ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА

Journal of Mining Institute

Сайт журнала: pmi.spmi.ru




*Научная статья*

# Распределение радиационных дефектов по глубине в облученных алмазах: данные конфокальной микроспектроскопии

**Р.М.Ардалкар, Й.Д.Салунхе, М.П.Гаонкар, С.Н.Мане, О.А.Гаисас, Ш.Н.Десаи, А.В.Р.Редди**✉

*Геммологический институт Индии, Мумбаи, Индия*

***Как цитировать эту статью*:** Ардалкар Р.М., Салунхе Й.Д., Гаонкар М.П., Мане С.Н., Гаисас О.А., Десаи Ш.Н., Редди А.В.Р. Распределение радиационных дефектов по глубине в облученных алмазах: данные конфокальной микроспектроскопии // Записки Горного института. 2024. Т. 266. С. 179-187. EDN XGGRVF

***Аннотация.*** Исследована природа окраски пяти алмазов. Согласно результатам исследования с применением методов инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье, исследования поглощения в УФ, видимой и ближней ИК-областях (UV-Vis-NIR) и фотолюминесцентной спектроскопии, они являются природными алмазами типа Ia. Распределение интенсивности окраски по глубине определялось путем измерения интенсивности пика ФЛ при 741 нм (центр GR1) при возбуждении лазером с длиной волны 633 нм на рамановском конфокальном микроскопе. Для учета геометрических факторов профили распределения дефектов были нормализованы относительно интенсивности рамановского пика алмаза (691 нм). Для двух алмазов интенсивность пика GR1 (741 нм) резко снижалась до глубины 10 мкм, а затем сравнялась с фоновым уровнем, что характерно для облучения α-частицами из природных источников, таких как уран. В трех кристаллах профили незначительно меняются с глубиной, а интенсивность окраски близка к равномерной, что характерно для электронного или нейтронного облучений.

***Ключевые слова*:** конфокальная рамановская микроскопия; цветной алмаз; профиль глубины; ионизирующее излучение; облучение; фотолюминесценция; нормализация; GR1

***Поступила: 10.02.2023*** ***Принята: 20.09.2023*** ***Онлайн: 10.01.2024*** ***Опубликована: 25.04.2024***

**Введение.** Известно, что собственные дефекты или дефекты, обусловленные примесями, придают окраску многим алмазам [1]. Бесцветные алмазы – самые дорогие, но также спросом пользуются и алмазы фантазийной окраски [2]. Остаются актуальными исследования по обесцвечиванию алмазов или повышению интенсивности фантазийной окраски.

Наиболее распространенные методы обесцвечивания – обработка высоким давлением и высокой температурой (HPHT) [3] и воздействие на алмазы контролируемыми дозами ионизирующего излучения высокой энергии, часто с последующим отжигом при высоких давлении и температуре. Облучение алмазов нейтронами, электронами высокой энергии или α-частицами создает в алмазе радиационные дефекты (вакансии и межузельные атомы), которые поглощают свет в видимом диапазоне. Это приводит к изменению цвета кристалла алмаза от сине-зеленого до коричневого [4]. Алмаз получает дозу облучения в природных условиях при контакте с природными радиоактивными веществами, например ураном и продуктами его распада [5]. Глубина проникновения α-частиц в алмаз не превышает 30 мкм. Таким образом, при контактном облучении α-частицами вокруг точки контакта образуются так называемые пятна пигментации – окрашенные участки.

Для улучшения окраски алмазов в лаборатории их подвергают воздействию высокоэнергетических электронов или γ-лучей [6]. Энергия излучения выбирается так, чтобы при воздействии не происходили ядерные реакции с образованием остаточной радиоактивности* [7-11]. Дальность и энергия излучения** имеют решающее значение в облучении алмазов. Центры окраски и их распределение

* Regulation for the Safe Transport of Radioactive Material. 2018 Ed. Specific Safety Requirements. IAEA Safety Standards Series № SRR-6 (Rev. 1).

** *Knoll G.F.* Radiation Detection and Measurements. New York: John Wiley & Sons Inc., 1999. 802 p.



*Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0*

в объеме кристаллов исследуют спектроскопическими методами. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) алмазов обычно получают посредством возбуждения соответствующим лазером. При применении лазера с длиной волны 633 нм заметной особенностью в ФЛ-спектре алмаза, подвергнутого ионизирующему излучению, является пик при 741 нм, соответствующий центру GR1 – нейтральной вакансии [12].

Конфокальная рамановская спектроскопия с пространственным разрешением около 0,1 мкм [13] является одним из универсальных инструментов измерения распределения по глубине дефектов в тонких пленках, полимерных композитах, твердых телах, в том числе в алмазах и т.д. По сравнению с другими методами [14-16] конфокальная рамановская микроскопия дает более низкое разрешение, однако другие преимущества делают ее вполне подходящей для измерения распределения дефектов по глубине, особенно в твердых телах, таких как алмазы.

В данной работе представлено исследование распределения по глубине дефектов в пяти цветных алмазах, а также измерены характеристики ИК- и УФ-видимых областей методом спектроскопии. Целью работы является определение того, подвергались ли эти кристаллы воздействию ионизирующего излучения.

**Методы.** Физические свойства пяти исследованных образцов приведены в таблице.

**Описание алмазов**

| Название* | Вес, карат** | Цвет | Огранка | Тип*** |
|---|---|---|---|---|
| S.G.1 | 3,12 | Зеленый | Грубая | Ia |
| S.G.2 | 4,83 | Зеленый | Грубая | Ia |
| T.B.1 | 0,015 | Синий | Круглая | IaA |
| T.B.2 | 3,23 | Синий | Грубая | IaAB |
| T.B.3 | 12,13 | Синевато-зеленый | Грубая | Ia |

* Названия образцов, данные после первоначальных исследований: T.B. – для обработанных алмазов; S.G. – для алмазов, подвергшихся воздействию короткопробежного излучения в земной коре или в лаборатории.

** 1 карат = 200 мг.

*** Типы алмазов идентифицируются методом ИКФС.

*Изображения алмазов.* Оптические изображения пяти алмазов были получены при белом свете с помощью цифровой зеркальной камеры Canon EOS 90D с объективом 18-135 IS USM. Люминесцентные (флуоресцентные и фосфоресцентные) изображения всех алмазов были получены с использованием прибора Diamond View корпорации De Beers с источником УФ-возбуждения (≤ 230 нм). Эти изображения были использованы для изучения закономерностей роста.

*Спектроскопические измерения.* Измерения ИК-поглощения проводились на приборе Thermo Nicolet iS50 с приставкой диффузного рассеяния (DRIFT) и детектором DLaTGS (дейтерированный, легированный L-аланином триглицинсульфат). Спектры усреднялись по 100 сканированиям в диапазоне от 8000 до 400 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ при комнатной температуре.

Спектры поглощения в УФ-видимой областях регистрировались в диапазоне от 200 до 800 нм с помощью спектрометра Cary Varian 5000, имеющего в качестве источников дейтериевую лампу для УФ-области и вольфрам-галогенную лампу для видимой и ИК-областей. Эта система снабжена фотоумножителем в качестве детектора для УФ-видимой области и детектором из поликристаллического сульфида свинца (PbS) для ИК-области. Измерения проводились при температуре 77 К.

Спектры фотолюминесценции измеряли с помощью рамановского спектрометра Renishaw InVia Reflex с конфокальной оптикой и детектором на ПЗС (устройстве с зарядовой связью). Использован объектив с увеличением 100× и рабочим расстоянием лазера между линзой и образцом 0,33 мм. Для спектральных исследований использованы два лазерных источника: 405 нм (для спектрального диапазона 407-743 нм) и 633 нм (для спектрального диапазона 637-991 нм). Для изучения пространственного распределения дефектов использован лазер с длиной волны 633 нм. Спектральные измерения проводились при температуре 77 К. Изучение профиля распределения


*Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0*

*Записки Горного института.* 2024. Т. 266. С. 179-187
© Р.М.Ардалкар, Й.Д.Салунхе, М.П.Гаонкар, С.Н.Мане, О.А.Гаисас, Ш.Н.Десаи, А.В.Р.Редди, 2024

дефектов GR1 по глубине проводились при комнатной температуре с интервалом 4 мкм на воздухе по пику 741 нм с использованием лазера 633 нм.

*Распределение центра GR1 как функция глубины.* Конфокальный рамановский спектрометр имеет пространственное разрешение по высоте *Z* 0,1 мкм и выше, дипазон перемещения до 200 мкм. Длительные измерения при температуре жидкого азота приводят к образованию инея на поверхности кристалла, который уменьшает сигнал ФЛ, поэтому измерения проводились при комнатной температуре. Анализ данных GR1 как функции глубины показал, что достаточная глубина регистрации составляет 60 мкм.

*Анализ площади пика.* Конфокальный рамановский спектрометр имеет встроенные инструменты спектрального анализа. Одним из инструментов является «подгонка кривой», с помощью которого определяется положение пика, рассчитывается интенсивность пика (площадь пика) и высота пиков (центроида), а также анализируются все пики. Этот инструмент идентифицирует минимумы слева и справа от выбранного пика (*L* и *R*) с помощью последовательного дифференцирования. Фоновые значения, соответствующие каналам *L* и *R*, принимаются как среднее значение по пяти точкам вокруг минимумов. Предполагается, что значения в небольшом интервале между *L* и *R* изменяются линейно. Таким образом, фон для каждого пика рассчитывается по правилу трапеций, площадь пика вычисляется путем вычитания фона из интегрированной площади. В случае числа пиков программное обеспечение распознает канал, соответствующий этому пику (центроиде), а число пиков определяется путем вычитания фона, соответствующего центроиде.

Для проверки анализ спектров проводился с использованием аппроксимации пиков распределением Гаусса. Результаты, полученные обоими способами обработки данных, одинаковы.

Диапазон интегральной интенсивности пиков составляет от фонового уровня до 80000, для линейной интенсивности от фонового уровня – до 10000. Во всех случаях установленные площади пиков значительно превышают фоновый уровень и являются значимыми.

**Результаты и обсуждение.** Все пять алмазов, исследованные в данной работе, изучались на приборе Diamond View, а также с использованием спектроскопических методов.

*Изображения алмазов.* Оптические изображения пяти алмазов представлены на рис.1. Люминесцентные изображения, полученные с помощью Diamond View, показаны на рис.2. В Diamond View все алмазы, за исключением T.B.1, демонстрировали синюю флуоресценцию без фосфоресценции, в то время как T.B.1 демонстрировал зеленую флуоресценцию с синими пятнами. Особенности анатомии кристаллов подтвердили их природное происхождение. Наблюдаемая синяя флуоресценция обусловлена наличием центра N3 (415 нм). Интересно, что Е.Васильев и др. наблюдали гетерогенное распределение оптических центров в алмазе наряду с синей флуоресценцией N3-центров [17].




Рис.1. Оптические изображения исследованных алмазов в белом свете




Рис.2. Люминесцентные изображения изученных алмазов в Diamond View (УФ < 230 нм)



Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

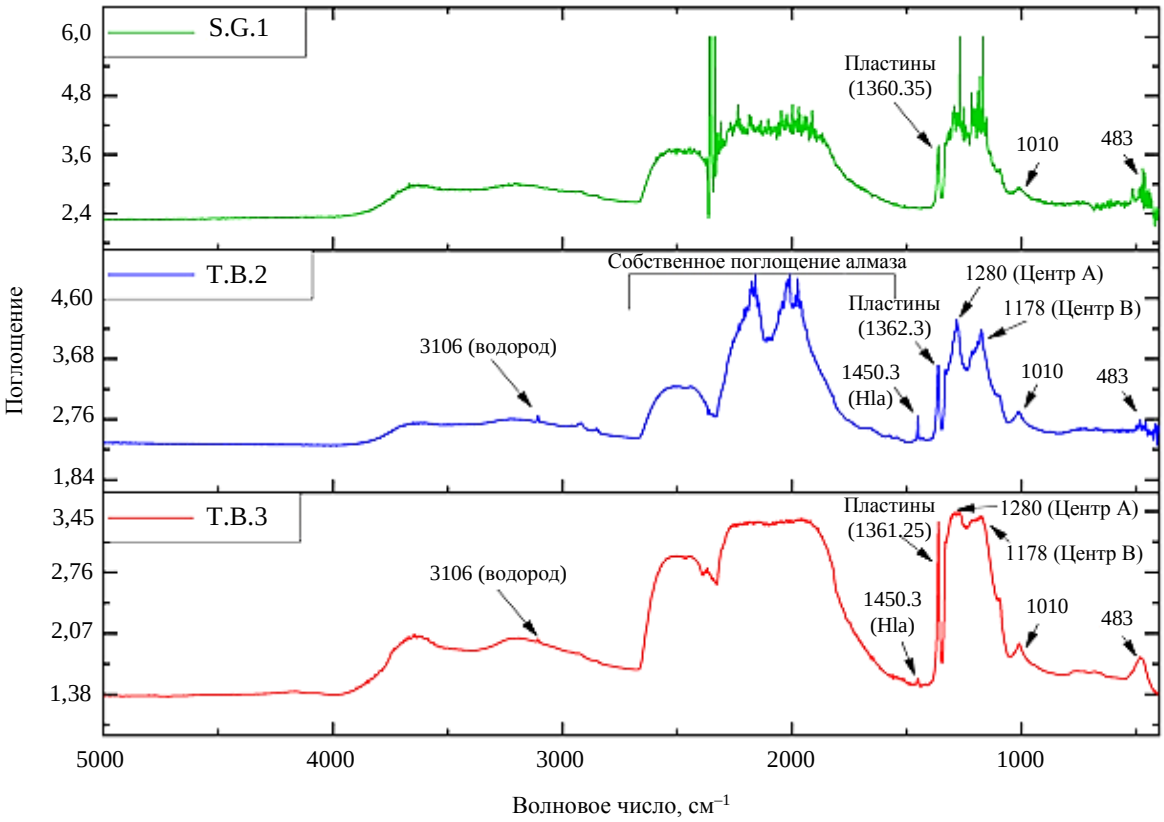



Рис.3. ИКФС спектры S.G.1, T.B.2 и T.B.3

*Спектры ИКФС.* Спектры ИК поглощения были записаны для идентификации и характеристики типов центров, присутствующих в алмазах [18, 19]. ИКФС-спектры всех пяти кристаллов продемонстрировали характерные пики природного алмаза типа Ia, соответствующие центрам A (1282 см$^{-1}$) и B (1178 см$^{-1}$), которые обусловлены азотными дефектами. ИК-спектры кристаллов S.G.1, T.B.2 и T.B.3 для сравнения приведены на рис.3. Все заметные пики поглощения в спектрах маркированы.

Широкая полоса около 482,33 см$^{-1}$ соответствует центру A. Резкий пик дефектов «пластины» наблюдался в диапазоне от 1360 до 1370 см$^{-1}$, он характерен для природных алмазов типа Ia. Пики при 3106 и 1010,36 см$^{-1}$ обусловлены колебанием углерод-водородной связи (C–H). Слабый пик при 1450,30 см$^{-1}$ (центр H1a) присутствовал в спектре кристаллов T.B.2 и T.B.3, но отсутствовал в S.G.1. Наблюдаемый центр H1a может возникать после облучения электронами и отжига [20]. Отсутствие пика H1a в ИК-спектре S.G.1 может означать, что алмаз не был отожжен после облучения.

*УФ-видимая и ближняя ИК-области спектра.* Спектры поглощения пяти алмазов были измерены при температуре 77 K. Два спектра, соответствующие образцам S.G.1 и T.B.1, приведены на рис.4.

Спектры алмазов S.G.1 и S.G.2 демонстрировали пик поглощения при 415 нм (N3), который является наиболее распространенной особенностью природных алмазов типа Ia [21]. Также наблюдался слабый пик при 503 нм, принадлежащий центру H3. Спектр S.G.1 имел пик поглощения при 496 нм, обусловленный центром H4. Центры H3 и H4 встречаются в алмазах, которые подвергаются воздействию естественного или искусственного излучения.

Спектр поглощения T.B.3 имеет сходные характеристики со спектром T.B.1, который демонстрировал сильнейшее поглощение в области 350-380 нм. Отмечается, что в спектрах поглощения алмазов T.B.1, T.B.2 и T.B.3 наиболее выраженный пик центра GR1 был обнаружен при 741 нм. Этот дефект возникает после воздействия на алмазы природного или искусственного ионизирующего излучения [12]. Пик при 394 нм (центр ND1) присутствовал в T.B.1 и T.B.3, а также наблюдались слабые сигналы при 430, 503 и 723 нм. G.Davies и A.T.Collins [22] отмечали, что в алмазах, подвергнутых облучению электронами с последующим отжигом, присутствовало больше нейтральных вакансий $V^0$ (центр GR1), чем вакансий $V^-$ (центр ND1). В спектрах поглощения


*Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0*

*Записки Горного института.* 2024. Т. 266. С. 179-187
© Р.М.Ардалкар, Й.Д.Салунхе, М.П.Гаонкар, С.Н.Мане, О.А.Гаисас, Ш.Н.Десаи, А.В.Р.Редди, 2024

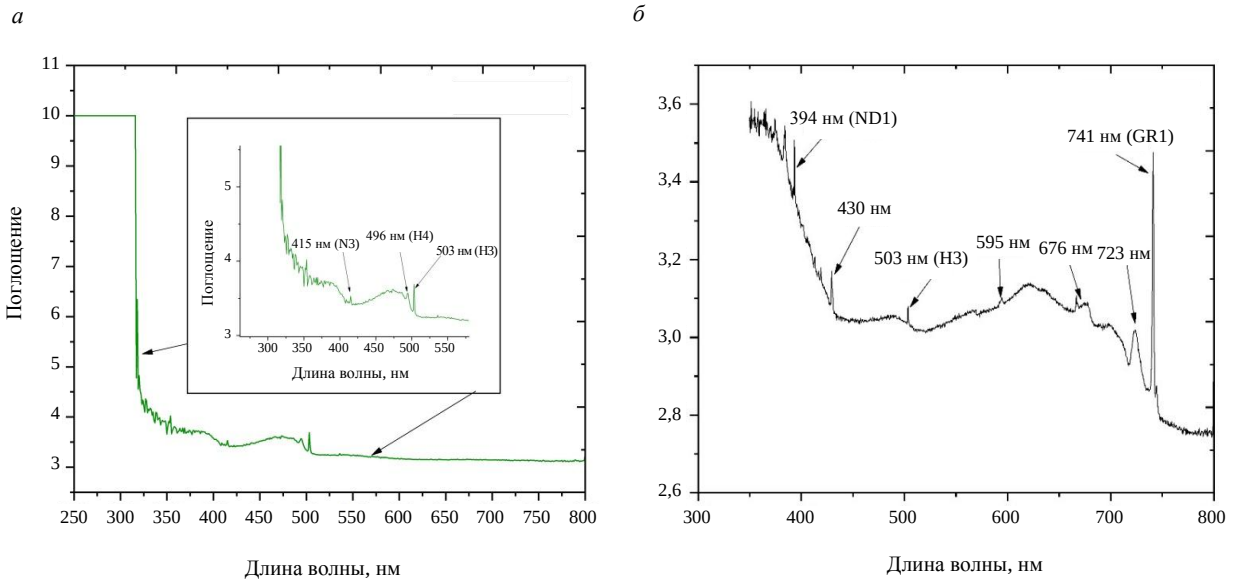



Рис.4. УФ-видимая и ближняя ИК-области спектра поглощения: *а* – S.G.1; *б* – T.B.1

образцов T.B.1 и T.B.3 наблюдался пик при 595 нм, связанный с первичным радиационным повреждением и отжигом*. Аналогичное наблюдение было сделано A.Osvet et al., которые сообщили, что эти дефекты возникли после нейтронного облучения природных алмазов типа Ia [23]. Пики при 676 и 723 нм наблюдались в спектрах образцов T.B.1 и T.B.3, что связано с воздействием излучения высокой энергии и последующим отжигом при высокой температуре. Эти особенности отсутствовали на спектре поглощения алмаза T.B.2 интенсивного синего цвета. В данном случае поглощение насыщалось в областях 200-400 и 550-670 нм, и линии при 394, 595 и 676 нм находились в области непрозрачности.

*Спектры фотолюминесценции.* Спектры люминесценции (фото-, катодо-, термолюминесценции и т.д.) алмаза дают характерные пики излучения для идентификации центров окраски и дефектов [24-28]. Спектры ФЛ пяти алмазов были измерены при температуре жидкого азота (77 К) с использованием лазерного возбуждения 405 и 633 нм (рис.5).

Спектры ФЛ кристаллов при лазерном возбуждении 405 нм показали интенсивный пик при 415 нм, обусловленный сильным центром N3. Присутствие этого пика во всех пяти спектрах указывает на то, что эти алмазы являются природными, что подтверждается данными ИК- и УФ-спектроскопии. В спектрах фотолюминесценции алмазов S.G.1 и S.G.2 пики наблюдаются при 415 нм (N3) и

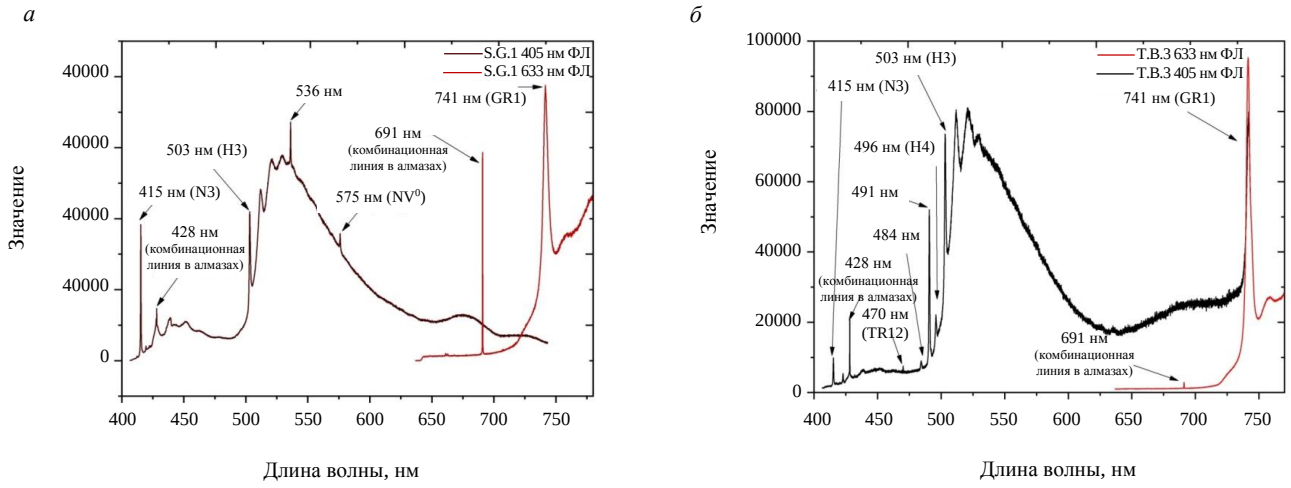



Рис.5. Спектры ФЛ S.G.1 (*а*) и T.B.3 (*б*) при лазерных возбуждениях 405 и 633 нм

* *Zaitsev A.M.* Optical Properties of Diamond. Berlin: Springer – Verlag, 2001. P. 213.



Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

503 нм (H3). Спектр ФЛ образца S.G.1 также продемонстрировал пик при 536 нм, который присутствует в природных алмазах. Эта линия является признаком радиационного облучения*. В спектре образца T.B.3 также наблюдается слабый пик при 470 нм (центр TR12). Дефект TR12 возникает вследствие высокоэнергетического облучения как природных, так и синтетических алмазов [29]. Наблюдаемый пик при 575 нм обусловлен наличием центра $NV^0$. Отмечается, что этот центр присутствует в азотсодержащих природных и синтетических алмазах. Интенсивный пик ФЛ при 503 нм, соответствующий центру H3, присутствовал в спектрах всех алмазов кроме S.G.2. Слабый пик при 503 нм можно было наблюдать у S.G.2 при использовании лазера более высокой мощности в 10 % (36 мВт) вместо 1 % (3,6 мВт), используемой для других алмазов.

*Распределение центра GR1 как функция глубины.* Методы изменения окраски алмаза разрабатывались на протяжении десятилетий и описаны в ряде обзоров [11, 30, 31]. Однородная радиационная окраска поверхности может быть достигнута, если алмаз полностью находится в среде с источником α-излучения в природе или лаборатории. Подобные воздействия, приводящие к однородной окраске алмаза, редко наблюдаются в природе. Алмазы, подвергшиеся искусственному ионизирующему излучению, такому как пучки электронов высокой энергии, могут иметь центры окраски по всему объему [4]. Воздействие на алмазы нейтронов или электронов высокой энергии вызывает изменения в алмазах, и эти изменения изучались до и после отжига алмазов [25]. Глубина и интенсивность окраски зависят от энергии и дозы ионизирующего излучения соответственно. Также возможно, что облученные алмазы могут быть подвергнуты воздействию высокотемпературного отжига при стабилизирующем давлении для оптимизации интенсивности окраски [30]. При обработке искусственным излучением обычно стараются воздействовать на алмазы со всех сторон, чтобы окраска распространялась по всему объему алмаза. Поэтому профили изменения цвета алмазов по глубине в работе измерялись с разных направлений с помощью конфокального рамановского микроскопа.

Для визуализации трехмерной картины распределения дефектов была получена серия спектров как функция глубины (рис.6).

Во всех спектрах были рассчитаны площади и высота линии GR1 (741 нм), а также линии комбинационного рассеяния (691 нм). Распределения по площади пиков и числа пиков для выбранного алмаза качественно сходны и почти параллельны. Поэтому при дальнейшем анализе использовалась только высота пиков как функция глубины.

N.J.Everall [13] и N.A.Freebody et al. [32] подробно описали получения точных профилей глубины с использованием конфокальной рамановской микроскопии и указали, что полученное разрешение ниже по сравнению с другими методами. Целью настоящего исследования является изучение распределения дефектов GR1, а не определение точной глубины, поэтому использованное пространственное разрешение соответствовало задаче.

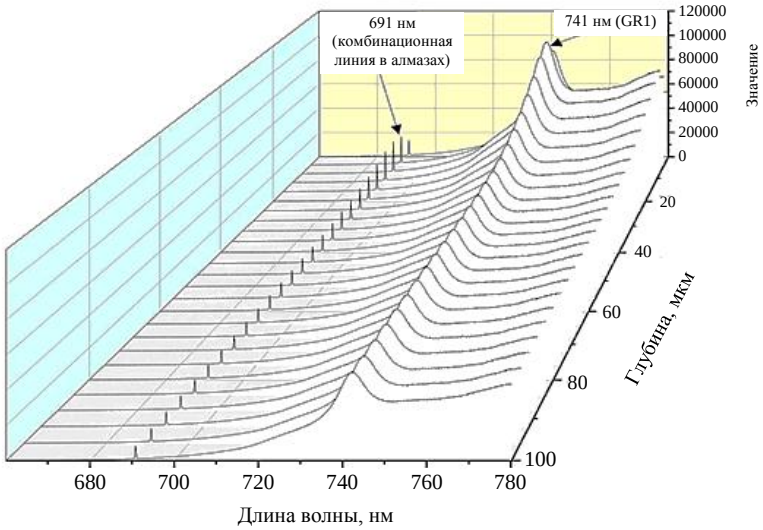



Рис.6. Спектры ФЛ как функция глубины T.B.2 при лазерном возбуждении 633 нм

* *Zaitsev A.M.* Optical Properties of Diamond. Berlin: Springer – Verlag, 2001. P. 244, 285, 279, 290, 317.


*Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0*

*Записки Горного института.* 2024. Т. 266. С. 179-187
© Р.М.Ардалкар, Й.Д.Салунхе, М.П.Гаонкар, С.Н.Мане, О.А.Гаисас, Ш.Н.Десаи, А.В.Р.Редди, 2024

Высота пиков нормировалась интенсивностью линии комбинационного рассеяния, измеренной в том же спектре. В аналогичной ситуации при изучении ядерного деления и ядерных реакций [33, 34] один из авторов использовал метод внутренней нормализации. Единственным условием было то, что выбранная эмиссионная линия (в γ-спектрометрии) должна присутствовать в каждом спектре и иметь корреляцию с изучаемой реакцией. Подобные методы обработки применялись в данных исследованиях, поскольку каждый спектр имеет линию комбинационного рассеяния алмаза, пиковая интенсивность которой зависела от интенсивности лазера, веса алмаза, эффективности обнаружения и т.д. Поэтому линия комбинационного рассеяния в алмазах использовалась для нормализации интенсивности пика 741 нм. Исходя из этого, данные GR1 были разделены по точкам на соответствующие площади рамановских пиков, нормированные по мощности лазера. Аналогичная процедура нормализации применялась S.C.Lawson et al. [35], а также Е.А.Васильевым и др. [36]. Нормализованные данные были использованы для получения распределений дефектов, представленных на рис.7.

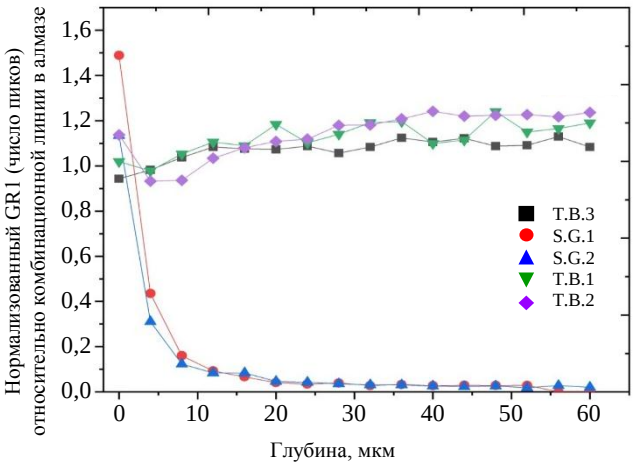



Рис.7. Профиль глубины всех алмазов с использованием нормализованных чисел GR1 пиков

Из рис.7 видно, что в профилях образцов S.G.1 и S.G.2 интенсивность сначала резко снизилась, а затем стала почти параллельной оси *X* с медленным изменением (без изменения) интенсивности линии как функции глубины. Таким образом, обе кривые продемонстрировали два отчетливых наклона: быстрое уменьшение высоты пиков до 10 мкм и далее медленное изменение (без изменений). Это указывает на то, что окраска алмазов локализована в слое нескольких микрометров от поверхности. Подтверждается, что эти два алмаза могли подвергнуться воздействию α-излучения ближнего действия. Таким образом, наличие центра GR1 может быть связано с взаимодействием на алмаз α-лучей, полученных либо из источника α-излучения, такого как уран и продукты его распада в земной коре, либо из источника α-излучения в лаборатории, поскольку такого можно также достичь в лаборатории, подвергая алмазы воздействию пучков тяжелых ионов низкой энергии.

Профили распределения дефектов в других образцах приведены на рис.7 с квадратами (T.B.3), перевернутыми треугольниками (T.B.1) и ромбами (T.B.2). Во всех трех профилях первоначальный медленный рост наблюдается примерно до 10 мкм, а затем начинается медленное уменьшение [37]. Первоначально рабочее расстояние лазера поддерживается на поверхности (нулевой глубине) алмаза. Таким образом, площадь и интенсивность линии GR1 обусловлены возбуждением лазером и излучением GR1 из атомов на поверхности образца. По мере увеличения глубины возбуждающее излучение взаимодействует с бóльшим количеством центров GR1, что приводит к увеличению интенсивности пика GR1. При проникновении через слои алмаза может произойти поглощение некоторых фотонов с длиной волны 741 нм, что приведет к снижению интенсивности. Также возможно, что другие дефекты в алмазах могут поглощать испускаемые фотоны ФЛ. Конечным результатом является увеличение интенсивности пика ФЛ при 741 нм.

После достижения максимальной интенсивности линии 741 нм (центр GR1) сигнал может стать постоянным, тогда как поглощение света другими дефектами будет увеличиваться. Это может привести к медленному снижению интенсивности при 741 нм в зависимости от глубины, как показано на рис.7.

Исходя из приведенных данных, глубина слоя с дефектами GR1 в алмазах S.G.1 и S.G.2 была оценена примерно в 10 мкм. В случае искусственно облученных алмазов профили распределения становятся постоянными, почти параллельные оси *X*, что указывает на объемную равномерность облучения. Это может быть связано с объемным эффектом искусственного облучения алмазов и (или) с тем, что алмазы после воздействия могли быть подвергнуты дальнейшей обработке. Возможно, наблюдаемое снижение интенсивности (рис.7) можно использовать для определения энергии применяемого облучения. Однако эта задача выходит за рамки настоящих исследований.



Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

**Заключение.** Исследованы пять окрашенных алмазов для определения естественной или искусственной природы облучения. Изучение методами спектроскопии люминесценции, поглощения в ИК-, УФ-видимом диапазонах показало, что эти кристаллы – природные алмазы типа Ia. По УФ-видимому и ФЛ-спектрам было установлено, что три алмаза подвергались воздействию объемного искусственного излучения. Эти результаты подтверждены профилями распределения дефектов GR1 по глубине во всех пяти образцах. Профили измерялись с нормированием интенсивности линии ФЛ GR1 при 741 нм на линию комбинационного рассеяния с использованием конфокального рамановского микроскопа с лазером 633 нм в качестве источника возбуждения. Распределение дефектов GR1 по глубине кристаллов характеризуется двумя типами профилей, один из которых соответствует контакту алмазов с такими материалами, как уран и продукты его распада, которые испускают α-частицы с малой глубиной проникновения, а также β- и γ-лучи с большой глубиной проникновения. Второй тип обусловлен воздействием только β- и γ-лучей с большой глубиной проникновения. В трех кристаллах центры GR1 распределены по глубине равномерно. Подобный вид распределения характерен для ионизирующего излучения с большой глубиной проникновения (дальнодействующие электроны, нейтроны) и последующего отжига.

*Авторы выражают благодарность д-ру Анику Госвами за помощь при подготовке рукописи.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Magaña S.E., Ardon T., Smit K.V. et al.* Natural-Color Pink, Purple, Red, and Brown Diamonds: Band of Many Colors // Gems & Gemology. 2018. Vol. 54. № 4. P. 352-377. DOI: 10.5741/GEMS.54.4.352

2. Gems & Gemology in Review: Coloured Diamonds / Ed. by J.M.King. Carlsband: The Gemological Institute of America, 2006. 317 p.

3. *Fisher D.* Brown diamonds and high pressure high temperature treatment // Lithos. 2009. Vol. 112. S. 2. P. 619-624. DOI: 10.1016/j.lithos.2009.03.005

4. *Campbell B., Mainwood A.* Radiation Damage of Diamond by Electron and Gamma Irradiation // Physica status solidi (a). 2000. Vol. 181. Iss. 1. P. 99-107. DOI: 10.1002/1521-396X(200009)181:1<99::AID-PSSA99>3.0.CO;2-5

5. *Vasilev E.A., Kozlov A.V., Petrovsky V.A.* Volume and Surface Distribution of Radiation Defect in Natural Diamonds // Journal of Mining Institute. 2018. Vol. 230. P. 107-115. DOI: 10.25515/PMI.2018.2.107

6. *Shigley J.E.* Gems & Gemology in Review: Treated Diamonds. Carlsband: The Gemological Institute of America, 2005. 301 p.

7. *Desai S.N.* Radiation induced colour enhancement of diamonds // International conference on peaceful uses of atomic energy, 29 September – 1 October 2009, New Delhi, India. Proceedings of international conference on peaceful uses of atomic energy, 2009. Vol. 2. P. 589-590.

8. *Sahavat S., Kornduangkaeo A., Thongcham K. et al.* Color Enhancement of Natural Type Ia Diamond Using a Neutron-Irradiation and Annealing Method // Kasetsart Journal (Natural Science). 2009. Vol. 43. Iss. 1. P. 216-229.

9. *Crookes W.* On the Action of Radium Emanations on Diamond // Proceedings of the Royal Society of London. 1904. Vol. 74. Iss. 497. P. 47-49. DOI: 10.1098/rspl.1904.0077

10. Patent № US 7604846B2. Manufacturing method of colored diamond by ion implantation and heat treatment / Jaewon Park, Jaehyung Lee, Changwon Sohn, Byungho Choi. Publ. 20.10.2009.

11. *Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A. et al.* Damage accumulation in diamond during ion implantation // Journal of Materials Research. 2015. Vol. 30. Iss. 9. P. 1583-1592. DOI: 10.1557/jmr.2015.21

12. *Clark C.D., Norris C.A.* Photoluminescence associated with the 1.673, 1.944 and 2.498 eV centres in diamond // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1971. Vol. 4. № 14. P. 2223-2229. DOI: 10.1088/0022-3719/4/14/036

13. *Everall N.J.* Modelling and Measuring the Effect of Refraction on the Depth Resolution of Confocal Raman Microscopy // Applied Spectroscopy. 2000. Vol. 54. Iss. 6. P. 773-782. DOI: 10.1366/0003702001950382

14. *Suzuki S., Kakita K.* A Comparative Study of GDOES, SIMS and XPS Depth Profiling of Thin Layers on Metallic Materials // Journal of Surface Analysis. 2005. Vol. 12. Iss. 2. P. 174-177.

15. *Babu S.R., Preisser N., Michelic S.K.* Image Processing Procedure to Evaluate Inclusion Dissolution in a Slag Observed by High-Temperature Confocal Scanning Laser Microscopy // Metals. 2022. Vol. 12. Iss. 4. № 531. DOI: 10.3390/met12040531

16. *Datta J., Biswas H.S., Rao P. et al.* Study of depth profile of hydrogen in hydrogenated diamond like carbon thin film using ion beam analysis techniques // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2014. Vol. 328. P. 27-32. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.02.127

17. *Vasilev E., Petrovsky V., Kozlov A. et al.* The story of one diamond: the heterogeneous distribution of the optical centres within a diamond crystal from the Ichetju placer, northern Urals // Mineralogical Magazine. 2019. Vol. 83. Iss. 4. P. 515-522. DOI: 10.1180/mgm.2019.32

18. *Collins A.T., Spear P.M.* Optically active nickel in synthetic diamond // Journal of Physics D: Applied Physics. 1982. Vol. 15. № 12. P. L183-L187. DOI: 10.1088/0022-3727/15/12/006

19. *Collins A.T.* Optical Centres Produced in Diamond by Radiation Damage // New Diamond and Frontier Carbon Technology. 2007. Vol. 17. № 2. P. 47-61.

20. *Woods G.S., Collins A.T.* The 1450 $cm^{-1}$ infrared absorption in annealed, electron-irradiated type I diamonds // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1982. Vol. 15. № 26. P. L949-L952. DOI: 10.1088/0022-3719/15/26/013



*Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0*

21. *Елисеев А.П.* Термостимулированная люминесценция и послесвечение природных алмазов: Автореф. дис. … канд. физ.-мат. наук. Свердловск: Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова, 1977. 20 с.

22. *Davies G., Collins A.T.* Vacancy complexes in diamond // Diamond and Related Materials. 1993. Vol. 2. Iss. 2-4. P. 80-86. DOI: 10.1016/0925-9635(93)90035-Z

23. *Osvet A., Palm V., Sildos I.* Spectral hole burning and uniaxial stress study of radiation-induced defects in diamond // Journal of Applied Physics. 1996. Vol. 79. Iss. 11. P. 8290-8293. DOI: 10.1063/1.362469

24. *Breeding C.M., Eaton-Magña S., Shigley J.E.* Natural-Color Green Diamonds: A Beautiful Corundum // Gems and Gemology. 2018. Vol. 54. № 1. P. 2-27. DOI: 10.5741/GEMS.54.1.2

25. *Hainschwang T., Respinger A., Notari F. et al.* A comparison of diamonds irradiated by high fluence neutrons or electrons, before and after annealing // Diamond and Related Materials. 2009. Vol. 18. Iss. 10. P. 1223-1234. DOI: 10.1016/j.diamond.2009.04.011

26. *Vasilev E., Kriulina G., Klepikov I.* Luminescence of natural diamond in the NIR range // Physics and Chemistry of Minerals. 2020. Vol. 47. Iss. 7. № 31. DOI: 10.1007/s00269-020-01099-2

27. *Sastry M.D., Gaonkar M.P., Nagar Y.C. et al.* Optically stimulated luminescence (OSL) and laser excited photo luminescence of electron beam treated (EBT) diamonds: Radiation sensitization and potential for tissue equivalent dosimetry // Diamond and Related Materials. 2011. Vol. 20. Iss. 8. P. 1095-1102. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.06.012

28. *Vasilev E., Zedgenizov D., Zamyatin D. et al.* Cathodoluminescence of Diamond: Features of Visualization // Crystals. 2021. Vol. 11. Iss. 12. P. 1522. DOI: 10.3390/cryst11121522

29. *Davies G., Foy C., O'Donnell K.* The TR12 vibronic band in diamond // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1981. Vol. 14. № 28. P. 4153-4165. DOI: 10.1088/0022-3719/14/28/016

30. *Collins A.T., Kanda H., Kitawaki H.* Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment // Diamond and Related Materials. 2000. Vol. 9. Iss. 2. P. 113-122. DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00249-1

31. *Collins A.T.* The colour of diamond and how it may be changed // The Journal of Gemmology. 2001. Vol. 27. Iss. 6. P. 341-359. DOI: 10.15506/jog.2001.27.6.341

32. *Freebody N.A., Vaughan A.S., Macdonald A.M.* On optical depth profiling using confocal Raman spectroscopy // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2010. Vol. 396. Iss. 8. P. 2813-2823. DOI: 10.1007/s00216-009-3272-0

33. *Reddy A.V.R., Goswami A., Tomar D.S. et al.* Charge Distribution in 96 MeV $^{16}O$ Induced Fission of $^{238}U$ // Radiochimica. Acta. 1994. Vol. 64. P.149-154. DOI: 10.1524/ract.1994.64.34.149

34. *Acharya R., Nair A.G.C., Reddy A.V.R., Goswami A.* Standard-less analysis of Zircaloy clad samples by an instrumental neutron activation method // Journal of Nuclear Materials. 2004. Vol. 326. Iss. 2-3. P. 80-85. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2003.12.013

35. Patent № EP1430291B1. Examining a diamond / S.C.Lawson, P.M.Spear, P.M.Martineau. Publ. 14.02.2007.

36. *Васильев Е.А., Иванов-Омский В.И., Помазанский Б.С., Богуш И.Н.* Тушение люминесценции N3 центра примесью азота в природном алмазе // Письма в журнал технической физики. 2004. Т. 30. № 19. С. 802-803. DOI: 10.1134/1.1813714

37. *Ardalkar R., Salunkhe Y., Gaonkar M. et al.* Depth profile studies on natural and artificially irradiated diamonds // 71st Diamond conference (Poster-45) 6-10 July 2021, Warwick U.K, University of Warwick, Coventry.

***Авторы:*** **Р.М.Ардалкар,** *магистр физики, научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-5981-9972 (Геммологический институт Индии, Мумбаи, Индия),* **Й.Д.Салунхе,** *магистр геофизики, научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0001-9256-6447 (Геммологический институт Индии, Мумбаи, Индия),* **М.П.Гаонкар,** *магистр химии, научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-3053-7867 (Геммологический институт Индии, Мумбаи, Индия),* **С.Н.Мане,** *магистр химии, научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-0587-7923 (Геммологический институт Индии, Мумбаи, Индия),* **О.А.Гаисас,** *магистр физики, научный сотрудник, https://orcid.org/0009-0002-5851-2909 (Геммологический институт Индии, Мумбаи, Индия),* **Ш.Н.Десаи,** *бакалавр технических наук, оценщик и поверенный по алмазам, https://orcid.org/0009-0000-0101-0102 (Геммологический институт Индии, Мумбаи, Индия),* **А.В.Р.Редди,** *д-р хим. наук, заведующий отделом, avramanareddy1@gmail.com, https://orcid.org/0000-0002-3396-9606 (Геммологический институт Индии, Мумбаи, Индия).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*



*Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0*