УДК 538.95:535.55

ОРИЕНТАЦИОННОЕ ВЫРОЖДЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ

© 2019 г. В. П. Миронов*

Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

> **E-mail: mironov2011@gmail.com* Поступила в редакцию 03.09.2018 г. После доработки 10.09.2018 г. Принята к публикации 22.10.2018 г.

Некоторые проявления оптической анизотропии в кристаллах алмаза с дефектами обусловлены понижением группы симметрии ростовой пирамиды за счет снятия ориентационного вырождения дефектов при тангенциальном росте. При этом точечная группа симметрии ростовой пирамиды определяется не только группой симметрии ростовой грани, но и симметрией самих дефектов.

DOI: 10.1134/S0367676519030165

введение

В монографии Орлова [1] упоминаются работы Артрома (1902), ван-дер-Веена (1911) о слабых пьезоэлектрических свойствах алмаза, а также работа Нейгауза, где предполагались две структурные модификации алмаза с симметрией O_h и D_{3d} и фазовый переход между ними при 1200°С. По современным представлениям оптическая анизотропия алмаза связывается с остаточными механическими напряжениями или неравномерным распределением примесей [2]. Кайзер и Бонд [3] указывают, что азотные примеси вызывают расширение кристаллической решетки, что в сочетании с неравномерным их распределением приводит к появлению двулучепреломления.

В пластинах {001}, вырезанных из алмазов октаэдрического габитуса типа Іа с послойным тангенциальным механизмом роста пирамид (111), наблюдается картина двулучепреломления типа "песочные часы" [4]. Подобные картины, наблюдаемые в пластинках {001} из кристаллов квасцов гексаэдрического габитуса, Шубников [5, 6] объяснял нарушением периодичности строения кристалла и появлением полярной оси по нормали к растущей грани, в результате чего симметрия ростовой пирамиды понижается. Нарушения связывались с ориентированным захватом примесей при послойном тангенциальном механизме роста, ростовые пирамиды с дефектами рассматривались как текстуры, порядок полярной оси симметрии которых определяется симметрией ростовой грани. Симметрия некоторых наблюдаемых картин двулучепреломления в алмазе оказывается существенно сложнее и такого объяснения недостаточно.

Модель понижения симметрии ростовой пирамиды (111) при ее тангенциальном росте с уче-

том собственной точечной симметрии дефектов [7, 8] более адекватно описывает картины "песочных часов" в пирамидах (111). Макроскопической причиной понижения симметрии ростовых пирамид (111) при тангенциальном механизме роста алмаза называлась дисторсия кристаллической решетки вследствие появления преимущественных ориентаций низкосимметричных дефектов кристаллической решетки. Но и это объяснение является не полным.

Контраст пирамид (111) при наблюдении в геометрии $\vec{k} \parallel [001]$ максимален при ориентации электрического вектора $\vec{E} \parallel [100]$ но исчезает при ориентации $\vec{E} \parallel [111]$ (рис. 1*a*, 1*б*). В последнем случае проявляются двулучепреломляющие зоны между соседними пирамидами (111) и области напряжений вблизи них. Эти зоны являются псевдоформами — пирамидами (011) или (100), образующимися в местах совместного роста (срастания) соседних пирамид (111). Эти зоны также проявляют оптическую анизотропию, свойственную одноосным кристаллам. Наблюдение с использованием пластинки $\lambda/2$ выявляет контраст, обусловленный взаимной перпендикулярностью осей оптической анизотропии в этих псевдоформах, совпадающих с направлениями (001) и (011). Таким образом, картина двулучепреломления распадается на восемь анизотропных областей, каждая из которых обладает своим направлением оси эллипсоида показателя преломления.

Такие исследования вновь стали актуальными и перешли в практическую плоскость в связи с активизацией работ по созданию источников одиночных фотонов [9, 10]. В основе таких источников лежит эпитаксиальная пленка, которая является объектом, близким к двумерному, а ее кристаллографическую ориентацию, в том числе ориентацию дефектов в ней, задает кристаллографическая ориентация подложки. Для источников одиночных фотонов важно не только наличие одиночного центра излучения, но и ориентация этого центра в кристаллической решетке.

Лефекты в кристаллах обычно прелставляют структурной моделью некоторой группы симметрии, которая, как правило, является подгруппой группы симметрии матрицы. Известно, что порядок подгруппы симметрии конечной группы является делителем порядка группы (теорема Лагранжа). Это допускает вырождение дефектов по разрешенным симметрией матрицы ориентациям. Кратность ориентационного вырождения дефектов соответствует отношению порядка группы симметрии кристалла-матрицы к порядку группы симметрии дефекта r = G/g. Поскольку параметр rдополняет порядок группы симметрии дефекта до порядка группы симметрии матрицы, то в этом случае макроскопический порядок группы симметрии кристалла с дефектами сохраняется, его категория не понижается и анизотропные явления не наблюдаются. Таким образом, r = G/g - G/gкратность ориентационного вырождения дефектов с симметрией группы порядка g в матрице с группой симметрии порядка G, необходимая для того, чтобы порядок группы симметрии текстуры из дефектов совпадал с порядком группы симметрии матрицы.

Структурные модели некоторых дефектов в алмазе и точечные группы их симметрии считаются твердо установленными. На примере алмаза и дефектов в нем рассмотрим, как складывается симметрия типичных для алмаза дефектов с симметрией кристаллической матрицы при росте пирамидами (111), (110) и (100).

ИЗОТРОПНЫЙ СЛУЧАЙ

Дефект N3, центр 640 нм и ряд других центров в алмазе обладают точечной группой симметрии $C_{3\nu}$, следовательно, обладают полярной осью третьего порядка. В группе O_h содержатся элементы поворотной симметрии: (C_4, C_3, C_2i) , в дефекте N3 имеется только полярная ось третьего порядка (C_3) , совпадающая с осью C_3 алмаза. Для того, чтобы категория кристалла с такими дефектами не понизилась, недостает элементов (C_4, C_2i) , что дает $(C_4 \times C_2i)$ – восемь направлений. Таким образом, для того, чтобы алмаз с дефектами группы $C_{3\nu}$ оставался изотропным, дефекты должны быть восьмикратно вырождены, т.е. с равной вероятностью ориентированы по восьми полярным осям C_3 алмаза.

Моделью *А*-дефекта считается пара соседних изоморфных азотных атомов, которые, совместно с ближайшими атомами углерода составляют "дефектную молекулу" N₂C₆, в которой атомы









Рис. 1. *а* — Наблюдение в геометрии $\vec{E} \parallel [111]$ области (111)-пирамид (светлые зоны) разделены границами (темные диагональные линии); *б* — то же с использованием $\lambda/2$ -пластинки; оси эллипсоида показателя преломления ориентированы по (111) (песочные часы); *в* — наблюдение в геометрии $\vec{E} \parallel [110]$, яркие зоны по диагоналям пластинки соответствуют границам между пирамидами (111); *г* — то же с использованием $\lambda/2$ -пластинки.

Дефект	Группа симметрии	Представление <i>Oh</i> подгруппами	Недостающие элементы	Кратность вырождения
A	D_{3d}	$D_{3d} \times C_4$	C_4	4
<i>N</i> 3	C_{3v}	$C_{3v} \times C_4, i$	C ₄ , i	8
НЗ	C_{2v}	$C_{2v} \times C_3, C_4, i$	$C_3, C_4 i$	12

Таблица 1. Кратность вырождения дефектов в изотропном алмазе

азота изоморфно замещают углерод. Это два фрагмента NC₃ (группа симметрии $C_{3\nu}$) связаны центром инверсии, что соответствует группе D_{3d} . Группу O_h можно представить, как суперпозицию $D_{3d} \times C_4$. Это значит, что *A*-дефект в изотропном алмазе должен быть ориентирован по четырем эквивалентным направлениям типа (111) (по простым осям C_3). В этом случае категория кристалла не понижается, и анизотропия не проявляется.

Производный от *А*-дефекта *H*3-дефект (группа $C_{2\nu}$) в решетке O_h должен иметь 12 эквивалентных ориентаций. В решетке алмаза такими эквивалентных ориентациями являются направления типа (011), по которым ориентирована ось C_2 дефекта *H*3.

Кратность вырождения дефектов по допустимым ориентациям в изотропном алмазе показана в табл. 1.

Изотропное распределение дефектов по допустимым ориентациям реализуются при постростовых процессах в кристалле, например, при агрегации одиночных азотных атомов (*С*-дефектов) в более крупные агрегаты (*А*- и *В*-дефекты) в процессе высокотемпературного отжига под давлением.

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ КРИСТАЛЛА С ДЕФЕКТАМИ ПРИ ТАНГЕНЦИАЛЬНОМ РОСТЕ ПИРАМИДОЙ (111)

Если существует фактор, снимающий ориентационное вырождение дефектов, то симметрия кристалла с дефектами понижается. Одним из та-



Рис. 2. Симметрия составляющих вектора скорости роста при $V_t = V_n(a)$, и $V_t > V_n(\delta)$.

ких факторов является характерный для алмаза, тангенциальный (слоевой) механизм роста пирамиды (111). То же самое наблюдается при эпитаксиальном росте алмазной пленки на подложке, вырезанной по (111).

Вектор скорости роста грани характеризуют нормальной и тангенциальной составляющими. Если нормальная и тангенциальные составляющие вектора скорости роста грани (111) равны $(V_t = V_n)$, то они образуют фигуру с симметрией T_d , что соответствует группе симметрии растущей пирамиды. Но при тангенциальном механизме роста $(V_t > V_n)$ составляющие вектора скоростей роста образуют фигуру с полярной осью перпендикулярной грани, порядок которой соответствует симметрии грани, на что указывал Шубников. Для грани (111) алмаза это фигура с симметрией C_{3v} с осью C_3 по нормали к грани (рис. 2).

Таким образом, группа симметрии векторов скоростей роста грани кристалла при тангенциальном росте ниже группы симметрии самого кристалла. Механизм тангенциального роста является тем низкосимметричным явлением, суперпозиция с которым допускает понижение категории кристалла. Тангенциальный механизм роста провоцирует снятие ориентационного вырождения дефектов и обусловливает преимущественную их ориентацию. Степень анизотропии в данном случае будет пропорциональна не концентрации дефектов, а степени снятия их вырождения. Проявление оптической анизотропии в данном случае может осуществляться как за счет взаимодействия световой волны непосредственно с текстурой дефектов, так и по фотоупругому механизму, за счет дисторсии решетки ориентированными дефектами. Рассмотрим, как будет изменяться точечная симметрия решетки алмаза, растущего гранью (111) по тангенциальному механизму.

Для *N*3-дефекта с симметрией C_{3v} при тангенциальном росте по (111) высшей общей подгруппой симметрии решетки, симметрии векторов ростовых скоростей и точечной группы симметрии дефектов является группа C_{3v} . Для решетки O_h это эквивалентно потере оператора инверсии *i* и оси C_4 , что исключает ориентацию дефекта по 8 направлениям, из восьми возможных ориентаций реализуется только одна, совпадающая с осью C_3 растущей грани. Таким образом, тангенциальный механизм роста грани (111) снимает ориентационное вырождение дефектов N3 в ростовой пирамиде, из восьми возможных ориентаций дефекта в решетке вероятной становится только одна ориентация. Если концентрация ориентированных дефектов достаточно высока, то пирамида (111) проявит себя как участок кристалла с пониженной до группы C_{3v} симметрией. В алмазе группой симметрии C_{3v} обладают центры 640 нм и 575 нм. Данные дефекты также способны понизить симметрию ростовой пирамиды до C_{3v} .

Вкристаллах с высокими концентрациями А-дефектов естественно связать проявления анизотропии именно с ними. Согласно рассуждениям в предыдущем разделе, A-дефект с симметрией D_{3d} в изотропном кристалле четырехкратно вырожден по (111): $C_4 \times (C_3, i) = C_4 \times D_{3d} = O_h$. При тангенциальном механизме роста ось C_4 исчезает, дефект получает преимущественную ориентацию по трем направлениям из четырех возможных. Таким образом, если (C_3, i) – набор элементов группы симметрии дефекта с симметрией D_{3d} ; (C_3) – набор элементов группы симметрии векторов ростовых скоростей ($C_{3\nu}$), и, поскольку группа $C_{3\nu}$ является подгруппой группы D_{3d} и оси C₃ совпадают, то суперпозиция группы симметрии дефекта и группы симметрии ростовых скоростей должна понизиться до $C_{3\nu}$. Однако в данном случае центр инверсии является внутренним атрибутом дефекта и не исчезает, поэтому результирующая группа симметрии останется D_{3d}. Суперпозиция групп O_h и D_{3d} тоже даст группу симметрии D_{3d} , таким образом, результирующая симметрия пирамиды понизится до группы симметрии дефекта. Очевидно, что маловероятной будет ориентация дефекта по нормали к растущей грани.

В литературе об алмазах существуют два мнения о группе симметрии дефекта $H3: - C_{2v}$ и C_{2h} . Для дефекта H3 в модели с полярной симметрией C_{2v} имеем: (C_2) – набор элементов симметрии дефекта; (C_3) – набор элементов симметрии векторов скоростей роста. Ось C_2 дефекта H3 совпадает с осью C_2 кристалла, ось C_3 векторов ростовых скоростей совпадает с осью C_3 кристалла, но оси C_2 дефекта и ось C_3 векторов ростовых скоростей не совпадают между собой. Это дает следующее: $(C_2) \times (C_3) = D_3$.

Если же группа симметрии центра инверсионная C_{2h} , то в этом случае имеем: (C_2, i) — набор элементов дефекта с симметрии C_{2h} ; (C_3) — набор элементов группы симметрии векторов скоростей роста. Суммарная группа симметрии запишется как $(C_2i) \times C_3 = D_{3d}$. В этом случае результирующая группа симметрии выше группы симметрии дефектов и группы симметрии векторов ростовых скоростей.

Таким образом, если дефект не обладает центром симметрии (инверсии), то сложенная из таких дефектов текстура будет обладать полярной осью (согласно Шубникову), но если дефект обладает центром симметрии, то и образованная из него текстура будет неполярной.

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ КРИСТАЛЛА С ДЕФЕКТАМИ ПРИ РОСТЕ ПИРАМИДОЙ (110)

Кристалл кубической сингонии может расти другими гранями. Наиболее типичны грани (011) и (001). В алмазе I разновидности по Орлову [1], пирамиды (011) и (001) являются псевдоформами – местами одновременного роста (срастания) прилежащих двух или четырех пирамид (111). Совместный рост по двум или четырем направлениям обусловливает специфическое вырождение дефектов. Проанализируем ориентационное вырождение дефектов в этих псевдопирамидах.

Пирамида (011) в природных кристаллах встречается довольно часто. В сечении по (111) ростовые пирамиды (011) проявляют себя в виде шестилучевой звезды, лучи которой направлены к срединам ребер октаэдра (рис. 3*a*). На рис. 3*б* показан рост кристалла "гранью" (011), который является результатом срастания двух смежных пирамид октаэдра. Это приводит к тому, что два вектора скорости роста (рис. 3*в*) становятся отличными от других и в этом случае векторы ростовых скоростей составят фигуру с симметрией $C_{2\nu}$.

Рост данной пирамиды является аналогом роста алмазной пленки на подложке, вырезанной по (011). Пленка в данном случае обнаруживает "штриховку" — ребра октаэдра (011). Понижение симметрии $T_d \Rightarrow C_{2\nu}$ эквивалентно потере оси C_3 и оператора инверсии для оси C_2 , которая становится полярной. Таким образом, симметрия "грани" (011) и, согласно Шубникову, соответствующая ей текстура дефектов должны иметь группу симметрии $C_{2\nu}$. Рассмотрим, как будут вырождены N3- и A-дефекты в данном случае.

Для N3-дефекта при тангенциальном росте пирамиды (111) допускалась одна ориентация. Теперь разрешенных ориентаций будет две. Симметрия такой суперпозиции будет $C_{2\nu}$, поскольку для такой суперпозиции ориентаций исчезают полярная ось C_3 , но появляется полярная ось C_2 . В данном случае группа симметрии текстуры оказалась ниже группы симметрии слегающих текстуру дефектов, но соответствует группе симметрии "грани" (110).

А-дефект с симметрией D_{3d} обладает элементами симметрии (C_3 , *i*). В данном случае также исчезают оси C_3 и появляется ось C_2 . Однако центр инверсии в данном случае не исчезает, поскольку является ат-



Рис. 3. Понижение симметрии при росте "пирамидой ромбододекаэдра" — двумя смежными пирамидами (111): a — ростовые пирамиды (110) в алмазе; δ — "грань" (110) — место совместного роста (срастания) двух соседних (111)-пирамид; ϵ — симметрия составляющих скоростей роста.

рибутом дефекта, поэтому и ось C_2 в суперпозиции групп симметрии будет инверсионной. Соответственно получаем понижение симметрии (C_3 , i) $\Rightarrow \Rightarrow (C_2, i)$ или $D_{3d} \Rightarrow D_{2d}$. Эта группа симметрии ниже группы симметрии дефекта, но выше группы симметрии векторов ростовых скоростей, поскольку является инверсионной.

Очевидно, что в обоих случаях (*N*3- и *A*-дефект) ростовые области будут двулучепреломляющими с эллипсоидом показателя преломления,





Рост пирамидой	Дефект	Группа симметрии	Набор элементов	Суперпозиция групп	Результирующая группа
(111)	Α	D _{3d}	<i>C</i> ₃ , <i>i</i>	$(C_3, i) \times C_3$	D_{3d}
	N3	C_{3v}	<i>C</i> ₃	$(C_3) \times C_3$	C_{3v}
	НЗ	C _{2h}	C ₂ i	$(C_2 i) \times C_3$	D_{3d}
	НЗ	C_{2v}	<i>C</i> ₂	$(C_2) \times C_3$	<i>D</i> ₃
(011)	Α	D _{3d}	<i>C</i> ₃ , <i>i</i>	$(C_3, i) \times C_2$	D _{2d}
Срастание двух	N3	C_{3v}	<i>C</i> ₃	$(C_3) \times C_2$	C_{2v}
пирамид	НЗ	C_{2v}	<i>C</i> ₂	$C_2 \times C_2$	C_{2v}
$\langle 001 \rangle$	Α	D _{3d}	<i>C</i> ₃ , <i>i</i>	$(C_3, i) \times C_4$	O_h
Срастание четырех	N3	C_{3v}	<i>C</i> ₃	$(C_3) \times C_4$	C_{4_V}
пирамид	НЗ	C _{2h}	<i>C</i> ₂ , <i>i</i>	$(C_2, i) \times C_4$	D_{4d}
	НЗ	C_{2v}	<i>C</i> ₂	$(C_2) \times C_4$	C_{4_V}

Таблица 2. Точечная симметрия кристалла группы O_h (алмаза) с дефектами при тангенциальном росте пирамидами (111), (011) и (001)

ориентированным по осям C_2 . Таким образом, становится понятным возникновение двупреломления диагональных прослоев с ориентировкой эллипсоида показателя преломления по $\langle 011 \rangle$ в исследованных выше пластинках (рис. 1).

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ КРИСТАЛЛА С ДЕФЕКТАМИ ПРИ РОСТЕ ПИРАМИДОЙ (100)

Пирамида $\langle 100 \rangle$ в природных кристаллах первой разновидности по Орлову встречается довольно редко. В сечении по (111) ростовые пирамиды $\{001\}$ также проявляют себя в виде шестилучевой звезды, но "лучи" этой картинки направлены к вершинам октаэдра (рис. 4a, 4δ). Рост этой псевдоформы в монокристалле осуществляется в месте совместного роста (срастания) четырех прилежащих пирамид $\langle 111 \rangle$ (рис. 4e). Это аналог роста пленки на подложке, вырезанной по (001). На пленке в данном случае обнаруживается множество пирамидок — вершин октаэдра.

В октаэдре 4 простых или 8 полярных осей C_3 (рис. 4*г*), сгруппированных вокруг оси C_4 . Рост четырьмя прилежащими пирамидами приводит к исчезновению из элементов группы O_h оператора инверсии и оси третьего порядка $(C_4, C_3, i) \Rightarrow (C_4)$, соответственно происходит понижение симметрии до группы симметрии грани (001): $O_h \Rightarrow C_{4v}$.

В четырех прилежащих пирамидах *N*3-дефект ориентирован по 4 направлениям (111) из 8 возможных. При указанном механизме роста исчезают четыре полярных оси C_3 и появляется одна полярная же ось C_4 . Таким образом, получаем $C_{3v} \Rightarrow C_{4v}$ – полярную группу симметрии, соответствующую симметрии грани (001). Возникнет двулучепреломляющая область с ориентацией эллипсоида показателя преломления по *C*₄.

А-дефект обладает центром инверсии, поэтому полярные оси преобразуются в инверсионные. В данном случае происходит следующее $(C_3, i)^*C_4 \Rightarrow (C_4, C_3, i)$, или $D_{3d}^*C_4 \Rightarrow O_h$. Таким образом, в данном случае, текстура, сложенная из дефектов, соответствует группе симметрии всего кристалла, анизотропия отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показано выше, группа симметрии кристалла с дефектами определяется тремя факторами: группой симметрии кристалла-матрицы, симметрией ростовой грани (симметрией фигуры, образованной составляющими вектора скорости роста и группой симметрии самих дефектов.

Таким образом, группа симметрии ростовой пирамиды с дефектами определяется не только группой симметрии ростовой грани, но и симметрией самих дефектов (табл. 2).

Например, если кристалл алмаза с A-дефектами растет по смешанному механизму пирамидами (001) и (111), то симметрия пирамид (001) не изменится, а симметрия пирамид (111) понизится до симметрии дефекта. В результате кристалл станет секториальным и обнаружится картина "мальтийский крест" в срезе по (001) а при наблюдении с использованием полуволновой пластинки обнаружится картина "песочные часы".

Картины оптической анизотропии в алмазе типа "песочные часы" объясняются снятием ориентационного вырождения дефектов при тангенциальном механизме роста, допускающим разное понижение симметрии ростовых зон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Орлов Ю.Л*. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 222 с.
- 2. *Варшавский А.В.* Аномальное двулучепреломление и внутренняя морфология алмаза. М: Наука, 1968. 92 с.
- 3. Kaiser W., Bond W. // Phys. Rev. 1959. V. 115. № 4. P. 857.
- 4. Софронеев С.В., Миронов В.П. Труды конф: "Геология, закономерности размещения, методы прогно-

зирования и поисков месторождений алмазов". Мирный, 1998. С. 191.

- 5. Шубников А.В. Кристаллография. М: Наука, 1961. 319 с.
- 6. *Шубников А.В.* Избранные труды по кристаллографии. М: Наука, 1975. 556 с.
- Миронов В.П. Труды VII Всероссийской конференции "Люминесценция и сопутствующие явления". Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 2002. С. 157.
- 8. *Миронов В.П.* // Наука и образование. 2002. Т. 28. № 4. С. 13.
- Lesik M., Tetienne J.-P., Tallaire A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 113107.
- 10. Lesik M., Plays T., Tallaire A. et al. // Diamond and Related Mater. 2015. V. 56. P. 47.