

Ю. Л. ОРЛОВ, Е. А. АФАНАСЬЕВА

**О ПРОИСХОЖДЕНИИ АЛМАЗОВ I И II ТИПОВ  
И ПРИЧИНАХ ОТЛИЧИЯ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

В последние годы большое внимание уделяется разностороннему исследованию кристаллов алмаза и выяснению причин резкого различия их некоторых физических свойств. Как известно, в 1934 г. Робертсон, Фокс и Мартин, анализируя физические свойства алмазов, выделили среди них два типа, отличающиеся поглощением в инфракрасной и ультрафиолетовой областях, а также некоторыми другими свойствами (табл. 1).

Таблица 1

**Характерные свойства двух типов алмаза**  
(по Robertson, Fox, Martin, 1934)

Физические свойства алмазов	Тип I	Тип II
Поглощение ультрафиолетовых лучей	Сплошное с $\lambda = 3000 \text{ \AA}$	Сплошное с $\lambda = 2250 \text{ \AA}$
Поглощение в инфракрасной области	Поглощают в области 4—5 и 8 $\mu$	Поглощают в области 4—5 $\mu$ ; для 8 $\mu$ прозрачны
Люминесценция	Люминесцируют	Не люминесцируют
Фотопроводимость	Плохая	Хорошая
Двойное лучепреломление	Наблюдается	Не наблюдается

С течением времени многие исследователи, занимаясь изучением алмазов, установили еще ряд других особенностей, отличающих алмазы, относящиеся, согласно классификации указанных исследователей, к типам I и II. Так, Раман и Нилакантан (Raman, Nilakantan, 1940), Лонсдейл и Смит (Lonsdale, Smith, 1941) установили, что алмазы типа I дают экстраотражения (222), видимые у пятен (111) на лауэграммах, снятых в определенной ориентировке. Алмазы типа II не дают экстраотражений и обладают более совершенной структурой. Чемпион (Champion, 1952; Champion, Dale, 1956) и другие исследователи установили, что большинство алмазов типа II обладает способностью считать быстрые частицы ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Позднее было показано, что алмазы типа I могут считать также  $\beta$ -частицы (Urlau, 1961) и  $\alpha$ -частицы (Афанасьева, Конорова, 1963), однако механизм счета в них, по-видимому, отличен от механизма счета в алмазах типа II. Кастерс (Custers, 1955a), детально

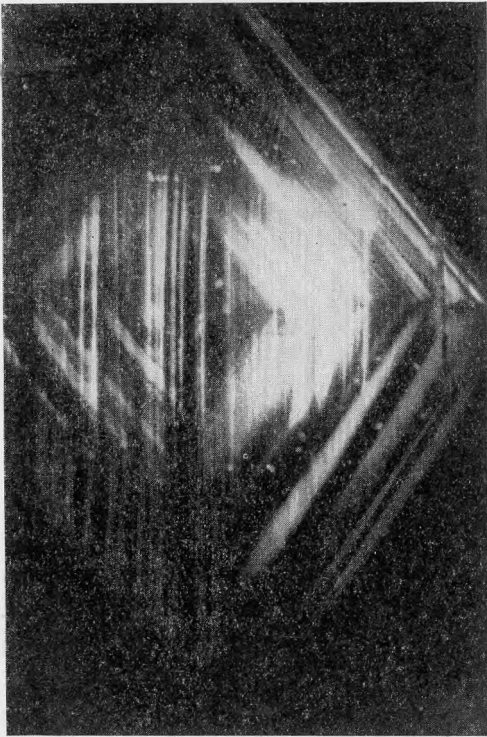


Рис. 1. Пластинчато-зональное строение кристалла алмаза из трубки «Мир», видимое в микроскопе при скрещенных николях в пластинке, выпиленной из октаэдра параллельно плоскости симметрии, проходящей через вершину оси  $L_4$  и середину ребра

Параллельная вертикальная штриховка — неровности поверхности распла

обнаруживается ясное зонально-пластинчатое строение по плоскостям (111) (Denning, 1961; Seal, 1965 и др.), что хорошо видно, например, на фотографии пластинки, вырезанной из алмаза типа I из трубки «Мир» (рис. 1). Алмазы типа II имеют мозаичное строение, выраженное в различной степени. Отмечается, что алмазы типа II имеют более совершенную структуру. Френкель с соавторами (Frenkel a. o., 1957) установили, что алмазы типа II дают значительно более интенсивное двойное отражение рентгеновых лучей, чем алмазы типа I. Это свойство обусловлено, по их мнению, тем, что в алмазах типа II, имеющих мозаичный характер структуры, блоки с совершенной структурой более крупны и более упорядочены, чем в алмазах типа I.

При высокоточном определении удельного веса алмазов статистически было установлено (Mukolajewycz a. o., 1964), что алмазы типа II имеют более низкую плотность (удельный вес их от 3,51477 до 3,51529 г/см<sup>3</sup>, в среднем 3,51506 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с алмазами типа I (удельный вес от 3,51525 до 3,51542 г/см<sup>3</sup>, в среднем 3,51537 г/см<sup>3</sup>). По мнению авторов, это обусловлено либо наличием вакансий в решетке алмазов типа II, либо присутствием в последних примесей элементов с меньшим атомным весом, чем в алмазах типа I. Как установлено работами Кайзера и Бонда (Kaiser, Bond, 1959), в алмазах типа I содержится азота до 0,2%, тогда как в алмазах типа II его нет. В последнее время

исследовавший алмазы типа II, подразделил их на два подтипа — IIa и IIб, которые резко отличаются своей электропроводностью (алмазы типа IIб — полупроводники).

В процессе исследования физических свойств алмазов и выяснения соответствия всех установленных свойств того или иного кристалла свойствам алмазов I или II типа были обнаружены такие кристаллы, которые по свойствам, положенным в основу разделения их на типы, не соответствовали алмазам I и II типов, а занимали какое-то промежуточное положение. Например, было установлено, что часто встречаются кристаллы, край ультрафиолетового поглощения которых находится где-то в интервале от 3000 до 2250 Å. Обычно такие алмазы называют алмазами промежуточного типа. Кроме того, были обнаружены алмазы смешанного типа, у которых одни участки кристалла соответствовали по своим свойствам алмазам типа I, а другие — алмазам типа II.

Как показывают рентгенографические и микроскопические поляризационно-оптические исследования, кристаллы алмазов типа I и типа II имеют разное внутреннее строение. У алмазов типа I

в связи с наличием в алмазах типа I азота их иногда стали называть азотными алмазами, а алмазы типа II — безазотными, хотя последнее название может быть неточно, так как в алмазах типа II, возможно, также азот присутствует, но в значительно меньшем количестве (Соболев и др., 1964).

Обычно в статьях, посвященных описанию результатов исследований физических свойств алмазов типов I и II, как правило, отсутствует подробная кристаллографическая и минералогическая характеристика изученных алмазов. Однако вполне естественно, что в связи с разделением их на два резко отличных по физическим свойствам типа возникает вопрос: различаются ли алмазы типов I и II между собой морфологически, а также по находящимся в них включениям и каким-либо другим генетическим особенностям, которые позволили бы судить об идентичности или резком отличии условий их образования?

Для сравнения алмазов типа I с алмазами промежуточного типа и типа II из огромного количества алмазов из россыпных месторождений Урала и трубки «Мир» были отобраны кристаллы с границей ультрафиолетового поглощения в интервале от 3000 до 2250 Å, а также прозрачные вплоть до 2250 Å. Таким образом были выделены алмазы промежуточного типа и типа II.

При исследовании морфологии этих алмазов было установлено, что среди очень разнообразных по внешней форме плоскогранных кристаллов, находящихся в трубке «Мир», они встречаются только среди октаэдрических кристаллов с тонкопластинчатым, часто полицентрическим развитием граней. Однако от общего числа этого вида кристаллов алмазы промежуточного типа и типа II составляют незначительную долю и в целом встречаются в подчиненном количестве по сравнению с алмазами типа I, т. е. так же, как это отмечается и для зарубежных месторождений.

На рис. 2 изображено несколько типичных кристаллов алмаза из трубки «Мир», отобранных из большого количества образцов, у которых край ультрафиолетового поглощения находится ниже 3000 Å. Алмазы имеют форму октаэдров с пластинчатым и полицентрическим развитием граней. На гранях видна тонкая микрослоистость, характерная для всех кристаллов алмазов промежуточного и II типов. Ребра кристаллов слабо округлены. Среди многих сотен алмазов, прозрачных для ультрафиолетовых лучей с длиной волны менее 3000 Å, не было ни одного кристалла с гладкими блестящими гранями, с острыми прямыми ребрами, хотя такого вида кристаллы достаточно широко распространены среди алмазов из трубки «Мир». Все кристаллы такой формы оказывались алмазами, непрозрачными для ультрафиолетовых лучей с длиной волны большей 3000 Å, т. е. относились к алмазам типа I с  $\lambda_{\text{края}} > 3000 \text{ Å}$ .

Среди уральских алмазов, а также алмазов из россыпей рек Приленской области (Якутия), все кристаллы алмазов типа II были представлены додекаэдроидами, как правило, сложно деформированными с характерной поверхностью: почти все грани сплошь или ближе к вершинам осей  $L_4$  были скульптурированы микроскопическими удлиненными холмиками, являющимися типичными аксессуориями поверхностей растворения (рис. 3).

Все кристаллы алмаза из трубки «Мир» и уральских россыпей, относящиеся по своим свойствам к промежуточному типу и типу II, отличаются от алмазов типа I относительно слабым «стеклянным» блеском, все они совершенно бесцветные, ни в одном из них не наблюдалось золотисто-желтого налета, часто присущего алмазам типа I<sup>1</sup>. В них наблю-

<sup>1</sup> Все слабо или интенсивно окрашенные в желтый цвет алмазы дают на ЭПР спектр азота и, следовательно, не относятся к алмазам типа II. Наряду с бесцвет-

дались включения мелких кристалликов хромшпинелида, пироба и оливины, аналогичные по своим внешним особенностям встречающимся в алмазах типа I. Как известно, оливин, пироп и хромшпинелид — наиболее распространенные включения в алмазах и наряду с более редко встречающимися пироксенами (энстатитом, диопсидом и хромдиопсидом) составляют парагенетическую группу минералов, сингенетичных алмазу.

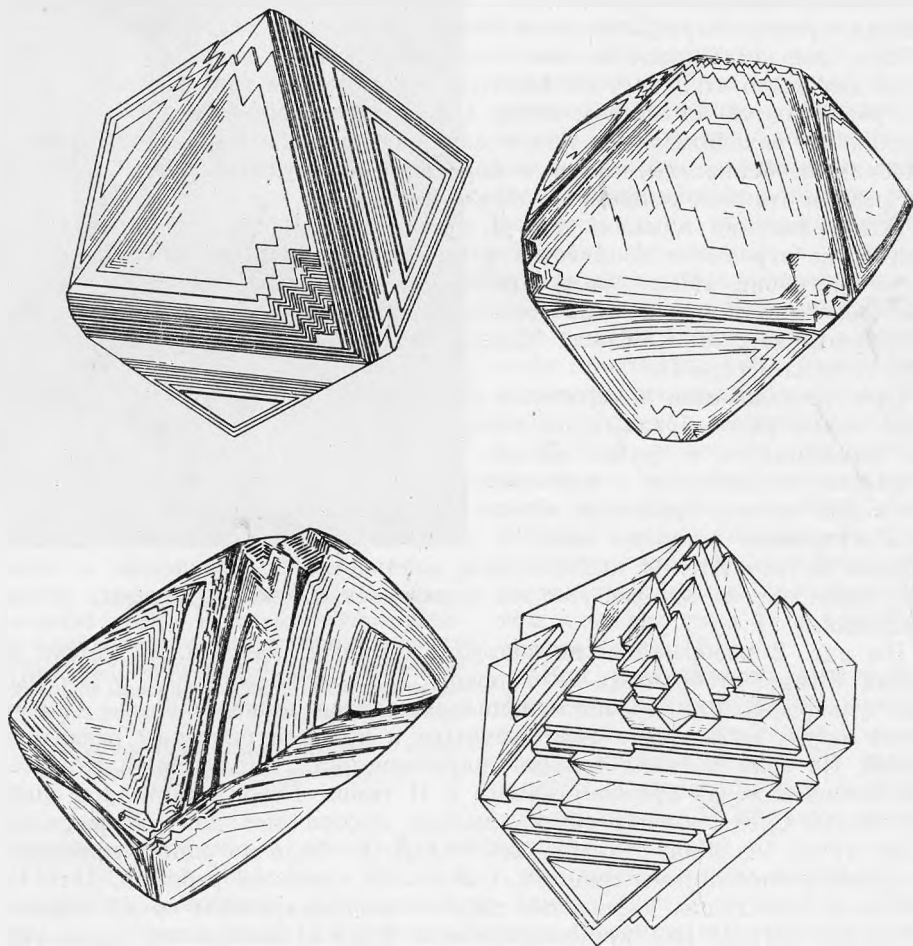


Рис. 2. Морфологические особенности кристаллов алмаза типа II и промежуточного типа из трубки «Мир»

Как и на алмазах типа I, на гранях кристаллов алмазов типа II и промежуточного типа наблюдаются следы линий скольжения, к которым приурочены цепочки треугольных фигур травления.

При сравнении морфологических особенностей кристаллов алмазов I и II типов из одного месторождения и особенно из разных месторождений необходимо иметь в виду существующие представления о генезисе округлых кристаллов алмаза.

Существуют два мнения относительно генезиса округлых кристаллов алмаза. Одни исследователи считают, что они образуются в особых условиях в процессе антискелетного роста (Ван-дер-Веен, Аншелес, Гневу-

ными алмазами среди кристаллов промежуточного типа и типа II могут, очевидно, встречаться эпигенетически окрашенные в дымчатый или розовато-фиолетовый цвет, с пластической деформацией, а также пигментированные зеленоватые кристаллы.

шев и др.), другие (Ферсман, Гольдшмидт, Шафрановский, Кухаренко и др.) пришли к выводу, что округлые кривогранные формы алмаза представляют собой вторичные образования, возникшие в результате частичного растворения плоскогранных форм роста алмаза. Этому вопросу нами было уделено большое внимание; подробно он рассматривается в одной из ранее опубликованных работ (Орлов, 1963), в которой доказывается справедливость взгляда А. Е. Ферсмана, Гольдшмидта и др. Исходя из того, что округлые формы алмазов представляют собой вторичные формы, возникшие в результате растворения, при котором первичные морфологические особенности плоскогранных форм, естественно, изменяются или целиком уничтожаются, мы сначала провели исследование кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки «Мир», где процесс растворения кристаллов алмаза проявился сравнительно слабо, в связи с чем округлые формы (додекаэдровиды) встречаются очень редко и преобладают кристаллы, сохранившие особенности первичных плоскогранных форм роста. Нахождение алмазов типа II и промежуточного среди алмазов округлой формы на этом месторождении может быть исключительно редко, и в большом просмотренном нами материале в этой форме здесь они не были встречены. Все алмазы этого типа из трубки «Мир» имеют форму октаэдров с тонкопластинчатым развитием граней, но все же подавляющее большинство октаэдрических кристаллов с пластинчатым и полицентрическим развитием граней, аналогичных морфологическим алмазам типа II, относилось к непрозрачным для ультрафиолетовых лучей с  $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ .

Таким образом, алмазы типа II из трубки «Мир» имеют вполне определенный характер кристаллов, но такого же вида кристаллы в большинстве случаев являются алмазами типа I. Имеющиеся в литературе сведения о морфологии алмазов типа II свидетельствуют о том, что в зарубежных месторождениях алмазы этого более редкого типа имеют аналогичную форму октаэдров, часто сильно искаженного габитуса с пластинчатым характером развития граней (Sutherland a. o., 1954). В тех месторождениях, где широко распространены округлые кривогранные кристаллы, вполне естественно ожидать, что кристаллы алмазов типа II и промежуточного, как и алмазов типа I, в результате растворения приобретают округлую форму. Действительно, как было выяснено, на Урале и в Приленской области (Якутия) алмазы типов I и II имеют преимущественно форму додекаэдров.

Относительно условий образования алмазов разных типов уже высказывались некоторые мнения. Так, основываясь на данных Кастерса (Custers, 1955b) о том, что все крупные алмазы относятся к алмазам типа II, т. е. безазотным, Ружичка (Ružička, 1963) сделал вывод, что без-

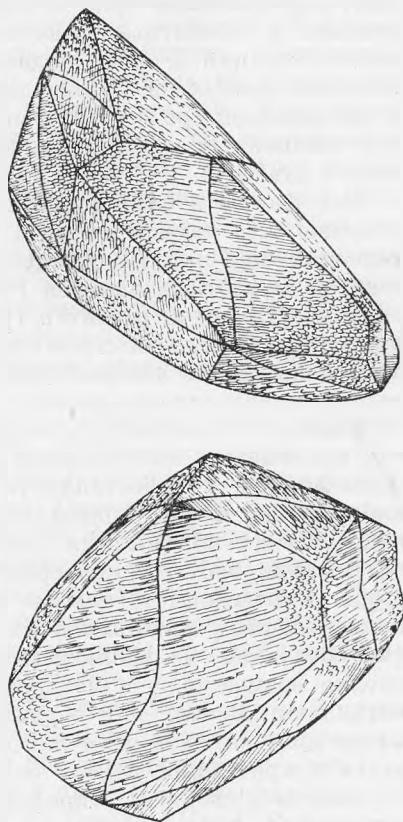


Рис. 3. Морфологические особенности кристаллов алмаза типа II и промежуточного типа из россыпей Урала

азотные алмазы кристаллизуются на больших глубинах в условиях медленного длительного роста, а азотные алмазы образуются в близповерхностных условиях. Нашими исследованиями не подтверждается вывод о том, что все крупные кристаллы относятся к алмазам типа II. По форме кристаллов алмазы типа II (безазотные) имеют аналоги среди алмазов типа I (азотных), содержат включения тех же минералов, подвергаются пластической деформации, растворению и эпигенетическому окрашиванию, как и алмазы типа I, поэтому имеются все основания считать, что азотные и безазотные алмазы возникают в одном и том же процессе кристаллизации и затем подвергаются воздействию одинаковых эпигенетических процессов, развивающихся в результате изменения условий в материнской среде. Этот вывод хорошо подтверждают факты нахождения смешанных кристаллов, разные зоны которых относятся к алмазам типа I или II.

Все факты в совокупности исключают возможность сделать предположение, что алмазы типов I и II возникают в совершенно различных условиях при разных процессах, однако определенный характер кристаллов безазотных алмазов (частое отклонение от изометричной формы, тонкопластинчатое развитие граней) свидетельствует об образовании их при сравнительно быстром росте, так как гладкогранные правильные кристаллы, более совершенные по форме, медленно растущие в спокойных условиях кристаллизации, являются алмазами типа I. Однако между азотными и безазотными алмазами нельзя провести резкую границу, так как имеется значительное количество алмазов промежуточного типа. Алмазы типа II кристаллизуются, очевидно, одновременно с аналогичными им по форме кристаллами алмаза типа I, но необходимым условием для их образования является отсутствие или очень ничтожное содержание азота в непосредственно окружающей растущий кристалл среде. Учитывая, что алмазы кристаллизуются главным образом в виде изолированных кристаллов на значительном расстоянии друг от друга (что очевидно из исключительно низкого содержания их в породе), вполне возможно, что в отдельных местах материнского очага изредка возникают условия для образования безазотных алмазов, хотя основная масса кристаллов в этом же очаге растет с примесью азота. Вхождение азота в кристаллы алмаза оказывает большое влияние на характер их структуры и свойства. Определенное количество азота вызывает развитие кристаллов, имеющих зонально-пластинчатое строение по октаэдру, и резкое изменение многих физических свойств алмаза. Неоднократно возникал вопрос: относятся ли алмазы типов I и II, резко отличающиеся по своим свойствам, к одной и той же структурной модификации или же они принадлежат к двум разным пространственным группам?

Объясняя резкое отличие некоторых физических свойств у кристаллов алмаза типов I и II, некоторые исследователи полагали, что они представляют собой различные структурные модификации алмаза. Хорошо известно предположение Рамана (Raman, 1945) о существовании четырех аллотропных модификаций алмаза ( $T_d^I$ ,  $T_d^{II}$ ,  $O_h^I$  и  $O_h^{II}$ ). Он считал, что различия физических свойств определяются тем, что эти модификации, каждая из которых обладает определенными свойствами, встречаются в чистом виде, а также в тесном взаимном прорастании, что обуславливает разнообразие свойств алмазов. Позднее представления Рамана были подвергнуты критике, и, основываясь на последних данных о связи различных свойств алмаза с концентрацией в них азота, можно сделать определенное заключение, что его представления не соответствуют действительности.

Полученные в последние годы данные о химическом составе алмазов типов I и II, а также связи их физических свойств с химическим составом и особенностями строения кристаллов позволяют объяснить все рез-

кое отличие их свойств исходя из того, что оба выделенных типа алмазов относятся к одной структурной модификации, но имеют различный характер тонкой структуры и на свойства их большое влияние оказывает присутствие в них различных примесей и дефектов.

Одной из основных причин, прямо или косвенно обуславливающих различие свойств, положенных в основу разделения алмазов на два типа, является содержание в алмазах примеси азота. Определенно установлено, что концентрация примеси азота вызывает различие спектров поглощения алмазов в инфракрасной и ультрафиолетовой областях. Кайзер и Бонд (Kaiser, Bond, 1959) показали, что коэффициент поглощения инфракрасных лучей в области  $7,8 \mu$  прямо пропорционален содержанию азота. Эти данные подтверждены многими исследователями, в частности Е. В. Соболевым с соавторами (1964), изучившими на значительном количестве кристаллов из трубки «Мир» соотношение спектров поглощения в инфракрасной области и содержания азота, которые они устанавливали с помощью ЭПР. В настоящее время имеются сведения, что поглощение в области  $7,8 \mu$  появляется у алмазов, имеющих край ультрафиолетового поглощения в интервале длин волн  $2850-2950 \text{ \AA}$  (Гомон, 1965). Показано также, что алмазы безазотные (или с очень низким содержанием азота) прозрачны для ультрафиолетовых лучей вплоть до  $2250 \text{ \AA}$ , тогда как алмазы азотные поглощают ультрафиолетовые лучи начиная уже с  $3000 \text{ \AA}$ .

Для алмазов промежуточного типа, край ультрафиолетового поглощения которых находится между  $3000-2250 \text{ \AA}$ , прямых данных, связывающих положение края ультрафиолетового поглощения с концентрацией азота, в работе Кайзера и Бонда нет. Однако ранее Сезерлендом и др. (Sutherland a. o., 1954) было установлено, что край ультрафиолетового поглощения сдвигается в сторону длинных волн при увеличении поглощения в области  $7,8 \mu$ . Так как, согласно Кайзеру и Бонду, коэффициент поглощения при  $\lambda = 7,8 \mu$  прямо пропорционален концентрации азота, логично сделать вывод, что и положение края ультрафиолетового поглощения определяется тоже концентрацией азота.

Как было отмечено, алмазы типов I и II отличаются друг от друга счетными свойствами, поэтому выяснение причины отличия и природы счетных свойств алмазов также важно для решения вопроса о структуре кристаллов алмаза. В связи с этим нами были проведены специальные исследования кристаллов алмаза, отобранных из трубки «Мир». Результаты исследований природы счетных свойств кристаллов алмаза не противоречат предположению, что алмазы типов I и II имеют одну и ту же тонкую структуру, так как отличие у них этих свойств, вероятнее всего, обусловлено неодинаковым характером дефектов в их кристаллической решетке. В связи с имеющимися противоречиями рассмотрим этот вопрос подробнее.

Как известно, алмазы, обладающие способностью считать ядерные частицы, обычно имеют край поглощения в ультрафиолете ( $\lambda_{\text{края}}$ ) в области длин волн  $2250-3000 \text{ \AA}$ . В связи с этим Кайзер и Бонд высказали предположение, что счетные свойства кристаллов алмаза определяются также концентрацией в них азота, так как, по их мнению, обнаруженная большая концентрация примесей азота будет не только уменьшать время жизни и подвижности носителей заряда, но может также привести к неоднородности в распределении ловушек. В подтверждение этого вывода они ссылаются на работу Чемпиона (Champion, 1952), который показал, что у считающих алмазов  $\lambda_{\text{края}} < 3000 \text{ \AA}$ , а также на данные Эхерна (Ahearn, 1954), который, сопоставив данные по счету и инфракрасному поглощению при  $\lambda = 7,8 \mu$ , показал, что эффективность счета уменьшается на два порядка для тех участков кристалла, где поглощение при  $\lambda = 7,8 \mu$  соответствует примерно  $10^{20}$  атомов азота/ $\text{см}^3$ .

Изучение имеющихся к настоящему времени сведений об алмазных счетчиках дает основание критически оценить эти выводы. Прежде всего необходимо четко установить, какие именно счетные свойства алмазов должны сравниваться с концентрацией азота. В литературе обычно под характеристикой счетных свойств алмазов подразумевается либо эффективность счета, либо амплитуда максимального импульса. Имеются факты, свидетельствующие о том, что эти характеристики не могут обуславливаться только содержанием азота в том или ином исследованном кристалле. Во-первых, встречаются чистые, прозрачные до  $2250 \text{ \AA}$  алмазы (безазотные) и тем не менее не считающие частиц (Champion, 1952;

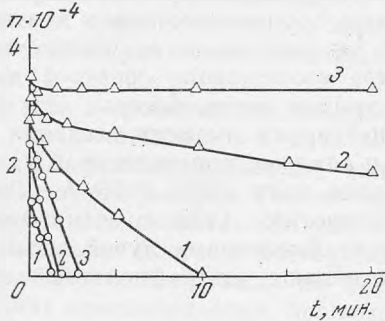


Рис. 4. Зависимость «поляризации» алмазного счетчика от изменения плоскости облучения

Δ и ○ — две противоположные параллельные грани. Напряжение на счетчике: 1—4000V, 2—1200V, 3—1500V. По оси ординат — амплитуда максимального импульса, выраженная в элементарных зарядах. По оси абсцисс — время облучения

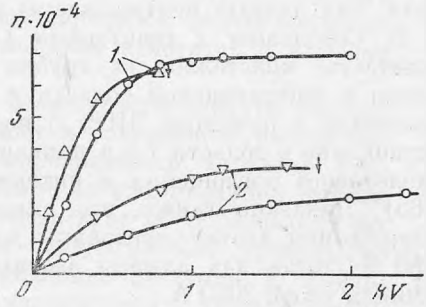


Рис. 5. Зависимость амплитуды максимального импульса от напряжения на счетчике при облучении через противоположные параллельные грани

1 и 2 — номера образцов

Champion, Dale, 1956). Во-вторых, механизм счета алмазами частиц разного рода ( $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц) явно различен. В-третьих, величина максимального импульса при облучении моноэнергетическими частицами, а также эффективность счета при облучении  $\alpha$ -частицами данного кристалла зависят от того, с какой стороны он облучался (Freeman, Vander Velden, 1952).

Концентрация азота, однако, определенная непосредственно и по коэффициенту поглощения при  $\lambda = 7,8 \text{ \mu}$ , представляет для данного кристалла вполне определенную величину.

Данные, полученные нами при исследовании «поляризации» алмазных счетчиков, свидетельствуют о том, что это «объемное» свойство также зависит от того, с какой стороны облучается образец (рис. 4). Если бы «поляризация» определялась концентрацией азота в объеме кристалла, то в полях, соответствующих насыщению амплитуды максимального импульса по напряжению  $\epsilon$  (рис. 5, кривые 2), счетчик должен был бы «поляризоваться» одинаково при облучении сквозь любую из двух параллельных граней кристалла. Ни амплитуда максимального импульса, ни эффективность счета (характеризующаяся скоростью счета при некотором фиксированном пороге дискриминации, несколько превышающем уровень шумов) не определялись для трех исследованных нами образцов положением границы ультрафиолетового поглощения. Отобранные нами для исследования три алмаза типа II, представляющие собой плоскопараллельные пластинки толщиной около 1 мм, прозрачные почти до  $2250 \text{ \AA}$ , в этом отношении вели себя по-разному. Эффективная энергия образования пары электрон—дырка у двух алмазов (№ 1 и 2) отличалась в 2 раза (рис. 6). У алмазов № 1 и 3 величина  $\epsilon$  была примерно



одинакова, но при этом эффективность счета отличалась почти на порядок (рис. 7).

Отсюда видно, что у алмазов типа II (безазотных) счетные характеристики могут изменяться от образца к образцу в довольно широких пределах. Оценка счетных свойств будет зависеть, таким образом, от выбора характеристики сравнения (амплитуды максимального импульса, эффективности счета или «поляризации») и от направления облучения каждого кристалла (т. е. сквозь какую именно грань он облучается). Так, очевидно, что алмаз № 3 не отличается от других исследованных нами

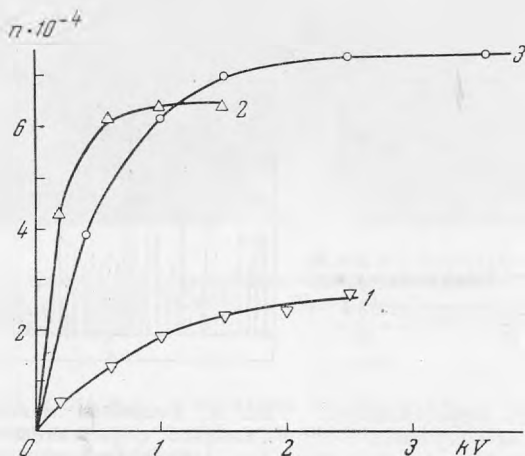


Рис. 6. Зависимость амплитуды максимального импульса от напряжения для трех образцов II типа

Облучение производилось  $\alpha$ -частицами  $\text{Pu}^{238+242}$ . Кривая 1 — образец 2, кривая 2 — образец 3, кривая 3 — образец 1

кристаллов по величине максимального импульса, но зато много хуже их по эффективности счета (рис. 7). Алмаз № 2, представляющий собой пластинку, выколотую по спайности с одной стороны и имеющий естественную грань октаэдра с другой стороны, вел себя следующим образом: при облучении со стороны естественной грани (111) он представлял собой «неполяризующийся» счетчик, а при облучении со стороны искусственной плоскости скола по спайности, параллельной естественной грани, он оказывался «поляризующимся».

Нет никаких оснований предполагать, что при переходе к кристаллам, содержащим то или иное количество азота, факторы, определяющие явления счета в безазотных кристаллах (алмазы типа II), в этих случаях перестанут играть роль. Наоборот, можно ожидать, что к этим факторам добавятся еще новые. Вполне очевидно, что результаты прямого сравнения какой-либо из счетных характеристик с концентрацией азота не могут получить определенного истолкования. В этой связи интересно посмотреть, к каким алмазам ближе по счетным свойствам алмазы промежуточного типа — к алмазам типа I или типа II. Отметим, что Кайзер и Бонд относят алмазы промежуточного типа к алмазам типа I. Однако с точки зрения счетных свойств их следует скорее относить к алмазам типа II. Из графика, взятого из работы Чемпиона (Champion, 1952) (рис. 8), видно, что разница в величине максимального импульса для алмазов с  $\lambda_{\text{края}} = 2250$  и  $2900 \text{ \AA}$  не столь разительна, как для алмазов с  $\lambda_{\text{края}} = 2900 \text{ \AA}$  и  $3000 \text{ \AA}$ . Наши результаты, получен-

ные на алмазах из трубки «Мир» с  $\lambda_{\text{края}} \approx 2250 \text{ \AA}$ , вполне согласуются с данными, приведенными в работах Эсса и Росселя (Ess, Rossel, 1951) и Альмада и Росселя (Allemand, Rossel, 1954), исследовавших алмазы с  $\lambda_{\text{края}} \approx 2900 \text{ \AA}$ . Согласно Кайзеру и Бонду, в алмазах с  $\lambda_{\text{края}} \approx 2900 \text{ \AA}$

должно быть несравненно больше азота, чем в изученных нами алмазах с  $\lambda_{\text{края}} \approx 2250 \text{ \AA}$ . Однако и в работе Алеманда и Росселя, и при наших измерениях энергия образования пары

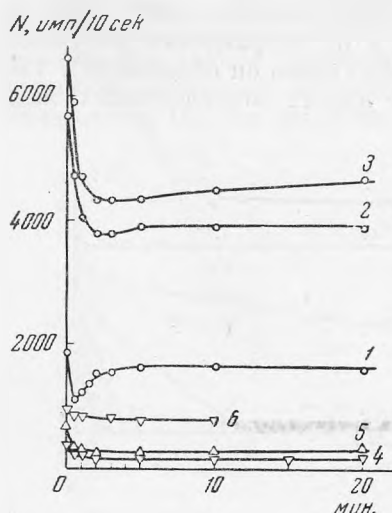


Рис. 7. Зависимость эффективности счета от времени облучения

○ — образец 1; ▽ — образец 3; 1 и 4 — 400 В, 2 и 5 — 1000 В, 3 — 1500 В, 6 — 3600 В

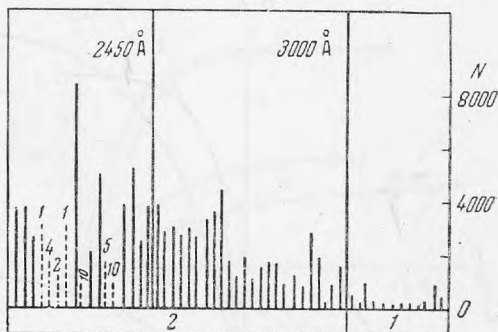


Рис. 8. Величина максимального импульса в алмазах с различным положением края ультрафиолетового поглощения

1 и 2 — спектроскопические группы; N — величина импульса, выраженная в элементарных зарядах (Champion, Humphreus, 1958)

электрон—дырка при облучении  $\alpha$ -частицами намного превышала теоретическую (17 eV) и мало зависела от температуры. Амплитуда импульсов при облучении сквозь катод и сквозь анод у алмазов с  $\lambda_{\text{края}} = 2250$  и  $2900 \text{ \AA}$  различалась мало (рис. 9 и 10). Кривая зависимости максимального импульса от напряжения у тех и у других алмазов проходила через нуль и выходила на насыщение.

Наличие среди алмазов типа II

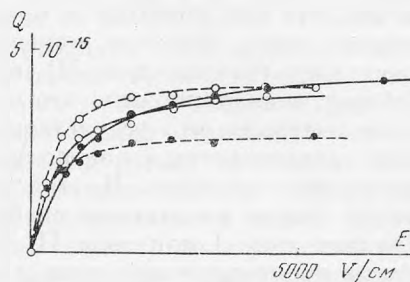


Рис. 9 Зависимость амплитуды максимального импульса от напряжения (Allemand, Rossel, 1954)

○ — при облучении сквозь анод, ● — при облучении сквозь катод

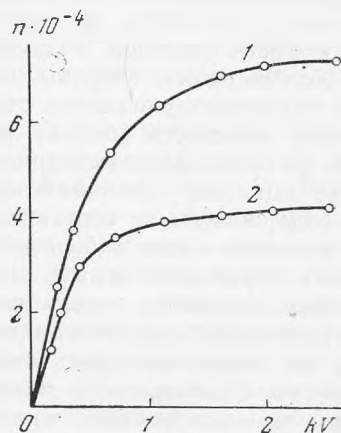


Рис. 10. Зависимость амплитуды максимального импульса от напряжения на счетчике для образца 1

1 — облучение сквозь катод, 2 — облучение сквозь анод

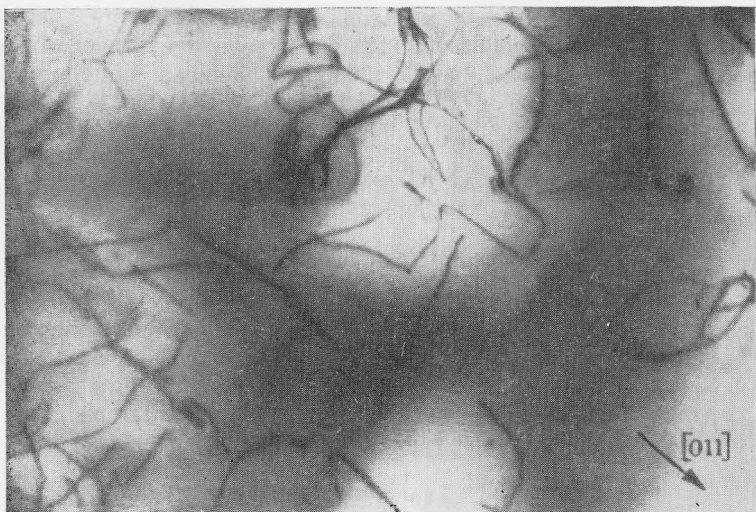


Рис. 11. Характер распределения <sup>дислокаций</sup> в алмазах типа II (Evans, Phaal, 1962)

кристаллов, не обладающих счетными свойствами, а также все другие данные, приведенные выше, дают основание предполагать, что счетные свойства алмазов с  $\lambda_{\text{края}} < 3000 \text{ \AA}$  зависят главным образом не от содержания азота. Более вероятно, что для явления счета решающую роль играют дефекты структуры.

Можно высказать некоторые соображения о природе ловушек, определяющих явления счета в алмазах типа II. Как отмечалось в ряде работ (Freeman, Van der Velden, 1952; Ahearn, 1951 и др.), алмазы типа II, обладающие способностью считать ядерные частицы, имеют мозаичную структуру и считают тем лучше, чем менее ярко она выражена. В работе Ивэнса и Фала (Evans, Phaal, 1962) показано, что алмазы с  $\lambda_{\text{края}} = 2250 \text{ \AA}$  (типа II) содержат много дислокаций, причем они располагаются в кристалле не равномерно, а гроздьями (рис. 11). Картина дефектов в алмазах типа I ( $\lambda_{\text{края}} > 3000 \text{ \AA}$ ), содержащих азот, совершенно иная (рис. 12), чем в алмазах типа II. Данных о дефектах в алмазах промежуточного типа пока не имеется, но на основании близости их счетных свойств к счетным свойствам алмазов типа II можно предполагать, что дефекты в них должны быть такого же типа, как в алмазах типа II, а не типа I. Таким образом, отличие считающих свойств алмазов типов I и II, вероятнее всего, связано с неодинаковым характером дефектов в их кристаллической решетке.

Робертсон с соавторами (Robertson а. о., 1934) указывали, что алмазы типов I и II резко отличаются способностью люминесцировать под воздействием ультрафиолетового облучения (см. табл. 1). Однако позднее при исследовании больших количеств алмазов было установлено, что среди алмазов обоих типов встречается большое количество кристаллов, люминесцирующих в ультрафиолете, т. е. не наблюдается зависимости способности свечения от прозрачности алмазов в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра (Гомон, 1960, 1965). Нами исследовалась фотолюминесценция отобранных алмазов типа II и промежуточного и производилось сравнение характера их свечения с алмазами типа I. Среди тех и других имеется приблизительно одинаковое количество светящихся и нелюминесцирующих алмазов, но статистически выявляется

вполне отчетливо, что среди алмазов, край поглощения которых находится ниже 3000 Å, значительно больше кристаллов, обладающих желто-зеленой люминесценцией, в спектрах которых одновременно фиксировались наиболее интенсивные

линии 415 и 503 м с системой сопровождающих их линий и полос. В последнее время в результате анализа обширного материала относительно природы люминесценции алмазов сделаны выводы, что она обуславливается примесями в кристаллах алмаза, а также, очевидно, смещением атомов углерода от нормального равновесного положения в узлах решетки (Sutherland а. о., 1954; Гомон, 1960, 1965).

Нередко основанием для предположения о различии структур у алмазов типов I и II служил тот факт, что алмазы типа I в отличие от алмазов типа II дают экстраотражения (222). С. И. Футергендлер (1964) отмечает, что пятна аномального рентгеновского отражения отсутствуют также в алмазах промежуточного типа. Однако некоторые исследователи сообщали, что они наблюдали экстраотражение даже в алмазах типа II (Renninger, 1955).

Таким образом, имеются некоторые противоречивые данные по этому вопросу, но даже если безоговорочно принять, что пятна экстраотражений наблюдались только у алмазов типа I и отсутствуют у алмазов

типа II, то это различие можно объяснить следующим образом. Футергендлер предполагает, что аномальное рентгеновское отражение, наблюдаемое у алмазов типа I, может быть вызвано наличием в кристаллической решетке алмазов этого типа «дефектов» в виде субмикроскопических частиц посторонней твердой фазы (например, SiC или других). Предположение о наличии частиц SiC в алмазах произвольно, но сама идея о наличии в решетке дефектов, связанных с примесями, очевидно, соответствует действительности. Ряд исследователей (Takagi, Lang, 1964 и др.) в результате анализа всех данных о корреляции оптических свойств алмазов с особенностями структуры алмазов типа I пришли к выводу, что экстраотражения обусловлены дефектами, связанными с азотом (nitrogen platelets), которые располагаются в плоскостях {100} и хорошо наблюдаются на электронографических снимках (Evans, Phaal, 1962).

Таким образом, результатами многих работ, посвященных исследованию алмазов, появление экстраотражений (222) может быть объяснено не существованием разных структурных модификаций алмаза, а наличием каких-то определенных дефектов в одной и той же кристаллической решетке. В табл. 2 дана сводка основных физических свойств алмазов типов I и II и указаны причины, обуславливающие те или иные различия их.

Выше из анализа минералогического материала (морфологии, парагенезиса и др.) был сделан вывод, что алмазы типов I и II и промежу-

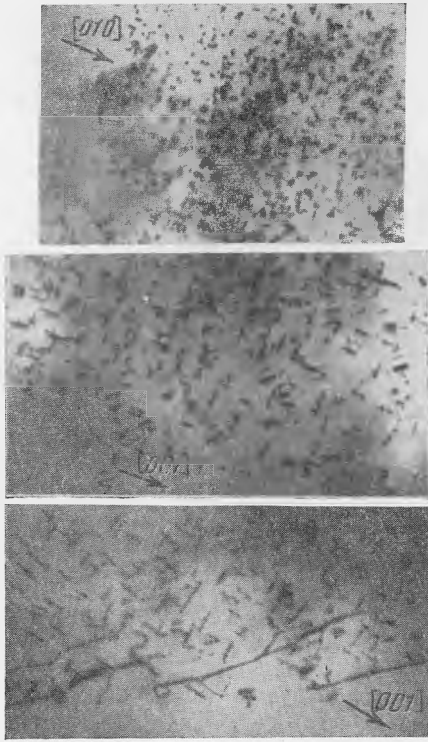


Рис. 12. Распределение азота в алмазах типа I (Evans, Phaal, 1962)

Характерные физические свойства алмазов I и II типов и факторы, обуславливающие их отличие

Свойства	Тип алмаза		Факторы, обуславливающие отличие свойств
	I (азотные)	II (безазотные)	
Прозрачность в ультрафиолете	Прозрачен только до 3000 Å	Прозрачен до 2250 Å	Примесь азота
Прозрачность в инфракрасной области	Поглощает в области 4—5 и 8—10 $\mu$	Поглощает только в области 4—5 $\mu$	То же
Отражение рентгеновских лучей	Наблюдается экстраторражение (222)	Не наблюдаются экстраторражения (222)	Дефекты, связанные с распределением азота по плоскостям (100) (nitrogen platelets)
Счетные свойства	Считают $\alpha$ - и $\beta$ -частицы. Механизм счета отличен от механизма алмазов типа II	Считают $\alpha$ -, $\beta$ - и $\gamma$ -частицы	Характер структуры и дефектов
Люминесценция в ультрафиолетовых лучах	Значительная часть кристаллов люминесцирует; преобладает синее свечение	Значительная часть кристаллов люминесцирует; преобладает желто-зеленая люминесценция	Примеси и смещение атомов углерода от равновесных положений в решетке
Двупреломление	Наблюдается	Наблюдается	Узоры двупреломления отличны в связи с разным характером структуры

точного типа образуются в одном и том же процессе кристаллизации одновременно, в связи с чем трудно предполагать, что они кристаллизуются в двух неодинаковых структурных модификациях, относящихся к разным пространственным группам симметрии. Как видно из табл. 2, несмотря на резкое отличие их физических свойств, они могут относиться к одной структурной модификации, а резкое отличие их физических свойств обусловлено различным характером этой структуры (пластинчато-зональное строение у алмазов типа I и мозаично-блоковое — у алмазов типа II) и наличием в них разных видов дефектов и разнообразных примесей.

## ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьева Е. А., Конорова Е. А. Некоторые особенности счета  $\alpha$ -частиц алмазами типа I. — Физика твердого тела, 1963, 5, вып. 9.
- Гомон Г. О. Поглощение и люминесценция алмаза. — Материалы по изучению алмазов и алмазоносных районов СССР. ВСЕГЕИ, новая серия, вып. 40, 1960.
- Гомон Г. О. Комплексное изучение оптических свойств алмазов. Автореф. дисс. Гос. оптический ин-т им. С. И. Вавилова, 1965.
- Орлов Ю. Л. Морфология алмаза. Изд-во АН СССР, 1963.
- Соболев Е. В., Бокий Г. Б., Дворянкин В. Ф., Самсоненко Н. Д. О корреляции оптических и ЭПР-снимков природных алмазов типа I. 1964.
- Футергендлер С. И. Рентгенографическое исследование отечественных алмазов и включенных в них минералов. Автореф. дисс. Ленингр. горный ин-т им. Г. В. Плеханова, 1964.
- Ahearn A. I. The effect of inhomogeneities on the electrical properties of diamond. — Phys. Rev., 1951, 84, 798.
- Ahearn A. I. Ultraviolet transmission and alpha bombardment conduction inhomogeneities in diamond. — Phys. Rev., 1954, 96, 828.
- Allem and Ch., Rossel I. Conduction électronique dans les cristaux diélectriques. Helv. phys. acta, 1954, 27, 519.
- Champion F. C. Electrical counting properties of diamonds. — Proc. Phys. Soc. B, 1952, 65, N 391.
- Champion F. C., Dale B. Variations in the photoconductivity and in the electrical counting properties of diamonds. — Proc. Phys. Soc. A, 1956, 234, 541.
- Champion F. C., Humphreys D. L. O. — Proc. Phys. Soc., 70, 1958.

- Custers J. F. H. Semiconductivity of a type IIb diamond. — *Nature*, 1955a, 176, N 4473.
- Custers J. F. H. Large type II diamonds. — *Nature*, 1955b, 176, N 4477.
- Denning R. M. Lamellar structure in a type I diamond. — *Amer. Mineralogist*, 1961, 46, N 5—6.
- Ess H., Rossel Y. Sur les impulsions d'ionisation et le mécanisme de transport de charges dans le diamant. — *Helv. phys. acta*, 1951, 24, 247.
- Evans T., Phaal C. Imperfections in type I and type II diamonds. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1962, 270, 538.
- Freeman G. P., Vander Velden H. A. Differences between counting and non-counting diamonds. — *Physica*, 1952, 18, N 1.
- Frenkel B. S., Halperin A., Alexander E. Ultraviolet absorption and double X-ray reflections in diamond. — *Phys. Rev.*, 1957, 105, N 5, 1486.
- Kaiser W., Bond W. L. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. — *Phys. Rev.*, 1959, 115, N 4.
- Lang A. R. A proposed structure for nitrogen impurity platelets in diamond. — *Proc. Phys. Soc.*, 1964, 84, N 6.
- Lonsdale K., Smith H. Diffuse X-ray diffraction from the two types of diamond. — *Nature*, 1941, 148, 112.
- Mykolajewycz R., Kalnajs J., Smakula A. High-precision density determination of natural diamonds. — *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, N 6.
- Raman C. V. Allotropic modifications of diamond. — *Nature*, 1945, 156, N 3449.
- Raman C. V., Nilakantan P. Reflection of X-ray with change of frequency. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1940, 11, 379.
- Renninger M. Beitrag zur Kenntnis der Röntgenographischen Unterschiede zwischen den beiden Diamant-Typen. — *Acta crystallogr.*, 1955, 8, N 10.
- Robertson R., Fox J. J., Martin A. E. Two types of diamonds. — *Philos. Trans. Roy. Soc. London. A*, 1934, 232, 463.
- Ružička P. Fyzikální vlastnosti diamantu. — *Českosl. casop. fys. A*, 1963, 13, N 1.
- Seal M. Structure in diamonds as revealed by etching. — *Amer. Mineralogist*, 1965, 50, N 1—2.
- Sutherland G. B., Blackwell D. E., Simeral W. G. The problems of the two types of diamonds. — *Nature*, 1954, 174, N 4437.
- Takagi M., Lang A. R. X-ray Bragg reflexion, «Spike» reflexion and ultra-violet absorption topography of diamonds. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1964, 281, N 1386.
- Urlau R. R. Energy levels in the forbidden gap of insulating diamonds. — *Proc. Phys. Soc.*, 1961, 78, 256.