмма алмаза по (100) и схема его строения $[225]$; *v* — поверхность грани (100) ; *z* — рентгенодифрактограмма сферокристалла и схема его строения $[115]$; *d*–*e* — лауэграммы природных балласов (разновидность VI): *d* — типичный образец радиально-лучистого строения с выраженной текстурой, *e* — образец с одним крупным монокристаллическим сектором (нефильтрованное Си-излучение); *ж*, *з* — внешний вид образцов якутита (разновидность XI), увел. 16; *и* — лауэграмма поликристаллического алмаза разновидности VII



a, б — лауэграммы: *a* — карбонадо, *б* — якутит, стрелками показаны рефлексы $\langle 111 \rangle$ алмаза (*A*) и лонсдейлита (*Л*); *в-г* — распределение азотных дефектов по концентрическим зонам роста природных алмазов на пластинах по $\langle 100 \rangle$; *в* — картина избирательного травления, *г* — фигуры травления крупных дефектов В2 участка № 3 того же кристалла; *д-з* — секториальная зональность в алмазе смешанных механизмов роста ($\langle 100 \rangle$): *д* — двулучепреломление, *е* — избирательное травление, *ж* — топография в лучах ФЛ, *з* — избирательное травление переходной области от сектора $\langle 100 \rangle$ внутренней части алмаза к его оболочке

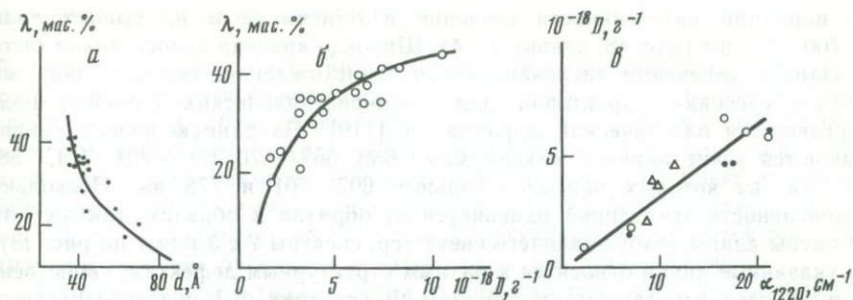


Рис. 49. Зависимости между содержанием лонсдейлита (λ) в кратерных алмазах и размерами слагающих кристаллитов d (а), лонсдейлита и концентрацией парамагнитного дефекта (D) с $g \approx 2,0$ (б), а также зависимость между D и интенсивностью ИК-поглощения α_{1220} (в)

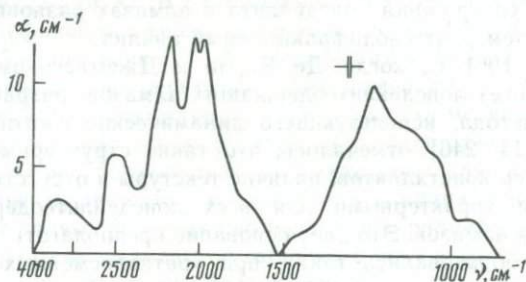


Рис. 50. ИК-спектр поглощения якутита (разновидность XI)

азоту в решетке алмаза (дефект С), но зато наблюдается сильная одиночная линия с $g \approx 2,0$ и полушириной 2—5 Э, приписываемая разрыву связей между атомами углерода. Концентрация этих парамагнитных дефектов изменяется от 10^{18} до 10^{19} см^{-3} , т. е. на порядок выше, чем в образцах карбонадо. Изменению концентрации данного парамагнитного дефекта соответствует относительное изменение содержания лонсдейлита в образцах, измеренное одним из рентгенодифракционных методов (рис. 49, б). Интенсивность этой линии хорошо коррелирует также с интенсивностью полос спектра ИК-поглощения в максимуме 1220 см^{-1} (см. рис. 49, в), поэтому с достаточной уверенностью можно предполагать, что характерный ИК-спектр в области $1400\text{—}900 \text{ см}^{-1}$, приведенный на рис. 50, обусловлен поглощением обычного кубического алмаза, правильность кристаллической решетки которого, по-видимому, нарушена на фазовых границах алмаз—лонсдейлит.

РЛ лонсдейлитсодержащих алмазов, как у многих поликристаллических разновидностей алмазов, слабая. При облучении таких алмазов длинноволновыми УФ-лучами наблюдается желто-оранжевое свечение, при этом его интегральная интенсивность линейно увеличивается с ростом содержания лонсдейлита в образце вплоть до $c_{\text{л}} \approx 10$ мас. %. При больших концентрациях лонсдейлита в алмазе свечение ослабляется и при $c_{\text{л}} > 30\%$ практически исчезает. Спектры ФЛ большинства исследованных образцов имеют вид широкой полосы с максимумом вблизи $700\text{—}730 \text{ нм}$, форма которой зависит

от вариации интенсивности свечения в максимуме и на длинах волн $\sim 700-800$ нм (рис. 48, кривые 2—4). Широкая красная полоса может быть связана с дефектами дислокационного происхождения, так как такая же полоса свечения характерна для монокристаллических алмазов, подвергавшихся пластической деформации [119]. На данную полосу накладываются узкие линии с максимумами 658, 667—670, 697—701, 714, 758, 778 нм, из которых наиболее сильные 697—701 и 778 нм. Поскольку интенсивность этих линий изменяется от образца к образцу, так же как от смены длины возбуждающего света (ср. спектры 2 с 3 или 4 на рис. 48), то указанные линии относятся к разным структурным дефектам, свойственным лонсдейлитсодержащим алмазам. В спектрах ФЛ почти бесцветных алмазов этой разновидности иногда наблюдается слабое свечение в области 400—500 нм.

Таким образом, концентрационная зависимость, приведенная на рис. 49, б, дает основание рекомендовать метод ЭПР-спектроскопии для количественного определения содержания лонсдейлита в алмазах разновидности XI как более простой, чем рентгенодифракционный анализ.

За время с 1961 г., когда Де Карли и Джемесоном был впервые осуществлен синтез лонсдейлитсодержащих алмазов, разработаны разные модификации метода, использующего динамические сжатия. В ряде работ [122, 146, 14, 246] отмечалось, что такие структурные особенности, как малый размер кристаллитов, наличие текстуры и отсутствие примесного азота являются характерными для всех лонсдейлитсодержащих поликристаллических алмазов. Это дает основание предполагать, что природные поликристаллы образовались также при кратковременных ударных нагрузках в несколько десятков ГПа и соответствующем адиабатическом нагреве. Такой механизм образования подтверждается прямым доказательством идентичности изотопного состава углерода природных алмазов разновидности XI и сопутствующего графита. Действительно, по данным [35] у таких алмазов $\delta^{13}\text{C}$ изменяется в пределах от $-1,23$ до $-1,76\%$, а у графита из того же места находки — от $-1,2$ до $-1,73\%$. Идентичность физических свойств мелких и крупных природных алмазов разновидности XI, в том числе и изотопного состава углерода в них, позволяет предполагать у них одинаковый механизм образования.

Образование поликристаллов с разным содержанием лонсдейлита, а следовательно, и с разными физико-механическими свойствами в соответствии с данными [2, 81] можно объяснить следующим образом. Под воздействием ударных волн структура графита переходит в структуры алмаза и лонсдейлита по мартенситному, т. е. бездиффузионному механизму, благодаря чему достаточно хорошо выполняются кристаллографические соотношения между этими фазами. В дальнейшем в зависимости от того, как спадают параметры T и p , определяемые свойствами среды, поликристаллы попадают либо в область стабильности графита, либо в область стабильности алмаза. В первом случае, если остаточные температуры достаточно высоки, происходит графитизация лонсдейлита и алмаза с образованием вторичного графита. Во втором — предполагается существование мартенситного превращения алмаз \rightarrow лонсдейлит. Таким образом, формирование поликристаллов с разной концентрацией лонсдейлита определяется протеканием тех или иных процессов фазовых превращений.

ПРИРОДНЫЕ МЕЛКИЕ АЛМАЗЫ

Благодаря успехам в развитии промышленной технологии обогащения в последнее время большое внимание стали привлекать алмазы мелких размерностей ($< 0,5$ мм), обнаруживаемые как в россыпях, так и в кимберлитовых месторождениях. Как будет видно из последующего изложения, такое выделение мелких алмазов искусственное. Фактически данные кристаллы образуются как и алмазы разных разновидностей более крупных размерностей, о чем свидетельствует сходство структурных особенностей тех и других. Тем не менее будем пользоваться принятой терминологией.

Наряду с монокристаллическими разновидностями среди мелких алмазов встречаются и поликристаллические образования, которых в кимберлитовых месторождениях практически не находят, в то время как в россыпях содержание поликристаллов может изменяться от 1 до 15% [167]. К мелким поликристаллам относятся, как правило, подробно рассматривавшиеся выше алмазы разновидности XI. В отдельных случаях среди таких алмазов, помимо двух модификаций алмаза (кубической и гексагональной), был обнаружен (З. В. Бартошинским, С. А. Вишневым и др.) чаоит, являющийся одной из промежуточных переходных фаз углерода¹.

Рассматривая минералогические характеристики мелких монокристаллических алмазов, прежде всего, отметим, что по составу габитусных форм алмазы из россыпей отличаются от кимберлитовых алмазов. Среди первых встречаются преимущественно кубические и комбинационные формы кристаллов, хотя в разных регионах наблюдаются вариации состава (табл. 26). Мелкие кимберлитовые алмазы по габитусу ближе к крупным разностям из трубок, но все же по разнообразию форм огранки и качеству граней они более схожи с синтетическими алмазами, что отмечалось в работах [167, 148]. Кубические алмазы имеют желтую или зелено-серую окраску, попадаются также серые и черные кристаллы. Обычно они полупрозрачны или непрозрачны, а оптическая анизотропия у них выше, чем у алмазов других габитусов. Более крупные по размерам октаэдры встречаются в виде бесцветных кристаллов или эпигенетически окрашенных в коричнево-дымчатый или розовый цвета.

Рентгенографические исследования показывают, что мелкие россыпные алмазы, наряду с совершенными кристаллами разного облика, часто имеют блочное строение с роторирировкой блоков от нескольких минут до градусов. Выраженный астеризм рефлексов на лауэграммах свидетельствует о том, что они испытывали сильные пластические деформации. Это подтверждается частыми сколами на кристаллах и обломками среди них, а также частыми следами механического износа [167, 38]. Плотность россыпных мелких алмазов изменяется в пределах $3,46\text{--}3,56$ г/см³, а параметр решетки a_0 — от $3,54$ до $3,565$ Å, по данным [167], т. е. значения этих физических характеристик такие же, как у обычных монокристаллических разновидностей, но диапазон их вариаций шире.

В табл. 27 подобраны данные по содержанию примесного азота в основ-

¹ Чаоит (углерод кратера Рис) представляет собой одну из модификаций углерода с *sp*-гибридизацией валентных электронов, относящуюся к гексагональной сингонии. Пространственная группа — $P6/mmm$ (предположительно); $z=168$; $a_0=8,948\text{Å}$, $c_0=14,078\text{Å}$ по [150].

Таблица 26

Габитус мелких монокристаллических алмазов (в %)

Регион	Октаэдр [111]	Ромбодекаэдр [110]	Куб [100]	Комбинационные формы
<i>Якутия</i>				
Кимберлитовые трубки юга Якутии [55]	67	12	~ 1	20
<i>Украина</i>				
Алмазы из неогеновых отложений [167]	9—28	0—3	42—67	13—37
Алмазы из современных отложений [167]	18	2	57	23
Алмазы из каменноугольных отложений (А. П. Борбриевич, М. М. Головки и др.)	43	—	40	17
<i>Другие месторождения</i>				
Алмазы из палеогеновых отложений [167]	12	—	41—71	17—47
<i>Армения</i>				
Алмазы из рыхлых отложений [38]	50	2	42	6

Таблица 27

Содержание примесей азота в основных дефектах (10^{-18} N, см $^{-3}$)

Регион	N _C	N _A	N _{B1}	α_{B2} , см $^{-1}$
<i>Якутия</i>				
Алмазы кимберлитовые [17, 55]	< 0,01	10—400	7—70	3—6
Алмазы из других пород [139, 56]	< 0,01	100—200	≤ 7	≤ 1,6
<i>Другие месторождения</i> [139, 55, 56]				
Алмазы из разных отложений	< (5—10)	3,2—500	7—70	2—40
Алмазы из других пород	< 0,01	50—150	0—50	0—9

ных дефектах, измеренные в мелких алмазах из разных районов находок в сочетании с разными сопутствующими породами, отличающихся происхождением. Приведенные интервалы концентраций азота в примесных дефектах получены при исследовании десятков и более кристаллов разных форм из разных регионов.

Анализ данных, приведенных в табл. 26 и 27, приводит к следующим заключениям. Все исследовавшиеся мелкие монокристаллические алмазы имеют тот же набор азотных дефектов, что и монокристаллические разновидности кимберлитовых алмазов крупных размерностей. Обычно в структуре мелких алмазов разных месторождений содержится азот преимущественно в виде дефекта А. Относительное содержание сложных дефектов

$B1$ и $B2$ в них меньше, чем в крупных алмазах. Эти кристаллы имеют октаэдрический габитус и, как показали электронно-микроскопические исследования Л. Д. Белименко и др., в них наблюдаются все те дефекты, которые характерны для алмазов разновидности I, т. е. дислокации (единичные и в виде сеток) и дислокационные петли размерами $600-3000 \text{ \AA}$ с плотностью до 10^{15} см^{-3} . По физической классификации в эту группу алмазов входят кристаллы типов $Ia+III$ и Ia .

В россыпных алмазах кубического облика помимо дефекта A обязательно присутствуют в большой концентрации парамагнитные азотные дефекты C . По данным Л. Д. Белименко и др. и работы [38], в этих кристаллах наблюдаются единичные ростовые дислокации и дислокационные петли, а также характерное приповерхностное распределение включений, свойственное синтетическим алмазам. По набору азотных дефектов, их концентрациям такие алмазы относятся к разным группам разновидности II. Встречаются кристаллы разновидностей III и IV. Как видим, эту группу алмазов составляют кристаллы типов $Ia+Ib$ и Ia физической классификации. Многие кристаллы образуют как бы непрерывный ряд с взаимопревращающимися азотными дефектами в последовательности разновидностей от II к III. В том же направлении наблюдается увеличение общей концентрации азотной примеси в кристаллах, что свойственно и крупным монокристаллам этих разновидностей. Среди россыпных алмазов разных районов чаще встречаются кристаллы разновидностей II и IV, для отдельных месторождений характерны алмазы разновидности III.

Для разных месторождений средние значения концентрации азота в виде дефекта A изменяются. Так, для кимберлитовых алмазов Якутии значение $N_A \approx 0,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [139, 17], для алмазов из рыхлых отложений Украины — $\approx 0,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [139, 56], а для алмазов из других пород обычно составляет $(1,2-1,5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Встречаемость кристаллов с пониженным содержанием азотных дефектов, в том числе и алмазов типа IIa , среди мелких алмазов выше, чем среди крупных алмазов из кимберлитовых месторождений. Это совпадает с точкой зрения, высказанной ранее [245], и подтверждается данными [56].

Среди мелких алмазов разных месторождений не встречены кристаллы разновидности V. По ИК-спектрам поглощения алмазы из россыпей часто содержат в виде включений ионы CO_3^{2-} и OH^- , как это наблюдалось для алмазов II, III и оболочки IV разновидностей с нетангенциальным механизмом роста (см. выше).

Особенности состава азотных дефектов в зависимости от габитусных форм мелких кристаллов подтверждаются спектрами свечения, возбуждаемыми УФ [167, 124] или рентгеновскими лучами (К. П. Аргунов, С. И. Кирикилица и др.). Октаэдры отличаются высокой интенсивностью РЛ и ФЛ зеленого, желтого и изредка сине-голубого цвета. В спектре ФЛ проявляется широкая полоса 530 нм с наложенными на нее системами полос $H3$, $H4$, $S1$; $490,7 \text{ нм}$ и слабой $N3$. Кубические алмазы имеют слабую РЛ. ФЛ часто отсутствуют, в остальных случаях наблюдается оранжевое или желто-оранжевое свечение. Его спектр представляет собой бесструктурную полосу с максимумом $\sim 560 \text{ нм}$ и с сильной системой полос с бесфононной линией 575 км , т. е. он идентичен спектрам свечения алмазов II разновидности обычного размера. В работе К. П. Аргунова и А. С. Гафитуллиной отмечается, что содержание примесей, входящих в виде включений, в мелких

кристаллах более чем на порядок ниже по сравнению с алмазами обычной размерности, причем, как правило, в кубических алмазах примесей существенно больше, чем в октаэдрических.

Таким образом, мелкие монокристаллические алмазы характеризуются всеми особенностями реальной структуры алмазов разновидностей I—IV, и, следовательно, условия их образования могут рассматриваться по схеме рис. 47. Исследования изотопного состава углерода бесцветных алмазов из кимберлитовых месторождений показали, что значение $\delta^{13}\text{C}$ изменяется от $-0,68$ до $-0,99\%$, по данным А. И. Кравцова и др., т. е. эти кристаллы слегка облегчены по сравнению с крупными алмазами разновидности I глубинного происхождения. Для кубических алмазов и осколков неопределенной формы из отложений Украины значение $\delta^{13}\text{C}$ варьируется от $-1,37$ до $-2,16\%$ [33], что соответствует точке зрения авторов работ [43, 124], в которых предполагается их некимберлитовый генезис.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ АЗОТНЫХ ДЕФЕКТОВ ПО ЗОНАМ РОСТА АЛМАЗОВ РАЗНОВИДНОСТИ I

Внешняя морфология природных алмазов во многих случаях отражает только последний период истории роста алмаза и часто искажена эпигенетическими процессами, в то время как внутренняя морфология и распределение структурных дефектов по зонам роста фиксирует этапы образования и эволюции алмаза в их последовательности. В данном разделе рассматриваются алмазы I разновидности, глубинное происхождение которых не вызывает сомнения и которые по этой причине подвергались воздействиям высоких температуры и давления в большей степени, чем алмазы других разновидностей. К тому же интерес к ним вызван и тем обстоятельством, что распространенность их существенно выше.

Для исследования распределения азотных дефектов по зонам роста алмазов используются методы двулучепреломления, избирательного травления, рентгеновской и оптической топографии в поглощении и излучении. При количественном измерении концентрации дефектов применяются локальные методы ИК- и УФ-спектроскопии поглощения при размерах светового зонда от $0,25$ до $0,5$ мм. Образцы готовили в виде пластин по $\{100\}$ или $\{110\}$ толщиной $0,3$ — $0,8$ мм, так что исследовали индивидуальные зоны и сектора роста, не наслаивающиеся друг на друга.

Большая часть алмазов разновидности I имеет явно выраженные зоны роста, которые свидетельствуют о многостадийности процесса их образования. Основные типы зон роста исследованных алмазов рассмотрены в работе [168] и иллюстрируются на рис. 42. Концентрическая зональность, проявляющаяся в чередовании зон по октаэдру (рис. 42, *a*—*в*), является следствием послойного роста граней $\{111\}$ алмаза. В редких алмазах чистых типов *Ia* и *III* зональность слабо выражена или отсутствует; по-видимому, такие кристаллы росли в наиболее стабильных условиях, при небольших пересыщениях в среде. При периодических изменениях обстановки роста появляются концентрические зоны, причем усложнение ее, препятствия растущему кристаллу со стороны вмещающей среды приводят к нарушению прямолинейности зон, появлению ступенчатости их с четко выраженной кристаллографической ориентацией (рис. 42, *б*, *в*). Невозмущенное развитие октаэдрических слоев приводит к образованию остросереберных октаэдров,

а при полицентрическом и грубопластинчатом росте граней могут образовываться алмазы комбинационных форм. Скорость роста последних самая высокая среди алмазов с послойным, тангенциальным ростом.

Сильные пересыщения в ростовой среде сопровождаются изменением механизма кристаллообразования, идет быстрый столбчатый (фибрилярный) рост алмаза, что способствует формированию кристаллов с секториальной зональностью. В зависимости от соотношения скоростей образования пирамид роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ в кристалле изменяется внутреннее строение (рис. 42, $z-e$). На рисунке показаны ростовые волокна (фибриллы), слагающие пирамиды по $\langle 100 \rangle$ и формирующие негранную бугорчатую поверхность отдельных участков алмаза. Точками показаны горизонты роста, определяемые как в [225].

Рассмотрим сначала распределение дефектов по концентрическим зонам в алмазах. Границы между зонами всегда четко выражены и сильно напряжены, благодаря чему при избирательном травлении зональной пластины из алмаза они протравливаются сильнее самих зон. Анализ распределения дефектов по зонам показывает следующее.

1. Зоны роста различаются содержанием разных азотных дефектов, но в пределах каждой зоны содержания дефектов A , $B1$ и $B2$, а, следовательно, и производных от них дополнительных дефектов, постоянны.

2. Более распространено чередование зон в алмазах со смешанным составом дефектов. При этом содержание дефектов A от зоны к зоне меняется меньше, чем дефектов $B1$ и $B2$. Значительных изменений общей концентрации азота при этом не обнаруживается. В большинстве случаев к периферии кристалла содержание дефектов $B1$ и $B2$ одновременно падает, а положение и полуширина полос (ν_{B2} и $\delta\nu_{B2}$) дефекта $B2$ показывают [133], что во внутренней части алмаза размеры образований дефекта $B2$ менее однородны по величине и в среднем больше, чем во внешней зоне.

3. Случаи чередования зон, содержащих только дефекты A или только $B1$, внутри кристаллов не наблюдались. У алмазов чистого типа Ia обычно дефект A распределен по кристаллу равномерно. В алмазах типа III зоны могут отличаться концентрацией дефектов $B1$, причем внутренние зоны, как правило, содержат дефектов $B1$ больше, чем периферийные. В некоторых из таких алмазов во внешней зоне наблюдаются азотные примеси в виде дефектов A , содержание которых, как правило, невелико; общее количество азота в них составляет $N_A \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Иногда к ним добавляются в очень небольшой концентрации и дефекты $B2$ [61].

4. Безазотные зоны в алмазах встречаются либо во внешней части кристаллов, либо в ядре, при этом общая концентрация азота в таких алмазах меньше обычной $c_N < 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В одних случаях внутренняя часть таких алмазов содержит азот в виде дефектов $B1$, концентрация которых увеличивается к центру кристалла. В других случаях безазотное ядро кристалла переходит во внешнюю зону с низким содержанием дефектов A . Алмазы с общей высокой концентрацией азота и с безазотными зонами в промежуточных частях алмаза почти не встречаются, кроме случаев, когда узкая безазотная зона образуется непосредственно вблизи границы, разделяющей зоны с разными механизмами роста (см. ниже). В промежуточных частях алмазов с общим пониженным содержанием азота могут встречаться зоны, только обедненные азотными примесями по сравнению с соседними зонами. Это подтверждает отмеченное ранее наблюдение о распространенности явления

постепенного изменения общей концентрации азотных примесей в алмазах.

Все эти факты можно объяснить с позиции представлений о высокотемпературном отжиге, происходящем как в период самого роста кристалла, так и в постгенетический период. Действительно, ядро алмаза как наиболее ранняя по времени образования часть кристалла отжигается сильнее его наружных частей. Это приводит к наблюдаемому увеличению содержания сложных дефектов $B1$ и $B2$ во внутренних частях алмаза, появлению в последних больших по размерам дефектов $B2$, что подтверждается работами Ю. А. Дуденкова, В. В. Бескрованова.

Рассмотрим результаты конкретного исследования распределения оптических активных дефектов в алмазе, близким по составу дефектов к типу III с безазотной внешней зоной. На Табл. XVI, в показана пластинка, избирательным травлением на которой выявлены центральная зона с высокой плотностью вытравившихся дефектов и периферийная практически безазотная зона. На фото показаны участки, на которых методом локального анализа по ИК-спектрам поглощения (диаметр светового зонда 0,29 мм) определены наборы дефектов: участок № 1 — $\alpha_{B1} = 9 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_A = \alpha_{B2} = 0$; участок № 2 — $\alpha_A = 1,4$; $\alpha_{B1} = 3$ и $\alpha_{B2} = 2,5 \text{ см}^{-1}$; участок № 3 — $\alpha_A = \alpha_{B1} = \alpha_{B2} = 0$. Используя для расчета зависимости, приведенные в табл. 13—15, отметим постепенное снижение общей концентрации примесного азота от центральной части к периферии кристалла. В то же время природный отжиг алмаза привел к формированию высокотемпературных дефектов $B1$ и $B2$. Последние вытравливаются в виде протяженных образований по $\langle 100 \rangle$, при этом в участке № 3 плотность этих дефектов настолько мала (10^9 см^{-3}), что они не регистрируются методом ИК-спектроскопии. Обращают на себя внимание большие размеры пластинчатых дефектов $B2$ во внешнем участке. По-видимому, это связано с низкой исходной концентрацией азота в этой зоне, что лимитирует множественное зарождение дефектов $B2$, тогда как температуры отжига достаточно велики для их диффузионного роста.

Случай образования дефектов A в периферийной части кристалла с ядром, содержащим дефекты $B1$, объясняется, по-видимому, незавершенным процессом отжига. Следует объяснить и те редкие случаи, когда на периферии зональных алмазов наблюдаются зоны с повышенным содержанием дефектов $B1$ и $B2$ малых размеров по сравнению с внутренней частью. Отклонение обсуждавшейся выше тенденции изменения содержания высокотемпературных азотных дефектов и их размеров от центра к периферии может быть связано с резким увеличением общей концентрации азота на последних стадиях роста кристалла, возможно, вследствие резкого изменения состава среды роста под действием тектонических процессов. В этом случае по кинетическим соображениям можно ожидать увеличения вероятности образования сложных азотных дефектов $B1$ и $B2$ на периферии кристалла.

Характер распределения азотных дефектов по кристаллу с концентрической зональностью позволяет считать, что, как правило, степень отжига уменьшается от центра к периферии. Это свидетельствует о том, что времена роста и отжига кристалла сравнимы. С этой точки зрения кажется понятным наличие в кристаллах резкой зональности даже при росте его в неизменной по химическому составу среде. Различия в содержании азотных примесей по зонам в этом случае целиком определяются скоростями роста. Таким образом, наборы дефектов в каждой зоне зависят как от концентрации азота, захваченного в процессе ее роста, так и от режимов отжига, обусловленных

ее очередностью образования (местоположения по отношению к центру). Диффузия азотных примесей при тех параметрах отжига, которым алмаз подвергается в природе, явно недостаточна не только для гомогенизации всего кристалла, но и для существенного размытия границ между зонами, хотя в некоторых случаях признаки такого размытия могут наблюдаться (Табл. XVI, *г*).

Рассмотрим распределение азотных дефектов в алмазах с секториальной зональностью (см. рис. 42, *г—е*). «Встречаемость» их в разных месторождениях различная и может служить одной из характеристик месторождения. Обычно содержание таких алмазов составляет от нескольких до $\sim 30\%$ кристаллов разновидности I. Секториальная зональность в этих алмазах определяется смешанным механизмом роста [241]. Пирамиды роста $\langle 111 \rangle$ формируются послойным ростом, а пирамиды $\langle 100 \rangle$ характеризуются скрыто-волоконистым ростом, благодаря чему поверхность соответствующей грани кристалла приобретает бугорчатый вид (рис. 42, *е*), если только она не заросла гладкими слоями $\{111\}$ в результате повторно начавшегося процесса алмазообразования (рис. 42, *д*). В результате нарастания слоев внешней оболочки кристалл приобретает октаэдрический облик.

На Табл. XVI, *д—ж* приведены картины секториальной зональности алмазной пластины, проявляющиеся в двулучепреломлении, избирательном травлении и топографии в лучах ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$), которые являются типичными для случая алмаза смешанного роста. Общее содержание азота, находящегося главным образом в виде дефектов *A* и *B1* во внутренних частях кристалла всех таких алмазов повышено. Встречаются алмазы, у которых $c_N \geq 3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Это отличие алмазов смешанного механизма роста от алмазов с тангенциальным ростом отмечалось выше и иллюстрируется рис. 43. В центральной части алмазной пластины отчетливо выделяются сектора по $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, границы между которыми сильно напряжены и потому сильнее травятся. В секторах по $\langle 100 \rangle$ всегда плотность включений выше, чем в секторах по октаэдру (Табл. XVI, *е*), что отмечалось и раньше в работах Лэнга и связывалось с быстрым фибриллярным ростом, способствующим захвату включений [241, 209].

Во внутренней части алмаза разные сектора имеют разный состав азотных дефектов, что было определено локальными измерениями по ИК-спектрам поглощения. Замечены следующие тенденции: в секторах по $\langle 111 \rangle$ и по $\langle 100 \rangle$ различия в содержании дефекта *A* обычно невелики и составляют $\sim 10\%$, но всегда $\alpha_A(\langle 111 \rangle) \geq \alpha_A(\langle 100 \rangle)$. В секторах по октаэдру интенсивности полос *B1* и *B2* всегда больше, чем в секторах по кубу, при этом разница для полос *B1* составляет 30—40%, для *B2* — 40—50%. При этом также в секторе $\langle 111 \rangle$ азотные пластинчатые дефекты достигают больших размеров, соответственно и дисперсия по размерам больше, чем в секторах по кубу, судя по различиям величин ν_{B2} и $\delta\nu_{B2}$. Распределение дефекта *A* в секторах по направлению от центра практически постоянно.

В секторах куба наблюдается всегда система линий 3107 и 1405 см^{-1} , а в спектре ФЛ — системы полос с бесфонными линиями 496,7 нм (*S3* дефект), 793 и 603,8; 700 и 788 нм. Первые две системы полос, как отмечалось выше, характерны для алмазов разновидностей II и III и этим подтверждают общность их фибриллярного, неслоевого роста. Последние три системы по отдельности не встречаются и наблюдаются во всех природных алмазах смешанного роста. Сектора по $\langle 111 \rangle$, как и оболочка кристалла почти не люми-

несцирует (Табл. XVI, ж). Для оболочки, возможно, это объясняется тушащим действием дефекта A , так как в РЛ оболочка проявляется интенсивным A -свечением в отличие от несветящейся внутренней части кристалла.

Оболочка таких алмазов имеет концентрическую зональность (рис. 42, д) и содержит почти вдвое меньше азота. В области переходной от сектора $\langle 100 \rangle$, образовавшегося по механизму фибриллярного роста, к сектору $\langle 111 \rangle$ оболочки, выросшей по тангенциальному механизму (Табл. XVI, з), резко падает концентрация азота, образуя узкую зону с малым содержанием азота, что показывают локальные измерения ИК-поглощения в участке a и что отмечалось также в работе [241]. В более периферийных частях оболочки общая концентрация азота немного растет, при этом характер распределения азотных дефектов такой, какой бывает при отжиге в процессе роста концентрически зональных алмазов.

В то же время для объяснения особенностей распределения дефектов во внутренней части алмазов смешанных механизмов роста можно сделать только предположение, что на первой стадии образования подобные алмазы растут антискелетно, так что сначала формируются пирамиды по $\langle 111 \rangle$, потом зарастают пирамиды $\langle 100 \rangle$. При этом в первых из них (как более ранних по генерации) процессы трансформации протекают полнее, образуется больше дефектов B_1 и B_2 с большими размерами последних. Однако следует учитывать и другие факторы, влияющие на протекание процессов трансформации дефектов. Одним из них является разница (хотя и небольшая) в исходной концентрации азота в пирамидах роста, которая может влиять на кинетику процессов, другим — субструктура кристалла (слои и ростовые волокна, слагающие пирамиды роста по $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ соответственно). Степень влияния их на распределение дефектов по пирамидам роста пока не известна.

В некоторых случаях встречаются кристаллы, секториальная зональность которых проявляется только в картинах двулучепреломления [113]. Исследования показали, что распределение азотных дефектов по такому кристаллу такое же, как в обычных концентрически зональных алмазах, т. е. в разных секторах алмаза не обнаружено различий α_{B_1} и α_{B_2} в участках, равноудаленных от центра кристалла. Это указывает на то, что кристаллы росли послойно, а наблюдаемое в двулучепреломлении секториальное строение обусловлено только распределением по секторам ростовых дислокаций, что подтверждается повышенной плотностью ямок травления в некоторых секторах и пучков дислокаций, наблюдаемых рентгенотопографией, по Лэнгу.

Таким образом, внутренняя морфология алмазов достаточно полно отражает историю образования кристалла. Анализ ее возможен только с привлечением представлений об отжиге и трансформации азотных дефектов, т. е. процессов старения алмаза, происходящих в природных условиях.

СОДЕРЖАНИЕ АЗОТНЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗАХ КАК СТАТИСТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УСЛОВИЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

При обсуждении особенностей реальной структуры монокристаллических алмазов установлена зависимость между составом азотных дефектов каждой разновидности, изменением общей концентрации азота и изотопного состава углерода в кристаллах и изменением во времени температуры роста (см. табл. 26, рис. 47). Таким образом, статистические характеристики содержания азотных дефектов в алмазах являются типоморфным признаком, отражающим условия их образования в каждом месторождении. Такой подход к оценке алмазов из разных регионов и месторождений разрабатывался несколькими авторами и рассмотрен в работах [139, 75, 18, 132].

Статистические кривые распределения алмазов строятся по содержанию примесного азота в виде одного из основных дефектов, которое выражается либо непосредственно в единицах концентрации примеси азота, либо в единицах интенсивности соответствующих главных полос дефекта. Чаще всего зависимости строятся для дефекта A , содержащегося в большинстве природных алмазов и наиболее просто определяемого. При построении кривых распределения, как правило, ограничиваются алмазами I разновидности, поскольку в большинстве месторождений содержание их максимально. В том случае, если среди исследуемых алмазов встречаются кристаллы других разновидностей, то это не нарушает общности подхода, так как все монокристаллические разновидности укладываются в единую схему последовательности образования алмазов в одном очаге роста. Исключение составляют поликристаллические разновидности. Установлено, что при изменении размеров алмазов одного месторождения от 0,05 до 0,5 кар. форма кривых распределения не меняется (рис. 51). Хотя мелкие классы алмазов содержат несколько больше алмазов с пониженной и повышенной концентрациями дефекта A , что подтверждается также работами [17, 245], это различие несущественно. Также замечено, что алмазы разного габитуса разновидности I из отдельных исследованных месторождений имеют практически совпадающие кривые распределения.

Экспериментально вариацией объема массива исследуемых алмазов показано, что для построения кривой распределения по α_A или N_A необходимо 50—100 кристаллов. Форма кривой распределения с одним максимумом (см. рис. 51) описывается законом нормального распределения, и при выборке из ~ 100 алмазов доверительная вероятность составляет 95%. На основании такого подхода изучались алмазы из нескольких месторождений и из нескольких россыпей, относящихся к разным алмазоносным районам. Некоторые из них, нормированные на равное число исследовавшихся алмазов, представлены на рис. 52, 53.

Сравнение кривых распределения между собой позволяет сделать главный вывод, заключающийся в том, что алмазы из разных месторождений характеризуются кривыми распределения по содержанию дефектов A . При этом алмазы из многих коренных месторождений имеют более одного максимума (например, для месторождений № 2 и 3 на рис. 52), положение которых устойчиво на шкале α_A (или N_A). Следовательно, каждая группа алмазов, соответствующая такому максимуму и имеющая свою нормальную кривую распределения, связана с вполне определенными p — T -условиями образования и послеростового отжига, а также с определенной геохимичес-

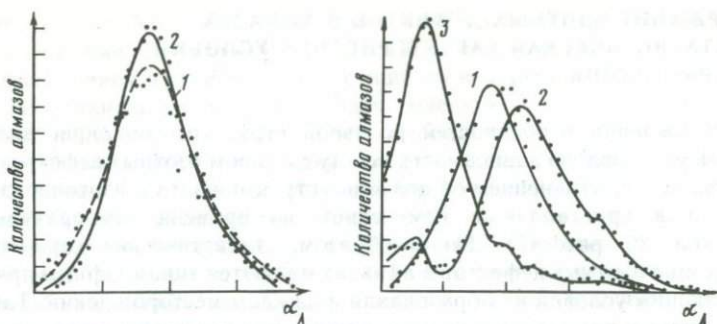


Рис. 51. Распределение алмазов разной размерности по содержанию дефектов A (α_A) из месторождения № 1

1 — размерность 0,05—0,10 кар. (исследовано 220 образцов); 2 — $> 0,21$ кар. (400 образцов)

Рис. 52. Распределение алмазов по α_A из коренных месторождений

1 — 700 кристаллов; 2 — 380; 3 — 320 (номера кривых соответствуют номерам месторождений)

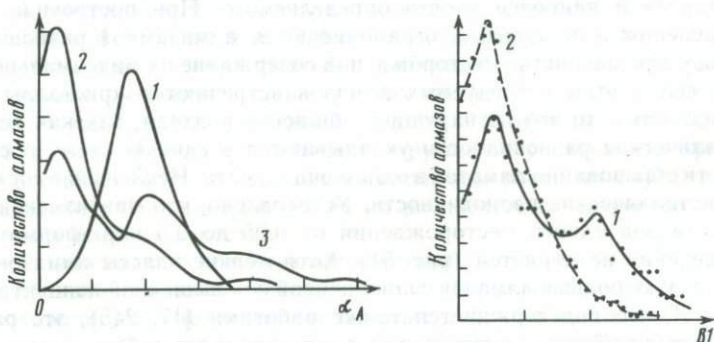


Рис. 53. Распределение алмазов по α_A из россыпных месторождений

1 — 620 кристаллов; 2 — 218; 3 — 62

Рис. 54. Распределение алмазов по высокотемпературным дефектам $B1$ из двух месторождений

кой обстановкой, которые в разных месторождениях могут повторяться в той или иной степени.

Построение кривых распределения для дефектов $B1$ и $B2$ показало, что эти кривые для алмазов из разных месторождений различаются между собой меньше, чем кривые для алмазов по дефекту A (рис. 54). Все кривые по α_{B1} и α_{B2} имеют по два основных максимума, положение которых более или менее постоянно. Индивидуальность алмазов из разных источников проявляется в различном соотношении максимумов.

Россыпные алмазы характеризуются более сложными кривыми распределения с несколькими максимумами (рис. 53). Причиной этого может быть то, что россыпи образуются из нескольких источников, каждому из которых свойственна своя совокупность условий образования и постгенетической истории. Следовательно, по форме кривых распределения россыпных алмазов можно судить об их коренных источниках.

Несмотря на возможность практического использования в геологии мето-

да сравнения кривых распределения по содержанию одного дефекта, очевидно, что статистическая обработка совокупности структурных дефектов как суммарной характеристики алмаза может дать более полные и важные результаты. Для этого предложено использовать методы многомерной статистики: кластерный и факторный анализы с применением для обработки результатов ЭВМ. Первый метод позволяет классифицировать совокупности кристаллов по сходности общих признаков в кластеры — группы близких по свойствам алмазов. Исходной ступенью второго анализа является корреляционная матрица, на основе которой выявляются взаимосвязи между признаками. Факторный анализ позволяет устанавливать тенденции изменчивости последних в зависимости от главных факторов, их информативность. Проиллюстрируем возможности методов при анализе алмазов из одного района [132]. Алмазы найдены в россыпях. Количественные характеристики азотных дефектов для них опубликованы в работах Ю. А. Клюева, Ю. А. Дуденкова, Ф. В. Каминского и др.

Задача решалась в двух вариантах, в первом — все кристаллы (31 шт.) характеризуются четырьмя признаками: α_A , α_{B1} , α_{B2} и α_{N3} . Во втором варианте к этим признакам добавлен пятый — ν_{B2} , характеризующий по положению полосы $B2$ размер дефекта $B2$, а, следовательно, вместе с α_{B1} и α_{B2} отражающий уровень развития процесса трансформации дефектов вследствие отжига. Заранее укажем, что включение пятого признака не внесло существенных добавлений в полученные результаты, поэтому ход решения задачи представляем для первого варианта.

Все количественные характеристики (признаки) приведены к одному порядку нормированием, наилучшим оказалось $y_{ji} = (x_{ji} - \bar{x}_j) / \sigma_j$, где индексы j и i — номера признака и кристалла; \bar{x}_j — среднее по совокупности признака; σ_j — среднеквадратичное отклонение. Кластерный анализ проводился в евклидовой метрике с помощью алгоритма последовательного выбора «ближайших соседей». Результаты представлены дендрограммой (рис. 55). Близкие по свойствам кристаллы объединяются в четыре группы: a , b , c и d . В группу a входят кристаллы смешанного типа $Ia + III$ физической классификации, для которых характерно одинаково сильное развитие дефектов A , $B1$ и $B2$ при слабых полосах дефекта $N3$, а также кристаллы № 18 и 20, близкие по свойствам к алмазам чистого типа Ia . Во второй группе собраны алмазы с пониженной концентрацией дефектов, в которых отсутствует дефект $N3$. Алмазы группы c по содержанию дефектов подобны алмазам группы a , но с более развитым дефектом $N3$. Алмазы группы d отличаются от всех кристаллов наибольшей концентрацией всех структурных дефектов. По степени близости (ось M , рис. 55) алмаз № 16 может быть отнесен к группе b .

Для анализа совокупности алмазов методом факторного анализа предварительно получена корреляционная матрица, отражающая взаимосвязь между азотными дефектами:

	α_A	α_{B1}	α_{B2}	α_{N3}
α_A	1,0	0,380	0,408	0,495
α_{B1}	—	1,0	0,751	0,559
α_{B2}	—	—	1,0	0,748
α_{N3}	—	—	—	1,0

Из нее следует, что наиболее информативным является первый признак — α_A так как он слабо связан с остальными, на это указывают наименьшие

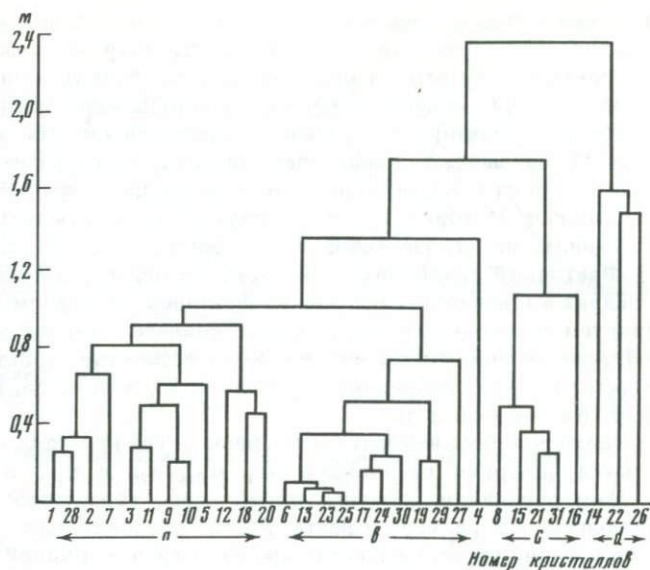


Рис. 55. Дендрограмма алмазов месторождения № 5 по четырем признакам: α_A , α_{B1} , α_{B2} и α_{N3}

числовые значения элементов матрицы в первой строке. Признаки α_{B1} , α_{B2} и α_{N3} взаимосвязаны. Наиболее сильная связь существует между дефектами $B1$ и $B2$ (75,1%); между дефектами $B2$ и $N3$ коэффициент корреляции — 74,8%, а между $B1$ и $N3$ — 55,9%. Замечания о существовании корреляции между дефектами $B2$ и $N3$ высказывались неоднократно выше и экспериментально подтвердились при трансформации центров в алмазе под действием нагрева в [77].

Вычисленные нормированные собственные значения показывают, что из двух каждый фактор несет следующее количество общей информативности: F_1 — 55,6%, F_2 — 29,5%.

Соответствующая матрица факторных нагрузок имеет вид:

Фактор	Нагрузка фактора	α_A	α_{B1}	α_{B2}	α_{N3}
F_1	a_{1j}	0,214	0,878	0,919	0,749
F_2	a_{2j}	0,962	0,135	0,216	0,434

Из матрицы видно, что фактор F_1 соответствует исходным признакам α_{B1} , α_{B2} и α_{N3} , в то время как фактору F_2 соответствует один признак α_A .

Расположение исследованных кристаллов в системе координат главных факторов показано на рис. 56. Преобладающее действие одного из факторов определяет принадлежность алмазов либо к типу Ia , либо к типу III ; их совместное действие приводит к возникновению алмазов смешанного типа $Ia + III$, причем смещение в поле положительного октанта сопровождается суммарным ростом содержания дефектов. Рассматривая распределение кристаллов с известными содержаниями дефектов по полю $\{F_1, F_2\}$ и учитывая вышеприведенную матрицу факторных нагрузок, можно утверждать, что фактор F_1 наиболее вероятно связан с условиями воздействия на алмаз. Увеличение значений фактора F_1 отражает влияние температуры, приводя-

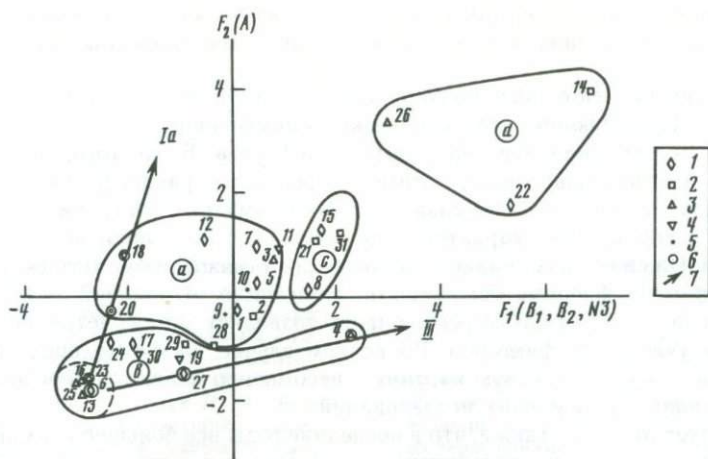


Рис. 56. Факторная диаграмма для алмазов месторождения № 5

1 — додекаэдронды; 2 — комбинационные; 3 — октаэдры; 4 — октаэдронды; 5 — обломки неясные; 6 — алмазы «чистых» типов по физической классификации; 7 — изменение содержания дефектов A и B_1 в алмазах чистых типов Ia и III

шее к образованию сложных дефектов B_1 и B_2 [77]. Фактор F_2 , связанный с содержанием дефекта A отражает скорость роста кристаллов и геохимические особенности среды, способствующие или препятствующие захвату азота алмазной решеткой.

Из диаграммы очевидно, что алмазы типа Ia образуются при сравнительно низких температурах в сравнительно узком интервале их значений, генезис алмазов типа III обусловлен более высокими температурами и происходит в большем температурном интервале. Алмазы с пониженным содержанием азотных примесей (кристаллы №№ 6, 13, 16 и 25) растут при самых низких температурах.

Фигуративные точки исследованных алмазов в поле $\{F_1, F_2\}$ группируются в обособленные области, соответствующие ранее выделенным кластерам и отражающие различие в условиях генезиса каждой. Сопоставим полученные данные с кривой распределения алмазов этого района по содержанию дефекта A (кривая 3 на рис. 53). Наличие двух отчетливо выраженных максимумов позволяет предполагать для исследованных алмазов связь по меньшей мере с двумя различными коренными источниками. На факторной диаграмме (рис. 56) кристаллы, соответствующие этим максимумам, входят в разные кластеры (b и a), что подчеркивает большую информативность факторного анализа по сравнению с методом одномерного построения кривых распределения по α_A (или N_A).

Очевидно, использование кластерного и факторного анализов для изучения типоморфизма алмазов построением в координатах главных факторов количественных данных о структурных примесях кристаллов позволит более конкретно сопоставлять особенности реальных условий их образования в различных кимберлитовых трубках. Не исключено, что использование в качестве признаков отношений концентраций дефектов может дать более отчетливую информацию. Но применение даже одномерных статистических кривых распределения по дефектам A дает возможность решать многие практически важные задачи поисковой геологии как при выявлении общности коренных

источников и россыпей, так и при оценке качества технических алмазов, поскольку оно в значительной мере определяется совокупностью азотных дефектов.

В заключение еще раз подчеркнем, что многие физические свойства алмаза, определяющие его технические применения, в значительной мере зависят от содержания и вида азотных дефектов. Более того, установлена тесная взаимосвязь между этими дефектами, распределением их по кристаллу, морфологией алмаза, особенностями его роста и постгенетической истории. Это характерно в основном для монокристаллических алмазов. На свойствах поликристаллических алмазов кроме того сказываются структурные и фазовые особенности, зависящие от условий образования. Но и тогда учет азотных дефектов часто позволяет вполне четко определить влияние указанных факторов. Во всяком случае, развитые представления дают достаточно целостную картину и несомненно являются перспективным направлением дальнейших исследований.

Следует отметить также, что в последние годы все большее внимание уделяется исследованиям, связанным с возможностью управления свойствами алмаза путем легирования его другими элементами как в процессе синтеза, так и методами имплантации. Успехи в этом направлении могут открыть широкую перспективу использования алмаза в новых для него областях техники.

1. Бакуль В. Н., Вишневский А. С., Гетьман А. Ф. и др. Некоторые оптические свойства полупроводниковых алмазов, синтезированных в системе Fe—Mg—Zn—C.— Синтет. алмазы, 1975, № 1, с. 3—6.
2. Балан Т. Р., Боримчук Н. И., Бочко А. Б. и др. Структурное исследование продуктов ударного сжатия графита.— Сверхтвердые материалы, 1983, № 3, с. 19—23.
3. Бартошинский З. В., Гневушев М. А. Внешняя симметрия якутских алмазов и условия их кристаллизации.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1969, Сер. 2, ч. 98, вып. 5, с. 560—567.
4. Бартошинский З. В. Основные морфологические типы кристаллов синтетического алмаза.— Минерал. сб. Львов. ун-та, 1966, вып. 1, № 20, с. 16—21.
5. Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Королев Д. Ф. Некоторые кристаллографические черты синтетических алмазов.— В кн.: Рост кристаллов. М.: Наука, 1967, т. 7, с. 109—115.
6. Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Лаптев В. А. Кинетика роста искусственных кристаллов алмаза различных габитусных типов.— Докл. АН СССР, 1971, 200, № 5, с. 1088—1091.
7. Безруков Г. Н., Лаптев В. А., Хателишвили Г. В. Морфологические характеристики и особенности двойниковых образований кристаллов алмаза марки САМ.— Алмазы, 1972, № 8, с. 1—8.
8. Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Хателишвили Г. В., Чернов Д. Б. Изучение состава включений в синтетических кристаллах алмаза методом локального анализа.— Докл. АН СССР, 1972, 204, № 1, с. 84—87.
9. Безруков Г. Н., Гафитуллина Д. С. Нейтронно-активационное исследование монокристаллов синтетического алмаза.— Алмазы и сверхтвердые материалы, 1975, № 11, с. 5—8.
10. Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Самойлович М. И. Синтетический алмаз. М.: Недра, 1976. 118 с.
11. Безруков Г. Н., Волкова Л. М., Якубова С. А. Онтогенез синтетических алмазов кубического габитуса.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, № 108, вып. 3, с. 259—261.
12. Белименко Л. Д., Клюев Ю. А., Лаптев В. А. и др. Влияние отжига монокристаллов алмаза в условиях их термодинамической стабильности на образование и превращение структурных дефектов.— Докл. АН СССР, 1981, 259, № 6, с. 1360—1363.
13. Белименко Л. Д., Самойлович М. И. Сравнительное электронно-микроскопическое изучение реальной структуры алмазов различного генезиса.— В кн.: Синтез минералов и экспериментальные исследования. М.: Недра, 1981, с. 154—160.
14. Белянкина А. В., Начальная Т. А., Созин Ю. И., Шульман Л. А. Рентгенографические данные и спектры ЭПР взрывных алмазов.— Синтет. алмазы, 1975, № 5, с. 5—7.
15. Белянкина А. В., Созин Ю. И., Черепенина Е. С., Бугакова Т. Я. К вопросу о структуре синтетических поликристаллических алмазов типа баллас и карбонадо.— Синтет. алмазы, 1976, № 2, с. 13—17.
16. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
17. Биленко Ю. М., Жихарева В. П. О содержании азота в микрокристаллах природных алмазов.— Геология и геофизика, 1979, № 9, с. 153—154.
18. Биленко Ю. М. Содержание азота в алмазах Якутских месторождений.— Геология и геофизика, 1979, № 7, с. 132—134.
19. Биленко Ю. М. Содержание азота в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы.— Геология и геофизика, 1983, № 3, с. 146—147.
20. Бокйй Г. Б., Епишина Н. И., Семенова-Тян-Шанская А. С. Травление октаэдрических граней якутских алмазов с целью подсчета плотности

- дислокаций.— Алмазы, 1968, № 4, с. 3—5.
21. *Бокий Г. Б., Никитин А. В., Пелин С. В.* Химический транспорт углерода азотсодержащими промежуточными соединениями как особенность механизма синтеза природных алмазов.— Докл. АН СССР, 1982, **266**, № 3, с. 711—714.
 22. *Борисенко В. А., Бутыленко А. К., Григорьев О. Н.* Влияние температуры и высоких давлений на механические свойства.— В кн.: Синтетические алмазы — ключ к техническому прогрессу. Киев: Наук. думка, 1977, ч. 1, с. 53—59.
 23. *Бочко Л. В., Григорьев О. Н., Джамаров С. С.* Влияние структурных факторов на механические свойства сверхтвердых материалов на основе нитрида бора.— Порошковая металлургия, 1979, № 10, с. 61—69.
 24. *Бутузов В. П., Лаптев В. А., Хателишвили Г. В.* Некоторые особенности изменения формы кристаллов алмаза при различных условиях синтеза.— В кн.: Синтез минералов и методы их исследования. М.: Недра, 1979, с. 61—64.
 25. *Вавилов В. С., Конорова Е. А.* Полупроводниковые алмазы.— Успехи физ. наук, 1976, **118**, № 4, с. 613—639.
 26. *Вавилов В. С., Конорова Е. А., Степанова Е. Б., Трухан Э. М.* Фотопроводимость алмаза ионно-легированного литием в ИК-области.— Физика и техника полупроводников, 1979, **13**, № 5, с. 1033—1036.
 27. *Варшавский А. В.* Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза. М.: Наука, 1968. 92 с.
 28. *Вишневецкий А. С., Суходольская О. В.* Простые формы кристаллов синтетического алмаза.— Минерал. сб. Львов. ун-та, 1966, № 20, вып. 4, с. 327—329.
 29. *Вишневецкий А. С., Белянкина А. В.* Включения в синтетических алмазах.— В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования в сухих окисных и силикатных системах. М.: Наука, 1972, с. 22—27.
 30. *Вишневецкий А. С., Поваренных О. С.* Субструктура мозаичных кристаллов в синтетического алмазу.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1974, № 4, с. 297—299.
 31. *Вишневецкий А. С.* Исследование структурных характеристик и свойств кристаллов синтетического алмаза.— Синтет. алмазы, 1976, вып. 1, с. 56—60.
 32. *Вустер У.* Диффузионное расстояние рентгеновских лучей в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 287 с.
 33. *Галимов Э. М., Каминский Ф. В., Ивановская И. Н.* и др. Исследование изотопного состава углерода алмазов Урала, Тимана, Саян, Украиния, 1978, № 3, с. 340—348.
 34. *Галимов Э. М., Кловев Ю. А., Ивановская И. Н.* и др. Корреляция изотопного состава углерода, морфологии и структурных особенностей монокристаллических алмазов из некоторых россыпей Якутии.— Докл. АН СССР, 1979, **249**, № 4, с. 958—962.
 35. *Галимов Э. М., Ивановская И. Н., Кловев Ю. А.* и др. Изотопный состав и особенности кристаллической структуры природных поликристаллов алмаза с лонсдейлитом.— Геохимия, 1980, № 4, с. 533—538.
 36. *Галимов Э. М., Коптиль В. И., Кловев Ю. А.* и др. Особенности распространности алмазов различного изотопного состава в россыпях северо-востока сибирской платформы.— В кн.: VIII Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ, 1980, с. 20—21.
 37. *Галимов Э. М., Ивановская И. Н., Каминский Ф. В.* и др. Новые данные по изотопному составу углерода алмазов из различных районов Советского Союза.— Тр. ЦНИГРИ, 1980, вып. 153, с. 19—29.
 38. *Геворкян Р. Г., Бабалян Г. Б., Бобриевский А. П.* и др. Мелкие алмазы из рыхлых отложений Армении.— Тр. Арм. Геол. о-ва, 1977, вып. 1, с. 191—206.
 39. *Геншафт Ю. С., Семенова-Тян-Шанская А. С., Налетов А. М., Бокий Г. Б.* Некоторые особенности структуры и свойств синтетических поликристаллических алмазов.— Докл. АН СССР, 1977, **236**, № 6, с. 1350—1353.
 40. *Гиппиус А. А., Зайцев А. М., Вавилов В. С.* Образование, отжиг и взаимодействие дефектов в ионно-имплантированных слоях природного алмаза.— ФТТ 1982, **16**, № 3, с. 404—411.
 41. *Гомон Г. О.* Алмазы. М.; Л.: Машиностроение, 1966. 146 с.
 42. *Горелик В. С., Кловев Ю. А., Максимов О. П.* и др. КР 2-го порядка и возможность проявления связанного состояния фононов в кри-

- сталлах алмаза.— В кн.: Теоретическая спектроскопия. М.: Науч. Совет по спектроскопии АН СССР, 1977, т. 6, с. 221—224.
43. *Горохов С. С.* К вопросу о коренных источниках мелких алмазов терригенных отложений.— Докл. АН СССР, 1975, **225**, № 5, с. 1145—1148.
 44. *Григорьев Д. П., Жабин А. Г.* Онтогенез минералов. М.: Наука, 1975. 339 с.
 45. *Григорьев О. Н.* Исследование пластических и прочностных свойств сверхтвердых материалов методами микровдавливаний.— Порошковая металлургия, 1982, № 1, с. 74—84.
 46. *Григорьев О. Н., Епифанов В. И., Кононенко В. И.* и др. Изучение поверхности алмаза методом избирательного травления.— В кн.: Металлофизика. Киев: Наук. думка, 1973, вып. 47, с. 81—89.
 47. *Дуденков Ю. А.* Изучение закономерности распределения оптически активных центров в природных алмазах: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1975, 28 с.
 48. *Елисеев А. П.* Термостимулированная люминесценция и послесвечение природных алмазов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск: СГУ, 1977. 20с.
 49. *Елисеев А. П., Соболев Е. В.* Туннельная люминесценция в природных алмазах.— Сверхтвердые материалы, 1979, № 1, с. 19—25.
 50. *Зайцев А. М., Гиппиус А. А., Вавилов В. С.* Люминесценция азотсодержащих примесно-дефектных комплексов в ионноимплантированных слоях природного алмаза.— Физика и техника полупроводников, 1982, **16**, № 3, с. 397—403.
 51. *Ильин В. Е.* Спектры поглощения и люминесценции примесных центров в алмазе: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1970. 21 с.
 52. *Каминский Ф. В., Семенова-Тян-Шанская А. С.* Исследование микротвердости природных алмазов с различным характером люминесценции.— Алмазы, 1969, № 6, с. 7—10.
 53. *Каминский Ф. В., Кляев Ю. А., Прокопчук Б. И.* и др. Первые находки карбонадо и новая находка балласа в Советском Союзе.— Докл. АН СССР, 1978, **242**, № 3, с. 687—689.
 54. *Каплянский А. А., Кольшкн В. И., Медведев В. Н., Скворцов А. П.* Инверсионная симметрия оптических центров алмаза.— ФТТ, 1970, **12**, № 12, с. 3530—3536.
 55. *Квасница В. И., Харкив А. Д., Вишневецкий А. А.* и др. Мелкие алмазы из кимберлитов и россыпей.— Минерал. журн., 1980, **2**, № 3, с. 10—52.
 56. *Квасница В. Н., Малоголовец В. Г., Вишневецкий А. С., Харкив А. Д.* ИК-спектры поглощения мелких природных алмазов.— Минерал. журн., 1980, **2**, № 2, с. 95—97.
 57. *Келли А.* Высокопрочные материалы. М.: Мир, 1976. 261 с.
 58. *Келли А., Никольсон Р.* Дисперсионное твердение. М.: Металлургия, 1966. 299 с.
 59. *Корбетт Дж., Бургуэн И. Ж.* Дефектообразование в полупроводниках.— В кн.: Точечные дефекты в твердых телах. М.: Мир, 1979, с. 9—162.
 60. *Кирова Н. Ф., Безруков Г. Н., Хателишвили Г. В.* О некоторых свойствах кристаллов синтетических алмазов, легированных азотом.— Алмазы, 1972, вып. 10, с. 3—7.
 61. *Кляев Ю. А., Рыков А. И., Зубков В. М.* Распределение азота в природных алмазах промежуточного типа.— Алмазы, 1969, № 5, с. 5—9.
 62. *Кляев Ю. А., Дуденков Ю. А., Семенова-Тян-Шанская А. С., Зубков В. М.* Двулучепреломление и микротвердость природных алмазов разных типов.— Алмазы, 1970, № 5, с. 11—13.
 63. *Кляев Ю. А.* Интенсивность полос в ИК-спектре поглощения природных алмазов.— Алмазы, 1971, № 6, с. 9—12; Алмаз природный. Светопропускание в диапазоне длин волн 0,2—25 мкм, ГСССД 36—38. М.: Стандарты, 1983. 6 с.
 64. *Кляев Ю. А., Непша В. И., Дуденков Ю. А.* и др. Спектры поглощения алмазов разных типов.— Докл. АН СССР, 1972, **203**, № 5, с. 1054—1057.
 65. *Кляев Ю. А., Непша В. И., Безруков Г. Н.* ИК-спектры синтетических алмазов.— Алмазы, 1972, № 5, с. 5—10.
 66. *Кляев Ю. А., Дуденков Ю. А., Непша В. И., Орлов Ю. Л.* Особенности оптических и микроволновых спектров монокристаллических разновидностей природных алмазов.— Алмазы, 1972, № 6, с. 1—7.
 67. *Кляев Ю. А., Дуденков Ю. А., Неп-*

- ша В. И. Некоторые особенности условий образования алмазов по формам их роста и распределению примесных оптически-активных центров.— *Геохимия*, 1973, № 7, с. 1029—1035.
68. Кляев Ю. А., Непша В. И., Безруков Г. Н. Примесные центры в алмазе с неглубокими энергетическими уровнями.— *Физика и техника полупроводников*, 1974, 8, № 8, с. 1619—1622.
69. Кляев Ю. А., Непша В. И., Дуденков Ю. А. О физической классификации алмазов.— В кн.: *Физико-химические свойства алмазов*. М.: НИИМАШ, 1974, № 3, с. 3—15.
70. Кляев Ю. А., Непша В. И., Налетов А. М. Спектры ЭПР и ИК-поглощения алмазов, легированных изотопами азота.— *ФТТ*, 1974, 16, № 11, с. 3259—3265.
71. Кляев Ю. А., Налетов А. М., Непша В. И. и др. Проявление оптически активных дефектов кристаллической решетки алмаза в аномальном рассеянии рентгеновских лучей.— *ФТТ*, 1977, 19, № 1, с. 14—19.
72. Кляев Ю. А., Непша В. И., Епишина Н. И. и др. Особенности структуры природных поликристаллических алмазов.— *Докл. АН СССР*, 1978, 240, № 5, с. 1104—1107.
73. Кляев Ю. А., Плотникова С. П., Смирнов В. И. Определение содержания оптически активных примесных дефектов в алмазах.— *Алмазы и сверхтвердые материалы*, 1979, № 5, с. 1—3.
74. Кляев Ю. А., Непша В. И., Смирнов В. И. и др. Исследование эксплуатационных характеристик волок из природных алмазов с различным содержанием азотных примесных микродефектов.— *Алмазы и сверхтвердые материалы*, 1979, № 1, с. 4—6.
75. Кляев Ю. А., Смирнов В. И., Непша В. И. Сравнительная характеристика алмазов из разных месторождений.— *Алмазы и сверхтвердые материалы*, 1979, № 11, с. 2—4.
76. Кляев Ю. А., Ивановская И. Н., Епишина Н. И. и др. Изотопный состав углерода природных алмазов с пониженным содержанием структурных азотных примесей.— В кн.: *Всесоюз. совещ. по геохимии углерода: Тез. докл.* М.: ГЕОХИ, 1981, с. 226—228.
77. Кляев Ю. А., Налетов А. М., Непша В. И. и др. Превращения опти-
- чески активных центров в синтетических алмазах под действием температуры.— *ЖФХ*, 1982, 56, № 3, с. 524—531.
78. Кляев Ю. А., Мухачев Ю. С., Непша В. И., Татаринев В. С. Электронические и оптические свойства синтетических полупроводниковых алмазов, выращенных с добавлением As.— В кн.: *Научно-технические и экономические вопросы алмазной обработки*. М.: НИИМАШ, 1983, с. 82—88.
79. Кравцов А. И., Кропотова О. И., Бобров В. А. и др. Изотопный состав углерода алмазов и графита из различных месторождений СССР.— В кн.: *VIII Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии: Тез. докл.* М.: ГЕОХИ АН СССР, 1978, с. 257—261.
80. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
81. Курдюмов А. В., Слесарев В. Н., Островская Н. Ф. и др. Кристаллическая структура лондлейлита, образующегося при высоких статических давлениях.— В кн.: *Физика и техника высоких давлений*. Киев: Наук. думка, 1981, с. 46—50.
82. Лаптев В. А., Бутузов В. П., Безруков Г. Н., Хателишвили Г. В. Влияние легирующих добавок на габитус, облик и некоторые физико-механические свойства кристаллов синтетического алмаза.— В кн.: *Синтез минералов и методы их исследования*. М.: Недра, 1976, с. 64—70.
83. Лаптев В. А., Новожилов А. И., Самойлович М. И. Влияние состава шихты на содержание парамагнитного азота в алмазах марки САМ.— *Синтет. алмазы*, 1977, № 4, с. 16—18.
84. Леммлейн Г. Г., Кляя М. О., Чернов А. А. Морфологическое исследование кристаллов искусственного алмаза.— *Кристаллография*, 1964, 9, вып. 2, с. 231—241.
85. Ленг Ф. Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице.— В кн.: *Разрушение и усталость*. М.: Мир, 1978, т. 5, с. 11—57.
86. Линский Д. Б., Свиначев С. В., Кляев Ю. А. и др. Устройство для измерения теплопроводности алмазов.— *Алмазы и сверхтвердые материалы*, 1975, вып. 4, с. 22—25.

87. Лисойван В. И. Новые экстра-рефлексы на рентгенограммах алмазов.— Докл. АН СССР, 1976, 230, с. 88—90.
88. Лисойван В. И. Слабые экстра-рефлексы на рентгенограммах алмазов.— Докл. АН СССР, 1978, 243, № 2, с. 342—344.
89. Лисойван В. И., Мальнев В. И. Микротвердость алмаза промежуточного типа.— Синтет. алмазы, 1978, вып. 4, с. 3—5.
90. Лисойван В. И. Проявление в диффузионном рассеянии рентгеновских лучей сегрегаций примесей по плоскостям октаэдра в алмазе.— ФТТ, 1979, 21, № 1, с. 240—242.
91. Лисойван В. И. Измерения параметров элементарной ячейки на однокристалльной инструменте. Новосибирск: Наука, 1982. 96 с.
92. Литвин Ю. А., Бутузов В. П. О росте кристаллов искусственного алмаза.— Докл. АН СССР, 1968, 181, № 5, с. 1123—1124.
93. Малдинз В., Секкерка Р. Морфологическая устойчивость частицы, растущей за счет диффузии или тепловода.— В кн.: Проблемы роста кристаллов. М.: Мир, 1968, с. 89—105.
94. Малооголовец В. Г. Изучение примесного состава и реальной структуры синтетических алмазов спектроскопическими методами: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев: ИПМ АН УССР, 1979. 21 с.
95. Мальнев В. И., Воронин Г. А., Дуб С. Н. Механические свойства синтетических алмазов.— В кн.: Физико-химические и технические основы технологии извлечения и сортировки сверхтвердых материалов. Киев: ИСМ АН УССР, 1983, с. 39—45.
96. Мартынович Е. Ф., Морозникова Л. В., Клюев Ю. А., Плотнокова С. П. Рентгенолюминесценция природных алмазов разных типов.— В кн.: Вопросы теории и практики алмазной обработки. М.: НИИМАШ, 1977, с. 28—38.
97. Милашев В. А. Физико-химические условия образования кимберлитов. Л.: Недра, 1972. 176 с.
98. Миусков В. Ф., Орлов Ю. Л. Рентгенодифракционное и топографическое изучение якутских алмазов.— Докл. АН СССР, 1966, 166, с. 198—201.
99. Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наук. думка, 1966. 56 с.
100. Надолинный В. А. Исследование дефектов в структуре алмаза методами ЭПР: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИФП СО АН СССР, 1978. 19 с.
101. Налетов А. М., Геншафт Ю. С., Зубков В. М. Электронно-микроскопическое исследование тонкой структуры алмазов.— Алмазы, 1972, № 5, с. 1—4.
102. Налетов А. М., Клюев Ю. А., Непша В. И. Форма и размеры примесных образований в алмазах.— ФТТ, 1977, 19, с. 1529—1531.
103. Налетов А. М., Клюев Ю. А., Непша В. И. и др. Рентгенографические исследования примесных образований в природных алмазах.— В кн.: Исследование синтетических алмазов, СТМ и инструментов из них. М.: НИИМАШ, 1977, с. 5—15.
104. Налетов А. М., Клюев Ю. А., Мильман Ю. В. Влияние В1-центров на твердость алмазов типа III.— Алмазы и сверхтвердые материалы, 1978, № 8, с. 1—2.
105. Налетов А. М., Клюев Ю. А., Григорьев О. Н. и др. Влияние оптически активных центров на прочностные свойства алмазов.— Докл. АН СССР, 1979, 246, № 1, с. 83—86.
106. Налетов А. М., Клюев Ю. А., Непша В. И. Критический коэффициент интенсивности напряжений — энергетический показатель прочности алмаза.— В кн.: Новые направления развития алмазной обработки. М.: НИИМАШ, 1981, с. 3—10.
107. Начальная Т. А., Шульцман Л. А. О связи между концентрациями парамагнитного азота и габитусом монокристаллических синтетических алмазов по данным ЭПР.— Синтет. алмазы, 1973, № 3, с. 11—13.
108. Начальная Т. А., Подзярей Г. А., Шульженко А. А. и др. Влияние легирующих добавок на вхождение парамагнитных примесей в кристаллы алмаза при синтезе.— В кн.: Физика и техника высоких давлений. Киев: Наук. думка, 1980, № 2, с. 41—45.
109. Непша В. И., Клюев Ю. А., Смирнов В. И. Соотношение концентраций азотных дефектов в алмазах.— В кн.: Направление совершенствования технологических возможностей алмазных инструментов

- и процессов обработки. М.: Машиностроение, 1982, с. 11—16.
110. *Непша В. И., Кляев Ю. А., Решетников Н. Ф.* и др. Влияние центров А и В1 на теплопроводность алмазов.— Сверхтвердые материалы, 1982, № 4, с. 28—34.
 111. *Нуруллаев Э. М., Самойлович М. И., Гасанов Э. М., Безруков Г. Н.* Определение концентрации примесей в синтетических алмазах методом нейтронного активационного анализа.— Алмазы и сверхтвердые материалы, 1976, № 1, с. 3—5.
 112. *Орлов Ю. Л.* Морфология алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 234 с.
 113. *Орлов Ю. Л.* Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 222 с.
 114. *Орлов Ю. Л., Каминский Ф. В.* «Карбонадо» с лонсдейлитом — новая (XI) разновидность поликристаллических агрегатов алмаза.— Докл. АН СССР, 1981, 259, № 2, с. 459—461.
 115. *Орлов Ю. Л., Бульенков Н. А., Мартовицкий В. П.* Сферокристаллы алмаза — новый тип природных монокристаллов, имеющих волокнистое строение.— Докл. АН СССР, 1982, 252, № 3, с. 703—707.
 116. *Оситинская Т. Д., Цендровский В. А., Вишневицкий А. С.* Устройство для измерения теплопроводности монокристаллов алмаза.— Инж.-физ. журн., 1977, № 4, с. 620—624.
 117. *Оситинская Т. Д.* Теплопроводность монокристаллов природных и синтетических алмазов.— Сверхтвердые материалы, 1980, № 4, с. 13—16.
 118. *Петрова Н. И., Безруков Г. Н.* Особенности внутренней морфологии синтетических алмазов.— В кн.: Синтез минералов и экспериментальные исследования. М.: Недра, 1981, с. 147—150.
 119. *Плотникова С. П., Кляев Ю. А., Парфианович И. А.* Длинноволновая ФЛ природных алмазов.— Минерал. журн., 1980, № 4, с. 75—80.
 120. *Плотникова С. П.* Особенности люминесценции алмазов в зависимости от их реальной структуры и условий роста: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Иркутск: ИГУ, 1981. 22 с.
 121. *Подольских Л. Д., Литвин Л. Т., Солодова Ю. П.* и др. Сравнительные исследования природных и синтетических алмазов с дисперсной примесью азота.— Синтет. алмазы, 1973, вып. 6, с. 14—17.
 122. *Полканов Ю. А., Еременко Г. К., Шульман Л. А.* и др. О структурных особенностях в спектрах ЭПР алмазов, содержащих гексагональную модификацию.— Синтет. алмазы, 1972, № 6, с. 32—36.
 123. *Радянский В. М., Никитин А. В., Санжарлинский Н. Г.* и др. Особенности спонтанной кристаллизации алмазов в присутствии связанного азота.— Сверхтвердые материалы, 1979, № 2, с. 8—11.
 124. *Романов О. Н., Ткач А. Н.* Микромеханическое моделирование вязкости разрушения металлов и сплавов.— Физико-химич. механика материалов, 1977, 13, с. 5—10.
 125. *Румянцев Г. С., Надеждина Е. Д., Малиновский Ю. А.* О лонсдейлит-содержащих поликристаллических алмазах.— Тр. ЦНИГРИ, 1980, вып. 153, с. 3—19.
 126. *Самойлович М. И., Безруков Г. Н., Бутузов В. П.* Электронный парамагнитный резонанс никеля в синтетическом алмазе.— Письма в ЖЭТФ, 1971, 14, вып. 10, с. 325—328.
 127. *Самойлович М. И., Бутузов В. П., Солодова Ю. П.* и др. ЭПР и оптические характеристики азотсодержащих комплексов в некоторых природных алмазах.— Алмазы, 1972, № 7, с. 1—7.
 128. *Самсоненко Н. Д., Шульга В. Г., Литвин Ю. А.* ЭПР в алмазах на дефектах непримесного характера.— Синтет. алмазы, 1970, № 3, с. 22—26.
 129. *Самсоненко Н. Д., Тимченко В. И., Емец В. А.* и др. Об электрических свойствах деформированного алмаза.— Кристаллография, 1980, 25, № 6, с. 1300—1302.
 130. *Сапожников В. М., Мартынович Е. Ф.* Центры люминесценции в алмазе.— В кн.: Люминесценция и электропроводность кристаллов с центрами окраски. Деп. в ВИНТИ, № 981—82, с. 193—200.
 131. *Семенова-Тян-Шанская А. С.* Исследование сопротивления алмаза износу при шлифовании.— В кн.: Новые направления развития алмазной обработки. М.: Машиностроение, 1981, с. 19—26.
 132. *Соболев В. К., Кляев Ю. А., Ко-*

- валев В. П. и др. Структурный типоморфизм Северо-Европейских алмазов.— Докл. АН СССР, 1983, 269, № 1, с. 200—204.
133. *Соболев Е. В., Лисойван В. И., Ленская С. В.* О пластичных образованиях в структуре природных алмазов.— ЖСХ, 1968, 9, № 6, с. 1029—1033.
 134. *Соболев Е. В., Литвин Ю. А., Самсоненко Н. Д.* и др. О состоянии примесного азота в искусственном алмазе.— ФТТ, 1968, 10, с. 2266—2268.
 135. *Соболев Е. В., Самсоненко Н. Д., Ильин В. Е.* и др. О преимущественном состоянии азота в природном алмазе.— ЖСХ, 1969, 10, с. 552—553.
 136. *Соболев Е. В., Лисойван В. И.* Примесные центры в алмазе.— В кн.: Тез. докл. 8-ой отчет. науч. конф. ИНХ СО АН СССР. Новосибирск: ИНХ, 1971, с. 60—61.
 137. *Соболев Е. В., Лисойван В. И.* Азотные сегрегации в алмазе.— В кн.: III симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых пленок и кристаллов: Тез. докл., Новосибирск, 1972, с. 72—78.
 138. *Соболев Е. В., Лисойван В. И.* О природе свойств алмазов промежуточного типа.— Докл. АН СССР, 1972, 204, № 1, с. 88—90.
 139. *Соболев Е. В., Квасница В. И.* О примеси азота в украинских алмазах.— Докл. АН СССР, 1973, 212, № 3, с. 709—711.
 140. *Соболев Е. В., Дубов Ю. И.* О некоторых особенностях рентгенолюминесценции природных и синтетических алмазов.— Синтет. алмазы, 1979, № 2, с. 3—11.
 141. *Соболев Е. В., Аксенов В. К.* Ионизация вакансий в алмазах типов Ia и IIa по данным спектров ЭПР.— Синтет. алмазы, 1979, № 1, с. 6—10.
 142. *Соболев Е. В., Юрвева О. П.* Собственные межузельные атомы в алмазе и кремнии вблизи дивакансий.— Физика и техника полупроводников, 1982, 16, № 8, с. 1513—1515.
 143. *Соболев Н. В.* Парагенезисы алмаза и проблема глубинного минералообразования.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1983, 112, № 4, с. 389—397.
 144. *Солодова Ю. П., Коток А. Д., Кулаков В. М.* и др. Типоморфные особенности одной из разновидностей кристаллов алмаза.— Тр. Минерал. музея АН СССР, 1974, 23, с. 104—112.
 145. *Солодова Ю. П., Подольских Л. Д., Литвин А. Т.* и др. Особенности строения природных алмазов V разновидности.— Кристаллография, 1975, 20, № 1, с. 90—95.
 146. *Сохр М. И., Футергендлер С. И.* Рентгенографические исследования образований кубический алмаз — лонсдейлит.— Кристаллография, 1974, 19, № 4, с. 759—762.
 147. *Стоунхэм А. М.* Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978, т. 2, с. 306—339.
 148. *Толанский С.* Сравнение синтетических и природных алмазов кубооктаэдрической формы.— В кн.: Синтетические алмазы в промышленности. Киев: Наук. думка, 1974, с. 36—41.
 149. *Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов. Киев: Наук. думка, 1975. 75 с.
 150. *Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневецкий А. С., Теремецкая И. Г.* Алмазы: Справ. Киев: Наук. думка, 1981. 61 с.
 151. *Фистуль В. И.* Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1977. 237 с.
 152. *Футергендлер С. И., Шеманин В. И., Хателишвили Г. В.* О составе и распределении включений в кристаллах синтетического алмаза.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1969, ч. 98, вып. 5, с. 568—573.
 153. *Хирт Дж., Лотте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 563 с.
 154. *Хольм Р.* Электрические контакты. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 362 с.
 155. *Чернов А. А.* О влиянии примесей на скорость роста кристалла.— В кн.: Рост кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 47—51.
 156. *Чернов А. А.* Теория устойчивости гранных форм роста кристаллов.— Кристаллография, 1971, 16, вып. 4, с. 842—863.
 157. *Шафрановский И. И.* Внешняя симметрия реальных кристаллов и симметрия питающей среды.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1954, ч. 83, вып. 3, с. 198—211.
 158. *Шафрановский И. И.* Ложные формы кристаллов и их минералогическое значение.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1959, ч. 88, вып. 1, с. 13—21.
 159. *Шафрановский И. И., Мокиевский В. А.* Условия роста, геометрия и симметрия скелетных кристаллов.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, ч. 85, вып. 2, с. 171—185.

160. Шеманин В. И. Гониометрическое изучение кристаллов синтетического алмаза.— Геология и геофизика, 1966, № 11, с. 116—118.
161. Шульженко А. А. Определение предела прочности синтетических алмазов при сжатии.— Синтет. алмазы, 1969, № 6, с. 27—36.
162. Шульман Л. А., Зарицкий И. М., Тихоненко К. А. Обменные пары примесных атомов азота в алмазе.— ФТТ, 1967, 9, № 7, с. 1964—1968.
163. Шульман Л. А. ЭПР на примесях N в синтетическом алмазе.— Синтет. алмазы, 1969, № 1, с. 8—13.
164. Шульман Л. А., Начальная Т. А., Островская Н. Ф., Подзярей Г. А. Спектры ЭПР и соответствующие им дефекты структуры в алмазах, содержащих лонсдейлит.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1981, 17, № 1, с. 48—53.
165. Щербакова М. Я., Соболев Е. В., Надолинный В. А. Электронный парамагнитный резонанс низкосимметричных примесных центров.— Докл. АН СССР, 1972, 204, № 4, с. 851—854.
166. Щербакова М. Я., Надолинный В. А., Соболев Е. В. Центр N 3 в природных алмазах по данным ЭПР.— ЖСХ, 1978, 19, № 2, с. 305—314.
167. Юрк Ю. Ю., Кашкаров И. Ф., Полканов Ю. А. и др. Алмазы песчаных отложений Украины. Киев: Наук. думка, 1973. 165 с.
168. Якубова С. А. Изучение внутренней морфологии природных кристаллов алмаза: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1981, 23 с.
169. Agrawal, Verma G. S. Lattice thermal conductivity at low temperatures.— Phys. Rev., 1962, vol. 126, N 1, p. 24—29
170. Allen B. P., Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond, including platelet formation.— Proc. Roy. Soc. London A, 1981, vol. 375, p. 93—104.
171. Angel B. R., Smith M. S. A., Charette J. J. Correlation between the nitrogen impurity content and the crystal habit of synthetic diamond.— Nature, 1968, vol. 218, N 5148, p. 1246—1248.
172. Bastin J. A., Mitchell E. W. J., Whitehouse J. Use of integrating sphere to distinguish between absorption and scattering in solids.— Brit. J. Appl. Phys., 1959, vol. 10, p. 412—416.
173. Berman R., Martinez M. The thermal conductivity of diamond.— Diamond Res., 1976, Suppl. Industr. Diamond Rev., p. 7—13.
174. Berman R., Foster E. L., Ziman J. M. The thermal conductivity of dielectric crystals: The effect of isotopes.— Proc. Roy. Soc. London A. 1956, vol. 237, N 1210, p. 344—354.
175. Berman R., Hudson P. R. W., Martinez M. Nitrogen in diamond: Evidence from thermal conductivity.— J. Phys. C: Solid State Phys., 1975, vol. 8, P. L430—L434.
176. Bovenkerk H. P., Bundy F., Hall H. et al. Preparation of diamond.— Nature, 1959, vol. 184, N 4693, p. 1094—1098.
177. Bovenkerk H. P. Some observation on the morphology and physical characteristics of synthetic diamonds.— Amer. Miner., 1961, vol. 46, N 7/8, p. 952—963.
178. Brookes C. A. Indentation hardness of diamond.— Diamond Res., 1971, Suppl. Industr. Diamond Rev., p. 12—15.
179. Bundy F. P., Kasper J. S. Hexagonal diamond — a new form of carbon.— J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, N 9, p. 3437—3446.
180. Burgemeister E. A. Thermal conductivity of natural diamond between 320 and 450 K.— Physica B, 1978, vol. 93, N 2, p. 165.
181. Burgemeister E. A. Thermal conductivities of diamonds with absorptions near 8,4 mkm.— J. Phys. C: Solid State Phys., 1980, vol. 13, N 33, p. L963—L968.
182. Bursill L. A., Barry J. C., Hudson P. R. W. Fresnell diffraction at 100 platelets in diamond: An attempt at defect structure analysis by high-resolution (3Å) phase-contrast microscopy.— Philos. Mag., 1978, vol. A37, N6, p. 789—812.
183. Bursill L. A., Hudson P. R. W. High resolution (3Å) phase contrast studies of defects in diamond.— Diamond Res., 1978, Suppl. Industr. Diamond Rev., p. 11—16.
184. Cannon P., Conlin E. F. Formation of diamond. 3. Effects of silicon on the nucleation and growth of diamond: Comparison of effects with other light atom impurities.— J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, N 11, p. 4550—4554.
185. Charette J. J. Natural and synthetic diamond under IR light.— Industr. Diamond Rev., 1966, vol. 26, N 305, p. 144—148.
186. Chrenko R. M., Strong H. M., Tuft R. E. Dispersed paramagnetic

- nitrogen content of large laboratory diamonds.—*Philos. Mag.*, 1971, vol. 23, p. 313—318.
187. *Chrenko R. M.* Boron, the dominant acceptor in semiconducting diamond.—*Phys. Rev.*, 1973, vol. B7, N 10, p. 4560—4567.
 188. *Chrenko R. M., Tuft R. E., Strong H. M.* Transformation of the state of nitrogen in diamond.—*Nature*, 1977, vol. 270, p. 141—144.
 189. *Clark C. D., Ditchburn R. W., Dyer H. B.* The absorption spectra of natural and irradiated diamonds.—*Proc. Roy. Soc. London A*, 1956, vol. 234, N 1198, p. 363—381.
 190. *Collins A. T.* Visible luminescence from diamond.—*Industr. Diamond Rev.*, 1974, N 4, p. 131—137.
 191. *Collins A. T.* Migration of nitrogen in electron irradiated typed Ib diamond.—*J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1978, vol. 11, N 10, p. L417—L422.
 192. *Davies G.* Some properties of nitrogen in diamond.—*Diamond Res.*, 1972, *Suppl. Industr. Diamond Rev.*, p. 21—29.
 193. *Davies G., Summersgill I.* Nitrogen dependent optical properties of diamond.—*Diamond Res.*, 1973, *Suppl. Industr. Diamond Rev.*, p. 6—15.
 194. *Davies G.* Charge states of vacancy in diamond.—*Nature*, 1977, vol. 269, N 5628, p. 498—500.
 195. *Davies G.* The optical properties of diamond.—In: *Chemistry and physics of carbon*/Ed. P.L.Walker, P.A.Thrower, 1977, vol. 13, p. 1—143.
 196. *Dyer H. B., Raal F. A., du Preez L., Loubser I. H. W.* Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond.—*Philos. Mag.*, 1965, vol. 11, N 112, p. 763—774.
 197. *Elliott R. I.* Speculation on the centres formed by nitrogen in diamond.—*Proc. Phys. Soc.*, 1960, vol. 76, p. 787—791.
 198. *Evans A. G.* Energies for crack propagation in polycrystalline MgO.—*Philos. Mag.*, 1970, vol. 22, N 178, p. 841—852.
 199. *Evans A. G., Charles E. A.* Fracture toughness determinations by indentation.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1976, vol. 59, N 7/8, p. 371—372.
 200. *Evans A. R., Wilshaw T. R.* Quasi-static solid particle damage in brittle solids. I. Observations, analysis and implications.—*Acta met.*, 1976, vol. 24, p. 939—956.
 201. *Evans T., Phaal C.* Imperfections in type I and type II diamonds.—*Proc. Roy. Soc. London A*, 1962, vol. 270, N 1343, p. 538—552.
 202. *Evans T., Wild R. K.* Plastik bending of diamond plates.—*Philos. Mag.*, 1965, vol. 12, N 117, p. 479—486.
 203. *Evans T., Sykes J.* Indentation or hardness of two type diamond in temperature interval 1500—1850°C.—*Philos. Mag.*, 1974, vol. 29, p. 135—147.
 204. *Evans T.* Changes produced in the distribution of nitrogen in diamond by high temperature-high pressure treatments.—*Diamond Res.*, 1978, *Suppl. Industr. Diamond Rev.*, p. 17—22.
 205. *Evans T., Qi Z.* The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamond.—*Proc. Roy. Soc. London A*, 1982, vol. 381, N 1780, p. 159—178.
 206. *Evans T., Qi Z., Maguire J.* The stages of nitrogen aggregation in diamond.—*J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1981, vol. 14, N 12, p. 378—380.
 207. *Frank F. C.* Defects in diamond.—In: *Science and technology of industrial diamonds*/Ed. J. Burls. L., 1967, vol. 1, p. 119—135.
 208. *Giardini A. A., Tydings J. E.* Diamond synthesis: Observations on the mechanism of formation.—*Amer. Miner.*, 1962, vol. 47, N 11/12, p. 1393—1421.
 209. *Hanley P. L., Kislawi J., Lang A. R.* On topographically identifiable sources of cathodoluminescence in natural diamonds.—*Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, 1977, vol. 284, N 1324, p. 329—368.
 210. *Hardy J. R., Smith S. D.* Two-phonon IR lattice absorption in diamond.—*Philos. Mag.*, 1961, vol. 6, p. 1163—1172.
 211. *Hudson P. R. W., Phakey P. P.* Observation of planar faults of giant platelets in natural diamond.—*Phys. status solidi (a)*, 1976, vol. 36, p. 627—636.
 212. *Hudson P. R. W., Phakey P. P.* Defects in natural type Ib diamond.—*Nature*, 1977, vol. 269, N 5625, p. 227—229.
 213. *Hull E. H., Malloy G. T.* The strength of diamond.—*J. Eng. Industr.*, 1966, vol. 88, p. 373—378.
 214. *Humble P.* The structure and mechanism of formation of platelets in natural type Ia diamond.—*Proc. Roy. Soc. London A*, 1982, vol. 381, N 1780, p. 65—81.

215. *James P. F., Evans T.* Diffraction contrast from precipitates in type I diamond.— *Philos. Mag.*, 1965, vol. 11, p. 113—129.
216. *Jeynes C.* Natural polycrystalline diamond.— *Industr. Diamond Rev.*, 1978, N 1, p. 14—23.
217. *Kaiser W., Bond W. L.* Nitrogen, a major impurity in common type I diamond.— *Phys. Rev.*, 1959, vol. 115, p. 857—863.
218. *Kiflawi I., Lang A. R.* On the correspondence between cathodoluminescence images and X-ray diffraction contrast images of individual dislocations in diamond.— *Philos. Mag.*, 1976, vol. 33, N 4, p. 697—701.
219. *Lang A. R.* A proposed structure for nitrogen impurity platelets in diamond.— *Proc. Phys. Soc.*, 1964, vol. 84, p. 871—876.
220. *Lang A. R.* On the growth-sectorial dependence of defects in natural diamonds.— *Proc. Roy. Soc. London A*, 1974, vol. 340, p. 233—248.
221. *Lang A. R.* Space-filling by branching columnar single-crystal growth: An example from crystallization of diamond.— *J. Cryst. Growth*, 1974, vol. 23, p. 151—153.
222. *Lawn B. R., Marshall D. B.* Hardness, toughness and brittleness: An indentation analysis.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1979, vol. 62, N 7/8, p. 347—350.
223. *Lightowers E. C., Collins A. T.* Boron measurements in natural semiconducting diamond.— *Diamond Res.*, 1976, *Suppl. Industr. Diamond Rev.*, p. 14—26.
224. *Moore M., Lang A. R.* On the internal structure of natural diamonds of cubic habit.— *Philos. Mag.*, 1972, vol. 26, N 6, p. 1313—1327.
225. *Orlov Yu. L., Bulionkov N. A., Martovitsky V. R.* A study of the internal structure of variety III diamonds by X-ray section topography.— *Phys. and Chem. Miner.*, 1982, N 8, p. 105—111.
226. *Phaal C.* The absorption spectra and irradiation of plastically deformed diamond.— *Philos. Mag.*, 1964, vol. 11, N 110, p. 369—378.
227. *Phakey P. P., Hudson P. R. W.* Transmission electron microscope study of imperfections in type I diamond.— *Ind. J. Phys.*, 1978, vol. A52, p. 365—372.
228. *Physical properties of diamond*/Ed. R. Berman. Oxford: Clarendon press, 1965. 443 p.
229. *Properties of diamond*. Ed: *Industr. Diamond Inform. Bur.*, 1968. 8 p. (*Suppl. Industr. Diamond Rev.*; N 329).
230. *Schorr A. J.* A comprehensive study of diamond as a microwave device heat sink material.— In: *Proc. Intern. industr. diamond conf.*, Chicago, Ill., USA, 20—22 Oct. 1969. Chicago, 1969, p. 185—190.
231. *Seal M.* Diamond heat sink — a state of the art review.— *Industr. Diamond Rev.*, 1971, N 11, p. 464—469.
232. *Sellshop J. P.* et al. Ion beam analyses in relation to the physical properties of diamond.— *Nuclear Instr. Methods*, 1978, vol. 149, N 1—3, p. 321—328.
233. *Shocley W.* Dislocations and edge states in diamond crystal structure.— *Phys. Rev.*, 1953, vol. 91, N 1, p. 228—234.
234. *Slack G. A.* Nonmetallic crystals with high thermal conductivity.— *J. Phys. and Chem. Solids*, 1973, vol. 34, N 2, p. 321—335.
235. *Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles J. L., Lasher G. I.* Electronspin resonance of nitrogen donors in diamond.— *Phys. Rev.*, 1959, vol. 115, p. 1546—1552.
236. *Smith S. D., Taylor W.* Optical phonon effects in the IR spectrum of acceptor centres in semiconducting diamond.— *Proc. Phys. Soc.*, 1962, vol. 79, p. 1142—1153.
237. *Solin S. A., Ramdas A. E.* Raman spectrum of diamond.— *Phys. Rev.*, 1970, vol. B1, N 4, p. 1687—1698.
238. *Strong H. M., Chrenko R. M.* Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond.— *J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 75, N 12, p. 1838—1843.
239. *Sumida N., Lang A. R.* On «spike» diffuse reflections in electron diffraction patterns of diamonds.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1982, vol. 15, p. 266—274.
240. *Sutherland G. B. B. M., Blackwell D. E., Simeral W. G.* The problem of two types of diamond.— *Nature*, 1954, N 4437, p. 901—904.
241. *Suzuki S., Lang A. R.* Internal structures of natural diamonds revealing mixed-habit growth.— *Diamond Res.*, 1976, *Suppl. Industr. Diamond Rev.*, p. 39—47.
242. *Takagi M., Lang A. R.* X-ray Bragg reflexion, spike reflexion and UV absorption topography of diamond.—

- Proc. Roy. Soc. London A, 1964, vol. 281, N 1386, p. 310—322.
243. The properties of diamond/Ed. J. E. Field. Acad. press, 1979. 674 p.
244. *Tolansky S., Sunagawa I.* Interferometric studies on synthetic diamonds.—*Industr. Diamond Rev.*, 1960, N 235, p. 106—109.
245. *Tolansky S., Rawle-Cope M.* Type II abundance in natural microdiamonds.—*Mater. Res. Bull.*, 1969, vol. 4, N 8, p. 555—562.
246. *Trueb L. F.* Microstructural study of diamonds synthesized under conditions of high temperature and moderate explosive shock pressure.—*J. Appl. Phys.*, 1971, vol. 42, N 2, p. 503—509.
247. *Trueb L. F., Butterman W. C.* Carbonado-microstructural study.—*Amer. Miner.*, 1969, vol. 54, p. 412—425.
248. *Trueb L. F., Barrett Ch. S.* Microstructural investigation of ballas diamond.—*Amer. Miner.*, 1972, vol. 57, p. 1664—1686.
249. *Turk L. A., Klemens P. G.* Phonon scattering by impurity platelet precipitates in diamond.—*Phys. Rev.*, 1974, vol. 9, p. 4422—4427.
250. *Vandersande J. W.* A correlation between the IR absorption features and the low temperature thermal conductivity of different types of natural diamonds.—*J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1980, vol. 13, N 5, p. 759—764.
251. *Vandersande J. W.* Low temperature thermal conductivity of natural type II diamonds.—*Diamond Res.*, 1973, *Suppl. Industr. Diamond Rev.*, p. 21—27.
252. *Walker J.* Optical absorption and luminescence in diamond.—*Rep. Progr. Phys.*, 1979, vol. 42, p. 1606—1659.
253. *Wentorj R. H.* Some studies of diamond growth rates.—*J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 75, N 12, p. 1833—1837.
254. *Wight D. R., Dean P. J., Lightowers E. S., Mobsby C. D.* Luminescence from natural and man-made diamond in the near IR.—*J. Luminescence*, 1971, vol. 4, p. 169—193.
255. *Wild R. K., Evans T., Lang A. R.* Birefringence, X-ray topography and electron microscope examination of the plastic deformation of diamond.—*Philos. Mag.*, 1967, vol. 15, N 134, p. 267—279.
256. *Woods G. S.* Investigation of stacking fault and microtwin in synthetic diamond.—*Philos. Mag.*, 1971, vol. 23, p. 473—484.
257. *Woods G. S.* Electron microscopy of «giant» platelets on cube planes in diamond.—*Philos. Mag.*, 1976, vol. 34, p. 993—1012.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава I. ОПТИЧЕСКИЕ И ЭПР СПЕКТРЫ АЛМАЗОВ	5
Показатель преломления, дисперсия и собственное поглощение алмаза	6
Основные оптически-активные дефекты	10
Физическая классификация алмаза	14
Дополнительные примесные и собственные дефекты алмаза	18
Дефекты в синтетических алмазах	44
Дефекты в полупроводниковых алмазах	51
Глава II. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОВ	55
Электронно-микроскопические и другие методы исследования дефектов в структуре алмаза	55
Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в алмазах	56
Физико-механические свойства алмаза	63
Глава III. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АЛМАЗОВ	76
Методы измерения теплопроводности алмазов	77
Теоретическое выражение коэффициента теплопроводности	81
Теплопроводность алмазов типов <i>IIa</i> и <i>IIb</i>	86
Влияние дефектов <i>A</i> , <i>B1</i> , <i>B2</i> и <i>C</i> на теплопроводность алмазов	92
Глава IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ	104
Превращения дефектов алмаза в метастабильных условиях	105
Превращения дефектов в условиях стабильности алмаза	106
Глава V. МОДЕЛИ ДЕФЕКТОВ <i>C</i>, <i>A</i>, <i>B1</i>, И <i>B2</i>	113
Глава VI. МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА КАК ОТРАЖЕНИЕ УСЛОВИЙ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ	121
Равновесная форма кристаллов алмаза, их габитус, облик	127
Внешняя и внутренняя морфология кристаллов синтетического алмаза в зависимости от условий кристаллизации	135
Определение концентраций и распределения примесей в кристаллах синтетического алмаза методом нейтронно-активационного анализа	152
Аксессуары роста и растворения на гранях кристаллов алмаза	155

Глава VII. ТИПОМОРФИЗМ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ	163
Взаимосвязь примесных дефектов, внешней морфологии и условий роста синтетических алмазов	164
Особенности реальной структуры и изотопного состава углерода монокристаллических и поликристаллических разновидностей природных алмазов	165
Природные мелкие алмазы	195
Распределение оптически-активных азотных дефектов по зонам роста алмазов разновидности I	198
Содержание азотных дефектов в алмазах как статистическая характеристика условий их образования	203
ЛИТЕРАТУРА	209

Природные
и синтетические
АЛМАЗЫ

*Утверждено к печати
Институтом геологии
рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии АН СССР*

Редактор *В.И. Финько*
Редактор издательства *Е.Д. Лебедева*
Художник *Л.А. Григорян*
Художественный редактор *М.Л. Храмцов*
Технический редактор *И.И. Джоиева*
Корректор *И.Г. Мартянова*

Фотонабор выполнен во 2-ой типографии
издательства "Наука"

ИБ № 31262

Подписано к печати 06.04.86. Т — 03556
Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Литературная. Печать офсетная
Усл. печ. л. 14,0 + 1,0 вкл. Усл. кр.-отт. 15,2
Уч.-изд. л. 20,6. Тираж 1400 экз.
Тип. зак. 70. Цена 3 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука" 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"
ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ:**

Барит. — 25 л. — В пер. 4 р. 30 к.

В книге рассмотрены закономерности образования и размещения баритовых и баритосодержащих месторождений, минеральный состав, физико-химическая обстановка их возникновения, вопросы качества минерального сырья и применения баритовых руд.

Для геологов, минералогов и геохимиков.

Белов Н.В. Структурная кристаллография. 18 л. — 2 р. 70 к.

В оригинальной и доступной форме изложены основные представления о кристаллическом состоянии вещества — решетчатом строении. Приводятся доказательства важной теоремы примитивности основного параллелепипеда кристаллической решетки, вводятся понятия узловых плоскостей, прямой и обратной решеток, доказываются основные теоремы решетчатой кристаллографии. Во второй части излагается вывод пространственных групп симметрии кристаллов, названный автором "классным методом".

Для геологов, минералогов, кристаллографов и геохимиков.

Кора выветривания. Вып. 19. — 20 л. — 3 р.

Сборник содержит новый материал по корам выветривания и связанными с ними остаточными и осадочными рудными месторождениями. Приведены новые данные по минералогии коры выветривания и результаты экспериментальных исследований условий кристаллизации минералов гидроокиси алюминия. Описаны вторичные процессы, изменяющие кору выветривания после ее образования, но до ее захоронения. Рассмотрены вопросы теории формирования коры выветривания.

Для геологов, минералогов и геохимиков.

Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. — 18 л. — 2 р. 70 к.

В монографии рассмотрены вопросы действия и аналитического применения новых органических реагентов и хелатных сорбентов в анализе минеральных объектов. Приведено описание новых методов концентрирования и избирательного определения элементов из растворимых минеральных объектов: лантаноидов, ниобия, меди, алюминия, кальция, ванадия, вольфрама, молибдена.

Для геологов, химиков, минералогов и геохимиков.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазинов "Книга-почтой" "Академкнига":

- Магазины "Книга-почтой":*
- 252030 Киев, ул. Пирогова, 4
197345 Ленинград, Петрозаводская, 7
117192 Москва, Мичуринский пр-т, 12
- Магазины "Академкнига" с указанием отделов "Книга-почтой":*
- 480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97 /"Книга-почтой"/
370005 Баку, ул. Коммунистическая, 51 /"Книга-почтой"/
232600 Вильнюс, ул. Университето, 4
690088 Владивосток, Океанский пр-т, 140 /"Книга-почтой"/
320093 Днепрпетровск, пр-т Гагарина, 24 /"Книга-почтой"/
734001 Душанбе, пр-т Ленина, 95 /"Книга-почтой"/
375002 Ереван, ул. Туманяна, 31
664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289 /"Книга-почтой"/
420043 Казань, ул. Достоевского, 53 /"Книга-почтой"/
252030 Киев, ул. Ленина, 42
252142 Киев, пр-т Вернадского, 79
252030 Киев, ул. Пирогова, 2
277012 Кишинев, пр-т Ленина, 148 /"Книга-почтой"/
343900 Краматорск, Донецкой обл., ул. Марата, 1 /"Книга-почтой"/
660049 Красноярск, пр-т Мира, 84
443002 Куйбышев, пр-т Ленина, 2 /"Книга-почтой"/
- 191104 Ленинград, Литейный пр-т, 57
199164 Ленинград, Таможенный пер., 2
196034 Ленинград, В/О, 9 линия, 16
220012 Минск, Ленинский пр-т, 72 /"Книга-почтой"/
103009 Москва, ул. Горького, 19-а
117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7
630076 Новосибирск, Красный пр-т, 51
630090 Новосибирск, Морской пр-т, 22 /"Книга-почтой"/
142284 Протвино, Московской обл., ул. Победы, 8
142292 Пушкино, Московской обл., МР, "В", 1
620161 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 /"Книга-почтой"/
700000 Ташкент, ул. Ю. Фучика, 1
700029 Ташкент, ул. Ленина, 73
700070 Ташкент, ул. Ш. Руставели, 43
700185 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 /"Книга-почтой"/
634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18
634050 Томск, Академический пр-т, 5
450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 /"Книга-почтой"/
450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49
720000 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42 /"Книга-почтой"/
310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 /"Книга-почтой"/

3 р. 20 к.

4606