

Определение внутренней структурной неоднородности природного алмаза: методические аспекты использования конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации

Л. И. Богданова¹, Ю. В. Щапова¹, Л. Я. Сушанек¹, Е. А. Васильев², С. Л. Вотяков¹

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: bogdanovalouisa@gmail.com

²Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2

Поступила в редакцию 08.04.2024 г., принята к печати 17.04.2024 г.

Цель. В работе представлено описание методических приемов исследования внутренней структурной неоднородности кристаллов природного алмаза, основанных на использовании конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации, в том числе с угловым разрешением, при высоком спектральном ($0.5\text{--}0.6\text{ см}^{-1}$) и пространственном (1 мкм) разрешении. **Результаты.** Параметры колебательной моды F_{2g} в алмазе (положение, ширина, интенсивность, форма, в том числе доля гауссова и лоренцева вкладов в уширение) определяются суперпозиционным влиянием ряда факторов, в числе которых тип и содержание структурных напряжений, деформаций, различных типов дефектов, а также ориентировка кристаллографических осей кристалла относительно направлений падающего и рассеянного лучей и направлений их электрических векторов поляризации. Реализованная аналитическая процедура включает в себя следующее: 1) анализ кристаллографической ориентировки образца в системе координат спектрометра и возможных разориентировок его фрагментов с погрешностью $\approx 8\text{--}15^\circ$; 2) визуализацию распределения структурных напряжений, деформаций, двойников, примесных дефектов и их ассоциатов на основе картирования поверхности образцов по спектральным параметрам колебательной моды F_{2g} ; 3) получение статистических характеристик внутренней структурной неоднородности образцов на основе диаграмм частоты встречаемости спектральных параметров при их статистически значимом количестве ($\approx 10^3$): унимодальности (уни-, бимодальные распределения), ширины распределений (от ≈ 0.1 до $\approx 0.6\text{ см}^{-1}$ для $\text{FWHM}_{\text{соед}}$ и от ≈ 0.04 до $\approx 0.6\text{ см}^{-1}$ для положения линии). Апробация методических приемов выполнена на примере двух синтетических CVD монокристаллов алмаза, допированных азотом и бором; возможность типизации природных образцов по статистическим характеристикам внутренней неоднородности рассмотрена на примере образцов из кимберлитовых трубок Якутии и из россыпей Западного Приуралья. **Выводы.** Отработан ряд методических приемов определения внутренней структурной неоднородности кристаллов природного алмаза, основанных на конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации, и показана возможность использования статистических характеристик неоднородности в качестве одного из типоморфных признаков коренного источника алмазов; предложенные диаграммы перспективно использовать для сопоставления и типизации образцов.

Ключевые слова: алмаз, комбинационное рассеяние света, спектроскопия, структурная неоднородность, типоморфизм

Источник финансирования

Работа выполнена в ЦКП “Геоаналитик” ИГТ УрО РАН в рамках государственного задания ИГТ УрО РАН, тема № 123011800012-9 (80%). Образцы для исследования из россыпей Западного Приуралья предоставлены Е.А. Васильевым в рамках выполнения работ по гранту РНФ 21-77-20026 (20%)

Для цитирования: Богданова Л.И., Щапова Ю.В., Сушанек Л.Я., Васильев Е.А., Вотяков С.Л. (2024) Определение внутренней структурной неоднородности природного алмаза: методические аспекты использования конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации. *Литосфера*, 24(2), 347–363. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-347-363>

For citation: Bogdanova L.I., Shchapova Yu.V., Sushanek L.Y., Vasiliev E.A., Votyakov S.L. (2024) Determination of the internal structural heterogeneity of natural diamond: Methodological aspects of using confocal Raman spectroscopy with polarization analysis. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 347–363. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-347-363>

© Л.И. Богданова, Ю.В. Щапова, Л.Я. Сушанек, Е.А. Васильев, С.Л. Вотяков, 2024

Determination of the internal structural heterogeneity of natural diamond: Methodological aspects of using confocal Raman spectroscopy with polarization analysis

Louisa I. Bogdanova¹, Yuliya V. Shchapova¹, Lev Y. Sushanek¹,
Evgenii A. Vasiliev², Sergey L. Votyakov¹

¹A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: bogdanovalouisa@gmail.com

²Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, 2 21st Line, Vasilyevsky Island,
Saint Petersburg 199106, Russia

Received 08.04.2024, accepted 17.04.2024

Aim. To describe a technique for studying the internal structural heterogeneity of natural diamond crystals, based on confocal Raman spectroscopy with polarization analysis, including angular resolution, at high spectral ($0.5\text{--}0.6\text{ cm}^{-1}$) and spatial ($1\text{ }\mu\text{m}$) resolution. **Results.** The parameters of the F_{2g} vibrational mode in diamond (position, width, intensity, shape, including the Gaussian and Lorentzian contributions to the broadening) are determined by the superposition influence of a number of factors, including the type and content of structural stresses, deformations, various types of defects, as well as orientation of crystallographic axes of the crystal relative to the directions of incident and scattered rays and the directions of their electric polarization vectors. The proposed analytical technique includes: (1) analysis of the crystallographic orientation of the sample in the spectrometer coordinate system and possible misorientations of its fragments with an error of $\approx 8\text{--}15^\circ$; (2) visualization of the distribution of structural stresses, deformations, twins, impurity defects and their associates based on sample surface mapping by spectral parameters of the F_{2g} vibration mode; (3) obtaining statistical characteristics of the internal structural heterogeneity of the samples based on diagrams of spectral parameter frequency with a statistically significant number ($\approx 10^3$): unimodality (uni-, bimodal distributions) and distribution dispersion (from ≈ 0.1 to $\approx 0.6\text{ cm}^{-1}$ for width and from ≈ 0.04 to $\approx 0.6\text{ cm}^{-1}$ for line position). The procedure was tested using two synthetic CVD diamond single crystals doped with nitrogen and boron. The possibility of typification of natural samples by statistical characteristics of internal heterogeneity is considered using the example of samples from kimberlite pipes of Yakutia and placers of the Western Cis-Urals. **Conclusions.** A method for determining the internal structural heterogeneity of natural diamond crystals based on confocal Raman spectroscopy with polarization analysis is proposed. The possibility of using statistical characteristics of heterogeneity as a typomorphic feature of the original diamond source is demonstrated. The proposed diagrams are promising for sample comparison and typification.

Keywords: diamond, Raman spectroscopy, structural heterogeneity, typomorphism

Funding information

The work was carried out using the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS within the framework of the State Assignment of the IGG UB RAS No. 123011800012-9 (80%). Diamond samples from Western Ural deposits were provided by E.A. Vasiliev as part of the work under the RSF grant No. 21-77-20026 (20%)

Acknowledgements

The authors are grateful to D.A. Zedgenizov and N.V. Gubanov for providing samples from kimberlites and I.V. Klepikov for providing synthetic samples. The authors are grateful to G.B. Mikhalevskii for obtaining cathodoluminescent images of the samples and N.S. Chebykin for measuring the backscattered electron map for one crystal.

ВВЕДЕНИЕ

Внутренняя структурная неоднородность алмаза, вызванная неравномерным распределением примесей, дефектов, структурных напряжений и деформаций, может рассматриваться как один из индикаторов кристаллогенеза и последовательности постростовых изменений, как признак конституционных и популяционных особенностей кристаллов. Последнее особенно важно при сопоставлении кристаллов из различных алмазоносных объектов. Факт компактного унимодального распределения характеристик структурной неоднородности кристаллов алмаза в определенном геологическом объекте может рассматриваться как признак при-

уроченности к одному коренному источнику или россыпи ближнего сноса (Vasilev et al., 2019, 2023). В связи с этим развитие методов и подходов для характеристики внутреннего строения индивидуальных кристаллов представляется актуальным при поиске коренных источников алмаза, в том числе для района Западного Приуралья, в котором алмазы обнаружены в современных россыпях и туффицитовых телах. Обоснование степени идентичности (различия) кристаллов из этих источников – важная научно-практическая задача.

Природные алмазы характеризуются широким набором стабильных дефектов кристаллической структуры; данные их анализа методами инфракрасной и радиоспектроскопии, фото- и катодо-

люминесценции (КЛ) используются для типизации и классификации образцов (см., например, (Green et al., 2022)). Указанные методы эффективны для определения природы и оценки концентрации точечных дефектов в кристаллах, для визуализации их распределения. Однако перечисленные методы, как правило, не дают прямой информации о структуре кристаллической матрицы – степени ее разупорядочения, локальных напряжениях и деформациях на границах микрообластей с различной дефектностью, секторов роста, вблизи твердофазных включений, а также о локальных кристаллографических разориентировках, связанных с двойникованием и/или изменением условий кристаллизации.

Конфокальная поляризационная спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет проводить анализ напряжений и деформаций различной природы, кристаллографических разориентировок, в том числе внутри кристалла, с пространственным разрешением ≈ 1 мкм. Метод характеризуется невысокой требовательностью к пробоподготовке, экспрессностью и возможностью совмещения с регистрацией спектров фотолюминесценции. Закономерности КРС чистого и допированного синтетического алмаза в виде моно-, поликристаллов, пленок, наноразмерных образований исследованы в большом количестве работ; вопросы связи структуры и спектроскопических свойств природного алмаза менее проработаны.

В идеальной структуре алмаза (*np.sp. Fd3m*) с двумя атомами углерода в элементарной ячейке спектр оптических колебаний представлен одной трижды вырожденной модой F_{2g} при ≈ 1332.2 см⁻¹, компонентами которой являются один продольный LO и два поперечных TO фонона. Положение, ширина, форма, расщепление моды F_{2g} , а также наличие дополнительных колебательных мод обусловлены влиянием целого ряда факторов, в числе которых структурные напряжения и дефекты, а также примесные дефекты и их ассоциаты.

Структурные напряжения. Положительные и отрицательные сдвиги спектральной линии F_{2g} отвечают соответственно деформациям сжатия и растяжения, вызванным внешними и внутренними напряжениями (Cerdeira et al., 1972; Grimsditch et al., 1978; Crisci et al., 2011; Di Liscia et al., 2013; Bensalah et al., 2016). При нарушении кубической симметрии за счет негидростатического сжатия может наблюдаться расщепление линии F_{2g} на компоненты – LO (синглет) и TO (дублет) (Stuart et al., 1993; Nugent, Prawer, 1998). Экспериментальное наблюдение данного эффекта зависит от геометрии эксперимента, в частности, в геометрии обратного рассеяния может быть зарегистрирован только синглетный пик (Von Kaenel et al., 1997). В (Grimsditch et al., 1978) с использованием поляризационной КР-спектроскопии показано линейное смещение $\delta\nu$ -спектральных линий и величины $\Delta\nu$ расще-

пления синглет-дублет от сжатия вдоль направлений [001] и [111], определены соответствующие коэффициенты $\Delta\nu_{(111)} = 0.22 \pm 0.02$ см⁻¹/кбар, $\Delta\nu_{(001)} = 0.073 \pm 0.010$ см⁻¹/кбар и, при гидростатическом сжатии, $\delta\nu_H = 0.32 \pm 0.02$ см⁻¹/кбар. Картирование кристалла по параметрам КРС позволяет визуализировать распределение напряжений в нем. В частности, в (Jasbeer et al., 2016) по данным картирования поверхности (001) синтетического CVD монокристалла алмаза обнаружен сдвиг спектральной линии до 0.7 см⁻¹ и распределение напряжений растяжения и сжатия до 0.86 ГПа, вытянутых вдоль направлений [010] и [100]. Полученные в (Grimsditch et al., 1978) калибровки широко используются для оценок остаточных напряжений в алмазе; для точных определений необходим учет кристаллографической ориентировки исследуемого фрагмента образца относительно направлений падающего и регистрируемого рассеянного луча и направлений их векторов поляризации (тем самым относительно лабораторной системы координат).

Поля напряжений вокруг фазовых включений, возникающие за счет несоответствия сжимаемости и термического расширения кристалла-хозяина и включения, изучались во многих работах (см., например, (Izraeli et al., 1999; Nasdala et al., 2003, 2005; Kagi et al., 2009; Crisci et al., 2011; Afanasiev et al., 2022)). В природном алмазе методом 2D- и 3D-картирования по положению линии F_{2g} в окрестности минеральных включений визуализированы области как пониженного, так и повышенного давления и отмечен сложный характер релаксации напряжения с расстоянием (Nasdala et al., 2003). Картирование по ширине FWHM спектральной линии в ряде случаев позволило выявить ростовую зональность алмаза, однако подчеркивается, что эта информация может быть искажена деформациями отдельных областей кристалла (Nasdala et al., 2005). Анизотропное поле напряжений с наличием радиальной и азимутальной составляющих установлено с помощью картирования по положению линии F_{2g} вокруг включения хромита в алмазе из кимберлитов Якутии (Afanasiev et al., 2022); анизотропия напряжения интерпретирована как вызванная несферической формой включения и различием сжимаемости алмаза по направлениям (111) и (001). Отметим, что в цитированной работе четко проявленная в КЛ-изображениях ростовая зональность алмаза, связанная с распределением примеси азота, методом КРС не наблюдалась. В (Izraeli et al., 1999; Kagi et al., 2009) остаточные напряжения вокруг минеральных включений оливина, хромита, определенные по смещению спектральной линии алмаза, использовались для оценки давления в момент образования алмаза-носителя.

Структурные дефекты (точечные вакансии, линейные дислокации, планарные границы двой-

ников, дефекты упаковки и др.) приводят как к возникновению новых спектральных линий, так и к изменению положения, ширины и формы F_{2g} моды в алмазе (Von Kaenel et al., 1997; Jasbeer et al., 2016; Ichikawa et al., 2020; Takeuchi et al., 2023). В (Ichikawa et al., 2020) картированием эпитаксиальной CVD-пленки алмаза по интенсивности, ширине и положению основного пика F_{2g} определены тип, плотность, пространственная локализация и направление дислокаций. В работе (Takeuchi et al., 2023) показано, что для картирования дислокаций могут быть использованы дополнительные дефектно-индуцированные низкоинтенсивные максимумы в области 200–1200 см^{-1} . В работе (Nugent, Prawer, 1998) с помощью поляризованной спектроскопии CVD-кристаллов алмаза установлено, что повышенные концентрации дефектов упаковки в секторах роста (111) приводят к деформациям растаивания (к сдвигу спектральной линии в низкочастотную область), тогда как секторы роста (100) с более совершенной структурой демонстрируют напряжения сжатия.

Примесные дефекты и их ассоциаты. Примесь азота в природном, легирующая примесь бора в синтетическом алмазе, примеси других элементов III группы (Бокий и др., 1986) вызывают локальные изменения плотности, постоянной решетки алмаза, концентрации носителей электрического заряда (Prawer, Nemanich, 2004; Srimongkon et al., 2016). В частности, в алмазе, легированном бором, спектр КРС наиболее чувствителен именно к концентрации носителей заряда, связанной с допированием, а не собственно концентрации примеси; это обусловлено физическим эффектом резонанса Фано – интерференции между дискретными фононами и континуумом примесных электронных состояний (Prawer, Nemanich, 2004). Экспериментально легирование алмаза бором проявляется в асимметрии спектральной линии F_{2g} , ее низкоэнергетическом сдвиге и уширении, а также появлении дополнительных линий в области $<1200 \text{ см}^{-1}$ с ростом концентрации бора (Blank et al., 2008; Srimongkon et al., 2016; Mortet et al., 2020). Отметим, что в (Mortet et al., 2020) обнаружена корреляция между количеством бора и плотностью дислокаций в секторах роста и сделан вывод о том, что неравномерность легирования бором при выращивании алмаза является основным фактором, влияющим на образование дефектов. При легировании азотом спектральная линия алмаза F_{2g} становится заметно шире, тогда как асимметрия уширения остается пренебрежимо малой; положение линии практически не изменяется; может также фиксироваться дополнительная мода колебаний при 1345.5 см^{-1} , локализованных на азотных дефектах (Hanzawa et al., 1996; Surovtsev et al., 1999; Surovtsev, Kupriyanov, 2017). В работе (Surovtsev, Kupriyanov, 2017) показано, что индуцированное примесными дефектами уши-

рение носит лоренцев характер и не зависит от температуры, причем величина уширения пропорциональна концентрации азотных центров; сдвиг спектральной линии не превышает $\approx 0.3 \text{ см}^{-1}$ для образца с содержанием азота 500 г/т, а его причиной является расширение решетки при замещении атомов углерода азотом (Lang et al., 1991). Таким образом, сложность анализа внутренней структурной неоднородности природного алмаза обусловлена суперпозиционным влиянием ряда факторов на положение, ширину, форму и расщепление спектра КРС.

В настоящей работе рассматриваются методические приемы использования конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации при высоком спектральном ($0.5\text{--}0.6 \text{ см}^{-1}$) и пространственном (1 мкм) разрешении для исследования и статистической характеристики структурной неоднородности кристаллов природного алмаза.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ОБРАЗЦЫ

Спектры КР регистрировались в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution, оснащенный конфокальным микроскопом Olympus BX-FM, с использованием объективов $100\times/\text{NA} = 0.9$ и $50\times/\text{NA} = 0.7$ при значениях конфокальной диафрагмы 100 мкм. Возбуждение осуществлялось линейно поляризованным лазерным излучением с длиной волны 633 нм (He-Ne лазер). Регистрация проводилась через монохроматор Черни–Тернера с использованием дифракционной решетки 1800 штр/мм многоканальным кремниевым электрически охлаждаемым ПЗС-детектором. Регистрировались поляризованные спектры. Для анализа разориентировок измерялись угловые зависимости интенсивности рассеянного излучения от направления поляризации с использованием полуволновой пластины Thorlabs, RSP05/M, установленной на пути рассеянного излучения, с шагом 20° . Погрешность установок угла составляла $\approx 10^\circ$. Калибровка шкалы спектрометра осуществлялась по положению релеевской линии и (или) по эмиссионным линиям калибровочной неоновой лампы (Horiba) в диапазоне 340–1100 нм. Спектральное разрешение прибора при указанных условиях измерения составляло $\approx 0.5\text{--}0.6 \text{ см}^{-1}$ (Минералы-концентраторы d- и f-элементов..., 2020), пространственное латеральное разрешение $\approx 1\text{--}3 \text{ мкм}$, по глубине $\approx 2\text{--}6 \text{ мкм}$ в зависимости от объектива и конфокальной диафрагмы (Булатов и др., 2023). Измерение 2D-массивов спектров с поверхности кристаллов осуществлялось картированием полной площади образцов в точках регулярной сетки с расстоянием между точками $\approx 50\text{--}100 \text{ мкм}$ с помощью программируемого моторизованного столика; общее число аналитических точек

на образец составляло порядка 10^3 . Все измерения проводились при 300 К.

Монохромные обзорные КЛ-изображения и карты EBSD получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA LMS, оборудованном детектором дифракции отраженных электронов Oxford Instruments EBSD NordlysNano. КЛ-изображения получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и эмиссионном токе 0.8 нА, EBSD-карты – при 25 кВ и 5 нА.

Исследованы кристаллы алмаза трех типов: 1) синтетические CVD-монокристаллы 52735_1-5 и C-23, допированные соответственно азотом и бором (концентрация не оценивалась), поверхность которых совпадала с кристаллографическими плоскостями [100] и [111] соответственно; 2) кристаллы Mir-2, Airh-25, Inter-66 из кимберлитовых трубок Якутии Мир, Айхал, Интернациональная и 3) кристаллы 10913, 20511 из россыпей Западного Приуралья. Типичные КЛ-изображения природных образцов приведены на рис. 1. Измерения спектров проводились на поверхности среза кристаллов, подвергнутых шлифовке и полировке.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение ориентировки кристаллографических осей анизотропных кристаллов. Выполнялось на основе измерения круговых диаграмм интенсивности рассеянного излучения относительно лабораторной системы координат (СК) с угловым разрешением поляризации аналогично работам (Mossbrucker, Grotjohn, 1996; Steele et al., 2016; Ramabadran, Roughani, 2018; Tesar et al., 2019; Zhong et al., 2021; Xu et al., 2021). Измеряли поля-

ризованные спектры; измерения угловой зависимости проводили дважды – при произвольном угле поляризации падающего излучения относительно кристаллографической СК и после поворота образца на 90° вокруг направления падающего излучения. После получения экспериментальных данных проводили расчет круговых диаграмм интенсивности при варьировании ориентировки кристаллографической СК относительно лабораторной и определяли углы Эйлера, поворот кристаллографической СК на которые обеспечивал наилучшее согласие эксперимента и расчета.

В основе расчетов лежит следующий алгоритм. Интенсивность рассеяния I в зависимости от направления векторов поляризации падающего \vec{e}_i и рассеянного \vec{e}_s излучения определяется тензором КРС \mathbf{R} кристалла, зависящим от его симметрии (см., например, (Loudon, 2001)):

$$I(\vec{e}_i, \vec{e}_s) = I_0 \sum_{j=1}^3 |\vec{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \vec{e}_s|^2, \quad (1)$$

где I_0 – константа, зависящая от экспериментальных параметров,

$$\mathbf{R}_j = \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{bmatrix}, \quad (2)$$

j – индекс, определяющий три направления поляризации фонона x , y и z ; колебания атомов в направлении z соответствуют продольным ЛО, в направлениях x , y – поперечным ТО фононам, z – направление падающего излучения.

В кубической структуре алмаза с двумя атомами в элементарной ячейке в кристаллографической

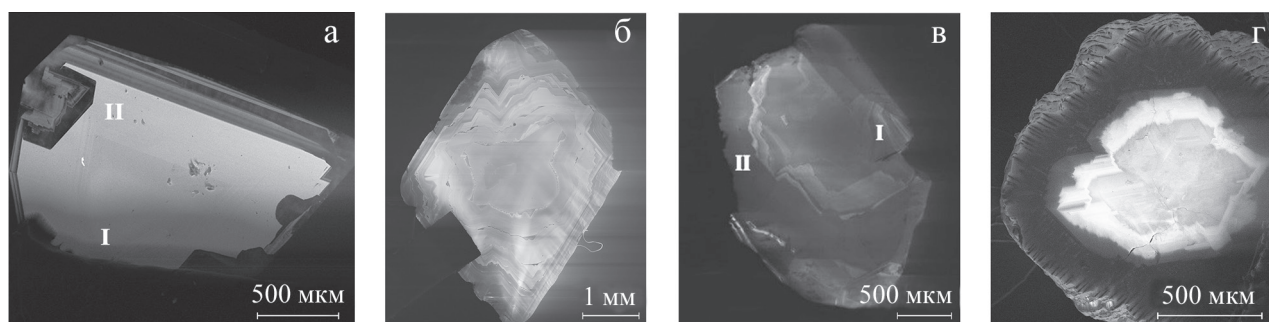


Рис. 1. Типичные КЛ-изображения образцов алмаза из кимберлитов Якутии (а, г) и россыпей Западного Приуралья (б, в).

а – Inter-66, б – 10913, в – 20511, г – Airh-25. I и II – обозначение разориентированных (по данным EBSD и КРС) зон образцов.

Fig. 1. Typical CL images of diamond samples from kimberlites of Yakutia (a, g) and placers of the Western Cis-Urals (б, в).

а – Inter-66, б – 10913, в – 20511, г – Airh-25. I and II – designation of disoriented (according to EBSD and Raman scattering) zones of the samples.

СК ($x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$) тензор \mathbf{R} в записывается в виде

$$\mathbf{R}_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{R}_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{R}_z = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где d – ненулевые компоненты поляризуемости кристалла. В идеальной структуре алмаза $d_{LO} = d_{TO}$ и в его спектре КРС наблюдается одна трехкратно вырожденная мода F_{2g} при $\approx 1332 \text{ см}^{-1}$, связанная с колебаниями двух углеродных подрешеток относительно друг друга.

Для сопоставления с экспериментальными данными расчет круговых диаграмм интенсивности по формуле (1) производился в лабораторной СК (X, Y, Z), связанной со спектрометром. Направления падающего и рассеянного излучения в лабораторной СК сонаправлены с Z и $-Z$ соответственно. Направление поляризации падающего излучения \vec{e}_i параллельно оси X , а после поворота образца на 90° вокруг направления падающего излучения становится параллельно оси Y . Направление поляризации регистрируемого рассеянного излучения \vec{e}_s определяется углом поворота полуволнового фильтра. Значения углов ψ_s составляли от 0° до 360° , $\psi_i = 0^\circ, 90^\circ$.

Векторы \vec{e}_i и \vec{e}_s в ЛСК имеют следующий вид:

$$\vec{e}_i = \begin{bmatrix} \cos \psi_i \\ \sin \psi_i \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \vec{e}_s = \begin{bmatrix} \cos \psi_s \\ \sin \psi_s \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Для записи тензора \mathbf{R} (формула 3) в лабораторной СК производится его преобразование с помощью матрицы поворота (формула 5), совмещающей кристаллографическую и лабораторную СК; применялись повороты Эйлера вида $Z - Y - Z$ (поворот кристаллографической СК вокруг оси z на угол α , затем вокруг оси y на угол β и далее вокруг оси z на угол γ):

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \cos \beta \\ \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ \sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{bmatrix}. \quad (5)$$

С учетом выражений (1–5) значение интенсивности I_s колебательной моды F_{2g} алмаза записывается в общем виде:

$$I_s = C_1(\alpha, \beta, \gamma, \psi_i) + C_2(\alpha, \beta, \gamma, \psi_i) \sin(2\psi_s) + C_3(\alpha, \beta, \gamma, \psi_i) \cos(2\psi_s), \quad (6)$$

где C_i – коэффициенты, зависящие от углов Эйлера; α, β, γ – между направлениями осей XYZ лабораторной СК и кристаллографическими осями кристалла xyz ; ψ_i, ψ_s – углы между осью X лабораторной СК и направлениями поляризации падающего и рассеянного света соответственно.

Определение ориентировок поверхности монокристаллов алмаза обеспечивалось подгонкой рассчитанных угловых диаграмм интенсивности рассеяния (формула 6) к измеренным при варьировании значений углов α, β, γ . Расчеты проводились по авторской компьютерной программе в среде MATLAB, основанной на нелинейной минимизации $fmincon$ разницы расчетных и экспериментальных диаграмм (Богданова, Шапова, 2023).

Анализ вариаций положения и формы спектральной линии F_{2g} . По экспериментальным данным определялись положение максимума линии (p), ее ширина на половине высоты (FWHM), доля гауссова (g) и лоренцева ($1-g$) вкладов в уширение, интегральная интенсивность (A). Эти параметры составляли основу для анализа физической природы изменения спектров.

Значения p и FWHM находили с помощью аппроксимации контура спектральной линии функцией Фойгта $F_V(x)$ (программное обеспечение OriginPro, LabSpec). Аппроксимация функцией Фойгта обеспечивает хорошую подгонку формы спектра как в центральной части, так и на краях пика (Jain et al., 2018; Major et al., 2022), что особенно важно для анализа малых изменений колебательной моды алмаза в пределах одного монокристалла. Фиксация в расчете ширины гауссова вклада, определяемого в некоторых случаях только спектральным разрешением s прибора, позволяет рассчитать истинный (лоренцев) вклад в ширину линии. Неопределенность значений p и FWHM, найденных путем аппроксимации, зависела от соотношения сигнал/шум экспериментального спектра и составляла величину от ≈ 0.01 до $\approx 0.001 \text{ см}^{-1}$; в первом случае значения p и FWHM приведены с точностью до первого знака, во втором – до второго знака после запятой.

При обработке больших массивов спектральных данных для корректировки ширины линии на спектральное разрешение s прибора использовали приближенную формулу (Vácz, 2014):

$$\text{FWHM}_L \approx \text{FWHM}_V - \frac{\text{FWHM}_G^2}{0.9\text{FWHM}_V + 0.1\text{FWHM}_G}, \quad (9)$$

где полагали $\text{FWHM}_G = s$.

Значения доли гауссова (g) и лоренцева ($1-g$) вкладов в уширение оценивали подгонкой функцией псевдо-Фойгта:

$$F_{PV}(x) = gF_G(x) + (1-g)F_L(x). \quad (10)$$

Использование такой аппроксимации лишь незначительно отличается от подгонки по Фойгту (Jain et al., 2018; Major et al., 2022) и дает возможность независимой оценки доли гауссова вклада g , который в общем случае может быть связан не только с функцией пропускания спектрометра s , но и с неоднородным уширением спектральной линии образца.

Ранее в работах (Surovtsev, Kupriyanov, 2015, 2017) показано, что линия КРС при 50 К у низкопримесного (с концентрацией азота менее 1 г/т) низкодиффектного (плотность дислокаций 10^2 – 10^3 см $^{-2}$) синтетического НРНТ алмаза имеет лоренцеву форму, а гауссов вклад в ее уширение обусловлен влиянием только спектрального разрешения спектрометра. Последнее зависит от входных (выходных) щелей, значения конфокальной диафрагмы, дисперсии дифракционной решетки, длины волны регистрируемого излучения. Лоренцева (истинная) ширина линии КРС в алмазе, определяемая временем жизни фонона, составляет при 300 К величину 1.50–1.55 см $^{-1}$ (Surovtsev, Kupriyanov, 2015); указанное значение принято нами в качестве нижнего предела ширины линии и для природного алмаза.

Особенности аппроксимации колебательной моды F_{2g} при 300 К по Лоренцу, Фойгту и псевдо-Фойгту проанализированы нами на примере син-

тетического азотсодержащего образца 52735_1-5 (рис. 2). Установлено, что экспериментальный контур незначительно отличается от лоренцева. Аппроксимация по Фойгту с фиксацией гауссова уширения, равного спектральному разрешению прибора $s = 0.6$ см $^{-1}$, улучшает аппроксимацию: получено удовлетворительное согласие эксперимента и модели в интервале изменения интенсивности, составляющем почти ≈ 2.5 порядка, при значении ширины $FWHM_V = 1.83$ см $^{-1}$ и $w_L = 1.62$ см $^{-1}$. Наилучшая аппроксимация в интервале трех порядков интенсивности обеспечивается функцией псевдо-Фойгта при $FWHM_{PV} = 1.87$ см $^{-1}$ и гауссовом вкладе $g_G = 0.16$, который, очевидно, содержит как аппаратное уширение, так и незначительный температурный вклад. После корректировки на спектральное разрешение значение $FWHM_{corr}$ составляет 1.67 см $^{-1}$ и удовлетворительно согласуется с данными для азотсодержащих алмазов при 300 К (Surovtsev, Kupriyanov, 2017). При анализе спектров при-

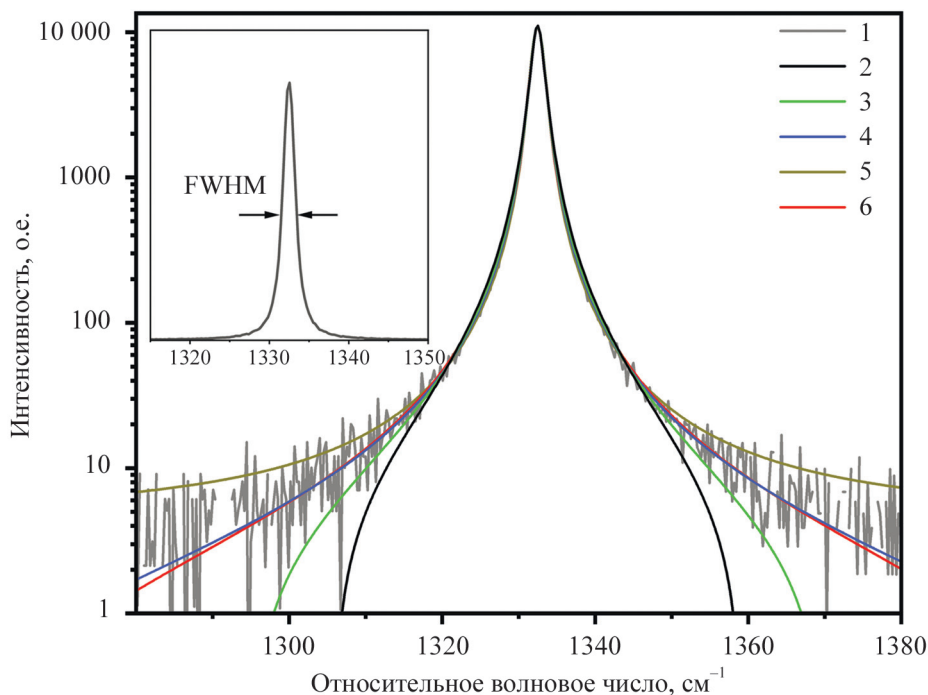


Рис. 2. Аппроксимация формы спектральной линии F_{2g} в синтетическом алмазе 52735_1-5 (1) различными функциями: контуром Лоренца ($FWHM_L = 1.77$ см $^{-1}$) (2), Фойгта (3–5: 3 – $FWHM_V = 1.83$ см $^{-1}$, $w_L = 1.62$ см $^{-1}$ при $w_G = \text{const} = 0.6$ см $^{-1}$; 4 – $FWHM_V = 1.92$ см $^{-1}$, $w_L = 1.37$ см $^{-1}$ при $w_G = \text{const} = 1.0$ см $^{-1}$; 5 – $FWHM_V = 1.87$ см $^{-1}$, $w_L = 1.51$ см $^{-1}$ при $w_G = \text{const} = 0.8$ см $^{-1}$), псевдо-Фойгта ($FWHM_{PV} = 1.87$ см $^{-1}$, $g_G = 0.16$, $FWHM_{corr} = 1.67$ см $^{-1}$ при $s = 0.6$ см $^{-1}$) (6).

Спектр показан в логарифмическом масштабе интенсивности, врезка – вид спектра в линейном масштабе.

Fig. 2. Approximation by different functions of the shape of the experimentally obtained spectral line F_{2g} (1) in synthetic diamond 52735_1-5 by the Lorentz function ($FWHM_L = 1.77$ см $^{-1}$) (2), by the Voigt function (3–5: 3 – $FWHM_V = 1.83$ см $^{-1}$, $w_L = 1.62$ см $^{-1}$ at $w_G = \text{const} = 0.6$ см $^{-1}$; 4 – $FWHM_V = 1.92$ см $^{-1}$, $w_L = 1.37$ см $^{-1}$ at $w_G = \text{const} = 1.0$ см $^{-1}$; 5 – $FWHM_V = 1.87$ см $^{-1}$, $w_L = 1.51$ см $^{-1}$ at $w_G = \text{const} = 0.8$ см $^{-1}$), by the pseudo-Voigt function ($FWHM_{PV} = 1.87$ см $^{-1}$, $g_G = 0.16$, $FWHM_{corr} = 1.67$ см $^{-1}$ at $s = 0.6$ см $^{-1}$) (6).

The spectrum and approximations are on a logarithmic scale in intensity. The inset shows the spectrum on a linear scale.

родных алмазов далее предполагается, что в образцах с $g_G > \approx 0.16$ могут присутствовать дополнительные факторы неоднородного уширения, связанные с несовершенством кристаллической структуры, в частности дефекты различной размерности, вариации плотности, неоднородное распределение напряжений. Отметим, что совместный анализ вариаций положения, ширины и гауссова вклада в уширение может дать информацию о физической природе структурных нарушений.

Визуализация структурной неоднородности природного алмаза. По параметрам спектров КРС нами выполнено поверхностное 2D-картирование кристаллов. Подобный методический прием эффективен при анализе распределения напряжений в кристаллах алмаза (см., например, (Nasdala et al., 2005; Feng et al., 2010; Di Liscia et al., 2013; Jasbeer et al., 2016)). Для получения статистической информации о кристалле в целом результаты представлены в виде диаграмм частоты встречаемости положения и ширины колебательной моды F_{2g} на его поверхности, что позволило рассчитать характеристики соответствующих распределений. Представляется, что подобные диаграммы перспективны при сопоставлении структурной неоднородности образцов и их типизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение кристаллографической ориентировки образцов алмаза и внутренних разориентировок. Экспериментально полученные круговые диаграммы интенсивности КРС синтетических образцов 52735_1-5 и C23 от направления поляризации рассеянного излучения приведены на рис. 3а, б вместе с результатами подгоночных расчетов по соотношению (6). Наилучшее согласие эксперимента и расчета получено при углах ZYZ поворота Эйлера (13, 11, 38) и (80, 63, 28) соответственно. Полусные фигуры показаны на рис. 3в, г. Плоскости поверхности образцов близки к (100) и (111) соответственно (рис. 3д, е), что согласуется с данными их пробоподготовки. Погрешность определения ориентировки нормали к поверхности образцов составляла $\approx 8\text{--}15^\circ$, что близко по величине к погрешности установки угла $\psi_s \approx 10^\circ$ в процессе измерения. Таким образом, корректность процедуры определения ориентировок подтверждена на синтетических образцах, рассматриваемых как референсные.

Определение разориентировок природного образца проиллюстрировано на примере кристалла Inter-66, имеющего выраженную ориентационную зональность в виде зон I и II, зафиксированных по данным EBSD. Круговые диаграммы интенсивности КРС образца в зависимости от направления поляризации рассеянного излучения приведены на рис. 4а, б. Наилучшее согласие эксперимен-

та и расчета получено при углах ZYZ поворота Эйлера (87, 54.6, 77) и (35, 70, 65) в зонах I и II соответственно (рис. 4в). Взаимная разориентировка зон, найденная расчетом угла поворота, совмещающего эти две ориентации (пакет *mtex* в программе MATLAB), составила 60° . Это значение согласуется с разориентацией зон на 60° по данным EBSD (рис. 4г). Ориентационная зональность образца четко видна также на распределении интенсивности поляризованного спектра КР по поверхности кристалла (рис. 4д), однако картина при этом осложнена влиянием других эффектов (см. ниже). Тем не менее картирование по интенсивности поляризованного спектра может быть использовано для первичной экспрессной оценки наличия разориентировок. Отметим, что дефекты 60-градусных разориентировок типичны для алмаза, в котором, как и в других ГЦК-материалах, плоскости {111} являются плоскостями скольжения с перемещением в направлении $\langle 110 \rangle$. Плоскости {111} – это также плоскости двойникования, причем отражение в плоскости {111} эквивалентно повороту на 60° вокруг оси $\langle 111 \rangle$ (Howell et al., 2015). Двойникование, в том числе микродвойникование, в алмазе может происходить как во время роста, так и при деформациях (Christian, Mahajan, 1995; Tomlinson et al., 2011).

Из числа исследованных образцов кристалл 20511 тоже характеризуется наличием разориентировок. Для двух зон I и II рассчитанные значения углов Эйлера составили (32, 36, 11) и (74, 31, 53) соответственно. Рассчитанная разориентация зон – 80° . Разориентировка сопровождается контрастом как по интенсивности поляризованного КРС, так и по КЛ.

Таким образом, алгоритм измерения круговых диаграмм интенсивности КРС с угловым разрешением поляризации эффективен для определения разориентации фрагментов поверхности алмаза. Факт наличия разориентировок фрагментов поверхности алмаза может быть экспрессно выявлен картированием по интенсивности поляризованного спектра КРС.

Определение внутренней структурной неоднородности. Карты распределения параметров положения максимума линии p , измеренной ширины FWHM, доли гауссова вклада g в уширение спектральной линии по поверхности образцов представлены на рис. 5. Для синтетических кристаллов 52735_1-5 (см. рис. 5а–в) и C23 (см. рис. 5г–е) выявляется зональность, связанная с различием в секторах роста концентрации легирующего элемента N и B соответственно. С ростом концентрации азота положение линии практически не изменяется – $\approx 1332.4\text{--}1332.5\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5а), однако четко проявлена зональность по ширине линии: наблюдается рост FWHM от ≈ 1.8 до 2.0 см^{-1} при переходе от бесцветной области 1 к окрашенной в желтый цвет

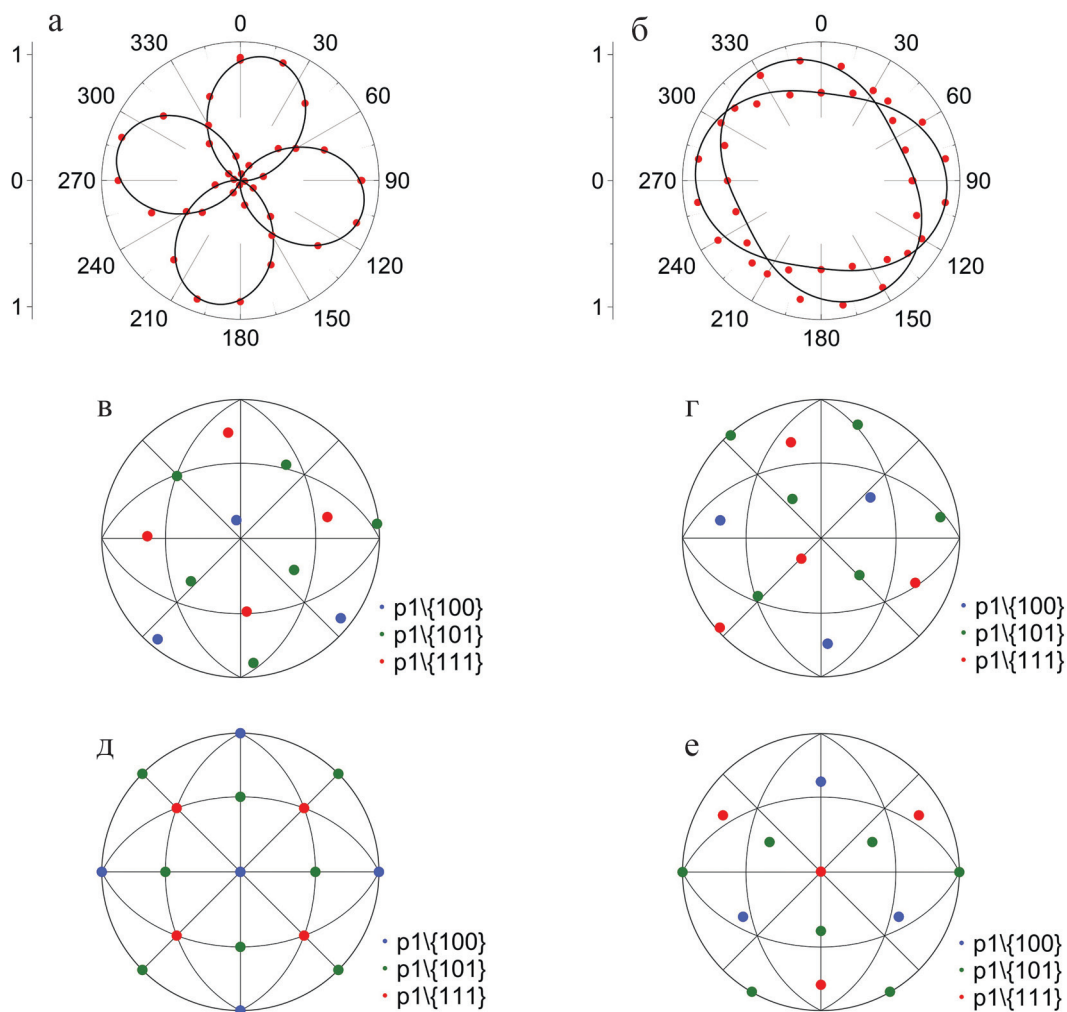


Рис. 3. Круговые диаграммы зависимости интенсивности колебательной моды F_{2g} от направления поляризации образцов 52735_1-5 (а) и C23 (б) (рассчитанные углы Эйлера (13, 11, 38) и (80, 63, 28)), полюсные фигуры, соответствующие углам Эйлера для образцов 52735_1-5 (в) и C23 (г), и их сопоставление с модельными фигурами для ориентировок (001) и (111) (д, е).

Здесь и на рис. 4: красные точки – эксперимент, линии – расчет.

Fig. 3. Circular diagrams of the dependence/function of the F_{2g} vibrational mode intensity on the polarization direction of the 52735_1-5 (a) and C23 (б) samples (calculated Euler angles (13, 11, 38) and (80, 63, 28)), pole figures corresponding to the Euler angles for the 52735_1-5 (в) and C23 (г) samples and their comparison with model figures for orientations (001) and (111) (д, е).

Hereinafter in Fig. 4: red dots – experiment, lines – calculation.

области 2 с повышенной концентрацией азота (см. рис. 5б). Этот результат согласуется с известными данными о линейной зависимости ширины колебательной моды от содержания азота (Surovtsev et al., 1999; Surovtsev, Kuprianov, 2017). При этом $g \approx 0.20$ (см. рис. 5в) в высокоазотной области 2 не превышает значений g в области 1, что подтверждает факт лоренцева уширения линии за счет индуцированного примесями уменьшения времени жизни фона, отмеченный в цитированных работах. Анализ формы линии показал небольшое снижение

гауссова вклада g высокоазотной области 2, что, вероятно, обусловлено снижением доли вклада спектрального разрешения $s = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ в более широкую линию; этот факт не несет какой-либо структурной информации. В кристалле C23 с ростом концентрации бора обнаружены сдвиг максимума от 1333.0 до 1332.8 cm^{-1} (см. рис. 5г) с одновременным уширением линии, что согласуется с данными (Srimongkon et al., 2016; Mortet et al., 2020).

В кристалле Inter-66 (см. рис. 5ж–и) обнаружена зональность по всем трем параметрам спектров, а

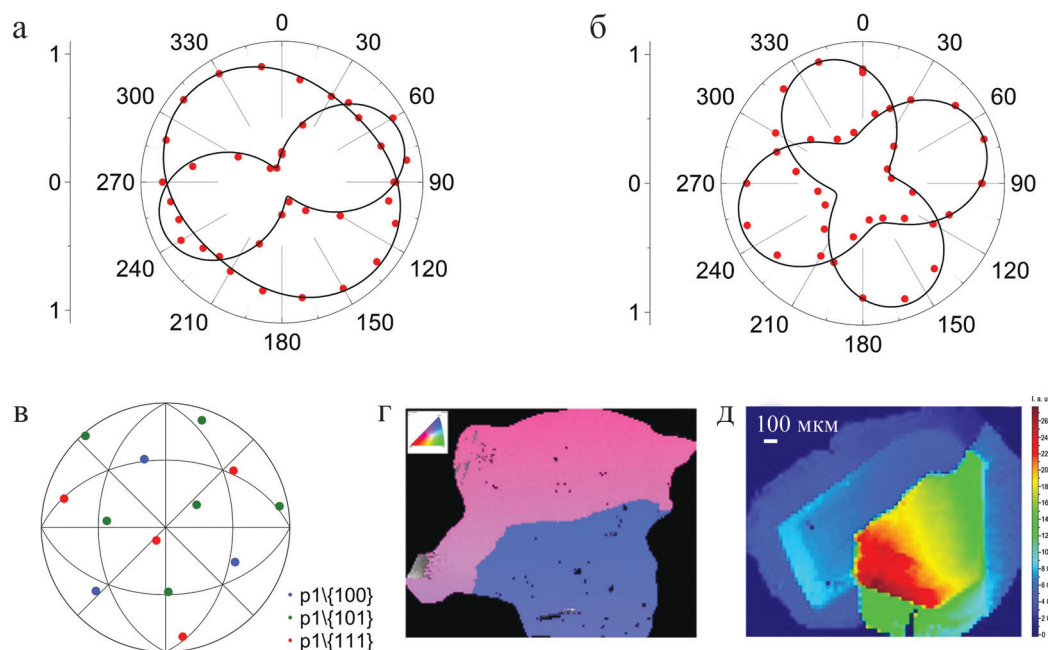


Рис. 4. Круговые диаграммы зависимости интенсивности колебательной моды F_{2g} от направления поляризации для зон I–II (а, б) образца Inter-66 (рассчитанные углы Эйлера (87, 54.6, 77) и (35, 70, 65) соответственно); полюсная фигура, соответствующая углам Эйлера в зоне I (в); карта EBSD центрального фрагмента поверхности образца (г; синий и розовый цвета – зоны I и II, разориентированные на 60° друг относительно друга); карта распределения интенсивности КРС моды F_{2g} в поляризованном спектре (д).

Fig. 4. Circular diagrams of the dependence of the F_{2g} vibrational mode intensity on the polarization direction for zones I–II (а, б) of the Inter-66 sample (calculated Euler angles (87, 54.6, 77) and (35, 70, 65), respectively); pole figure corresponding to the Euler angles in zone I (в); EBSD map of the central fragment of the sample surface (г; blue and pink colors are zones I and II disoriented by 60° relative to each other); map of the Raman scattering intensity distribution of the F_{2g} mode (д).

также по интенсивности поляризованного спектра (см. рис. 4д). Наиболее ярко зональность выражена на карте измеряемой ширины (см. рис. 5з), на которой определяются центральная область ($\text{FWHM} \approx 1.8\text{--}2.0 \text{ см}^{-1}$) и трехслойная “кайма” (тонкий внутренний слой $\approx 2.5 \text{ см}^{-1}$, промежуточный $\approx 3.7\text{--}4.5 \text{ см}^{-1}$, внешний $2.8\text{--}3.2 \text{ см}^{-1}$). Эти факты указывают на высокую степень совершенства кристаллической структуры центральной части, близкую или превосходящую таковую в синтетических образцах 52735_1-5 и C23. Распределение структурных (примесных) дефектов в кайме неоднородно с их наибольшей концентрацией в промежуточном слое. Вариации положения линии ($\rho \approx 1331.5\text{--}1332.2 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются в центральной части кристалла (см. рис. 5ж); они свидетельствуют о сжатии вблизи каймы и двойниковой границы и растяжении вдали от границ кристалла. Оценка минимального значения соответствующего напряжения, по (Grimsditch et al., 1978), дает значение 0.7 ГПа. Низкие значения g в центральной части, внутренней и промежуточной каймах указывают на преимущественно лоренцев характер уширения линии и позволяют предполагать примесную природу де-

фектности. Напротив, во внешней кайме значения $g \approx 0.30\text{--}0.40$ значительно превышают аппаратный гауссов вклад и указывают на структурное разупорядочение.

Внутреннее строение кристалла Mir-2 (см. рис. 5к–м) в целом аналогично таковому для алмаза Inter-66. Центральная область ($\text{FWHM} \approx 2.3\text{--}3.2 \text{ см}^{-1}$) является менее дефектной, чем периферия ($\text{FWHM} \approx 3.2\text{--}4.2 \text{ см}^{-1}$). Разброс значений положения моды по кристаллу ($\approx 1332.3\text{--}1333.3 \text{ см}^{-1}$) указывает на наличие внутренних напряжений; гауссов вклад в уширение в области каймы ($g \approx 0.30\text{--}0.40$) превышает значение аппаратного уширения и свидетельствует о наличии структурных дефектов. Близкий характер распределения спектральных параметров обнаружен и в образце Airh-25 (см. рис. 5н–п), однако их вариации более значительны, что указывает на более высокую степень разупорядочения структуры.

Спектральные параметры кристалла 10913 (см. рис. 5р–т) демонстрируют концентрическую зональность как по ширине линии ($\text{FWHM} \approx 2.5\text{--}2.7 \text{ см}^{-1}$ в центре кристалла и в “кайме”, чередующиеся зоны с $\text{FWHM} \approx 2.3\text{--}2.4 \text{ см}^{-1}$ и $\approx 2.0\text{--}2.1 \text{ см}^{-1}$

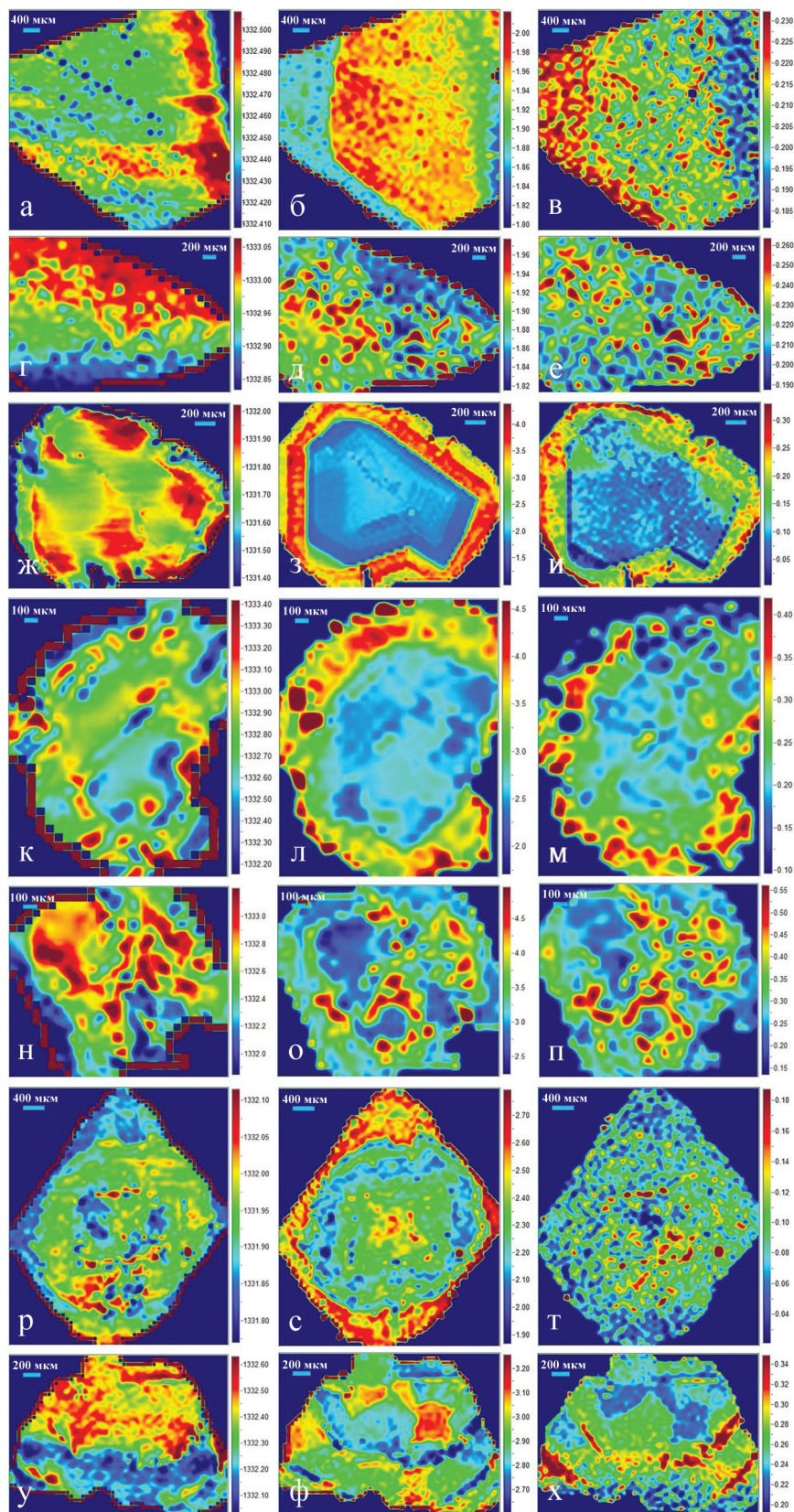


Рис. 5. Карты распределения спектральных параметров положения p , см^{-1} (а, г, ж, к, н, р, у), измеренной ширины FWHM, см^{-1} (б, д, з, л, о, с, ф) и значения гауссова вклада g , отн. ед., в уширение колебательной моды при $T = 300 \text{ K}$ (в, е, и, м, п, т, х) образцов 527351_5 (а–в), C-23 (г–е), Inter-66 (ж–и), Mir-2 (к–м), Airh-25 (н–п), 10913 (р–т), 20511 (у–х).

Fig. 5. Distribution maps of p , cm^{-1} , position (а, г, ж, к, н, р, у), measured FWHM, cm^{-1} , width (б, д, з, л, о, с, ф) and the Gaussian contribution g , a.u., to the broadening of the F_{2g} vibrational mode at $T = 300$ K (в, е, и, м, п, т, х) in diamond samples: 527351_5 (а–в), C-23 (г–е), Inter-66 (ж–и), Mir-2 (к–м), Airh-25 (н–п), 10913 (р–т), and 20511 (у–х).

от центра к “кайме”), так и по положению ($p \approx 1331.8\text{--}1332.1$ cm^{-1}). Значение параметра g уширения линии практически постоянно в пределах кристалла и не превышает гауссова аппаратного вклада. Можно предполагать, что структурная неоднородность данного кристалла обусловлена в основном неоднородным (концентрическим) распределением концентрации примесей, например азота, что также приводит к наличию полей структурных напряжений.

В кристалле 20511 (см. рис. 5у–х) обнаружена сложная внутренняя зональность, связанная как с разориентировкой зон I и II, так и с различием их напряженного состояния. Для зоны I характерны значения $p \approx 1332.1\text{--}1332.4$ cm^{-1} и $\text{FWHM} \approx 3$ cm^{-1} ,

тогда как для зоны II положение линии смещено в высокоэнергетическую область $\approx 1332.4\text{--}1332.7$ cm^{-1} . Ширина $\approx 2.7\text{--}3.1$ cm^{-1} и доля гауссова вклада в зоне II варьируются, причем рост FWHM сопровождается уменьшением g в пределах $\approx 0.22\text{--}0.26$ и наоборот. Последнее указывает на определяющую роль примесей, вызывающих лоренцево уширение. На границе зон I и II значение g достигает высоких значений $\approx 0.32\text{--}0.34$, что позволяет предполагать высокую концентрацию структурных дефектов.

Обобщенная диаграмма $p\text{--FWHM}_{\text{corr}}$ для спектральной линии F_{2g} в исследованных алмазах представлена на рис. 6. С учетом литературных данных, обзор которых приведен во введении, упрощен-

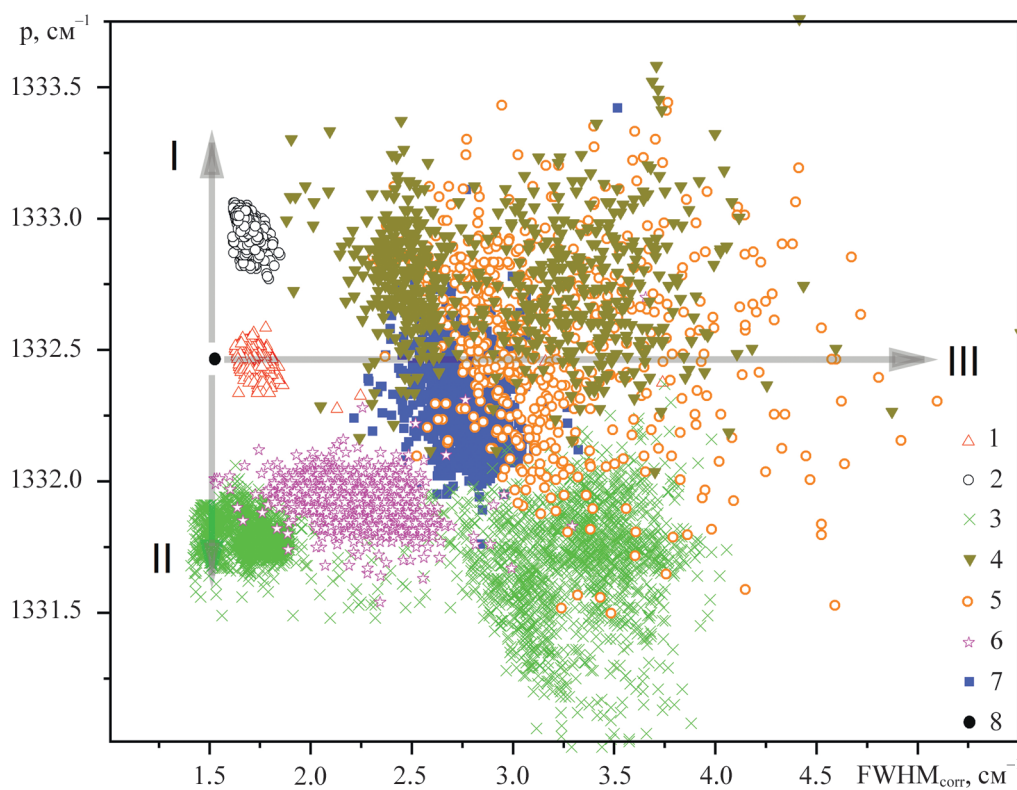


Рис. 6. Соотношение положения p и ширины $\text{FWHM}_{\text{corr}}$ колебательной моды F_{2g} алмаза.

1 – 52735, 2 – C-23, 3 – Inter-66, 4 – Mir-2, 5 – Airh-25, 6 – 10913, 7 – 20511, 8 – данные для низкопримесного низкодефектного синтетического НРПТ образца при $T = 300$ K в соответствии с (Surovtsev, Kupriyanov, 2015). Стрелки схематически показывают тренды уменьшения (I), увеличения (II) постоянной решетки и роста степени структурного беспорядка (III).

Fig. 6. Correlation of p position and $\text{FWHM}_{\text{corr}}$ width of the F_{2g} vibrational mode at $T = 300$ K in diamond samples.

1 – 52735, 2 – C-23, 3 – Inter-66, 4 – Mir-2, 5 – Airh-25, 6 – 10913, 7 – 20511, and 8 – low-impurity low-defect synthetic HPHT diamond according to (Surovtsev, Kupriyanov, 2015). Arrows correspond to the trends of decreasing/increasing lattice constant (I, II) and increasing the degree of structural disorder (III).

ная интерпретация экспериментальных результатов может быть выполнена в рамках трех трендов: уменьшения/увеличения (I, II) постоянной решетки и роста структурного разупорядочения (III) относительно низкопримесного низкодефектного синтетического НРНТ алмаза согласно данным (Surovtsev, Kupriyanov, 2015). Синтетические образцы и центральная зона образца Inter-66 из кимберлитов соответствуют трендам I и II, периферия кристалла Inter-66 и образцы Mir-2 и Airh-25 испытывают влияние всех трех трендов I–III, образцы из россыпей 10913 и 20511 занимают промежуточное положение.

Таким образом, распределения спектральных параметров по поверхности алмаза позволяют разделить исследованные образцы на группы, различающиеся по характеру внутренней структурной неоднородности. Учитывая большую статистику сбора спектральной информации с поверхности каждого образца, содержащую порядка 10^3 аналитических точек, и полный охват поверхности картированием, для этой цели можно использовать диаграммы

частоты встречаемости спектральных параметров (рис. 7). Для синтетических образцов характерны узкие унимодальные распределения $FWHM_{\text{corr}}$ и p , например, в образце 52735_1-5 их средние значения и ширина 2σ распределения составляют следующие величины: $FWHM_{\text{corr cp}} = 1.8 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma_{FWHM} = 0.1 \text{ см}^{-1}$, $p_{\text{cp}} = 1332.5 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma_p = 0.04 \text{ см}^{-1}$, для алмазов из кимберлитов – широкие, в том числе бимодальные, распределения с возможностью дискриминации зон, в частности, в образце Mir-2 две зоны 1 и 2 с $FWHM^{(1)}_{\text{corr cp}} = 2.5 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma^{(1)}_{FWHM} = 0.2 \text{ см}^{-1}$, $FWHM^{(2)}_{\text{corr cp}} = 3.3 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma^{(2)}_{FWHM} = 0.6 \text{ см}^{-1}$, $p^{(1,2)}_{\text{cp}} = 1332.8 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma^{(1,2)}_p = 0.44 \text{ см}^{-1}$; в образцах из россыпей Западного Приуралья существенно более компактные распределения параметров, в частности, в обр. 10913 $FWHM_{\text{corr cp}} = 2.2 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma = 0.4 \text{ см}^{-1}$, $p_{\text{cp}} = 1331.9 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma_p = 0.14 \text{ см}^{-1}$. Статистические характеристики неоднородности могут применяться в качестве одного из типоморфных признаков коренного источника алмазов. Предложенные диаграммы перспективно использовать для сопоставления и типизации образцов.

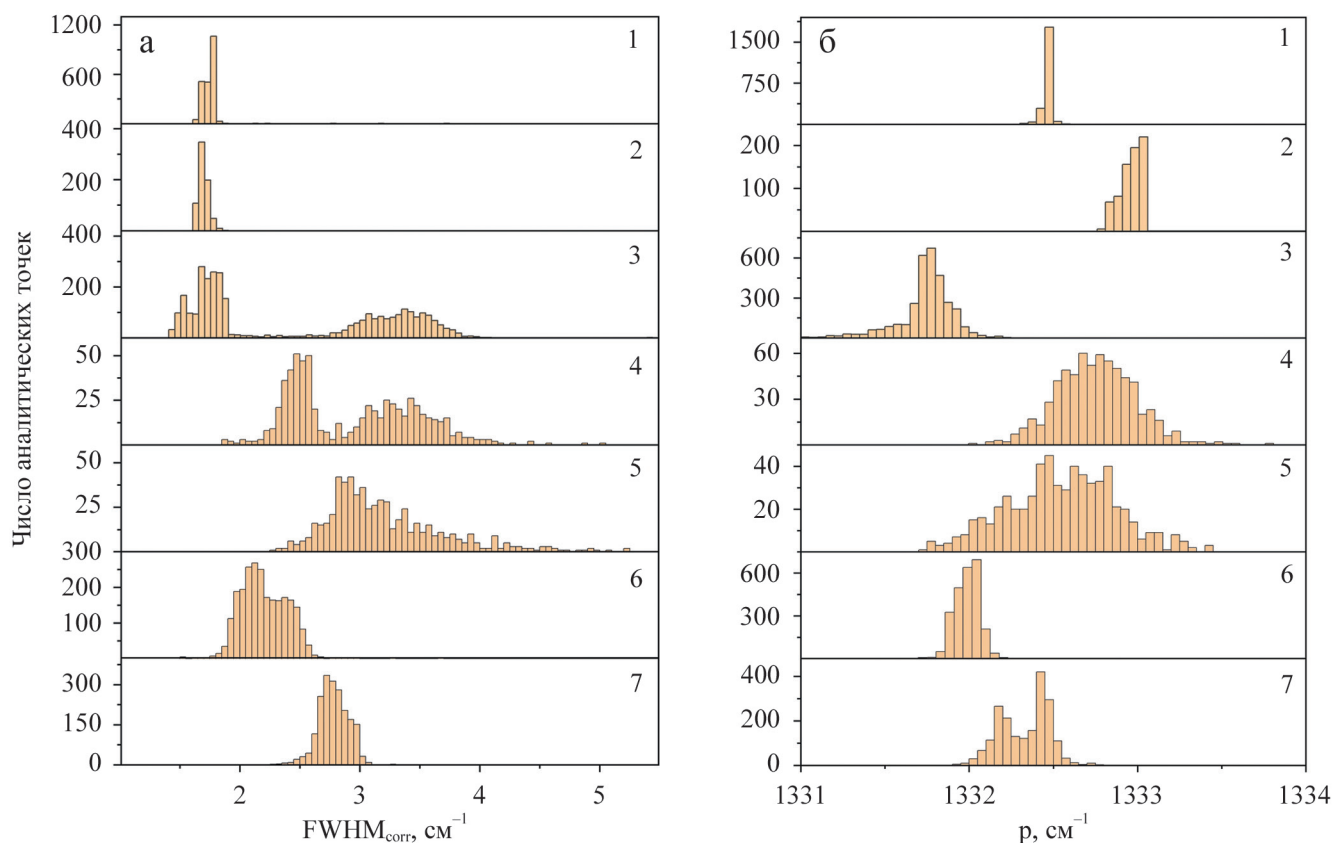


Рис. 7. Распределения ширины $FWHM_{\text{corr}}$ (а) и положения p (б) колебательной моды F_{2g} по поверхности образцов алмаза 52735_1-5 (1), C-23 (2), Inter-66 (3), Mir-2 (4), Airh-25 (5), 10913 (6), 20511 (7).

Fig. 7. Distributions of $FWHM_{\text{corr}}$ width (a) and p position (б) of the F_{2g} vibrational mode over the surface of diamond samples 52735_1-5 (1), C-23 (2), Inter-66 (3), Mir-2 (4), Airh-25 (5), 10913 (6) and 20511 (7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлено описание отработанных методических приемов исследования внутренней структурной неоднородности кристаллов природного алмаза, основанных на конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации, в том числе с угловым разрешением, при высоком спектральном ($0.5\text{--}0.6\text{ см}^{-1}$) и пространственном (1 мкм) разрешении. Параметры колебательной моды F_{2g} в алмазе (положение, ширина, интенсивность, форма, в том числе доля гауссова и лоренцева вкладов в уширение) определяются суперпозиционным влиянием ряда факторов, в числе которых тип и содержание структурных напряжений, деформаций, различных типов дефектов, а также ориентировка кристаллографических осей кристалла относительно направлений падающего и рассеянного лучей и направлений их электрических векторов поляризации. Реализованная аналитическая процедура включает в себя следующее: 1) анализ кристаллографической ориентировки образца в системе координат спектрометра и возможных разориентировок его фрагментов с погрешностью $\approx 8\text{--}15^\circ$; 2) визуализацию распределения структурных напряжений, деформаций, двойников, примесных дефектов и их ассоциатов на основе картирования поверхности образцов по спектральным параметрам колебательной моды F_{2g} ; 3) получение статистических характеристик внутренней структурной неоднородности образцов на основе диаграмм частоты встречаемости спектральных параметров при их статистически значимом количестве ($\approx 10^3$): унимодальности (уни-, бимодальные распределения), ширины распределений (от ≈ 0.1 до $\approx 0.6\text{ см}^{-1}$ для $\text{FWHM}_{\text{сорт}}$ и от ≈ 0.04 до $\approx 0.6\text{ см}^{-1}$ для положения линии). Апробация методических приемов выполнена на примере двух синтетических CVD-монокристаллов алмаза, допированных азотом и бором; возможность типизации природных образцов по статистическим характеристикам внутренней неоднородности рассмотрена на примере образцов из кимберлитовых трубок Якутии и россыпей Западного Приуралья. Показана возможность применения статистических характеристик неоднородности в качестве типоморфного признака коренного источника алмазов; предложенные диаграммы перспективно использовать для сопоставления и типизации образцов.

Благодарности

Авторы благодарны Д.А. Зедгенизову, Н.В. Губанову за предоставление образцов из кимберлитов и И.В. Клепикову за предоставление синтетических образцов. Авторы благодарны Г.Б. Михалевскому за получение катодолюминесцентных изображений образцов и Н.С. Чебыкину за измерение карты обратно-рассеянных электронов одного из кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданова Л.И., Щапова Ю.В. (2023) Свидетельство о государственной регистрации программы № 2023668438 от 28 августа 2023 г., правообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук.
- Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. (1986) Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 224 с.
- Булатов В.А., Щапова Ю.В., Замятин Д.А., Сушанек Л.Я., Каменецких А.С., Вотяков С.Л. (2023) Анализ химического состава и структуры пленок сложных оксидов микронной толщины методами электронно-зондового микроанализа и конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (на примере пленки MgAl_2O_4 на SiO_2). *Журн. аналитич. химии*, **78**(12), 1106–1118. <https://doi.org/10.31857/S0044450223120034>
- Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. (2020) (Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, Д.А. Замятин, М.В. Червяковская, Е.А. Панкрушина. Под ред. С.Л. Вотякова). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 424 с.
- Afanasiev V., Ugapeva S., Babich Y., Sonin V., Logvinova A., Yelisseyev A., Goryainov S., Agashev A., Ivanova O. (2022) Growth. Story of One Diamond: A Window to the Lithospheric Mantle. *Minerals*, **12**, 1048. <https://doi.org/10.3390/min12081048>
- Bensalah H., Stenger I., Sakr G., Barjon J., Bachelet R., Tal-laie A., Achard J., Vaissiere N., Lee K.H., Saada S., Arnault J.C. (2016) Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium. *Diamond Relat. Mater.*, **66**, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.04.006>
- Blank V.D., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Kuznetsov M.S., Mavrin B.N., Nosukhin S.A., Terentiev S.A. (2008) Raman scattering by defect-induced excitations in boron-doped diamond single crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 1840–1843. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.07.004>
- Cerdeira F., Buchenauer C.J., Pollak F.H., Cardona M. (1972) Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond-and zinc-blende-type semiconductors. *Phys. Rev. B*, **5**, 580–593. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.580>
- Crisci A., Baillet F., Mermoux M., Bogdan G., Nesládek M., Haenen K. (2011) Residual strain around grown-in defects in CVD diamond single crystals: A 2D and 3D Raman imaging study. *Phys. Status Solidi (A)*, **208**(9), 2038–2044. <https://doi.org/10.1002/pssa.201100039>
- Christian J.W., Mahajan S. (1995) Deformation twinning. *Progr. Mater. Sci.*, **39**, 1–157. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00007-7](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00007-7)
- Di Liscia E.J., Álvarez F., Burgos E., Halac E.B., Huck H., Reinoso M. (2013) Stress Analysis on Single-Crystal Diamonds by Raman Spectroscopy 3D Mapping. *Mater. Sci. Appl.*, **4**, 191–197. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.43023>

- Feng Z.B., Chayahara A., Mokuno Y., Yamada H., Shikata S. (2010) Raman spectra of a cross section of a large single crystal diamond synthesized by using microwave plasma CVD. *Diamond Relat. Mater.*, **19**, 171-173. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.10.002>
- Green B.L., Collins A.T., Breeding C.M. (2022) Diamond Spectroscopy, Defect Centers, Color, and Treatments. *Rev. Miner. Geochem.*, **88**, 637-688. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2022.88.12>
- Grimsditch M.H., Anastassakis E., Cardona M. (1978) Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond. *Phys. Rev. B*, **18**, 901-904. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.901>
- Hanzawa H., Umemura N., Nisida Y., Kanda H., Okada M., Kobayashi M. (1996) Disorder effects of nitrogen impurities, irradiation-induced defects, and ¹³C isotope composition on the Raman spectrum in synthetic Ib diamond. *Phys. Rev. B*, **54**, 3793-3799. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.3793>
- Howell D., Fisher D., Piazzolo S., Griffin W.L., Sibley S.J. (2015) Pink color in Type I diamonds: Is deformation twinning the cause? *Amer. Miner.*, **100**, 1518-1527. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5044>
- Ichikawa K., Shimaoka T., Kato Y., Koizumi S., Teraji T. (2020) Dislocations in chemical vapor deposition diamond layer detected by confocal Raman imaging. *J. Appl. Phys.*, **128**, 155302. <https://doi.org/10.1063/5.0021076>
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. (1999) Raman barometry of diamond formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **173**, 351-360. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00235-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00235-6)
- Jain V., Biesinger M.C., Linford M.R. (2018) The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) Functions in the Context of Peak Fitting X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Narrow Scans. *Appl. Surf. Sci.*, **34**. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.190>
- Jasbeer H., Williams R.J., Kitzler O., McKay A., Sarang S., Lin J., Mildren R.P. (2016) Birefringence and piezo-Raman analysis of single crystal CVD diamond and effects on Raman laser performance. *J. Optic. Soc. Amer. B*, **33**(3), B56-B64. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.33.000B56>
- Kagi H., Otake S., Fukura S., Zedgenizov D.A. (2009) Raman spectroscopic estimation of depth of diamond origin: technical developments and the application. *Russ. Geol. Geophys.*, **50**, 1183-1187. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2009.11.016>
- Lang A.R., Moore M., Makepeace A.P.W., Wierzchowski W., Welbourn C.M. (1991) On the dilatation of synthetic type Ib diamond by substitutional nitrogen impurity. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, **337**, 497-520. <https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0135>
- Loudon R. (2001) The Raman Effect in Crystals. *Adv. Phys.*, **50**, 813-864.
- Major G., Fernandez V., Fairley N., Linford M. (2022) A detailed view of the Gaussian-Lorentzian sum and product functions and their comparison with the Voigt function. *Surf. Interf. Anal.*, **54**(3), 262-269. <https://doi.org/10.1002/sia.7050>
- Mortet V., Gregora I., Taylor A., Lambert N., Ashcheulov P., Gedeonova Z., Hubik P. (2020) New perspectives for heavily boron-doped diamond Raman spectrum analysis. *Carbon*, **168**, 319-327. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.075>
- Mossbrucker J., Grotjohn T.A. (1996) Determination of local crystal orientation of diamond using polarized Raman spectra. *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 1333-1343. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(96\)00547-X](https://doi.org/10.1016/0925-9635(96)00547-X)
- Nasdala L., Brenker F.E., Glönnemann J., Hofmeister W., Gasparik T., Harris J.W., Tachel T., Reese I. (2003) Spectroscopic 2D-tomography: Residual pressure and strain around mineral inclusions in diamonds. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 931-935. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0931>
- Nasdala L., Hofmeister W., Harris J.W., Glönnemann J. (2005) Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps. *Amer. Miner.*, **90**, 745-748. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1690>
- Nugent K.W., Praver S. (1998) Confocal Raman strain mapping of isolated single CVD diamond crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **7**(2-5), 215-221. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00212-4)
- Praver S., Nemanich R.J. (2004) Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 2537-2565. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1451>
- Ramabadran U., Roughani B. (2018) Intensity analysis of polarized Raman spectra for off axis single crystal silicon. *Mater. Sci. Eng.: B*, **230**, 31-42. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.040>
- Srimongkon K., Ohmagari S., Kato Y., Amornkitbamrung V., Shikata S. (2016) Boron inhomogeneity of HPHT-grown single-crystal diamond substrates: Confocal micro-Raman mapping investigations. *Diamond Relat. Mater.*, **63**, 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.09.014>
- Steele J.A., Puech P., Lewis R.A. (2016) Polarized Raman backscattering selection rules for (hhl)-oriented diamond- and zincblende-type crystals. *J. Appl. Phys.*, **120**(5), 055701. <https://doi.org/10.1063/1.4959824>
- Stuart S.-A., Praver S., Weiser P.S. (1993) Variation of the Raman diamond line shape with crystallographic orientation of isolated chemical-vapour-deposited diamond crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **2**(5-7), 753-757. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(93\)90217-p](https://doi.org/10.1016/0925-9635(93)90217-p)
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N. (2015) Temperature dependence of the Raman line width in diamond: Revisited. *J. Raman Spectrosc.*, **46**, 171-176. <https://doi.org/10.1002/jrs.4604>
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N. (2017) Effect of Nitrogen Impurities on the Raman Line Width in Diamond. *Revisited Cryst.*, **7**, 239. <https://doi.org/10.3390/cryst7080239>
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N., Malinovsky V.K., Gusev V.A., Pal'yanov Y.N. (1999) Effect of nitrogen impurities on the Raman line width in diamonds. *J. Phys. Condens. Matter.*, **11**, 4767-4774. <https://doi.org/10.3390/cryst7080239>
- Takeuchi M., Yasuoka M., Ishii M., Ohtani N., Shikata S. (2023) Analysis of diamond dislocations by Raman polarization measurement. *Diamond Relat. Mater.*, **140**, 110510. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110510>
- Tesar K., Gregora I., Beresova P., Vanek P., Ondrejko-vic P., Hlinka J. (2019) Raman scattering yields cubic crystal grain orientation. *Sci. Rep.*, **9**, 9385. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45782-z>
- Tomlinson E.L., Howell D., Jones A.P., Frost D.J. (2011) Characteristics of HPHT diamond grown at sub-lithosphere conditions (10-20 GPa). *Diamond Relat. Mater.*, **20**, 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.10.002>
- Váci T. (2014) A new, simple approximation for the deconvolution of instrumental broadening in spectroscopic

- band profiles. *Appl. Spectrosc.*, **68**(11), 1274-8. <https://doi.org/10.1366/13-07275>
- Vasilev E.A., Klepikov I.V., Lukianova L.I. (2019) Comparison of Diamonds from the Rassolninskaya Depression and Modern Alluvial Placers of the Krasnovishersky District (Ural Region). *Geol. Ore Depos.*, **61**, 598-605. <https://doi.org/10.1134/S1075701519070134>
- Vasilev E.A., Kudriavtsev A.A., Klepikov I.V., Antonov A.V. (2023) Diversity of the Structure of Diamond Crystals and Aggregates: Electron Backscatter Diffraction Data. *Geol. Ore Depos.*, **65**, 743-753. <https://doi.org/10.1134/S1075701523070140>
- Vhareta M., Erasmus R.M., Comins J.D. (2020) Micro-Raman and X-ray diffraction stress analysis of residual stresses in fatigue loaded leached polycrystalline diamond discs. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **88**, 105176. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105176>
- Von Kaenel Y., Stiegler J., Michler J., Blank E. (1997) Stress distribution in heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films. *J. Appl. Phys.*, **81**(4), 1726-1736. <https://doi.org/10.1063/1.364006>
- Xu B., Mao N., Zhao Y., Tong L., Zhang J. (2021) Polarized Raman Spectroscopy for Determining Crystallographic Orientation of Low-Dimensional Materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 7442-7452. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01889>
- Zhong X., Loges A., Roddatis V., John T. (2021) Measurement of crystallographic orientation of quartz crystal using Raman spectroscopy: application to entrapped inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01845-x>
- Afanasyev V., Ugapeva S., Babich Y., Sonin V., Logvinova A., Yelissev A., Goryainov S., Agashev A., Ivanova O. (2022) Growth. Story of One Diamond: A Window to the Lithospheric Mantle. *Minerals*, **12**, 1048. <https://doi.org/10.3390/min12081048>
- Bensalah H., Stenger I., Sakr G., Barjon J., Bachelet R., Tal-laie A., Achard J., Vaissiere N., Lee K.H., Saada S., Arnault J.C. (2016) Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium. *Diamond Relat. Mater.*, **66**, 188-195. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.04.006>
- Blank V.D., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Kuznetsov M.S., Mavrin B.N., Nosukhin S.A., Terentiev S.A. (2008) Raman scattering by defect-induced excitations in boron-doped diamond single crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 1840-1843. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.07.004>
- Bogdanova L.I., Shchapova Yu.V. (2023) Certificate of state registration of the program No. 2023668438 dated August 28, 2023, copyright holder A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS. (In Russ.)
- Bokii G.B., Bezrukov G.N., Klyuev Yu.A., Naletov A.M., Nepsha V.I. (1986) Natural and synthetic diamonds. Moscow, Nauka Publ., 224 p. (In Russ.)
- Bulatov V.A., Shchapova Yu.V., Zamyatin D.A., Sushanek L.Ya., Kamenetskikh A.S., Votyakov S.L. (2023) Analysis of the chemical composition and structure of films of micron-thick complex oxides by electron probe microanalysis and confocal Raman spectroscopy (using the example of MgAl_2O_4 film on SiO_2). *Zhurnal Anal. Khimii*, **78**(12), 1106-1118. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0044450223120034>
- Cerdeira F., Buchenauer C.J., Pollak F. H., Cardona M. (1972) Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond-and zinc-blende-type semiconductors. *Phys. Rev. B*, **5**, 580-593. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.580>
- Crisci A., Baillet F., Mermoux M., Bogdan G., Nesládek M., Haenen K. (2011) Residual strain around grown-in defects in CVD diamond single crystals: A 2D and 3D Raman imaging study. *Phys. Status Solidi (A)*, **208**(9), 2038-2044. <https://doi.org/10.1002/pssa.201100039>
- Christian J.W., Mahajan S. (1995) Deformation twinning. *Progr. Mater. Sci.*, **39**, 1-157. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00007-7](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00007-7)
- Di Liscia E.J., Álvarez F., Burgos E., Halac E.B., Huck H., Reinoso M. (2013) Stress Analysis on Single-Crystal Diamonds by Raman Spectroscopy 3D Mapping. *Mater. Sci. Appl.*, **4**, 191-197. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.43023>
- Feng Z.B., Chayahara A., Mokuno Y., Yamada H., Shikata S. (2010) Raman spectra of a cross section of a large single crystal diamond synthesized by using microwave plasma CVD. *Diamond Relat. Mater.*, **19**, 171-173. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.10.002>
- Green B.L., Collins A.T., Breeding C.M. (2022) Diamond Spectroscopy, Defect Centers, Color, and Treatments. *Rev. Miner. Geochem.*, **88**, 637-688. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2022.88.12>
- Grimsditch M.H., Anastassakis E., Cardona M. (1978) Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond. *Phys. Rev. B*, **18**, 901-904. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.901>
- Hanzawa H., Umemura N., Nisida Y., Kanda H., Okada M., Kobayashi M. (1996) Disorder effects of nitrogen impurities, irradiation-induced defects, and ^{13}C isotope composition on the Raman spectrum in synthetic Ib diamond. *Phys. Rev. B*, **54**, 3793-3799. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.3793>
- Howell D., Fisher D., Piazzolo S., Griffin W.L., Sibley S.J. (2015) Pink color in Type I diamonds: Is deformation twinning the cause? *Amer. Miner.*, **100**, 1518-1527. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5044>
- Ichikawa K., Shimaoka T., Kato Y., Koizumi S., Teraji T. (2020) Dislocations in chemical vapor deposition diamond layer detected by confocal Raman imaging. *J. Appl. Phys.*, **128**, 155302. <https://doi.org/10.1063/5.0021076>
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. (1999) Raman barometry of diamond formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **173**, 351-360. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00235-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00235-6)
- Jain V., Biesinger M.C., Linford M.R. (2018) The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) Functions in the Context of Peak Fitting X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Narrow Scans. *Appl. Surf. Sci.*, **34**. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.190>
- Jasbeer H., Williams R.J., Kitzler O., McKay A., Sarang S., Lin J., Mildren R.P. (2016) Birefringence and piezo-Raman analysis of single crystal CVD diamond and effects on Raman laser performance. *J. Optic. Soc. Amer. B*, **33**(3), B56-B64. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.33.000B56>
- Kagi H., Odake S., Fukura S., Zedgenizov D.A. (2009) Raman spectroscopic estimation of depth of diamond origin: technical developments and the application. *Russ. Geol. Geophys.*, **50**, 1183-1187. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2009.11.016>

- Lang A.R., Moore M., Makepeace A.P.W., Wierchowski W., Welbourn C.M. (1991) On the dilatation of synthetic type Ib diamond by substitutional nitrogen impurity. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, **337**, 497-520. <https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0135>
- Loudon R. (2001) The Raman Effect in Crystals. *Adv. Phys.*, **50**, 813-864.
- Major G., Fernandez V., Fairley N., Linford M. (2022) A detailed view of the Gaussian–Lorentzian sum and product functions and their comparison with the Voigt function. *Surf. Interf. Anal.*, **54**(3), 262-269. <https://doi.org/10.1002/sia.7050>
- Minerals concentrators of d- and f-elements: local spectroscopic and LA-ISP-MS studies of composition, structure and properties, geochronological applications. (2020) (Yu.V. Shchapova, S.L. Votyakov, D.A. Zamyatin, M.V. Chervyakovskaya, E.A. Pankrushina. Ed. S.L. Votyakov). Novosibirsk, Publishing House of the SB RAS, 424 p. (In Russ.)
- Mortet V., Gregora I., Taylor A., Lambert N., Ashcheulov P., Gedeonova Z., Hubik P. (2020) New perspectives for heavily boron-doped diamond Raman spectrum analysis. *Carbon*, **168**, 319-327. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.075>
- Mossbrucker J., Grotjohn T.A. (1996) Determination of local crystal orientation of diamond using polarized Raman spectra. *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 1333-1343. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(96\)00547-X](https://doi.org/10.1016/0925-9635(96)00547-X)
- Nasdala L., Brenker F.E., Glinnemann J., Hofmeister W., Gasparik T., Harris J.W., Tachel T., Reese I. (2003) Spectroscopic 2D-tomography: Residual pressure and strain around mineral inclusions in diamonds. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 931-935. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0931>
- Nasdala L., Hofmeister W., Harris J.W., Glinnemann J. (2005) Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps. *Amer. Miner.*, **90**, 745-748. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1690>
- Nugent K.W., Prawer S. (1998) Confocal Raman strain mapping of isolated single CVD diamond crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **7**(2-5), 215-221. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00212-4)
- Prawer S., Nemanich R.J. (2004) Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 2537-2565. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1451>
- Ramabadran U., Roughani B. (2018) Intensity analysis of polarized Raman spectra for off axis single crystal silicon. *Mater. Sci. Eng.: B*, **230**, 31-42. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.040>
- Srimongkon K., Ohmagari S., Kato Y., Amornkitbamrung V., Shikata S. (2016) Boron inhomogeneity of HPHT-grown single-crystal diamond substrates: Confocal micro-Raman mapping investigations. *Diamond Relat. Mater.*, **63**, 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.09.014>
- Steele J.A., Puech P., Lewis R.A. (2016) Polarized Raman backscattering selection rules for (hhl)-oriented diamond- and zincblende-type crystals. *J. Appl. Phys.*, **120**(5), 055701. <https://doi.org/10.1063/1.4959824>
- Stuart S.-A., Prawer S., Weiser P.S. (1993) Variation of the raman diamond line shape with crystallographic orientation of isolated chemical-vapour-deposited diamond crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **2**(5-7), 753-757. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(93\)90217-p](https://doi.org/10.1016/0925-9635(93)90217-p)
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N. (2015) Temperature dependence of the Raman line width in diamond: Revisited. *J. Raman Spectrosc.*, **46**, 171-176. <https://doi.org/10.1002/jrs.4604>
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N. (2017) Effect of Nitrogen Impurities on the Raman Line Width in Diamond. *Revisited. Cryst.*, **7**, 239. <https://doi.org/10.3390/cryst7080239>
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N., Malinovsky V.K., Gusev V.A., Pal'yanov Y.N. (1999) Effect of nitrogen impurities on the Raman line width in diamonds. *J. Phys. Condens. Matter.*, **11**, 4767-4774. <https://doi.org/10.3390/cryst7080239>
- Takeuchi M., Yasuoka M., Ishii M., Ohtani N., Shikata S. (2023) Analysis of diamond dislocations by Raman polarization measurement. *Diamond Relat. Mater.*, **140**, 110510. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110510>
- Tesar K., Gregora I., Beresova P., Vanek P., Ondrejko-vic P., Hlinka J. (2019) Raman scattering yields cubic crystal grain orientation. *Sci. Rep.*, **9**, 9385. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45782-z>
- Tomlinson E.L., Howell D., Jones A.P., Frost D.J. (2011) Characteristics of HPHT diamond grown at sub-lithosphere conditions (10-20 GPa). *Diamond Relat. Mater.*, **20**, 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.10.002>
- Váczí T. (2014) A new, simple approximation for the deconvolution of instrumental broadening in spectroscopic band profiles. *Appl. Spectrosc.*, **68**(11), 1274-8. <https://doi.org/10.1366/13-07275>
- Vasilev E.A., Klepikov I.V., Lukianova L.I. (2019) Comparison of Diamonds from the Rassolninskaya Depression and Modern Alluvial Placers of the Krasnovishersky District (Ural Region). *Geol. Ore Depos.*, **61**, 598-605. <https://doi.org/10.1134/S1075701519070134>
- Vasilev E.A., Kudriavtsev A.A., Klepikov I.V., Antonov A.V. (2023) Diversity of the Structure of Diamond Crystals and Aggregates: Electron Backscatter Diffraction Data. *Geol. Ore Depos.*, **65**, 743-753. <https://doi.org/10.1134/S1075701523070140>
- Vhareta M., Erasmus R.M., Comins J.D. (2020) Micro-Raman and X-ray diffraction stress analysis of residual stresses in fatigue loaded leached polycrystalline diamond discs. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **88**, 105176. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105176>
- Von Kaenel Y., Stiegler J., Michler J., Blank E. (1997) Stress distribution in heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films. *J. Appl. Phys.*, **81**(4), 1726-1736. <https://doi.org/10.1063/1.364006>
- Xu B., Mao N., Zhao Y., Tong L., Zhang J. (2021) Polarized Raman Spectroscopy for Determining Crystallographic Orientation of Low-Dimensional Materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 7442-7452. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01889>
- Zhong X., Loges A., Roddatis V., John T. (2021) Measurement of crystallographic orientation of quartz crystal using Raman spectroscopy: application to entrapped inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01845-x>