

УДК 549.211.541.7

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Н. БЕЗРУКОВ, В. П. БУТУЗОВ, Г. В. ХАТЕЛИШВИЛИ, Д. Б. ЧЕРНОВ

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ВКЛЮЧЕНИЙ В СИНТЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 23 VII 1971)

Включения в алмазах — достаточно обычное явление в природных кристаллах и в их синтетических аналогах.

Целью данной работы явилось количественное определение и установление характера распределения отдельных элементов, входящих в состав включений синтетических алмазов марки САМ. Рентгеноспектральная характеристика снималась с помощью установки для локального анализа типа MS-46 фирмы «Камека» в аншлифах отдельных кристаллов и спеков, которая обеспечивала для данного случая локальность  $\sim 5$  м. В связи с необходимостью отвода электронов падающего пучка на образцы напылялся слой графита или алюминия толщиной  $\sim 100$  Å.

Исследованию были подвергнуты: а) нитевидные включения, расположенные в кристалле строго в соответствии с основными кристаллографическими направлениями и возникающие в процессе роста кристаллов; б) включения неправильной формы, образующиеся в заключительную стадию кристаллизации; в) хлопьевидные включения, формирование которых обусловлено проникновением материала контейнера в зону реакции.

Нитевидные включения наиболее типичны в синтетических кристаллах алмаза марки САМ. По-видимому, они образуются как вершинные и реберные формы роста и представляют отдельные точечные образования размером не более 5 м вдоль основных кристаллографических направлений. Поскольку размеры отдельных частиц крайне малы, то определение их состава может интерпретироваться лишь качественно. При сканировании зоны включений по Ni прослеживаются белые точки, соответствующие направлению «нитевидного» включения. Распределение марганца имеет тот же характер, но границы зоны более размыты. Кальций концентрируется в форме точечных образований, беспорядочно заполняя объем кристалла. Данные рентгеноспектрального анализа подтверждает максимальное содержание марганца и никеля во включениях этого типа. С целью установления характера распределения кремния в объеме кристалла были синтезированы алмазы, легированные этим элементом. В кристаллах октаэдрического габитуса нитевидные включения ориентированы вдоль оси  $L_c$ . При сканировании участка выхода включений на поверхность видно резкое увеличение содержания кремния, которое, согласно данным рентгеноспектрального анализа, составляет около 2%.

Включения неправильной формы, как правило, образуются на заключительной стадии формирования кристалла и обусловлены, по-видимому, избыточным содержанием металла в системе углерод — металл. Размеры включений достигают иногда 20—50 м. Последовательные срезы показывают, что к центру величина включений уменьшается.

Включения металла-растворителя в кристалле образуют отдельные скопления вблизи границы алмаз — металл. Рентгеноспектральная за-

пись этих участков кристалла показывает, что содержание никеля (рис. 1) во включениях не отличается от его содержания в металле-растворителе и составляет с учетом поправки на поглощение  $49 \pm 1$  вес.%. Аналогичная кривая наблюдается и при анализе содержания марганца, где количество его не превышает  $49 \pm 1$  вес.%. С другой стороны, судя по записи распределения углерода, его содержание во включениях невелико, но дать количественную оценку этой величины невозможно, поскольку на образец была напылена пленка графита.

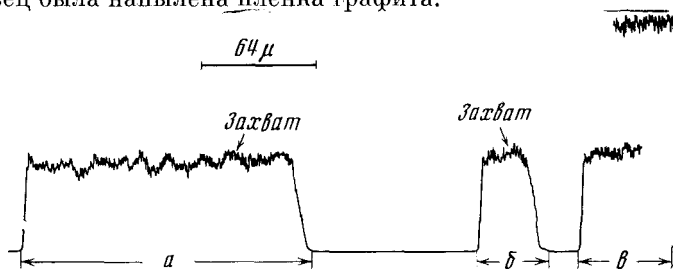


Рис. 1. Распределение Ni во включениях (а, б) и в металле, окружающем кристалл алмаза (в)

Пониженное содержание углерода и увеличение концентрации никеля и марганца в составе включений подтверждает рентгеновские исследования, согласно которым в составе включений отсутствует графит (1).

Содержание железа и в металло-растворителе и во включениях составляет  $1 \pm 0,1$  вес. %.

Представляют интерес данные по определению содержания кремния. На границе включение — алмаз содержание кремния увеличивается с  $0,1\%$  вес. до  $0,4\%$ . Сканирование части аншлифа подтверждает равномерное распределение кремния по всей плоскости и его резкое увеличение по границе между включением и алмазом. По-видимому, избыточная концентрация кремния в исходной пилке привела к тому, что на границе включения и алмаза происходит накопление кремния.

При синтезе алмазов в системе Mn — Ni — Ge были получены включения с четкими границами. Согласно рентгеноспектральному анализу, включения содержат  $47 \pm 1\%$  Ni,  $36,5 \pm 1\%$  Mn,  $20,5 \pm 0,5\%$  Ge,  $0,7 \pm 0,1\%$  Fe и около  $0,1\%$  Si. Накопления Ge по границе включения не наблюдается. Интенсивность импульсов по Ge в алмазе не превышает условия фона.

Хлопьевидные включения в отдельных случаях занимают примерно  $1/4$ — $1/3$  объема кристалла и, как правило, размещаются в той части, которая растет в металле. При этом характерно, что эта часть кристалла в подавляющем большинстве случаев обладает плохой гранкой, кавернозна. Хлопьевидные включения сильно разветвлены и заполняют объем кристалла хаотично (рис. 2). В результате сканирования установлено, что распределение таких элементов, как Ca, Si, Al хорошо согласуется с конфигурацией включений (рис. 1 б); в то же время такая связь для Fe, Mn и Mg не наблюдается. Запись содержания углерода в исследуемом образце показывает, что в зоне включения интенсивность углерода падает до уровня фона. Из графиков содержания Al, Si, Fe, Ca и Ni и характера их распределения видна крайняя неравномерность концентрации элементов, достигающая в наиболее обогащенных участках следующих значений: Al 8—15%, Si 1—3%, Fe 5—10%, Ca до 30%, а редкие точечные включения содержат около 2% Ni. Приведенные данные позволяют сделать вывод, что образование хлопьевидных включений связано с диффузией материала контейнера в реакционную зону.

Помимо включений исследовалась металлическая пленка, окружающая кристаллы алмаза (рис. 3). При росте кристаллов пленка играет роль

кристаллизационного дворика, в пределах которого происходит диффузионный обмен между  $C_{\text{графит}}$  —  $C_{\text{алмаз}}$ . Анализ пленки позволяет выяснить, какие элементы участвуют в процессе диффузии, каким образом они распределяются в объеме диффузионного слоя. Интересно также (для выяснения механизма и кинетики кристаллизации) исследование изменения состава сплава растворителя в области, прилегающей к кристаллу алмаза. Для этой цели был выбран участок между двумя кристаллами алмаза.

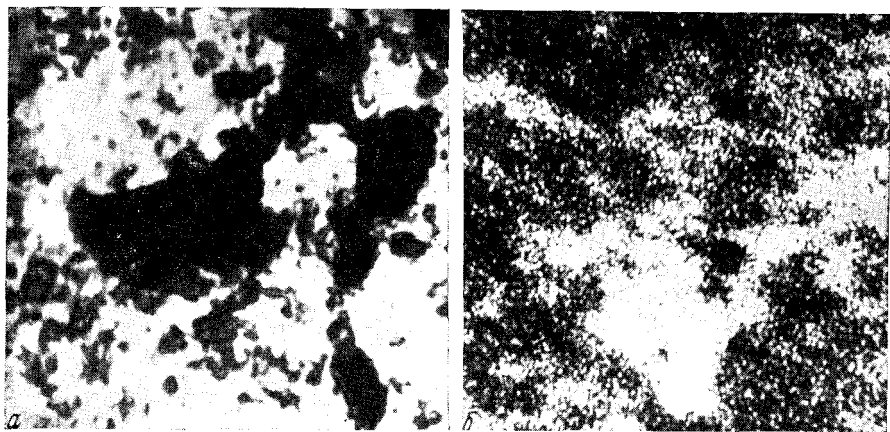


Рис. 2. *а* — характер распределения хлопьевидных включений в объеме кристалла; *б* — скапирование по кремнию и кальцию (аналогичная картина наблюдается и для алюминия)

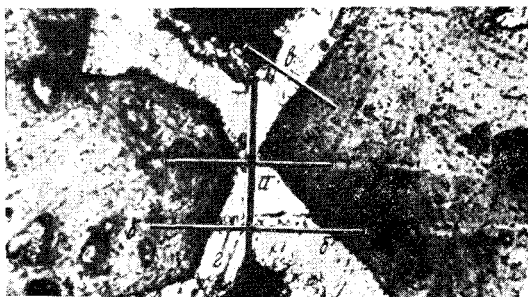


Рис. 3. Металлическая пленка в металле, между двумя кристаллами алмаза (*а, б, в, г* — сечения, по которым проводились исследования состава металлической пленки)

за, имеющий переменную толщину. Запись по марганцу и никелю не обнаруживает заметного изменения, а по углероду (рис. 4) показывает, что в наиболее узкой части (сечение *а*) в металле-растворителе имеется незначительное снижение содержания углерода. В количественном отношении распределение элементов в пленке следующее:  $Ni\ 49 \pm 1\%$ ,  $Mn\ 49 \pm 1\%$ ,  $Fe\ 0,2\%$ .

Для контроля данных рентгеноспектрального анализа применен лазерный метод исследования всех типов включений, встречающихся в синтетических алмазах. Эти работы носят предварительный характер, но можно сказать, что полученные данные хорошо согласуются (см. табл. 1).

Анализ данных табл. 1 показывает, что перечисленные элементы присутствуют практически во всех типах включений. Наибольший интерес, пожалуй, представляет Са, наблюдающийся не только во включениях, но и в алмазе. Являясь легкоподвижным элементом, Са, по-видимому, свободно диффундирует из материала контейнера в зону реакции, где захватывается не только металлом-растворителем, но и непосредственно

растущим кристаллом алмаза. С другой стороны, присутствие около 30% Са в хлопьевидных включениях подтверждает высказанное ранее <sup>(1)</sup> предположение об образовании кальциевых минералов типа манганокальцита. Наличие Ni и Mn вполне закономерно, поскольку они входят в состав исходной шихты. Отсутствие Ni в хлопьевидных включениях еще раз свидетельствует о неметаллическом характере хлопьевидных включений.

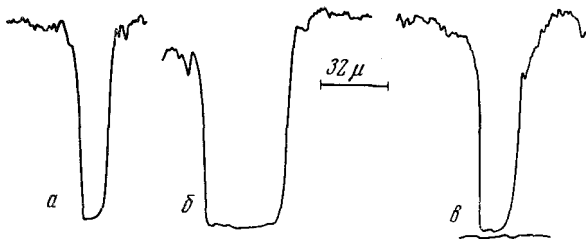


Рис. 4. Распределение углерода в сечениях а, б, в

Проведенные исследования подтверждают правильность установленной ранее концепции о различных типах включений, образующихся при кристаллизации алмаза <sup>(2)</sup>.

Таким образом, 1) включения в кристаллах синтетического алмаза отличаются не только по своей морфологии, но и по химическому составу, что свидетельствует о различных условиях их формирования; 2) включения неправильной формы и нитевидные (количественное определение не было проведено из-за малой величины включений) по элементарному составу очень близки и практически отвечают составу металлической пленки, окружающей кристаллы алмаза и выполняющей роль кристаллизационного дворика.

Таблица 1

| Элементы | Образец         |            |          |             |     |           |         |           |            |  |
|----------|-----------------|------------|----------|-------------|-----|-----------|---------|-----------|------------|--|
|          | 1               |            | 2        |             | 3   |           | 4       |           | 5          |  |
|          | Метод анализа * |            |          |             |     |           |         |           |            |  |
|          | а               | б          | а        | б           | а   | б         | а       | б         | б          |  |
| Si       | 1—3%            | Есть (2)** | 0,1—0,4% | Следы (1—2) | ~2% | Следы     | Не опр. | Следы (1) | Нет        |  |
| Mn       | Не опр.         | » (2)      | 49±1%    | Оч. много   |     | Есть (3)  | 49±1%   | Оч. много | «          |  |
| Ca       | До 30%          | Много (8)  | Не опр.  | Много (6)   |     | « (4)     | Не опр. | Много (7) | Есть (3—4) |  |
| Fe       | 5—10%           | Есть (3)   | 1±0,1%   | Не опр.     |     | Не опр.   | 0,2%    | Не опр.   | Не опр.    |  |
| Mg       | Не опр.         | « (4)      | Не опр.  | Много (6)   |     | Есть (3)  | Не опр. | Много (7) | Мало (1)   |  |
| Al       | 8—15%           | « (2)      | «        | Есть (2)    |     | « (3)     | »       | Следы (1) | Не опр.    |  |
| Ni       | ~2%             | Следы      | 49±1%    | Много (7)   |     | Следы (1) | 49±1%   | Много (7) | «          |  |

\* Методы анализа: а — рентгенофлуоресцентный; б — истровой спектр (лазер), анализ проведен Н. Кривидкой в МГУ им. М. В. Ломоносова.  
 \*\* Исследовались: 1—хлопьевидные включения; 2—включения неправильной формы; 3—нитевидные включения; 4—металлическая пленка окружающая алмаз; 5—поверхность алмаза без включений. В скобках указано относительное, содержание элементов в десятибалльной системе.

3) Включения в кристаллах синтетического алмаза, за исключением хлопьевидных, в основном отвечают составу исходных материалов, используемых при синтезе.  
 4) Кальций, являясь легко подвижным элементом, свободно диффундирует в реакционную камеру, концентрируясь не только во включениях, но и захватываясь самим кристаллом алмаза.

Поступило  
5 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. И. Футергендлер, В. И. Шеманин, Г. В. Хателишвили, Зап. Всесоюз. мин. общ., сер. 2, 98 (1969). <sup>2</sup> Г. В. Хателишвили, Г. Н. Безруков и др., Тез. III Всесоюз. совещ. по минер. термобар. и геохимии глубин. минералообраз. растворов, М., 1968.