

УДК 546.26-126+549.07+549.211

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Н. БЕЗРУКОВ, В. П. БУТУЗОВ, В. А. ЛАПТЕВ

КИНЕТИКА РОСТА ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА РАЗЛИЧНЫХ ГАБИТУСНЫХ ТИПОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 3 VII 1970)

Установлено, что форма кристаллов алмаза является в первую очередь функцией температуры кристаллизации. В зависимости от температурных режимов при выращивании алмаза, при прочих равных условиях, могут быть получены различные морфологические формы от куба до октаэдра (¹). В данном случае условно выделено 5 габитусных типов с различно усеченными вершинами куба и октаэдра (рис. 1): I — кубы, II — кубы с притупляющими гранями октаэдра, III — средняя промежуточная форма между кубом и октаэдром — кубооктаэдр, IV — октаэдр с притупляющими

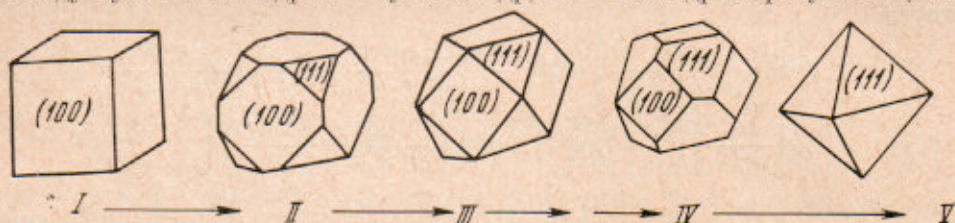


Рис. 1. Различные габитусные типы синтетических кристаллов алмаза

гранями куба и V — октаэдр. Этих форм может быть выделено больше или меньше, в зависимости от детальности морфологических характеристик.

Экспериментальным путем было установлено, что зарождение кристаллов происходит на протяжении всего времени синтеза. Поэтому при определении средней скорости роста использовались наиболее крупные кристаллы алмаза, предположительно зародившиеся в начальную стадию кристаллизации. В этом случае средняя скорость роста кристаллов определяется как $V = l / (t - t_1)$, где t — время синтеза, t_1 — поправка, учитывающая время установления заданных параметров синтеза в реакционной камере. Допустимо точная оценка параметров синтеза позволила установить, что заданная температура достигается не мгновенно, а по истечении определенного времени. Для конкретно рассматриваемых серий опытов эта поправка составляла 5 сек., а погрешность в определении средней скорости роста кристаллов алмаза составила $\pm 8\%$. Наличие градиентов по давлению и температуре в реакционной камере, их изменение в процессе кристаллизации алмаза позволяет реализовать в течение одного опыта целую гамму различных термодинамических и физико-химических условий. Это объясняет и образование в одном опыте кристаллов самой разнообразной формы, различного цвета, с различным соотношением неструктурных примесей.

Высокие давления и температуры способствуют образованию сдвоенных кристаллов, сростков, формирование которых проходило при повышенных скоростях роста. Скорость роста зависит также от продолжительности процесса кристаллизации.

Реализация процесса выращивания алмазов может быть осуществлена лишь при строго закономерном сочетании условий $P - T$. При этом для конкретных параметров характерно преимущественное зарождение определенных габитусных типов кристаллов, которые и в дальнейшем развиваются, сохраняя форму зародыша. Однако обязательным условием сохранения формы весь период роста кристалла является неизменность параметров кристаллизации.

При минимально возможной для данного давления температуре кристаллизации в большинстве случаев образуются кристаллы кубического габитуса с усеченными вершинами (II форма), в меньшем количестве возникают правильные кубические кристаллы (I форма). Общее количество кристаллов II формы резко уменьшается по мере увеличения температуры до максимально возможной для кристаллизации при том же давлении.

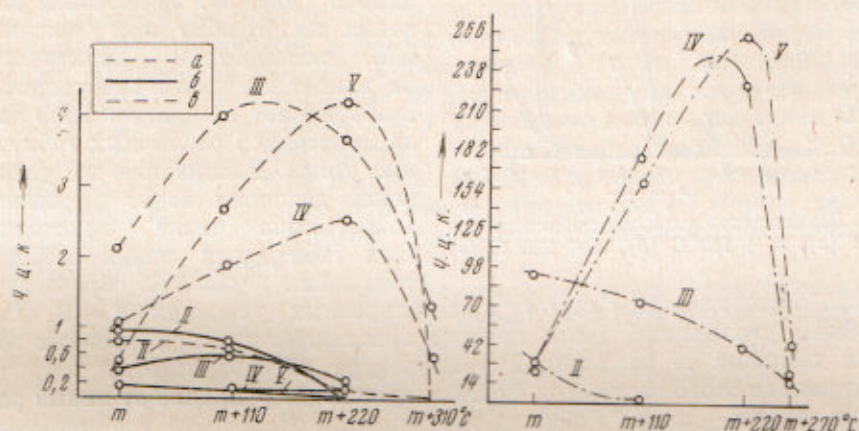


Рис. 2. Зависимость числа центров кристаллизации (ч.д.к.) от температуры. а — n кбар, б — n кбар, в — $n + 6$ кбар, II — V — выделенные габитусные типы кристаллов согласно рис. 1

Преимущественное же образование кристаллов кубооктаэдрического габитуса (III форма) происходит при сравнительно высоких параметрах. IV и V габитусные типы (октаэдры с притупленными вершинами и октаэдры) образуют подавляющее большинство при еще более высоких температурах. Но характер зависимости числа кристаллов той или иной формы от температуры при определенном давлении постоянен, т. е. все кривые обнаруживают четкий экстремум с более или менее плавным спадом (рис. 2) *.

Используя диаграмму состояния графит — алмаз в системе $Mn - Ni$ и представление о наличии областей преимущественного образования кристаллов алмаза каждого габитусного типа, можно объяснить полученные зависимости следующим образом. В случае, если кривая с увеличением температуры идет вверх, образуя максимум, а затем спадает, как например, для III габитусного типа (рис. 2, б), то это говорит о том, что увеличивая температуру, мы последовательно приближаемся, пересекаем и удаляемся от соответствующей этому габитусному типу области. Из приведенных графиков следует также, что число кристаллов каждого габитусного типа практически не зависит от температуры только в том случае, если значение этого параметра находится далеко от соответствующей этому габитусному типу области $P - T$ -диаграммы. Таким образом, переход от области образования одного габитусного типа к области образования другого непрерывный и относительно плавный.

* В связи с тем, что при некоторых термодинамических условиях выход кристаллов определенного габитусного типа чрезвычайно мал, на отдельных рисунках иногда отсутствуют те или иные морфологические типы кристаллов.

Быстрое уменьшение числа кристаллов четвертого и пятого габитусных типов при высоких температурах (рис. 2в) можно объяснить тем, что при этих параметрах синтез осуществляется уже вблизи линии равновесия графит — алмаз, где существование областей преимущественного образования кристаллов определенного габитусного типа сомнительно, ввиду термодинамической неустойчивости процесса синтеза и где вероятность спонтанного зарождения кристаллов незначительна и стремится к нулю.

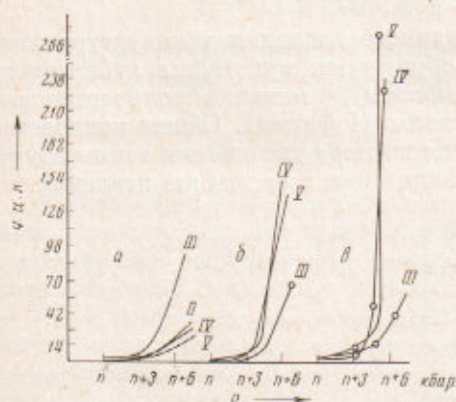


Рис. 3. Зависимость ч.ц.к. от давления при $T = t$ (а), $t + 110^\circ \text{C}$ (б), $t + 220^\circ \text{C}$ (в)

Вторым фактором, влияющим на габитус кристаллов алмаза, является давление в реакционной камере (рис. 3). Увеличение давления на 3 кбар при неизменной температуре практически не влияет на число кристаллов и слабо влияет на соотношение числа кристаллов различных габитусных типов. Дальнейшее же увеличение давления ведет к резкому возрастанию числа кристаллов всех габитусных типов, особенно того типа, в области образования которого осуществляется синтез при конкретных условиях $P - T$. Резкое общее увеличение числа центров кристаллизации при больших значениях давления и неизменной температуре обуславливается тем, что с увеличением этого параметра синтеза происходит удаление от линии равновесия графит — алмаз в область устойчивости последнего, где непрерывно возрастает пересыщение, т. е. стимулируется спонтанная кристаллизация.

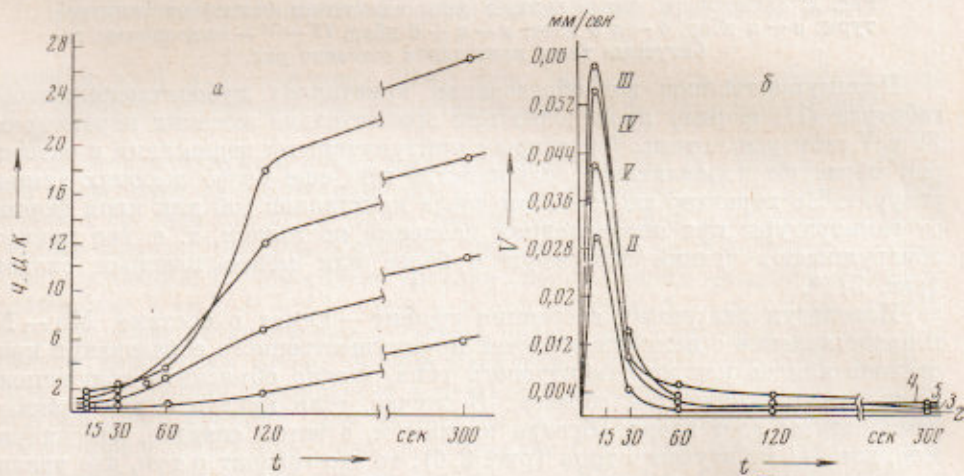


Рис. 4. Зависимость ч.ц.к. (а) и скорости роста кристаллов (б) от продолжительности процесса кристаллизации при $P = n + 3$ кбар и $T = t + 110^\circ \text{C}$

Длительность синтеза также оказывает существенное влияние на формирование центров кристаллизации алмазов различных габитусных типов. Для исследования были проведены серии опытов при средних значениях давления и температуры, при продолжительности синтеза до 300 сек. Было установлено, что число кристаллов всех габитусных типов постоянно.

но увеличивается. Этот рост незначителен в течение первых 60 сек.; в следующие 60 сек. скорость образования центров кристаллизации резко возрастает (рис. 4а), а на протяжении следующих 180 сек. отмечается плавное увеличение числа центров, и независимо от времени соотношение количества кристаллов различных форм сохраняется неизменным. При средних параметрах P и T максимальное количество центров кристаллизации реализуется в форме кристаллов кубооктаэдрического габитуса (III форма), т. е. данные параметры обеспечивают ведение синтеза в области преимущественного образования кристаллов именно этой формы. Число центров кристаллизации II формы — минимально, формы IV и V занимают промежуточное значение.

Эти же серии экспериментов позволили установить для кристаллов всех габитусных форм общую закономерность изменения скорости роста кристаллов от продолжительности синтеза (рис. 4б). Особенностью процесса является то, что скорость роста кристаллов всех габитусных типов за первые 10 сек. синтеза резко возрастает и в следующие 20 сек. уменьшается до значений, которые в дальнейшем (до 30 сек.) очень плавно уменьшаются. При этом первые 10 сек. максимальные скорости роста (до 0,06 мм/сек) при постоянных P и T наблюдаются для кристаллов III формы, далее следуют кристаллы IV формы (0,052 мм/сек), V формы (0,042 мм/сек) и II (0,03 мм/сек). В конце процесса последовательность изменяется: максимальные скорости характерны для IV формы, далее следуют кристаллы V и III форм, и минимальная скорость сохраняется для кристаллов II формы.

Соотношения между значениями скоростей роста различных габитусных типов, по-видимому, меняются с изменением давления и температуры, поскольку объемная скорость различных пирамид роста, которая определяет габитус кристалла, не одинаково зависит от пересыщения.

Следует отметить, что значительные изменения величины скорости роста кристаллов алмаза в первые 30 сек., которые, вероятно, связаны со скачкообразным изменением пересыщения в начале процесса синтеза, не приводят к ухудшению свойств кристаллов. Захват примесей в этот момент времени незначителен, формируются изометричные кристаллы с очень небольшим количеством включений. Основную же часть времени синтеза кристаллы всех габитусных типов растут с относительно постоянной скоростью, не превышающей 0,004 мм/сек.

Наши исследования дают возможность сделать предварительные выводы.

1) Термодинамические условия кристаллизации и особенно температурные режимы определяют преимущественное развитие кристаллов алмаза строго определенного габитуса.

2) Число центров кристаллизации также является функцией термодинамических условий, причем определяющим параметром является давление.

3) Продолжительность кристаллизации оказывает существенное влияние на скорость возникновения центров кристаллизации алмаза, которые затем образуют различные габитусные типы, только в течение первых 120 сек. В дальнейшем, в течение исследуемого интервала времени скорость возникновения центров практически неизменна.

4) Скорости роста кристаллов всех габитусных типов также существенно зависят от продолжительности синтеза только на первом этапе (до 30 сек.). С течением времени эта зависимость ослабляется, выражая очень плавное уменьшение скоростей роста.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья
Александров Владимирской обл.

Поступило
24 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. В. Хателишвили, Г. Н. Безруков и др., Тез. докл. на совещ. по геологии алмазных месторождений, Пермь, 1966, Сборн. Геология и условия образования алмазных месторождений, Пермь, 1970.