

СРЕДЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

УДК 519.211 : 549.07 : 536.022 : 023.001.5

В. Д. Анцыгин, Ю. М. Борздов, С. Ю. Глазков, В. А. Гусев,
Ю. Н. Пальянов, А. Ф. Хохряков

(Новосибирск)

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ
СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Исследованы локальная теплопроводность, ИК- и УФ-спектры поглощения синтетических алмазов, полученных методом температурного градиента. Установлена зависимость изменения концентрации азотных центров (А- и С-типов) и никелевых центров от скорости роста кристаллов. Установлена корреляция коэффициента теплопроводности как в серии образцов, выращенных с разной скоростью, так и локально по образцу с поглощением никелевых центров. Отмечается, что в синтетических алмазах исследуемого типа основной вклад в тепловое сопротивление дает рассеяние фононов на дефектах, содержащих в своей структуре ионы никеля.

В течение последних лет алмазы, как природные, так и синтетические, привлекают все большее внимание как материал для электроники [1, 2]. Высокая подвижность носителей заряда, рекордная электрическая прочность и исключительно большая теплопроводность делают алмаз весьма перспективным базовым материалом для создания мощных быстродействующих приборов макро- и микроэлектроники. Применение природных алмазов (ПА) для отвода тепла из активной зоны полупроводникового устройства было продемонстрировано еще в 1967 году исследователями фирмы "Bell Laboratories", но только в настоящее время, благодаря созданию синтетических алмазов (СА) высокого качества, появился ряд фирм, промышленно выпускающих алмазные подложки для микроэлектроники [3].

История развития кремниевой микроэлектроники показывает, что для широкомасштабного использования алмаза необходимо решить ряд технологических проблем, связанных с направленным легированием локальных областей материала. Для решения этой проблемы, а также выполнения работ по совершенствованию условий синтеза крайне необходимы методы контроля локальных теплофизических и электрофизических свойств алмазов.

В данной работе впервые представлены результаты измерения локальной теплопроводности синтетических алмазов, полученных в разных технологических условиях.

Наиболее распространенным способом измерения теплопроводности алмазов является метод продольного стационарного теплового потока [4], а также метод его «стягивания» [5, 6].

Практика применения этих методов показывает, что они обеспечивают точность измерения 8—10 % на образцах площадью более 1 мм². При измерениях обязателен тепловой контакт исследуемого объекта с источником тепла и/или с датчиками температуры.

В последние 2—3 года предприняты попытки бесконтактного измерения коэффициента температуропроводности алмазов (a) с использованием метода «тепловой решетки» и эффекта «миража» [7].

Как известно [8], принцип метода «тепловой решетки» заключается в следующем. Два пучка лазерного излучения (длина волны λ_r) интерферируют в объеме образца и создают в нем тепловую решетку с периодом $\Lambda = \lambda_r / \sin \Theta$, где 2Θ — угол схождения пучков. Наблюдения за формированием и релаксацией тепловой решетки осуществляются по дифракционной эффективности изменения показателя преломления (η) на другой длине волны λ_{cs} .

Если релаксация изменений показателя преломления обусловлена только растеканием тепла за счет собственной теплопроводности, то нетрудно показать, что характерное время экспоненциального спада τ связано с периодом решетки и коэффициентом температуропроводности соотношением

$$\tau = \Lambda^2 / 8\pi^2 a. \quad (1)$$

Поскольку для надежной регистрации $\eta(t)$ требуется ≥ 10 периодов решетки [9], то для определения температуропроводности в локальной области кристалла размером d необходимо выполнить с требуемой точностью (обычно лучше 2 %) измерения $\eta(t)$ во временном интервале $\tau \approx 10^{-2} d^2 / 8\pi^2 a$.

Используя типичные значения температуропроводности алмаза $a = 3 \text{ см}^2/\text{с}$ [10], получим $\tau \approx 4 \cdot 10^{-5} d^2$. Таким образом, возможности измерения локальной температуропроводности алмаза методом «тепловой решетки» практически ограничиваются размером $d \sim 1 \text{ мм}$ ($\tau = 4 \cdot 10^{-7} \text{ с}$), поскольку более высокое пространственное разрешение требует регистрации $\eta(t)$ с высокой точностью в наносекундном диапазоне времен, что достаточно сложно реализовать на практике.

В работе [7] для измерения температуропроводности алмазов с пониженным содержанием изотопа ^{13}C использовался другой метод, также обеспечивающий возможность бесконтактного измерения, — метод «миража». Этот метод является вариантом хорошо известного в оптоакустике метода «тепловой линзы» [11] и состоит в следующем.

Периодически модулированное излучение лазера, сфокусированное на поверхность образца, создает локальный периодический тепловой источник, генерирующий полусферические тепловые волны в объеме кристалла. Из-за теплообмена в слое воздуха, примыкающем к поверхности образца, вблизи теплового источника также возникают тепловые волны, которые создают периодическое изменение градиента показателя преломления слоя.

Если температуропроводность образца много больше температуропроводности воздуха, то фаза ∇n зависит только от a , частоты модуляции ω и расстояния от центра греющего пятна. Если тонкий пробный луч отражается под малым углом к поверхности образца вблизи центра теплового источника, то его отклонение от среднего направления (эффект «миража») и изменение интенсивности во времени определяются $\nabla n(t)$. Измеряя амплитуду и фазу интенсивности пробного пучка координатно-чувствительным приемником излучения на разных частотах модуляции, можно получить значения температуропроводности исследуемого объекта в области нагрева.

Обладая несомненными достоинствами, метод «миража» не лишен недостатков, наиболее существенными из которых являются:

а) использование слоя воздуха для регистрации тепловых волн значительно ограничивает температурный диапазон измерений, особенно в сторону низких температур;

б) для материалов с низкой температуропроводностью интерпретация результатов измерений существенно усложняется из-за роста влияния особенностей теплообмена на границе объект — воздух.

Метод, предложенный нами в [12], лишен перечисленных выше недостатков и использован в данном исследовании. Принцип применяемого метода заключается в том, что для измерения температуропроводности используются

изменения показателя преломления самого исследуемого объекта, а не преломляющего к нему воздуха, как в случае метода «миража».

Излучение CO₂-лазера ($\lambda_r = 10,6$ мкм), модулированное с частотой f , проходит через образец и вследствие поглощения ($\alpha \approx 2 \text{ см}^{-1}$) создает в кристалле алмаза периодический тепловой источник в форме цилиндра диаметром ~ 50 мкм и длиной, равной толщине образца. Пробный пучок He—Ne-лазера ($\lambda_{\text{сн}} = 0,63$ мкм) проходит через образец параллельно лучу CO₂-лазера и отстоит от него на расстоянии r . Периодические изменения показателя преломления Δn в области пробного луча, обусловленные цилиндрическими тепловыми волнами, распространяющимися из области нагрева, регистрируются с помощью интерферометра Майкельсона, в одном из плеч которого помещен исследуемый образец. Изменяя расстояние между греющим и пробным лучами и измеряя фазу изменения показателя преломления φ , можно определить температуропроводность алмаза в области между точками r_i и r_j из соотношения

$$a = (r_i - r_j)^2 \omega / 2(\varphi_i - \varphi_j)^2. \quad (2)$$

Выражение (2) дает значение коэффициента температуропроводности с погрешностью 2 %, если измерения проводятся при условии, что $r_0 > 0,2\lambda_{\text{пв}}$, где $\lambda_{\text{пв}} = 2\pi/\sqrt{2a/\omega}$ — длина плоской температурной волны [12].

Исследуемые синтетические алмазы получены методом температурного градиента на многопусонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» по методике, опубликованной ранее [13]. Кристаллы выращены в системе Fe—Ni—C, а также с добавлением геттеров азота (Ti, Zr) в широком интервале температур, давлений и скоростей роста.

Кристаллы, полученные в системе Fe—Ni—C, желтого цвета различных оттенков. Наблюдается зонально-секториальное распределение окраски, которое исследовалось ранее в кристаллах фирмы «De Beers» [14]. Габитусными являются грани {111} или в комбинации с гранями {100}. В качестве второстепенных присутствуют грани {110} и {311}.

Алмазы, полученные в присутствии геттеров азота, бесцветные или слабоокрашенные, желтых тонов. Для этих кристаллов характерны хорошо развитые грани {311} и {110}.

С целью установления связи температуропроводности со скоростью роста алмаза проведено детальное исследование кристаллов, полученных при фиксированных давлении 6,0 ГПа и температуре 1350 °С. Скорости роста от 0,8 до 3,5 мг/ч задавались перепадом температур между источником и затравочным кристаллом.

Полученные кристаллы алмаза массой 0,8—1,5 кар уплощены по граням {111}, параллельным затравочной поверхности. Степень искажения по L_3 составила от 2,0 до 2,2. На кристаллах преимущественное развитие имеют грани {111}, а грани {100}, {311} и {110} развиты в меньшей степени. С уменьшением скорости роста от образца 247 к 371 в огранке кристаллов возрастает роль граней {311} и {100}. Включения в объеме кристаллов практически отсутствуют.

Для выяснения влияния геттеров азота на температуропроводность алмаза исследован кристалл, выращенный в присутствии Ti со скоростью 1,75 мг/ч. Этот кристалл почти бесцветный, со слабым желтоватым оттенком. Простые формы присутствуют в огранке кристалла в соотношениях: {111} — 53, {311} — 30, {110} — 10, {100} — 7 % (в процентах от общей поверхности кристалла). При аналогичных параметрах роста, но при отсутствии геттеров азота кристалл имеет иную огранку: {111} — 90—94, {311} — 4—5, {110} — 1, {100} — 2—5 %.

Для проведения измерений нижняя часть кристаллов с включениями сошлифовывалась с отклонением от плоскости {111} на 4°. Верхнюю грань {111} кристаллов шлифовывали параллельно нижней. Отклонение от пло-

Таблица 1

Свойства синтетических алмазов, полученных при разных условиях роста

№ образца	ν , мг/ч	a , $\text{см}^2/\text{с}$	α_{1135} , см^{-1}	α_{1282} , см^{-1}	α_{658} , см^{-1}	$N_C \cdot 10^{-18}$, см^{-3}	$N_A \cdot 10^{-19}$, см^{-3}	κ , Вт/см \cdot К
1	2	3	4	5	6	7	8	9
247	3,50	8,0	6,8	4,4	0,010	9,9	2,0	14,4
303	2,20	5,0	6,4	6,0	0,020	5,2	3,1	9,0
349	1,45	5,8	4,8	8,4	0,018	2,8	4,8	10,4
371	0,80	2,2	3,5	11,2	0,036	<0,5	6,7	4,0
110	1,75	10,8	—	—	<0,001	—	—	19,4

Обозначения: ν — скорость роста; a — коэффициент температуропроводности (при 293 К); κ — коэффициент теплопроводности (293 К); α_{1135} и α_{1282} — коэффициенты поглощения на 1135 см^{-1} (8,81 мкм) и 1282 см^{-1} (7,8 мкм) при 293 К соответственно; α_{658} — коэффициент поглощения на длине волны 658,2 нм при 80 К; N_C — концентрация С-центров; N_A — концентрация А-центров.

скопараллельности составило не более 10° . Полученные образцы достигали размера ~ 6 мм, имели толщину 1,7—1,9 мм и массу от 0,6 до 1,2 кар.

Измерения коэффициента температуропроводности обычно выполнялись на частоте $f = 131$ Гц и с шагом по кристаллу 0,1 мм. Точность измерения $a \pm 2\%$.

Измерения локальной температуропроводности, выполненные на азотсодержащих монокристаллах алмаза, полученных при различных параметрах роста, показали значения коэффициента температуропроводности от 2,2 до $8,0 \text{ см}^2/\text{с}$ (табл. 1). Величины коэффициента температуропроводности безазотных монокристаллов достигают значений $\sim 11 \text{ см}^2/\text{с}$. Измерения, выполненные на одном из кристаллов (образец 247) в различных областях, отмеченных цифрами 1—5 на рис. 1 (размер каждой области $\sim 0,3$ мм), позволили установить различия в значениях температуропроводности (табл. 2).

Визуальные исследования образцов с помощью микроскопа в поляризованном свете показали, что в исследуемых областях макродефекты отсутствуют, однако наблюдаемый в центральной области «мальтийский крест» двулучепреломления указывает на существование механических напряжений, обусловленных неоднородным распределением точечных дефектов [15, 16].

Для объяснения наблюдаемых особенностей распределения локальной температуропроводности предпринята попытка связать их с распределением дефектов на специально полученной серии образцов.

Как известно [1], в природных алмазах при температурах более 300 К из всего разнообразия точечных дефектов наиболее значительный вклад в тепловое сопротивление дают азотные центры, основное поглощение ко-

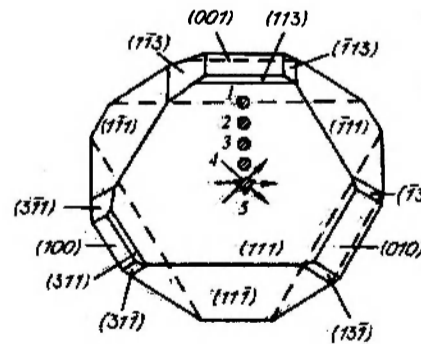


Рис. 1. Внешний вид образцов исследуемых синтетических алмазов.

Стрелками обозначены направления, вдоль которых выполнены измерения температуропроводности центральной части кристаллов, кружки — области измерения локальных свойств (см. табл. 2)

Таблица 2

Распределение теплофизических свойств и поглощения по областям образца 247

№ п/п	α , см ² /с	α_{1135} , см ⁻¹	α_{1282} , см ⁻¹	α_{658} , см ⁻¹	$N_C \cdot 10^{-18}$, см ⁻³	$N_A \cdot 10^{-18}$, см ⁻³	κ , Вт/см · К
1	2	3	4	5	6	7	8
1	4,7	3,8	2,3	0,025	5,9	7,8	8,4
2	6,6	3,75	3,3	—	5,4	14,6	11,8
3	10,3	3,75	4,0	0,010	5,2	18,7	18,5
4	5,3	5,3	3,1	—	8,2	10,7	9,5
5	4,9	5,3	3,0	0,021	10,0	7,9	8,8

Примечание. Положение областей измерения см. на рис. 1. Обозначения те же, что и в табл. 1.

которых лежит в однофононной области спектра материала. Поэтому для определения концентрации азотных центров выполнены измерения спектров ИК-поглощения алмазов в области 400—1400 см⁻¹. Поскольку полосы поглощения центров в однофононной области накладываются друг на друга, то для определения концентрации центров С (атом азота, замещающий атом углерода в решетке) и А-центров (два атома азота в соседних позициях замещения) использовались соотношения [17—19]

$$N_C = 1,6 \cdot 10^{18} \alpha_{1135}^*, \quad N_A = 5,8 \cdot 10^{18} \alpha_{1282}^*, \quad (3)$$

$$\begin{cases} \alpha_{1135}^* = 1,1\alpha_{1135} - 0,32\alpha_{1282}, \\ \alpha_{1282}^* = 1,1\alpha_{1282} - 0,2\alpha_{1135}, \end{cases} \quad (4)$$

где N_i — концентрация i -го центра, α_m — коэффициенты поглощения в полосе поглощения m (см⁻¹).

Полученные экспериментальные значения коэффициентов поглощения в тех же областях алмазов, где выполнялись измерения коэффициентов температуропроводности, представлены в табл. 1 и 2.

Анализ полученных результатов, представленных в столбцах 3, 7 и 8 табл. 1, показывает, что с уменьшением скорости роста в центральной области кристаллов увеличивается концентрация А-центров и уменьшается содержание С-центров. Наблюдаемое значительное понижение коэффициента температуропроводности с повышением номера образца, хотя и коррелирует с ростом N_A , однако только этим не объясняется. Действительно, как установлено для природных алмазов [1],

$$\kappa = (\kappa_0^{-1} + 2,1 \cdot 10^{-5} \alpha_{1282}^*)^{-1}, \quad (5)$$

где $\kappa_0 = 19,30$ Вт/(см · К) — максимальный коэффициент теплопроводности алмаза при комнатной температуре. Подставив в это выражение экспериментальные значения α , получим, что изменения коэффициента теплопроводности (а следовательно, и температуропроводности) в серии не должны превышать 25 %, что значительно меньше наблюдаемого. Более того, как показывают результаты измерений, выполненных на образце 247 (см. табл. 2, столбцы 2 и 6), между α и N_A наблюдается обратная зависимость: $\alpha \sim N_A$.

Подобные выводы можно сделать и относительно возможного влияния С-центров на значения коэффициента температуропроводности. Так, согласно результатам, представленным в табл. 1, $a \sim N_C$, а согласно табл. 2 $a \sim 1/N_C$.

Совокупность полученных результатов показывает, что для объяснения локального распределения температуропроводности в СА и ее интегральных значений по технологической серии образцов необходимо учесть другие факты, которые могут давать более значительный вклад в тепловое сопротивление, чем центры А-типа.

Поскольку синтетические алмазы выращены с использованием расплава-катализатора Fe—Ni, то, как было показано в [20, 21], возможен захват атомов никеля в процессе синтеза и создание сложных центров, включающих в себя бивакансию углерода, атом никеля и несколько атомов азота [22].

Сложные центры, включающие в себя ионы металлов, практически не проявляются в однофононной области спектра поглощения алмаза, поэтому для исследования их распределения в образцах нами использовались спектры поглощения, фото- и катодолюминесценция в видимой области длин волн.

Измерения спектров поглощения алмазов при температурах 80 и 300 К выполнены на спектрофотометре "Schimadzu 3100". Типичные спектры оптической плотности образцов приведены на рис. 2 (образец 371, толщина 1,7 мм, центральная область).

Для удобства сравнения спектр оптической плотности при 80 К смещен вверх по оси ординат на $\Delta D = 0,1$.

Отметим, что широкая полоса поглощения в области 800—900 нм (обозначенная пунктиром на спектре 1) обнаружена нами после облучения кристаллов электронным пучком (40 кэВ, 30 мА/см²). Она исчезает после первого цикла охлаждения—нагрев (80—300 К) и в дальнейших оптических измерениях не проявляется.

Как видно из представленных спектров, в исследуемых синтетических алмазах наблюдаются узкие линии поглощения даже при комнатной температуре. При 80 К тонкая структура в спектре поглощения выражена более ярко. Узкие линии наблюдаются при $\lambda = 491,5, 501,0, 503,1, 511,2, 516,1, 518,7, 520,7, 528,0, 539,5, 547,4, 553,6, 558,4, 637,2, 647,4, 650,5, 658,2, 690,5, 710,6, 732,6, 781,0$ нм.

Часть наблюдаемых линий идентифицирована [23], однако наблюдаемая система линий поглощения требует более детального исследования.

В работе [21] показано, что центры, содержащие в своем составе ионы никеля, проявляются в виде бесфонных линий поглощения на 885,2; 658,2 и 493,8 нм, а также в виде широкой полосы поглощения с максимумом вблизи 880 нм. У исследуемых нами образцов (см. рис. 2) наиболее интенсивной и удобной для измерений являлась линия 658,2 нм. Поэтому для оценки содержания никеля и изучения пространственного распределения его в объеме мы использовали величину и форму этой линии.

Коэффициент поглощения на длине волны 658,2 нм (α_{658}) в соответствующих областях кристаллов приведен в табл. 1 и 2.

Качественно пространственное распределение центров, содержащих никель, подтверждается также изменениями интенсивностей зеленой и голубой люминесценций как при фото-, так и при электронном возбуждениях (КЛ). Однако в КЛ (300 К) сине-голубая

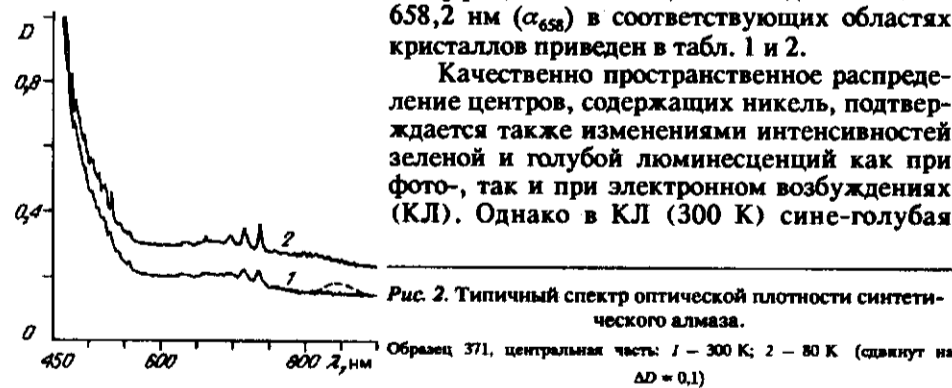


Рис. 2. Типичный спектр оптической плотности синтетического алмаза. Образец 371, центральная часть: 1 — 300 К; 2 — 80 К (сдвинут на $\Delta D = 0,1$)

люминесценция, распределенная пространственно неоднородно (секториально), при увеличении мощности и/или времени действия пучка тушится и не обнаруживается в дальнейшем на фоне зеленой компоненты.

Анализ полученных результатов показывает, что поведение коэффициента температуропроводности как интегрально по серии (см. табл. 1, столбцы 3, 6), так и локально по образцу (см. табл. 2, столбцы 2, 5) хорошо коррелирует с изменением поглощения на длине волны 658,2 нм. Это может означать, что в синтетических алмазах исследуемого типа основной вклад в тепловое сопротивление дает рассеяние фононов на дефектах, содержащих в своей структуре ионы никеля. Вклад других точечных дефектов (А-, С-, В-центров) в процесс рассеяния значительно меньше.

Если справедливы модели, в которых основу никелевых центров составляют бивакансия углерода, междоузельный ион никеля и 2—3 иона азота в позициях замещения [22], то можно предположить, что эти центры дают практически одинаковый вклад в тепловое сопротивление, поскольку имеют близкий дефект массы и близкие искажения решетки кристалла. Если это так, то изменения коэффициента температуропроводности в синтетических алмазах данного типа обусловлены в основном вариацией общей концентрации никеля по объему кристаллов и должны слабо зависеть от распределения конкретного вида Ni-центров.

Совокупность результатов, полученных на азотсодержащих синтетических алмазах, позволила сформулировать требования и осуществить синтез кристаллов с малым содержанием азота (образец 110, Ti-геттер, см. табл. 1). Теплопроводность образцов данного типа близка к теплопроводности природных алмазов типа 2А и составляет $\sim 19,4$ Вт/см · К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алмаз в электронной технике: Сб. ст. /Отв. ред. В. Б. Каасков.—М.: Энергоатомиздат, 1990.
2. Prins J. F. Ion-implanted structures and doped layers in diamond // Mater. Sci. Rep.—1992.—7, N 7—8.—P. 271.
3. Electro-Optics.—1993.—23, N 105.—P. 3.
4. Линский Д. Б., Свиначев С. В., Ключев Ю. М. и др. Устройство для измерения теплопроводности алмазов // Алмазы и сверхтвердые материалы.—1975.—4.—С. 22.
5. Schorr A. J. A comprehensive study of diamond as a microwave device heat sink material // Proc. Intern. Industr. Diamond Conf., Chicago, Oct. 1969.—Chicago, 1969.—P. 185.
6. Оситянская Т. Д., Цендровский В. А., Вишневецкий А. С. Устройство для измерения теплопроводности монокристаллов алмаза // Инж.-физ. журн.—1977.—4.—С. 620.
7. Бень В. Н., Ивакин Е. В., Лазарук А. М. и др. Лазерный релаксометр для бесконтактного измерения температуропроводности кристаллов // Проблемы применения алмаза в электронике: Тез. докл.—М.: ЦРЗД, 1992.
8. Anthony T. R., Banholzer W. F., Fleischer J. F. et al. Thermal diffusivity of isotopically enriched ^{13}C diamond // Phys. Rev. B.—1990.—42, N 2.—P. 1104.
9. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография.—М.: Мир, 1973.
10. Физические свойства алмаза: Справочник /Под ред. Н. В. Новикова.—Киев: Наук. думка, 1987.
11. Tat A. C. Applications of photoacoustic sensing techniques // Rev. Mod. Phys.—1986.—58.—P. 381.
12. Анцыгин В. Д., Глазков С. Ю., Глазкова Л. В. и др. Бесконтактные измерения коэффициента температуропроводности методом температурных волн // Автометрия.—1994.—№ 2.
13. Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «Разрезная сфера» // ДАН СССР.—1990.—315, № 5.
14. Burns R. C., Svetkovic V., Dodge C. N. et al. Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds // J. Cryst. Growth.—1990.—104.—P. 257.
15. Варшавский А. В. Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза.—М.: Наука, 1968.
16. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза.—М.: Наука, 1973.

-
17. Ключев Ю. А., Плотникова С. П., Смирнов В. И. Определение содержания оптически активных примесных дефектов в алмазах // Алмазы и сверхтвердые материалы.—1979.—5.—С. 13.
 18. Davies G. Some properties of nitrogen in diamond // Diamond Res.: Suppl. Industr. Diamond. Rev., 1972.—P. 21.
 19. Малоголовец В. Г. Изучение примесного состава и реальной структуры синтетических алмазов спектроскопическими методами: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук.—Киев: ИПМ АН УССР, 1979.
 20. Kanda H., Ohsawa T., Yamaoka S. Differences in morphology and impurity content of synthetic diamond grown from molten nickel // J. Cryst. Growth.—1990.—99.—P. 1183.
 21. Collins A. T., Kanda H., Burns R. S. The segregation of nickel-related optical centers in the octahedral growth sectors of synthetic diamond // Phil. Mag. B.—1990.—61, N 5.—P. 797.
 22. Елисеев А. П., Надолинный В. А. Новые парамагнитные центры с участием никеля в алмазах // ДАН РАН.—1992.—326, № 3.
 23. Бокий Г. В., Безруков Г. И., Ключев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы.—М.: Наука, 1986.

Поступила в редакцию 7 декабря 1993 г.
