Оригинальная статья

УДК 535.375.54+535.372+536.331+549.211+548.4
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.116-129

Лазерно-стимулированная трансформация H3-дефектов в природных алмазах

С.И. Исаенко ✉

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

✉*s.i.isaenko@gmail.com*

Аннотация

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является современным и эффективным методом исследования, который применяется в том числе и для изучения алмазов. Однако лазерные источники возбуждения могут оказывать критическое температурное воздействие на исследуемое вещество. Для выяснения специфики влияния лазерного излучения на примесные дополнительные азотные дефекты алмаза исследованы спектры люминесценции, зарегистрированные при контролируемой мощности лазера, с поверхности природных алмазов с зелеными пятнами. На примере H3-дефектов определена величина интенсивности лазера, при превышении которой может наблюдаться отжиг и трансформация дефектов в природном алмазе. Полученные параметры важны для получения корректных значений частот встречаемости азотных дефектов, выявляемых в природных алмазах по спектрам люминесценции. Данные по встречаемости азотных дефектов в алмазе являются одним из его типоморфных признаков и несут важную генетическую информацию.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, люминесценция, лазерно-стимулированная трансформация, природный алмаз, примесные азотные дефекты, H3-дефект, дефект «490 нм».

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке темы НИР № 122040600009-2.

Автор выражает благодарность Л.И. Лукьяновой за предоставленные для исследований образцы алмазов.

Для цитирования: *Исаенко С.И.* Лазерно-стимулированная трансформация H3-дефектов в природных алмазах // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 116–129. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.116-129.

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.116-129

Laser-induced transformation of H3 defects in natural diamonds

S.I. Isaenko ✉

Institute of Geology, FRC Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

✉*s.i.isaenko@gmail.com*

Abstract

Raman spectroscopy is a modern spectroscopic technique well-suited for diamond research. However, heating by high-power lasers can induce thermal damage to solid materials. To examine the effects of laser radiation on nitrogen defects in diamond crystals, luminescence spectra recorded during controlled laser heating at the surface of natural diamonds with green stains were analyzed. By focusing on H3 defects, the laser intensity threshold at which defect annealing or transformation occurs was identified. The findings from this study offer practical guidance on determining the frequencies of nitrogen defects in natural diamonds using luminescence spectroscopy. Such frequencies are a key typomorphic feature of diamonds and reflect important aspects of their genetic history.

Keywords: Raman spectroscopy, luminescence, laser-induced transformation, natural diamond, nitrogen defects, H3 defect, 490 nm defect

Acknowledgments. This study was supported by research project no. 122040600009-2.
The diamond samples were provided by L.I. Lukyanova.

For citation: Isaenko S.I. Laser-induced transformation of H3 defects in natural diamonds. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 116–129. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.116-129. (In Russian)

Введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) успешно применяется для экспрессной диагностики широкого круга минералов и позволяет проводить фазовый анализ *in situ*, который особенно востребован при изучении музейных экспонатов и ценных образцов. Высокая чувствительность метода позволяет фиксировать едва уловимые изменения структуры изучаемых веществ, выражающиеся в сдвиге линий в КР-спектрах и изменении их интенсивности и/или полуширины. Применяемое для возбуждения комбинационного рассеяния света лазерное излучение в ходе взаимодействия с анализируемой областью образца может приводить к ряду нежелательных последствий, таких как нагрев образца, фиксируемый в сдвиге линий в КР-спектрах, а также к частичному трансформированию, а иногда и локальному выгоранию вещества, находящегося в зоне анализа. Так, в работе [1] рассмотрено влияние лазерного излучения на углеродные фазы при регистрации КР-спектров и установлены минимальные размеры образцов, при которых влияние

нагрева становится критичным. Кроме того, показана возможность использования контролируемого нагрева для получения дополнительных характеристик углеродных фаз [1].

Спектры комбинационного рассеяния света могут быть осложнены интенсивными полосами люминесценции. Перекрывание КР-линий с полосами люминесценции затрудняет, а в отдельных случаях делает невозможной идентификацию вещества по КР-спектру. В современных КР-спектрометрах реализованы технические решения, которые значительно ослабляют паразитный сигнал люминесценции. С другой стороны, при изучении природного алмаза люминесценция может дать важную генетическую информацию, закодированную в дополнительных азотных дефектах.

Ниже рассмотрены наиболее часто встречающиеся дополнительные азотные дефекты в изученных алмазах, в частности, примесно-вакансионные (N–V) центры, представленные вакансиями межузельных атомов углерода и атомами азота в качестве примесных атомов.

Понятие «дефект» в оптической спектроскопии означает нарушения его кристаллической структуры, а не ростовые включения, трещины или сколы [2]. Далее будут приведены краткие характеристики дополнительных азотных дефектов: «490 нм», H4-, «613 нм», GR1 и H3-дефектов. Дополнительными они называются по причине того, что встречаются в алмазах только в сочетаниях с основными азотными дефектами – C-, A- и B1-центрами.

Дефект «490 нм». Согласно данным работы [3] линия 490.7 нм в спектре люминесценции относится к азотно-вакансионному комплексу. Такие дефекты чаще всего встречаются в молочных алмазах IaB и обычно связаны с пластической деформацией. Структура дефекта «490.7 нм» имеет вид N–V (замещенный атом азота плюс вакансия) [3]. Как известно [4], этот дефект вызывает сильно поляризованное свечение в областях границ роста и линий скольжения. Показано, что после отжига при температуре 1800 °C наблюдается уменьшение интенсивности бесфононных линий дефектов «490 нм» и увеличение интенсивности линий H3-дефектов в спектрах люминесценции, полученных при температуре 116 K [5]. Кроме того, в режиме наноабляции из дефекта «490 нм» в поверхностном слое алмаза могут формироваться NV-центры: нейтральные (центр 575 нм) и отрицательно заряженные (центр 638 нм) [6].

H4-дефект. Положение бесфононной линии составляет 495.8 нм. H4-дефект образуется при захвате вакансии B1-дефектом. Он находится в нейтральном зарядовом состоянии и состоит из четырех атома азота и двух вакансий углерода – 4N+2V [7].

Дефект «613 нм». Согласно данным работы [8] линия 613 нм в спектрах люминесценции наблюдается в необработанных, пластически деформированных коричневых и розовых алмазах, а также в зернах поликристаллических образцов (от бесцветных до окрашенных в различные оттенки серого и желтого). Дефект «613 нм» состоит предположительно из атомов азота и вакансии углерода, стабилен при высоких температурах и может быть полностью отожжен только при 2000 °C и 6.5 ГПа [8].

Дефект «637 нм». Согласно данным, представленным в работе [7], этот дефект имеет структуру $(N–V)^-$ в отрицательном зарядовом состоянии и образуется при облучении алмазов потоком электронов или нейтронов с последующим отжигом.

Дефект «741 нм» (дефект GR1 или центр красного свечения) обусловливает как приповерхностную, так и объемную зеленую окраску алмазов, возникшую вследствие облучения [10]. Общепринятая модель – изолированная нейтральная вакансия (V^0). Он стабилен до температуры 800 °C.

H3-дефект. В спектре люминесценции H3-дефект представлен в виде серии полос с бесфононной линией 503.2 нм. Он возникает при захвате A-центрами двух вакансий углерода с образованием VN_2V-центра [4]. Согласно данным В. Винса, моделью H3-дефекта является A-дефект, захвативший вакансию в нейтральном зарядовом состоянии с образованием структуры N-V-N [7]. В работе [9] сообщается о росте H3-дефектов, производных от дефектов «741 нм», в облученном в атомном реакторе алмазе типа IIa, отожженном при температуре выше 400 °C. H3- и H4-дефекты могут образовываться в результате пластической деформации [11–13]. В работе [14] на основе данных по отжигу алмазов при температуре 1800 °C и давлении 7.2 ГПа сделан вывод о том, что после отжига H4-дефекты (4N-2V) распадаются до H3-дефектов (2N-V).

Исследования, касающиеся примесно-вакансионных центров в алмазе, актуальны и направлены на изучение структуры и трансформации дефектов, облучение алмазов и отжиг дефектов. Область применения алмаза как ювелирного, а затем и сверхтвердого материала для бурильных установок значительно расширилась, в частности, является перспективным использование алмаза в электронике высоких технологий. Так, после тщательного изучения свойств NV-центров в алмазе, он стал рассматриваться в качестве платформы для построения квантово-оптических микросхем оптического диапазона [6].

В рамках решения сложной экспериментальной задачи по твердотельному лазерному охлаждению полупроводников показано, что алмазы с H3-дефектами излучают эффективную антистоксову фотолюминесценцию и демонстрируют существенно меньший фототермический эффект по сравнению с кристаллами, легированными азотом (NV-центры) [15]. Кроме того, встречаемость азотных дефектов в алмазах, выявляемых с помощью люминесценции, является важным типоморфным признаком. Алмазы различного генезиса – кимберлитовые или импактные – будут обладать разным набором азотных дефектов [16].

На основе изучения россыпных и кимберлитовых алмазов по данным фотолюминесценции при 80 K установлена типоморфная значимость H4- и S1-систем: H4-дефекты характерны только для россыпных, а S1-дефекты – только для кимберлитовых алмазов [17].

Таким образом, дополнительные азотные дефекты являются важными типоморфными индикаторами. Температурные воздействия могут трансформировать примесно-вакансионные центры в алмазах, что ведет к искажению картины встречаемости дополнительных азотных дефектов и, как следствие, к некорректным выводам о генезисе алмаза. Поэтому важной задачей является оценка параметров, при которых могут происходить лазерно-стимулированные трансформации дефектов, чтобы в дальнейшем учитывать температурное воздействие лазерного излучения и стараться его минимизировать в процессе регистрации КР-спектров алмаза.

С целью выяснения особенностей влияния нагрева на отжиг и трансформацию дефектов непосредственно в процессе исследования кристаллов алмаза методом КР-спектроскопии и установления значений интенсивности, при которых происходит трансформация дефектов, проведены экспериментальные исследования с регулируемой интенсивностью (плотностью мощности) лазерного излучения. В качестве модельного объекта высокотемпературного отжига выбраны H3-дефекты.

1. Экспериментальная часть

В работе исследованы кристаллы алмазов из уральских россыпей с зелеными пятнами на поверхности с помощью оптического микроскопа Olympus BX41 (Olympus Corp., Япония) и конфокального КР-микроспектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon, Франция) на базе ЦКП «Геонаука» (Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар). Спектры, содержащие КР-линии алмаза и полосы люминесценции, регистрировали в следующих условиях: диапазон волновых чисел – 100–10000 $см^{-1}$, что при заданных параметрах соответствует диапазону люминесценции 490–950 нм, решетка спектрометра – 600 шт/мм, конфокальное отверстие – 300 мкм, щель – 100 мкм, объективы 10×, 50×, время экспозиции – 0.1–1 с, количество циклов накопления сигнала – 10. Измерения проводили при комнатной температуре 295 К. В работе использовали аргоновый лазер 488 нм с максимальной выходной мощностью 100 мВт. Регулировку мощности лазерного излучения осуществляли фильтрами оптической плотности *D*1–*D*4, которые позволяют уменьшать мощность лазера в 10, 100, 1000, 10000 раз. В ходе эксперимента следили за изменением интегральной интенсивности и положением полос люминесценции дефектов H3- и «490 нм» при варьировании интенсивности возбуждающего излучения.

2. Результаты исследований

На рис. 1, *а* показано изображение кристалла алмаза в отраженном свете. На поверхности алмаза отчетливо наблюдается множество зеленых пятен (рис. 1, *б*), которые, как правило, связывают с радиационным облучением алмаза в россыпи [18–20].

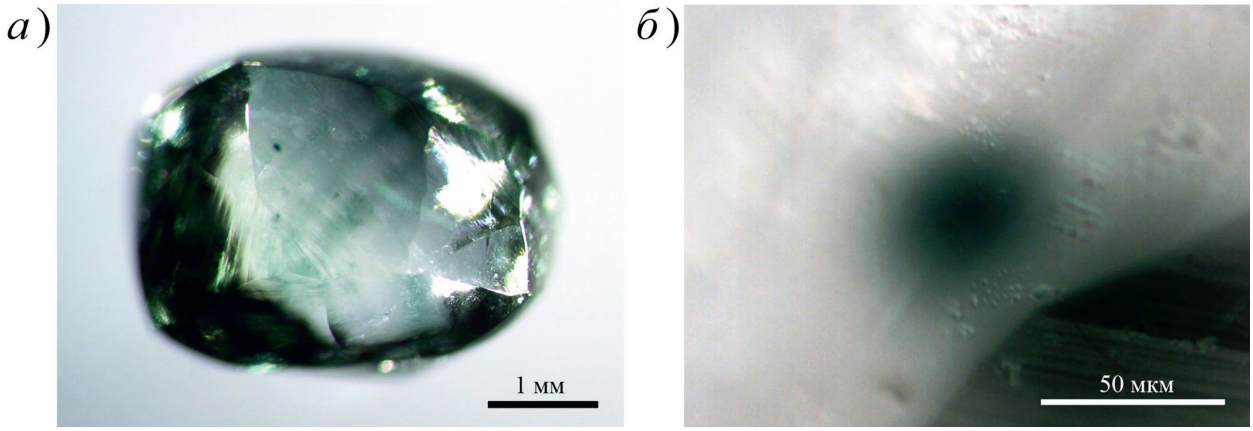

Рис. 1. Изображение алмаза в отраженном свете: *а* – общий вид; *б* – изображение фрагмента поверхности алмаза с зеленым пятном диаметром около 40 мкм

Fig. 1. Diamond in reflected light: *a* – general view; *b* – close up of the diamond surface with a green stain of about 40 μm in diameter

На рис. 2 представлены характерные спектры люминесценции уральских алмазов. В них присутствуют полосы при 493, 496, 504 и 742 нм. Кроме того, в ряде случаев в спектре люминесценции отчетливо выделяется полоса при 613 нм (рис. 2, спектр *1*). Узкая полоса при 522 нм, присутствующая на всех спектрах, соответствует линии комбинационного рассеяния света алмаза – 1332 $см^{-1}$ (T_{2g}-мода).

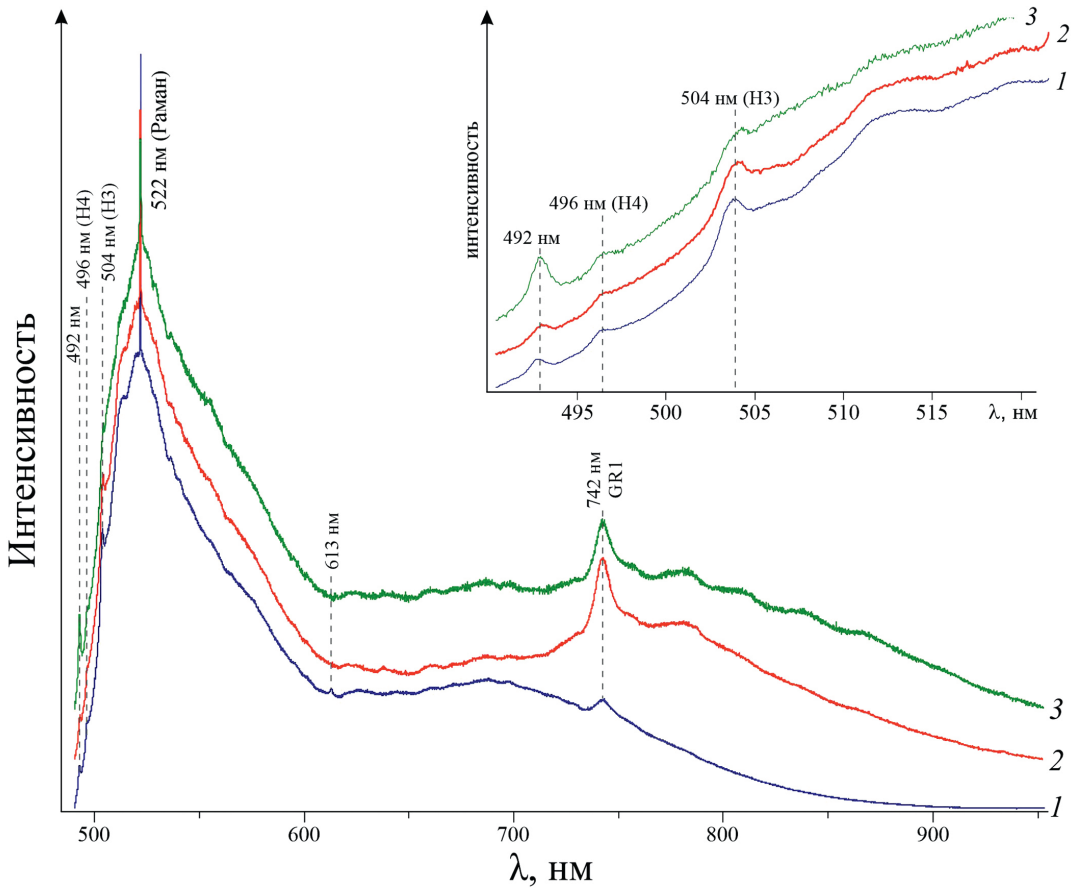

Рис. 2. Спектры люминесценции уральских алмазов при комнатной температуре (295 K) с одновременной встречаемостью дефектов «490 нм» (493 нм), H4 (496 нм), H3 (504 нм) и GR1 (742 нм) для образцов № 16620-72 (спектр *1*), № 16672-72 (спектр *2*) и № 78-76 (спектр *3*). На вкладке приведена увеличенная область спектра в диапазоне 490–520 нм

Fig. 2. Luminescence spectra of Ural diamonds at room temperature (295 K) with simultaneous occurrence of defects such as "490 nm" (493 nm), H4 (496 nm), H3 (504 nm), and GR1 (742 nm) in samples no. 16620-72 (spectrum *1*), no. 16672-72 (spectrum *2*), and no. 78-76 (spectrum *3*). The inset shows an enlarged view of the spectrum in the 490–520 nm range

Анализ спектров люминесценции поверхности алмазов с зелеными пятнами показал, что иногда при увеличении мощности возбуждающего излучения лазера наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полосы при 504 нм и одновременное увеличение интенсивности полосы при 493 нм. Как известно [1], при воздействии лазерного излучения на углеродные материалы в условиях КР-спектроскопии происходит нагрев образца, поэтому необходимо учитывать термостимулированные эффекты во время проведения эксперимента. На первый взгляд, изменение температуры оказывает значительное влияние на интегральные интенсивности полос в спектрах люминесценции. Для выяснения условий, при которых наблюдается это явление, проведена серия экспериментов с различным энергетическим воздействием на зеленые пятна в алмазах. Варьирование мощности возбуждающего излучения лазера с помощью фильтров оптической плотности D с последующей фокусировкой луча лазера посредством объективов микроскопа 10× и 50× в пятна диаметром 10 и 2 мкм соответственно позволило установить значение интенсивности лазерного излучения, при которой наблюдается трансформация дефектов. Расчет интенсивности лазерного излучения проводили по формуле $q = P/S$, где P – мощность лазера, Вт; S – площадь пятна, см^2.

2.1. Интенсивность лазерного излучения 0.001–0.1 МВт/см². В первой серии экспериментов на поверхность алмаза воздействовали лазерным пучком, сфокусированным объективом 10×. Размер лазерного пятна в этих условиях составляет около 10 мкм. На рис. 3, *а* приведены спектры люминесценции в диапазоне длин волн 490–520 нм, полученные при воздействии лазерного излучения на поверхность алмаза в ходе эксперимента общей продолжительностью 21 мин.

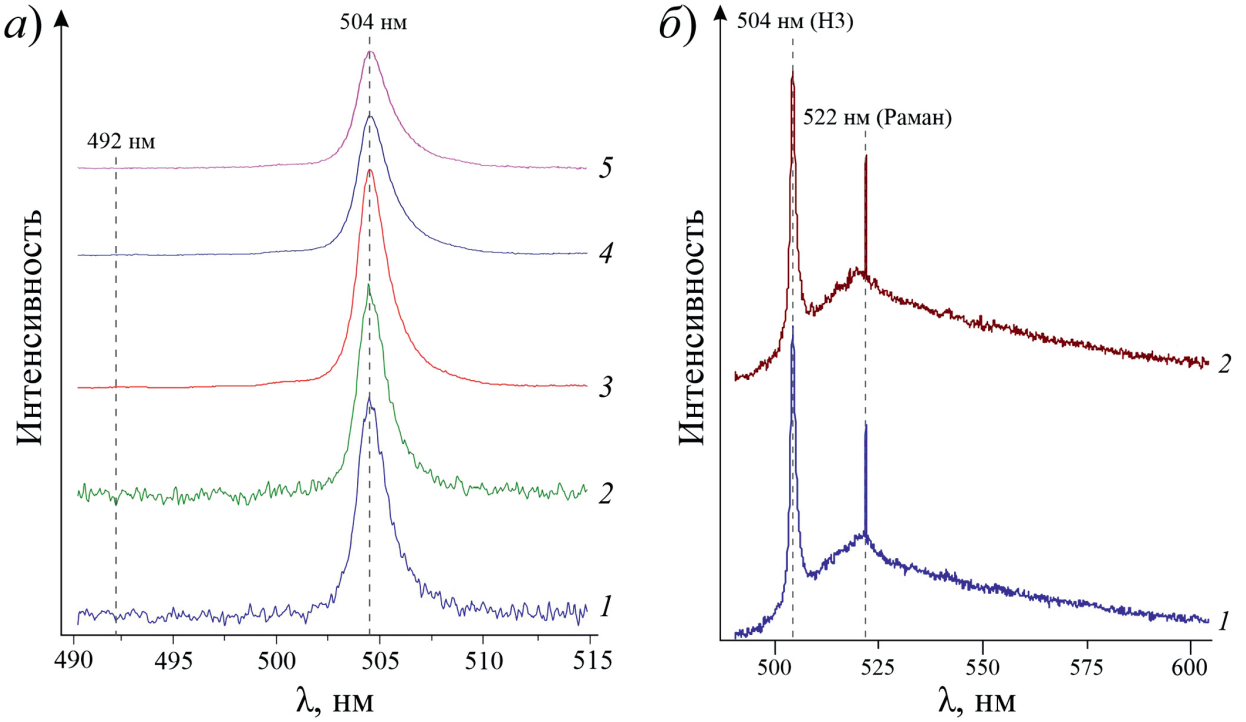

Рис. 3. Спектры люминесценции алмаза, зарегистрированные при температуре 295 К и интенсивности лазерного излучения 0.001 МВт/см² (спектры *1* и *2*) и 0.1 МВт/см² (спектры *3*–*5*), объектив 10× (*а*) и 0.00025 МВт/см² (спектр *1*) и 0.025 МВт/см² (спектр *2*), объектив 50× (*б*)

Fig. 3. Luminescence spectra of diamond recorded at 295 K and laser intensity of 0.001 MW/cm² (spectra *1* and *2*) and 0.1 MW/cm² (spectra *3*–*5*), 10× lens (*a*), as well as 0.00025 MW/cm² (spectrum *1*) and 0.025 MW/cm² (spectrum *2*), 50× lens (*b*)

При интенсивности лазерного излучения 0.001 МВт/см² в спектрах люминесценции не наблюдаются какие-либо изменения, поэтому интенсивность была увеличена до 0.1 МВт/см². Спектры были нормированы на интенсивную линию КР алмаза 1332 см$^{-1}$ и аппроксимированы функцией псевдо-Фойгта (свертка функций Гаусса и Лоренца) в стандартной программе обработки спектров LabSpec 5.36. Полученные параметры полос приведены в табл. 1. Из спектров, изображенных на рис. 3, *а* видно, что в течение эксперимента при увеличении интенсивности лазерного излучения происходит незначительное снижение интенсивности полосы при 504 нм, но не наблюдается рост интенсивности полосы при 493 нм. Отношение площадей полос при 504 нм и 522 нм в ходе эксперимента изменяется в 1.7 раза. Таким образом, при интенсивности лазерного излучения 0.1 МВт/см² наблюдается отжиг дефектов с максимумом при 504 нм без их трансформации в дефекты с максимумами при 493 нм.

Табл. 1. Характеристики полос при 504 и 522 нм в спектрах люминесценции алмаза в зависимости от интенсивности лазерного излучения, объектив 10×

Table 1. Characteristics of the bands at 504 and 522 nm in the luminescence spectra of diamond, depending on laser intensity, 10× lens

№ спектра	Интенсивность лазерного излучения, МВт/см^2	Время воздействия лазерного излучения на образец, мин	Положение полосы 504 нм	Полная ширина полосы 504 нм на половине ее максимума	Соотношение интегральных интенсивностей полос при 504 и 522 нм
1	0.001	1	504.5	1.32	1.20
2	0.001	3	504.4	1.25	1.06
3	0.1	14	504.5	1.34	1.21
4	0.1	17	504.5	1.40	0.80
5	0.1	21	504.5	1.49	0.70

2.2. Интенсивность лазерного излучения 0.00025–0.025 МВт/см^2. Рассмотрены изменения в спектрах люминесценции образца при мощности лазера, максимально ослабленной фильтрами оптической плотности, с использованием объектива 50× (рис. 3, *б*). В спектрах люминесценции отсутствуют изменения интенсивности полосы при 504 нм и не появляется полоса при 493 нм, то есть лазерное излучение интенсивностью ≤ 0.025 МВт/см^2 не приводит к отжигу и трансформации дефектов.

2.3. Интенсивность лазерного излучения 0.025–0.25–2.5 МВт/см^2. На следующем этапе исследований получен массив из 12 спектров, зарегистрированный при постепенном увеличении интенсивности лазерного излучения с использованием объектива 50× (рис. 4). Для этого сначала регистрировали несколько спектров люминесценции при одном значении мощности лазера в течение ~ 3 мин каждый, затем увеличивали мощность в 10 раз и регистрировали следующие спектры люминесценции, после чего повторяли процедуру при максимальной мощности лазера. При увеличении интенсивности лазера до 0.25 МВт/см^2, а затем до 2.5 МВт/см^2 происходит уменьшение интенсивности полосы при 504 нм с одновременным увеличением интенсивности полосы при 493 нм. Соотношение интегральных интенсивностей полос при 493 и 504 нм за 40 мин изменяется в сотни раз (табл. 2). Положение КР линии алмаза 1332 см$^{-1}$ сдвигается в область низких частот не более чем на 1.2 см$^{-1}$, что в условиях эксперимента находится в пределах погрешности определения положения линии. Это позволяет констатировать отсутствие нагрева алмазной решетки, фиксируемого по КР-спектру, однако нельзя исключать локальный нагрев зеленых пятен. Обладая высокой теплопроводностью, алмаз превосходно отводит тепло, а область с зелеными пятнами на поверхности алмаза нагревается, но вследствие ее малой толщины и, соответственно, объема, ее вклад в КР-спектр образца пренебрежимо мал. Таким образом, в ходе эксперимента наблюдается выраженный лазерно-стимулированный отжиг и трансформация дефектов с максимумом при 504 нм в дефекты с максимумом при 493 нм. Значение интенсивности излучения лазера, при котором начинает наблюдаться трансформация H3-дефектов, составляет 0.25 МВт/см^2.

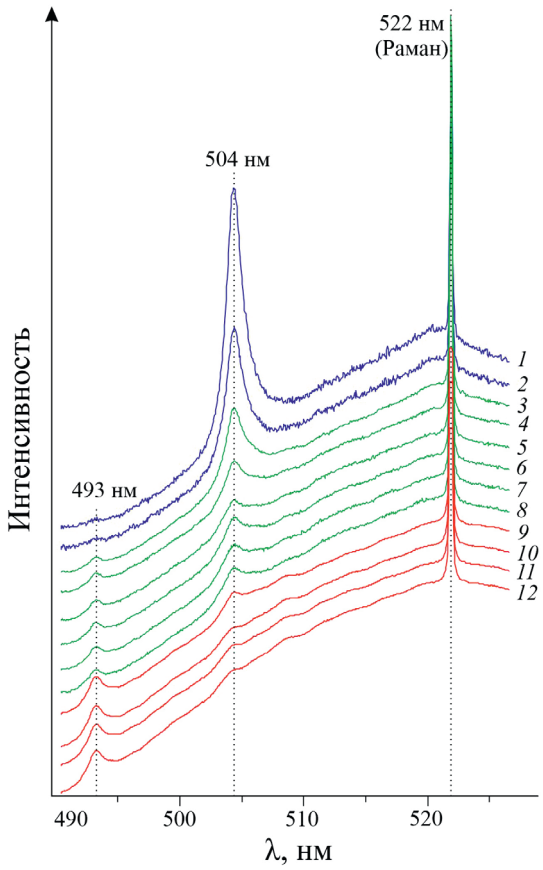

Рис. 4. Спектры люминесценции алмаза, зарегистрированные при температуре 295 K и увеличивающейся интенсивности лазерного излучения от 0.025 МВт/см^2 (спектры *1* и *2*) до 0.25 МВт/см^2 (спектры *3*–*8*), а затем до 2.5 МВт/см^2 (спектры *9*–*12*), объектив 50×

Fig. 4. Luminescence spectra of diamond recorded at 295 K and laser intensity increasing from 0.025 MW/cm^2 (spectra *1* and *2*) to 0.25 MW/cm^2 (spectra *3*–*8*) and then to 2.5 MW/cm^2 (spectra *9*–*12*), 50× lens

Табл. 2. Характеристики полос 493 и 504 нм в спектрах люминесценции алмаза в зависимости от мощности лазера и времени воздействия, объектив 50×

Table 2. Characteristics of the bands at 493 и 504 nm in the luminescence spectra of diamond, depending on laser intensity and exposure time, 50× lens

№ спектра	Интенсивность лазерного излучения, МВт/см^2	Время воздействия лазерного излучения на образец, мин	Положение полосы 493 нм	Положение полосы 504 нм	Соотношение интегральных интенсивностей полос при 493 и 504 нм
1	0.025	0	493.2	504.5	0.004
2	0.025	3	493.2	504.5	0.02
3	0.25	6	493.2	504.6	0.07
4	0.25	9	493.2	504.5	0.10
5	0.25	14	493.1	504.5	0.18
6	0.25	17	493.2	504.4	0.14
7	0.25	23	493.2	504.3	0.21
8	0.25	26	493.2	504.4	0.14
9	2.5	32	493.3	504.5	0.81
10	2.5	35	493.2	504.3	0.95
11	2.5	38	493.2	504.2	1.04
12	2.5	41	493.2	504.2	1.38

2. Обсуждение результатов

На основе анализа полученных экспериментальных и литературных данных можно предположить, что в образцах алмаза происходит трансформация азотных H3-дефектов в дефекты «490 нм». Согласно представленным во введении справочным данным, положение максимума линии H3-дефекта в спектрах фотолюминесценции, зарегистрированных при температуре кипения жидкого азота 80 K составляет 503.2 нм. В настоящей работе ввиду отсутствия дополнительного оборудования для охлаждения образцов спектры люминесценции регистрировали при комнатной температуре 295 K. Поэтому положение полосы H3-дефектов составляет около 504.2–504.6 нм.

Согласно данным, представленным в работе [21], с увеличением температуры регистрации спектров люминесценции происходит сдвиг бесфононной линии и ее уширение. Так, для дефекта «637 нм» при увеличении температуры с 80 до 300 K положение бесфононной линии «637 нм» смещается на 25 $см^{-1}$, что соответствует сдвигу на 1 нм по шкале люминесценции [21]. Это позволяет считать, что сдвиг бесфононной линии H3-дефекта на 1–1.4 нм обусловлен температурным эффектом. Аналогичное смещение на 1.4–1.5 нм наблюдается в случае дефекта «490 нм», для которого положение бесфононной линии составляет 490.7 нм при 80 K и 493.1–493.2 нм при комнатной температуре.

Сопоставление полученных результатов с опубликованными ранее данными является затруднительным на текущем этапе исследований. Так, в аннотации к работе [15], посвященной наблюдению снижения фототермического нагрева в алмазах, обогащенных точечными H3-дефектами, отмечается, что H3-центр в алмазе представляет собой дефект с высокой фотостабильностью, не обесцвечивающийся при интенсивности лазерного излучения до 10–70 $МВт/см^2$. Однако ни в самой работе, ни в цитируемых литературных источниках этих данные не приводятся. В самой работе [15] использована интенсивность лазерного излучения (λ = 532 нм) в диапазоне 0.12–0.3 $МВт/см^2$. При этом алмаз, обогащенный H3-дефектами, нагревается в ходе экспериментов в 10 раз меньше (лишь на 5 K), чем алмаз с NV-дефектами (575 нм, 638 нм). В работе [22] показано, что порогом оптического разрушения алмазной пластины при задействовании CO_2-лазера является интенсивность 11.7 $МВт/см^2$, что вносит вклад в понимание условий, при которых может наблюдаться отжиг и трансформация H3-дефектов. При этом автор [22] отмечает, что методика эксперимента нуждается в усовершенствовании, например, в части проверки обратимости отжига и/или трансформации дефектов.

В табл. 3 приведены расчетные данные по возможным вариациям интенсивности лазерного излучения, которые доступны для задействованного в настоящей работе оборудования с учетом длины волны лазера 488 нм, объективов микроскопа Olympus BX41 и фильтров оптической плотности КР-спектрометра.

Таким образом, в ходе исследований установлены параметры, при которых может происходить отжиг H3-дефектов и их трансформация в дефекты «490 нм» непосредственно во время регистрации спектров люминесценции. При использовании интенсивности лазерного излучения 0.1 $МВт/см^2$, что соответствует максимальной мощности лазера 100 мВт и объективу 10×, может наблюдаться начальный отжиг H3-дефектов. А при интенсивности 0.25 $МВт/см^2$, что соответствует мощности лазера 10 мВт и объективу 50×, начинает фиксироваться отжиг H3-дефектов и их трансформация в дефекты «490 нм». Согласно данным табл. 3, необходимо учитывать фактор температурного отжига дефектов при интенсивности лазерного излучения выше 0.1 $МВт/см^2$, то есть при мощности лазера $\geq$ 1 мВт.

Табл. 3. Значения интенсивности лазерного излучения, рассчитанные для различных объективов и фильтров оптической плотности *D* для аргонового лазера 488 нм (P_{max} = 100 мВт)

Table 3. Laser intensity calculated for different lenses and optical density filters *D* in 488 nm argon laser (P_{max} = 100 mW)

Объектив	Пятно лазера, мкм	Фильтр оптической плотности *D* и интенсивность лазерного излучения МВт/см^2				
		*D*4	*D*3	*D*2	*D*1	*D*0
10×	10	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1
50×	2	0.00025	0.0025	0.025	**0.25**	**2.5**
100×	1	0.001	0.01	**0.1**	**1**	**10**
		Мощность лазера, мВт				
		0.01	0.1	**1**	**10**	**100**

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, выше которых наблюдается отжиг и может происходить трансформация дефектов

Заключение

Полученные данные подчеркивают необходимость контроля интенсивности лазерного излучения во время регистрации спектров люминесценции, причем более тщательного, чем требуется для минимизации термостимулированного сдвига линий в КР-спектрах образцов. Отжиг H3-центров наблюдается, начиная с интенсивности лазерного излучения ≥ 0.1 МВт/см^2, а при интенсивности лазерного излучения > 0.25 МВт/см^2 наблюдается трансформация азотных H3-дефектов в дефекты «490 нм» по схеме N-V-N → N-V + N.

Для корректной оценки частот встречаемости азотных дефектов, выявляемых по спектрам люминесценции, необходимо учитывать эффект отжига и трансформации дефектов в процессе регистрации спектров. Описанное в данной работе явление и сделанные на его основе выводы, вероятно, справедливы при исследовании не только H3-дефектов и дефектов «490нм», но и других дефектов в алмазе, выявляемых по спектрам люминесценции.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The author declares no conflicts of interest.

Литература

1. *Исаенко С.И., Шумилова Т.Г.* Термостимулированные и динамические эффекты при диагностике и изучении углеродных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2021. Т. 163, кн. 1. С. 72–87. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.1.72-87.
2. *Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И.* Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 221 с.
3. *Gu T., Wang W.* Optical defects in milky type IaB diamonds // Diam. Relat. Mater. 2018. V. 89. P. 322–329. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.09.010.
4. *Соболев Е.В., Юрьева О.П.* Системы голубого свечения в алмазе // Сверхтвердые материалы. 1990. № 2. С. 3–8.

5. *Collins A.T., Kanda H, Kitawaki H.* Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9, No 2. P. 113–122. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00249-1.
6. *Кононенко В.В.* Лазерно-стимулированные процессы на поверхности алмаза: автореф. дис. … докт. физ.-мат. наук. Москва, 2019. 36 с.
7. *Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А.* Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. 2009. № 3(183). С. 127–148.
8. *Mashkovtsev R.I., Rakhmanova M.I., Zedgenizov D.A.* Specific spectroscopic features of yellow cuboid diamonds from placers in the north-eastern Siberian Platform // J. Geosci. 2021. V. 66, No 2. P. 117–126. https://doi.org/10.3190/jgeosci.323.
9. *Алексеев А.Г., Амосов В.Н., Красильников А.В., Тугаринов С.Н., Фрунзе В.В., Цуцких А.Ю.* Трансформация дефекта GR1 в природном алмазе типа IIa при его отжиге // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, Вып. 12. С. 1–7.
10. *Горобец Б.С., Рогожин А.А.* Спектры люминесценции минералов: Справочник. М.: ВИМС, 2001. 316 с.
11. *Соболев Е.В., Лисовайн В.И.* О природе свойств алмазов промежуточного типа // ДАН СССР. 1972. Т. 204, № 1. С. 88–91.
12. *Mita Y., Nisada Y., Suito K., Onodera A., Yazu S.* Photochromism of H2 and H3 centres in synthetic type Ib diamonds // J. Phys: Condens. Matter. 1990. V. 2, No 43. P. 8567–8574. https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/43/002.
13. *Phaal C.* The absorption spectra and irradiation of plastically deformed diamond // Philos. Mag. – J. Theor. Exp. Appl. Phys. 1965. V. 11, No 110. P. 369–378. https://doi.org/10.1080/14786436508221863.
14. *Shiryaev A.A., Hutchison M.T., Dembo K.A., Dembo A.T., Iakoubovskii K., Klyuev Yu.A., Naletov A.M.* High-temperature high-pressure annealing of diamond. Small-angle X-ray scattering and optical study // Phys. B: Condens. Matter. 2001. V. 308–310. P. 598–603. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00750-5.
15. *Pant A., Gupta C., Senkalla K., Felsted G., Xia X., Spohn T., Dunham S.T., Jelezko F., Pauzauskie P.J.* Reduced photothermal heating in diamonds enriched with H3 point defects // J. Appl. Phys. 2022. V. 131, No 23. Art. 234401. https://doi.org/10.1063/5.0090661.
16. *Квасница В.Н., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И.* Типоморфизм микрокристаллов алмаза. М.: «ООО Недра-Бизнесцентр», 1999. 224 с.
17. *Исаенко С.И.* Спектроскопические характеристики алмазов россыпи Ичетъю (Средний Тиман). Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. 102 с.
18. *Васильев Е.А., Козлов А.В., Петровский В.А.* Объемное и поверхностное распределение радиационных дефектов в природных алмазах // Записки Горного института. 2018. Т. 230, № 107. С. 107–115. https://doi.org/10.25515/pmi.2018.2.107.
19. *Nasdala L., Grambole D., Wildner M., Gigler A.M., Hainschwang T., Zaitsev A.M., Harris J.W., Milledge J., Schulze D.J., Hofmeister W., Balmer W.A.* Radio-colouration of diamond: A spectroscopic study // Contrib. Mineral. Petrol. 2013, V. 165, No 5. P. 843–861. https://doi.org/10.1007/s00410-012-0838-1.
20. *Walker J.* Optical absorption and luminescence in diamond // Rep. Prog. Phys. 1979. V. 42, No 10. P. 1605–1659. https://doi.org/10.1088/0034-4885/42/10/001.
21. *Hizhnyakov V., Kaasik H., Sildos I.* Zero-phonon lines: The effect of a strong softening of elastic springs in the excited state // Phys. Status Solidi B. 2002. V. 234, No 2. P. 644–653. https://doi.org/10.1002/1521-3951(200211)234:2<644::AID-PSSB644>3.0.CO;2-E.
22. Гололобов В.М. Наноабляция монокристаллических алмазов фемтосекундными лазерными импульсами: дис. … канд. физ.-мат. наук. Москва, 2019. 106 с.

References

1. Isaenko S.I., Shumilova T.G. Thermally stimulated and dynamic effects in identification and study of carbon materials by Raman spectroscopy. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2021, vol. 163, no. 1, pp. 72–87. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.1.72-87. (In Russian)
2. Bokii G.B., Bezrukov G.N., Klyuev Yu.A., Naletov A.M., Nepsha V.I. *Prirodnye i sinteticheskie almazy* [Natural and Synthetic Diamonds]. Moscow, Nauka, 1986. 221 p. (In Russian)
3. Gu T., Wang W. Optical defects in milky type IaB diamonds. *Diam. Relat. Mater.*, 2018, vol. 89, pp. 322–329. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.09.010.
4. Sobolev E.V., Yur'eva O.P. Blue fluorescence systems in diamond. *Sverkhtverd. Mater.*, 1990, no. 2, pp. 3–8. (In Russian)
5. Collins A.T., Kanda H, Kitawaki H. Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment. *Diam. Relat. Mater.*, 2000, vol. 9, no. 2, pp. 113–122. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00249-1.
6. Kononenko V.V. Laser-stimulated processes on the diamond surface. *Extended Abstract of Dr. Sci. (Physics and Mathematics) Diss.* Moscow, 2019. 36 p. (In Russian)
7. Vins V.G., Eliseev A.P., Sarin V.A. Physical principles of modern methods for enhancing natural diamonds and gems. *Dragotsennye Met. Dragocennye Kamni*, 2009, no. 3(183), pp. 127–148. (In Russian)
8. Mashkovtsev R.I., Rakhmanova M.I., Zedgenizov D.A. Specific spectroscopic features of yellow cuboid diamonds from placers in the north-eastern Siberian Platform. *J. Geosci.*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 117–126. https://doi.org/10.3190/jgeosci.323.
9. Alekseev A.G., Amosov V.N., Krasil'nikov A.V., Tugarinov S.N., Frunze V.V., Tsutskikh A.Yu. Transformation of GR1 defects in annealed natural type IIa diamonds. *Tech. Phys. Lett.*, 2000, vol. 26, no. 6, pp. 496–498. https://doi.org/10.1134/1.1262889.
10. Gorobets B.S., Rogozhin A.A. *Spektry lyuminestsentsii mineralov: Spravochnik* [Luminescence Spectra of Minerals: A Handbook]. Moscow, VIMS, 2001. 316 p. (In Russian)
11. Sobolev E.V., Lisovain V.I. On the nature of physical properties of intermediate diamonds. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1972, vol. 204, no. 1, pp. 88–91. (In Russian)
12. Mita Y., Nisada Y., Suito K., Onodera A., Yazu S. Photochromism of H2 and H3 centres in synthetic type Ib diamonds. *J. Phys: Condens. Matter*, 1990, vol. 2, no. 43, pp. 8567–8574. https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/43/002.
13. Phaal C. The absorption spectra and irradiation of plastically deformed diamond. *Philos. Mag. – J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, 1965, vol. 11, no. 110, pp. 369–378. https://doi.org/10.1080/14786436508221863.
14. Shiryaev A.A., Hutchison M.T., Dembo K.A., Dembo A.T., Iakoubovskii K., Klyuev Yu.A., Naletov A.M. High-temperature high-pressure annealing of diamond. Small-angle X-ray scattering and optical study. *Phys. B: Condens. Matter*, 2001, vols. 308–310, pp. 598–603. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00750-5.
15. Pant A., Gupta C., Senkalla K., Felsted G., Xia X., Spohn T., Dunham S.T., Jelezko F., Pauzauskie P.J. Reduced photothermal heating in diamonds enriched with H3 point defects. *J. Appl. Phys.*, 2022, vol. 131, no. 23, art. 234401. https://doi.org/10.1063/5.0090661.
16. Kvasnitsa V.N., Zinchuk N.N., Koptil' V.I. *Tipomorfizm mikrokristallov almaza* [Typomorphism of Diamond Microcrystals]. Moscow, "OOO Nedra-Biznestsentr", 1999. 224 p. (In Russian)
17. Isaenko S.I. *Spektroskopicheskie kharakteristiki almazov rossypi Ichet'yu (Srednii Timan)* [Spectroscopic Characteristics of Diamonds from the Ichet'yu placer (Middle Timan)]. Syktyvkar, IG Komi NTs Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2016. 102 p. (In Russian)

18. Vasil'ev E.A., Kozlov A.V., Petrovskii V.A. Volume and surface distribution of radiation defect in natural diamonds. *Zap. Gorn. Inst.*, 2018, vol. 230, no. 107, pp. 107–115. https://doi.org/10.25515/pmi.2018.2.107. (In Russian)
19. Nasdala L., Grambole D., Wildner M., Gigler A.M., Hainschwang T., Zaitsev A.M., Harris J.W., Milledge J., Schulze D.J., Hofmeister W., Balmer W.A. Radio-colouration of diamond: A spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2013, vol. 165, no. 5, pp. 843–861. https://doi.org/10.1007/s00410-012-0838-1.
20. Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond. *Rep. Prog. Phys.*, 1979, vol. 42, no. 10, pp. 1605–1659. https://doi.org/10.1088/0034-4885/42/10/001.
21. Hizhnyakov V., Kaasik H., Sildos I. Zero-phonon lines: The effect of a strong softening of elastic springs in the excited state. *Phys. Status Solidi B*, 2002, vol. 234, no. 2, pp. 644–653. https://doi.org/10.1002/1521-3951(200211)234:2<644::AID-PSSB644>3.0.CO;2-E.
22. Gololobov V.M. Nanoablation of single-crystal diamonds by femtosecond laser pulses. *Cand. Sci. (Physics and Mathematics) Diss.* Moscow, 2019. 106 p. (In Russian)

Информация об авторах

Сергей Иванович Исаенко, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
E-mail: *s.i.isaenko@gmail.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2050-3310

Author Information

Sergey I. Isaenko, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Institute of Geology, FRC Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
E-mail: *s.i.isaenko@gmail.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2050-3310

Поступила в редакцию 05.08.2024 Received August 5, 2024
Принята к публикации 11.09.2024 Accepted September 11, 2024