

Н. И. ПЕТРОВА, Г. Н. БЕЗРУКОВ

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО
СВЕЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
В РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СРЕДАХ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 VIII 1973)

При изучении процессов синтеза кристаллов алмаза основное внимание уделялось и уделяется роли металла катализатора-растворителя, изменения которого приводят к изменению термодинамических и кинетических условий процесса кристаллизации. Однако до настоящего времени, несмотря на многолетний опыт по синтезу кристаллов алмаза, нет четких рекомендаций относительно использования исходных углеродсодержащих материалов применительно к конкретным технологическим процессам.

Настоящая работа посвящена исследованию кристаллов алмаза, полученных при использовании различных исходных углеродсодержащих материалов. Все эксперименты проводились в присутствии сплава Ni — Mn, который оставался неизменным в ходе всего комплекса работ, что подчеркивало роль исходной углеродной среды. Были исследованы углеграфитовые материалы с малой плотностью и различной степенью совершенства структуры, а также природные карбоиды — высококарбонизированные углеродистые образования с турбоэстратной структурой (табл. 1).

Таблица 1

Термолюминесценция алмазов в зависимости от характеристики углеродистых материалов

Образец	Элементарный состав углеродистых материалов, вес. %						Плотность, г/см ³	T _{max} , °C		Интенсивность, I/I ₀		E, эв		Материал для синтеза
	C	H	S	O	N	A		T ₁	T ₂	I ₁	I ₂	E ₁	E ₂	
1	95,80	0,104	1,69		1,206	0,93	1,97			Не светится				Искусственные углеграфиты
2	97,70	0,065	0,95		0,685	0,60	1,99	370	240	6	14	1,286	1,336	
3	99,08	0,036	0,083		0,384	0,31	2,05	300	380	7	16	1,146	1,306	
4	99,60	0,028	0,05		0,240	0,05	2,19	330	420	15	35	1,205	1,388	
5	98,30	0,30		0,6	0,38	0,32	2,02	120	340	65	45	0,786	1,226	
6	99,75	0,018	0,025		0,19	0,008	2,23	100	—	75	—	0,746	—	Природный карбоид Искусственный поликристаллический графит ГМЗ

Примечание. А — зольность, %.

Изменение термодинамической обстановки при синтезе, связанное с вариацией углеродных сред, закономерно отразилось на свойствах полученных кристаллов, которые по ряду признаков отличаются от синтезируемых в промышленных условиях. Эти кристаллы были изучены методом

термолюминесценции. В интервале 20–500° С были сняты кривые термо-высвечивания предварительно рентгенизированных образцов (скорость нагрева 1°/сек). Полученные результаты вместе с составом исходных углеродистых материалов представлены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 данные иллюстрируют тенденцию образования высокотемпературной области высвечивания для кристаллов, синтезированных из углеродистых материалов с меньшей плотностью и большим содержанием примесей, по сравнению с алмазами, выращенными при использовании поликристаллического графита в идентичных условиях.

Кривые высокотемпературного высвечивания для образцов 2–4 имеют, как правило, пики сравнительно небольшой интенсивности (14–35) и

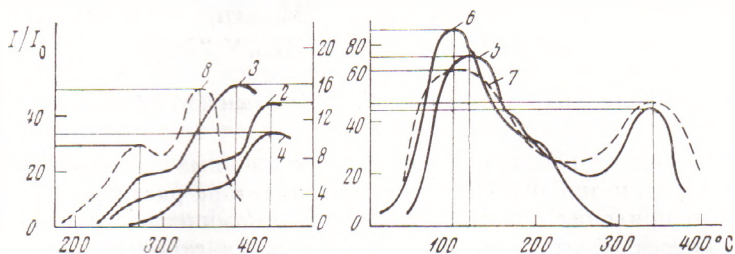


Рис. 1. Кривые термовысвечивания алмазов: 2–6 – синтетические, полученные на основе различных исходных углеродов (номера соответствуют табл. 1); 7, 8 – природные (1)

полушириной максимума 40–60° и могут быть сопоставлены с аналогичными спектрами природных кристаллов (см. (1), рис. 1а, б (обр. 8, 7)). Для алмазов, полученных из природных карбидов (табл. 1, обр. 5; рис. 1, 5), характерно наличие сложных кривых термовысвечивания с двумя максимумами около 120 и 340° С.

Кривые термовысвечивания (т.в.) почти всегда оказываются пологими с постепенным нарастанием интенсивности максимума. На основании этого можно предположить в изученных кристаллах наличие глубоких энергетических уровней (ловушек), что сближает их с природными индивидуумами (1).

Энергетическая глубина уровней оценивалась по приближенной формуле $E_T = T_{\max} \text{°K} / (-500)$ (2), где T_{\max} – максимальная температура пика свечения.

Анализ данных табл. 1 показывает, что глубина ловушек, ответственных за появление высокотемпературных пиков почти в два раза отличается от ловушек, дающих на кривых т.в. низкотемпературные пики, характерные для синтетических алмазов, полученных при использовании поликристаллического графита марки ГМЗ (см. табл. 1, рис. 1).

Более ранними работами (3) было показано, что специальное дозированное введение примеси азота в форме нитридов марганца при синтезе алмазов из графита ГМЗ приводит к интенсификации спектров термолюминесценции. Это подтверждает сделанное ранее предположение об участии азота в образовании дефектов – электрон-захватывающих центров, ответственных за термолюминесценцию (4).

Полученные данные о характере кривых термовысвечивания алмазов, синтезированных из различных углеродистых материалов, позволяют утверждать, что влияние функциональных азотсодержащих групп, входящих в основном в структуру углеродных атомных сеток (5), сказывается в большей степени, чем абсолютное содержание примеси азота. С целью проверки этого предположения в систему, содержащую графит марки ГМЗ, была введена примесь азота в форме нитридов и ароматических аминов – дифениламина (3, 6). Оказалось, что высокотемпературные пики высвечивания появлялись лишь в последнем случае.

В заключение следует отметить, что наблюдаемая сопоставимость спектров термолюминесценции синтетических и природных кристаллов позволяет предположить идентичность механизмов формирования дефектов в структуре тех и других разновидностей алмазов. Характер кривых т.в., проявляющийся при использовании для синтеза различных углеродных сред, является еще одной иллюстрацией типоморфных особенностей алмазов.

Всесоюзный институт синтеза
минерального сырья
Александров Владимирской обл.

Поступило
17 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Лукьянович, Термовысвечивание природных алмазов. Сборн. Алмазы, в. 8, 1972, стр. 8. ² Г. О. Гомон, Алмазы, М.—Л., 1968, стр. 58. ³ А. В. Никитин, Г. П. Клиенгова, Г. Н. Безруков, Неорганические материалы, т. 6, № 2, 370 (1970).
⁴ А. В. Никитин, М. И. Самойлович, К. Ф. Ворожейкин, ФТТ, т. 10, 2200 (1968).
⁵ A. Marchand, J. V. Zanchetta, Carbon, v. 3, № 4, 483 (1966). ⁶ А. В. Никитин, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1972.