

## Кинетические особенности кристаллизации алмаза в К–Na–Mg–Ca–карбонат-углеродном расплаве-растворе

© Н.А. Солопова, А.В. Спивак, Ю.А. Литвин, А.А. Ширяев, В.А. Цельмович, А.Н. Некрасов

Институт экспериментальной минералогии РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: solopenok@iem.ac.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 1 августа 2012 г.)

Кинетические особенности кристаллизации алмаза в многокомпонентной системе К–Na–Mg–Ca–карбонат-углерод были изучены в условиях стабильности алмаза при 1500–1800°С и 7.5–8.5 GPa. Было установлено, что плотность нуклеации алмазной фазы при фиксированной температуре 1600°С понижается от  $1.3 \cdot 10^5$  nuclei/mm<sup>3</sup> при 8.5 GPa до  $3.7 \cdot 10^3$  nuclei/mm<sup>3</sup> при 7.5 GPa. Спектры фотолюминесценции полученных кристаллов алмаза содержат пики 504 nm (НЗ-дефект), 575 nm (NV-центр) и 638 nm (NV-дефект), обусловленные присутствием примесного азота. В спектрах катодоллюминесценции присутствует А-полоса с максимумом при 470 nm. Полученные данные позволяют отнести синтезированные алмазы в карбонат-углеродной системе к смешанному типу Ia + Ib.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов президента Российской Федерации МК-913.2011.5, РФФИ 10-05-00654 и 11-05-00401.

### 1. Введение

Эксперименты по синтезу алмаза в многокомпонентных карбонат-углеродных расплавах [1,2] устанавливают высокую эффективность природных материнских сред с составами первичных флюидсодержащих многофазовых включений в алмазах [3] в отношении спонтанного алмазообразования. Экспериментальное исследование процессов массовой кристаллизации алмаза в многокомпонентном К–Na–Mg–Fe–Ca–C–карбонатном расплаве-растворе углерода показало зависимость от температуры при постоянном давлении (8.5 GPa) таких важных кинетических характеристик как плотность нуклеации алмазной фазы и скорость роста кристаллов алмаза [4]. Установленная связь кинетических параметров кристаллизации алмаза с РТ условиями эксперимента не противоречит предварительным оценкам [2,5].

Изучение процессов кристаллизации алмаза в преимущественно карбонатных расплавах, которые химически близки к ростовым средам природных алмазов [6], имеет существенное влияние на развитие синтетической химии алмаза. Это связано с тем, что по эффективности массовой кристаллизации процессы образования „карбонат-синтетического“ (КС) алмаза сопоставимы с процессами синтеза алмаза в расплавах переходных металлов. Ростовые особенности „карбонат-синтетического“ и „металл-синтетического“ (МС) алмазов и их физические свойства, обусловленные их реальной примесной структурой, имеют определенные различия. На эти различия оказывает определяющее влияние химический состав ростового расплава. В свою очередь, различия особенностей роста определяют составы и концентрации ростовых включений и структурных примесей кристаллов алмаза.

Целями настоящей работы являются:

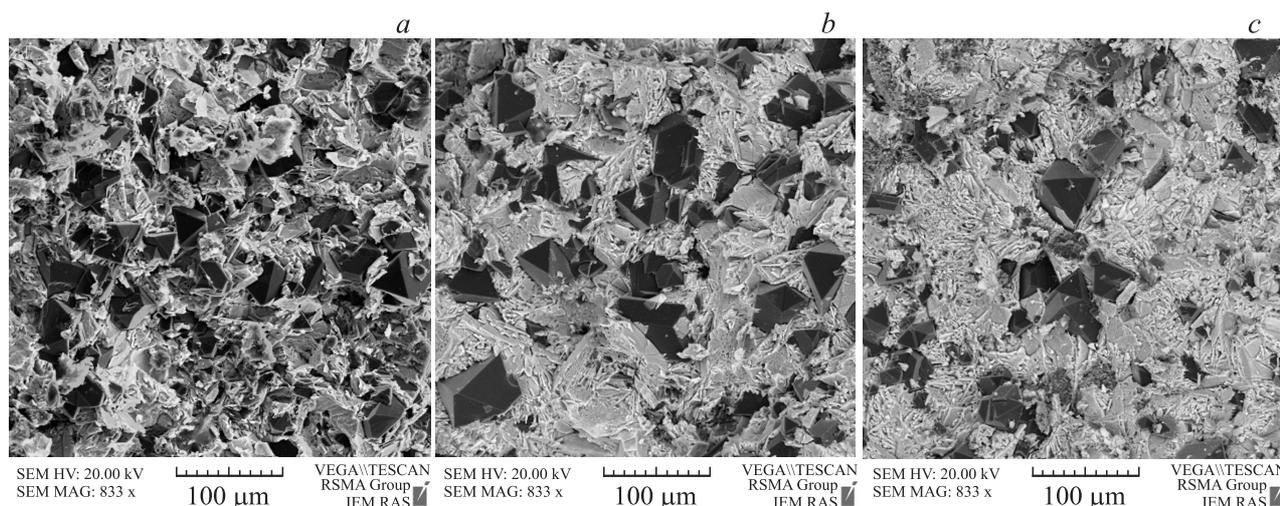
1) Изучение связи кинетических параметров кристаллизации алмаза в карбонат-углеродных расплавах с давлением при его понижении в направлении кривой равновесия графит-алмаз при постоянной температуре. Ожидается, что в этом направлении в условиях массовой кристаллизации могут последовательно формироваться алмазные фракции с относительно более крупными монокристаллами КС-алмаза. Синтез крупных монокристаллов необходим для проведения ряда физических исследований.

Вместе с тем, выявление закономерностей кристаллизации алмаза в карбонат-углеродных расплавах может представлять интерес не только для синтетической химии алмаза как сверхтвердого материала, но и может быть использовано для раскрытия кинетических особенностей формирования природного алмаза в мантийных карбонатитовых ростовых средах.

2) Получение данных о содержании примесного азота и способах его вхождения в структуру КС-алмазов во время их кристаллизации методами фото- и катодоллюминесценции. Сравнение полученной информации с данными по металл-синтетическим и природным алмазам. Есть основания предполагать, что процессы кристаллизации некоторых природных алмазов достаточно адекватно моделируются настоящими экспериментами, что позволяет распространить результаты спектроскопического исследования полученных нами кристаллов на природные алмазы.

### 2. Методика эксперимента

В качестве стартовых материалов использовалась гомогенизированная смесь карбонатов с данным составом



**Рис. 1.** Изображение кристаллов алмаза в закаленном карбонатном расплаве (СЭМ): (а) опыт при 8.0 GPa, 1650°C, 10 min; (b) опыт при 8.0 GPa, 1650°C, 5 min; (c) опыт при 8.0 GPa, 1670°C, 5 min.

(wt.%):  $K_2CO_3$  — 35.0,  $Na_2CO_3$  — 10.0,  $MgCO_3$  — 25.0,  $CaCO_3$  — 30.0. Этот состав — безжелезистый вариант карбонатного состава, изученного ранее [4]. В большей степени оба карбонатных состава химически воспроизводят многокомпонентную карбонатную составляющую вещества карбонатитовых включений в алмазах Ботсваны [3]. В качестве источника углерода использовался порошок графита марки МГ-ОСЧ зернистостью 0.5–0.1 mm. Опыты проводились на аппарате высокого давления типа „наковальня с лункой“ с тороидальным уплотнением и ячейкой из литографского камня и трубчатый графитовым нагревателем при температурах 1300–1750°C, давлениях 7.0–8.5 GPa и выдержках в 5–30 min. Точность измерения давления  $\pm 0.1$  GPa, температуры  $\pm 20^\circ C$ . Количество спонтанных кристаллов в объеме образца после закалки и затвердевания ростовой среды использовалось как относительный показатель плотности нуклеации алмазной фазы („выжившие зародыши“). Экспериментальные образцы исследовались в ИЭМ РАН на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (полупроводниковый Si(Li) детектор INCA x-sight) и волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700. Спектры фотолюминесценции КС-алмазов были получены на спектрометре LabRam при комнатной температуре. Люминесценция возбуждалась лазером с длиной волны 448 nm, мощность лазера 20 mW. Спектры катодolumинесценции (КЛ) в диапазоне 250–900 nm и полихроматические КЛ-изображения образцов были получены на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega II LMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (полупроводниковый Si(Li) детектор INCA Dry Cool), волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700 и приставкой Gatan MonoCL3. Исследования производились при ускоряющем напряжении 20 kV, токе поглощенных электронов

на образце 1 mA. Перед исследованием на образцы напылялось золото.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Условия проведенных экспериментов представлены в таблице. По  $PT$ -параметрам все экспериментальные точки находятся в поле термодинамической устойчивости алмаза в области лабильно пересыщенных углеродом к алмазу растворов. Примеры полученных образцов (темные фазы — алмаз, светлые — расплав после закалки) изображены на рис. 1. В результате проведенных экспериментов были получены кристаллы алмаза размерами от 10 до 120  $\mu m$ , в редких случаях до 150  $\mu m$  и более. Форма полученных кристаллов октаэдрическая, часты случаи двойникования по шпинелевому закону.

Условия и результаты выборочных экспериментов по спонтанной нуклеации алмаза в многокомпонентном карбонат-углеродном расплаве-растворе

№ experiment	$P$ , GPa	$T$ , °C	$t$ , min	Liner size of crystal, $\mu m$	Diamond nucleation density, nuclei/mm <sup>3</sup>
1870	8.5	1600	30	18	$1.3 \cdot 10^5$
1869	8.5	1600	10	25	$5.5 \cdot 10^4$
2110	8.5	1500	10	20	$3 \cdot 10^4$
1867	8.5	1800	5	38	$4.5 \cdot 10^3$
2106	8	1650	30	25	$2 \cdot 10^4$
2124	8	1650	10	55	$7.8 \cdot 10^3$
2132	8	1650	5	55	$7.8 \cdot 10^3$
2107	8	1700	45	34	$1.2 \cdot 10^4$
2108	8	1700	60	38	$2.8 \cdot 10^3$
2051	7.75	1600	10	44	$7.4 \cdot 10^3$
2065	7.5	1600	30	78	$3.7 \cdot 10^3$

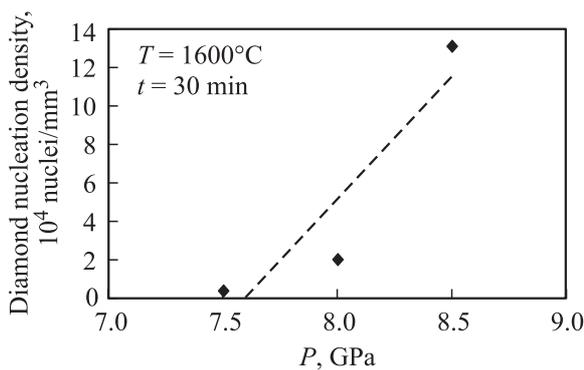


Рис. 2. Зависимость плотности нуклеации алмаза от давления при  $T = 1600^\circ\text{C}$ , выдержка 30 min.

В ходе работы в условиях спонтанной нуклеации и массовой кристаллизации алмаза при давлениях от 7.5 до 8.5 GPa и температуре  $1600^\circ\text{C}$  и выдержках в 5–30 min обнаруживается зависимость размеров монокристаллических индивидов алмаза и плотности нуклеации алмазной фазы от давления.

Установлено, что при постоянной температуре  $1600^\circ\text{C}$  и выдержке 30 min плотность нуклеации алмазной фазы понижается от  $1.3 \cdot 10^5$  nuclei/mm<sup>3</sup> при 8.5 GPa до  $3.7 \cdot 10^3$  nuclei/mm<sup>3</sup> при 7.5 GPa (рис. 2), что свидетельствует об уменьшении степени пересыщения раствора углерода по отношению к алмазу с понижением давления. При достижении кинетической границы между областями лабильных растворов (ОЛР) и метастабильных пересыщений (ОМП) спонтанная нуклеация алмаза прекращается, а в пределах ОМП возможен рост слоев алмаза на затравочных кристаллах (что сопровождается нуклеацией и массовой кристаллизацией графита, представляющего собой при этом термодинамически нестабильную фазу).

Это свидетельствует об эффекте „потери объема“. Данный эффект является следствием перехода графита в более плотный алмаз при высоких  $PT$ -параметрах. Такой переход ведет к локальному снижению давления в камере с образцом при постоянном усилии прессы, что приводит к снижению пересыщения. Можно ожидать, что в замкнутой системе при заданных  $PT$ -параметрах существует оптимальная продолжительность синтеза, при которой достигается максимальный размер синтезируемых кристаллов. Дальнейшее увеличение времени синтеза приведет к исчезновению пересыщения, необходимого для роста алмаза.

#### 4. Фото- и катодолюминесценция

В качестве объектов исследования была использована выборка КС-алмазов размером 30–60  $\mu\text{m}$ . Кристаллы алмаза были получены в экспериментах при  $P = 7.75\text{--}8.5$  GPa,  $T = 1600\text{--}1800^\circ\text{C}$ , с выдержкой экспериментов в 5–10 min.

В спектре фотолюминесценции (рис. 3), характерном для полученных КС-алмазов, присутствует пик 504 nm, ассоциированный с дефектом H3, и фоновые повторения. Этот дефект образован двумя замещающими атомами азота, разделенными вакансией. Дефект H3 является дополнительным дефектом к основному дефекту A, который характерен для природных алмазов, и может возникать при росте, деформации и облучении алмаза частицами с высокими энергиями.

Образование центров H3 в кристаллах КС-алмаза может быть объяснено эффектами пластической деформации вследствие достаточно высоких скоростей кристаллизации при повышенном давлении, а также может быть результатом процесса агрегации азота.

В спектрах фотолюминесценции присутствует пик 575 nm, относящийся к стандартному центру NV (нейтральный дефект атом азота — вакансия). Как правило, на спектрах пик 575 nm имеет низкую интенсивность (рис. 4). Для спектров КС-алмазов характерен пик 638 nm (отрицательно заряженный дефект NV<sup>-</sup> атом

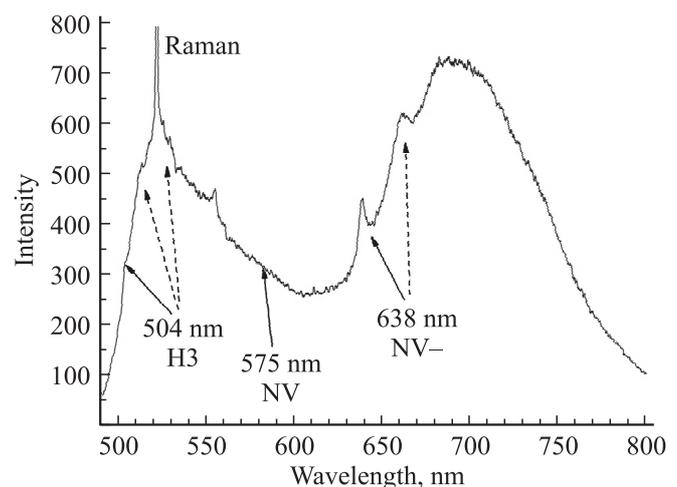


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции полученных кристаллов алмаза.

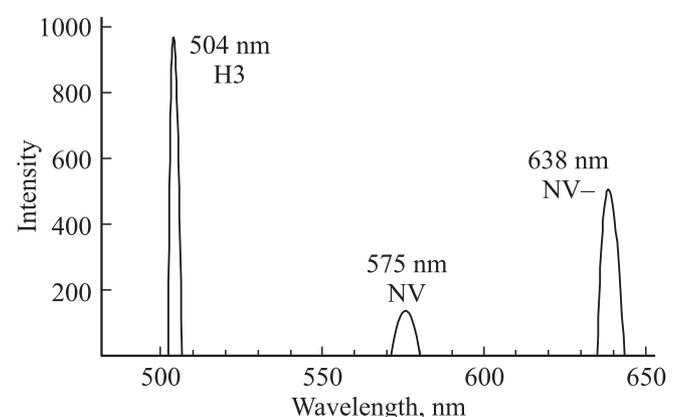


Рис. 4. Интенсивности основных пиков в спектре фотолюминесценции КС-алмаза.

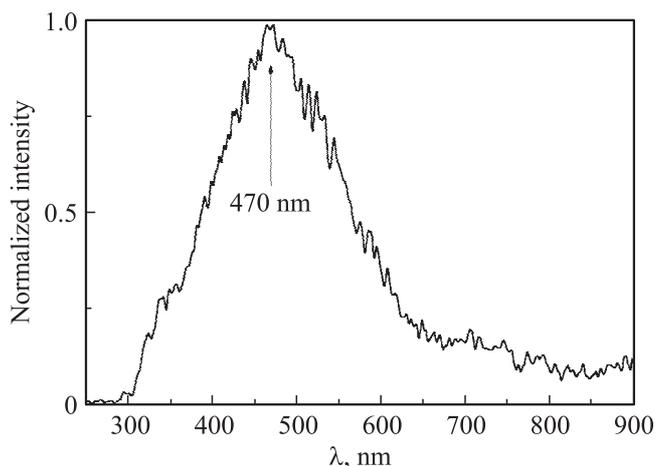


Рис. 5. Спектр катодолуминесценции полученных кристаллов алмаза.

азота — вакансия), а также его фоновые повторения. Малый размер кристаллов не позволил провести количественные измерения концентрации азота с помощью инфракрасной спектроскопии поглощения, однако из отношения интенсивностей люминесцентных пиков следует, что концентрация одиночных атомов азота достигает первых сотен ат.ррм.

Очевидная корреляция между спектрами люминесценции и условиями синтеза отсутствует.

Для спектров катодолуминесценции КС-алмазов характерна широкая безструктурная полоса в видимой области 350–600 nm с  $\lambda_{\max} \approx 460\text{--}470$  nm (рис. 5), известная как А-свечение [7]. При возбуждении алмазов потоком ускоренных электронов (КЛ) изменяются положение полосы и ее полуширина в зависимости от типа алмаза. Свечение связано с оптическими процессами, включающими собственные дефекты решетки, общие для алмазов разных типов [7]. В кристаллах типа Ia максимум близок к 470 nm. В спектрах некоторых кристаллов также наблюдается полоса с максимумом около 520 nm.

Полученные в этой работе спектроскопические результаты согласуются с опубликованными ранее данными исследования алмазов, выращенных в карбонатных средах [8,9]. Алмазы, выращенные в карбонатных средах, содержат до нескольких сотен ат.ррм азота. Как и для синтетических алмазов из металл-углеродных систем наблюдается эволюция азотных дефектов в процессе отжига кристаллов. По всей видимости, при росте алмаза в карбонатных средах азот встраивается в виде одиночных замещающих атомов, а высокие температуры ростовых экспериментов приводят к частичной агрегации азота. Этот факт интересен в свете вопроса о форме присутствия азота в ростовой среде. В расплаве металла азот, вероятнее всего, растворен в виде одиночных атомов или в виде нестабильных нитридов, что логично объясняет захват именно одиночных атомов азота растущим

алмазом. Сходство карбонат-синтетических и металл-синтетических алмазов по составу азотных дефектов указывает на то, что и в карбонатных расплавах при подобных *PT*-условиях наших экспериментов доля молекулярного азота мала.

## 5. Заключение

В данной работе изучено изменение пересыщения ростового раствора углеродом к алмазу как главной движущей силы процесса кристаллизации алмаза в области его стабильности. Этот результат важен для дальнейших исследований массовой кристаллизации и роста алмаза на затравке в условиях высоких давлений и температур.

Спектроскопические исследования реальной примесной структуры карбонат-синтетического алмаза содержат свидетельства его принадлежности к алмазу смешанного типа Ia + Ib.

## Список литературы

- [1] Ю.А. Литвин, А.В. Спивак. *Материаловедение* 3 (84), 27 (2004).
- [2] A.V. Spivak, Yu.A. Litvin. *Diamond and related materials* 13, 482 (2004).
- [3] M. Schrauder, O. Navon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2, 761 (1994).
- [4] N.A. Solopova, A.V. Spivak, Yu.A. Litvin, V.S. Urusov. *Herald of the Earth sciences division* (2008) URL: [http://www.segis.ru/russian/cp1251/h\\_dggms/1-2008/informbul-1\\_2008/term-11e.pdf](http://www.segis.ru/russian/cp1251/h_dggms/1-2008/informbul-1_2008/term-11e.pdf).
- [5] А.В. Спивак, С.Н. Шилобреева, П. Картины, Ю.А. Литвин, В.С. Урусов. *Поверхность* 8, 26 (2006).
- [6] Yu.A. Litvin. *Advances in High-Pressure Mineralogy: Geological Soc. Am. Spec. Paper* 421 (2007). P. 83.
- [7] Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Клоев, А.М. Налетов, В.И. Непша. *Природные и синтетические алмазы*. Наука, М. (1986). С. 22.
- [8] А.А. Ширяев, А.В. Спивак, Ю.А. Литвин, В.С. Урусов. *Докл. АН* 403, 4, 526 (2005).
- [9] Y.N. Pal'yanov, A.G. Sokol, Y.M. Borzdov, A.F. Khokhryakov, N.V. Sobolev. *Am. Mineralogist* 87, 1009 (2002).