

Сравнительный анализ спектров люминесценции алмазов

© С.И. Зиенко, Д.С. Слабковский

Филиал ФГБОУ ВО НИУ „МЭИ“,
214013 Смоленск, Россия
e-mail: stanislav-zienko@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.12.2018 г.
В окончательной редакции 23.04.2019 г.
Принята к публикации 16.05.2019 г.

Для выявления признаков, отличающих природные алмазы от искусственных, выполнен сравнительный анализ спектров люминесценции по добротности, величине центра тяжести, показателю широкополосности, а также энергетических потерь в кристаллической решетке алмаза в режимах омической и диэлектрической релаксации люминесценции. Обнаружено явление резонансной люминесценции в алмазе в фемтосекундном диапазоне времени. Установлено, что природные и искусственные алмазы заметно различаются по частоте релаксации и энергии резонансного излучения.

Ключевые слова: природные и искусственные алмазы, центр тяжести спектра люминесценции, частота релаксации.

DOI: 10.21883/OS.2019.09.48210.354-18

Введение

В настоящее время для изготовления бриллиантов используют алмазы как природного, так и искусственного происхождения. Поэтому проблема определения их происхождения весьма актуальна. Задача идентификации состоит в определении разновидности алмаза, является ли он камнем — природным, синтетическим или облагороженным.

Алмазы люминесцируют не только в свете ультрафиолетовой лампы, но и при облучении лазерным светом разных длин волн. Спектры люминесценции позволяют выявить центры окраски в алмазах. Эти центры, которые являются индикаторами наличия или отсутствия облагораживания, облучения быстрыми частицами или НРНТ-обработки (НТНР — High Temperature — High Pressures: один из самых распространенных методов модификации цвета бриллианта).

Установка для съемки спектров люминесценции обычно совмещается в одном приборе с рамановским спектрометром. Образец при измерении спектров люминесценции помещается в кварцевую кювету-приставку с жидким азотом для улучшения спектрального разрешения [1–3].

В настоящей работе представлен новый подход к определению происхождения ограненных алмазов (бриллиантов). Для этого используется фоновое крыло спектра люминесценции алмаза при комнатной температуре [4,5].

Цель работы заключается в сравнительном анализе спектров люминесценции алмазов различного происхождения при комнатной температуре по добротности, величине центра тяжести, показателю широкополосности, а также энергетических потерь в кристаллической решетке в режимах омической и диэлектрической релаксации.

Цель работы — в выявлении признаков, отличающих природные алмазы от алмазов, изготовленных в лаборатории.

Эти вопросы в литературе практически не рассматривались.

В эксперименте исследовали объемное вторичное излучение (люминесценцию и комбинационное рассеяние света (КРС)). Для возбуждения вторичного излучения алмаза использовали лазер с длиной волны 532 nm [6–8]. Спектры люминесценции и КРС регистрировали с помощью спектрометра-флуориметра РАОС-4 [9–11]. Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне длин волн 530–800 nm. Для получения спектров люминесценции из массива экспериментальных данных удаляли две-три точки в окрестности пика КРС (573 nm). Анализ данных осуществляли по шкале энергии $E = 1240/\lambda$, где λ измеряется в нанометрах и E в электронвольтах.

Измеренные спектры проходили стандартную процедуру фурье-фильтрации с целью удаления высокочастотных помех и шумов, удаления постоянной составляющей и нормирование огибающей контура по амплитуде, равной единице. Спектр люминесценции состоит из фоновое крыло и несет информацию об общем состоянии решетки алмаза.

Основные характеристики спектров люминесценции в частотной области

Фоновое крыло люминесценции одного из образцов бриллиантов с фантазийной окраской представлено на рис. 1, а [10]. Сверху по оси абсцисс показана шкала энергии, снизу — шкала частот. Последнюю получали путем вычитания из шкалы энергии постоянной составляющей $E_0 = 1.55$ eV. При этом частота локальных

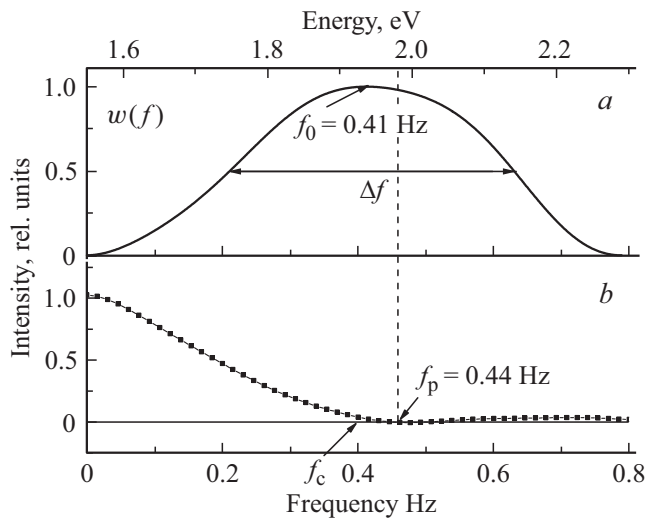


Рис. 1. Фононное крыло люминесценции бриллианта $W(f)$ (П-65, фантазийный, желтый/4, 0.55 кар.) (а); вещественная частотная характеристика (б), $T = 300$ К.

колебаний $\nu_{\text{local}} = (h\nu - E_0)/h$. Для упрощения анализа постоянную Планка h принимали равной единице и полагали $\nu_{\text{local}} = f$, где f — условная частота, измеряемая в герцах [7,11].

Спектральная кривая $W(f)$ имеет колоколообразную форму, ее максимум на частоте $f_0 = 0.41$ Hz примерно совпадает с центром симметрии частотной области $f_c = 0.4$ Hz. Площадь, ограниченная кривой $W(f)$, равна энергии спектра и в данном случае составляет ~ 0.435 eV. Важным параметром спектра является показатель широкополосности μ , значение которого находили по формуле $\mu = \Delta f/f_0$, где Δf — ширина спектра, измеренная на его полувысоте. Здесь $\mu = 1$. Поэтому спектр, изображенный на рис. 1, а, обладает сверхширокополосными свойствами. Для узкополосных сигналов $\mu \ll 1$ [6–8]. Величина, обратная μ , представляет собой добротность спектра Q . Центр тяжести спектра вычисляли по формуле [12,13]:

$$M = \frac{\int_0^{\infty} W(f) f df}{\int_0^{\infty} W(f) df}. \quad (1)$$

В работе исследованы характеристики бриллиантов-эталонов ординарной окраски. Всего 15 экземпляров. По своим цветовым характеристикам подобранные образцы охватывают практически весь непрерывный цветовой ряд натуральных ограненных алмазов (бриллиантов). Установлено, что бриллианты с небольшим или незначительным оттенком имеют наибольшее значение добротности спектра Q от ~ 1.8 до ~ 3 . Такого сочетания параметров у других бриллиантов не обнаружено. Фантазийные бриллианты (12 экз.) имеют $Q \leq 1$. Низкая добротность пика характерна также для трех бриллиантов ординарных цветов (позиции Н, М, Р), которые

образуют коричневый ряд [10,14]. По результатам исследований построены гистограммы распределения центра тяжести спектров по числу образцов в диапазоне частот (рис. 2, а, б).

Частотную плоскость $W(f)$ (рис. 1, а) можно разделить на две части: левую и правую полуплоскости. Анализ гистограмм (рис. 2, а, б) показывает, что в левой полуплоскости находятся спектры цветных бриллиантов (фантазийных) и ординарных бриллиантов так называемого коричневого ряда Н, М, Р [10].

Правая полуплоскость состоит из спектров бесцветных и с небольшим оттенком бриллиантов. В области средней частоты выделяются два образца [10] со значениями М, равными 0.405 и 0.409 Hz соответственно. В дальнейшем примем обозначение спектров как спектры с левой, правой и средней характеристиками [14]. При этом бесцветные образцы находятся в правой, а цветные в левой полуплоскостях.

Таким образом, в свете люминесценции в частотной области можно выделить три группы бриллиантов, что значительно меньше числа характеристик бриллиантов по цвету [15–17].

Гистограммы распределения числа бриллиантов по величине показателя широкополосности μ представлены

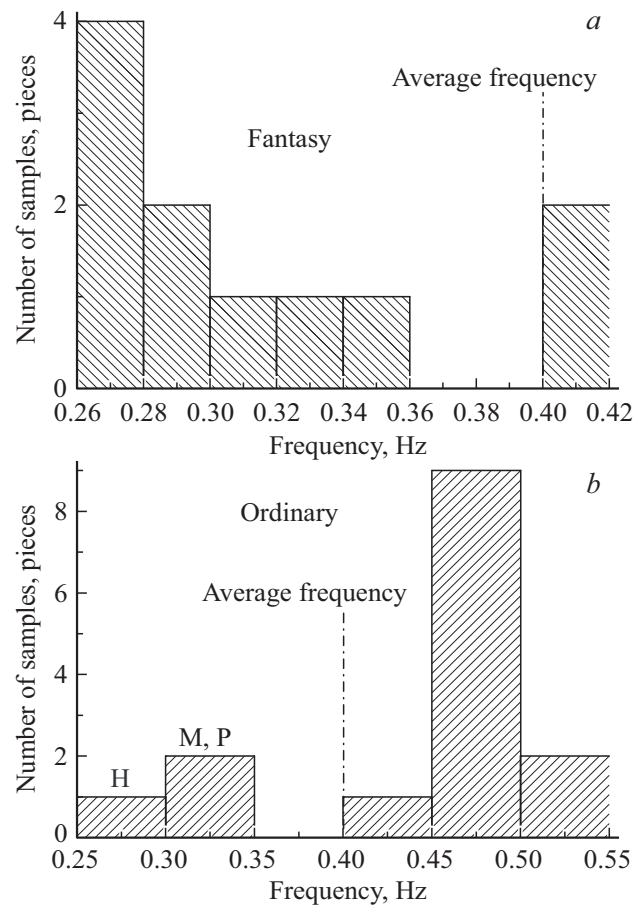


Рис. 2. Гистограммы, иллюстрирующие распределение центра тяжести спектров люминесценции фантазийных (а) и ординарных (б) бриллиантов по числу образцов в диапазоне частот.

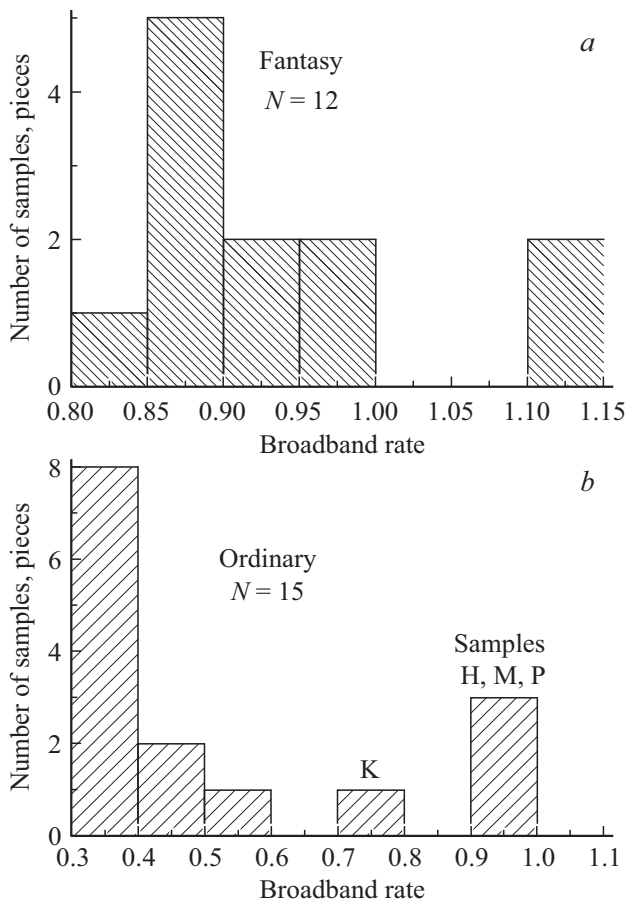


Рис. 3. Гистограммы распределения бриллиантов по величине показателя широкополосности.

на рис. 3. Можно заметить, что исследованные образцы бриллиантов обладают сверхширокополосными (СШП) свойствами [6,18].

Фантазийные бриллианты имеют наибольшее значение $\mu \cong 0.8-1.1$. Среди ординарных бриллиантов три образца (Н, М, Р [10]) имеют значение μ , характерное для фантазийных бриллиантов. Это согласуется с распределением бриллиантов по „центру тяжести“ спектров люминесценции (рис. 2). По величине показателя широкополосности можно выделить две группы бриллиантов: бесцветные или с оттенками разной насыщенности, у которых $\mu = 0.3-0.8$, и цветные, где $\mu = 0.8-1.1$. Образец К занимает промежуточное значение [10] (рис. 3).

Синтетические ограненные алмазы (7 экз.) имеют желто-зеленую и желто-коричневую цветовые гаммы. При возбуждении лазерным излучением на длине волны $\lambda \approx 532 \text{ nm}$ люминесценция наблюдается у всех образцов бриллиантов, но интенсивность ее очень мала и по величине сравнима с уровнем помех [10,14,16].

Установлено то, что 3 экз. из 7 образцов имеют спектры, которые по величине центра тяжести находятся в правой полуплоскости и своими цветовыми характеристиками отличаются от натуральных (бесцветных или небольшим оттенком алмазов) и могут быть исклю-

чены из рассмотрения. Остальные образцы синтетических бриллиантов требуют дополнительного изучения их свойств.

Спектры люминесценции облагороженных алмазов (7 экз.) имеют повышенное значение показателя широкополосности, который изменяется от 0.73 до 1.5. Центры тяжести спектров всех образцов располагаются в правой полуплоскости и по своим свойствам, также как и синтетические, отличаются от натуральных алмазов. Поэтому они могут быть исключены из рассмотрения.

Определение характеристик алмазной среды по спектру люминесценции

Для исследования свойств алмазной матрицы необходимо использовать импульсную переходную (временную) характеристику выходного сигнала (люминесценции) алмазной среды. По определению она представляет собой реакцию алмазной среды на входной сигнал в виде дельта-функции Дирака [19].

Для определения энергетических потерь в алмазной среде найдем комплексную импульсную характеристику люминесценции по формуле обратного преобразования Фурье [12]:

$$g^*(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(f) \exp(-2\pi jft) df, \quad (2)$$

где $G(f)$ — дифференциальная функция распределения спектра люминесценции.

Функция $G(f)$ нормирована по площади на единицу, т.е. выполняется условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(f) df = 1.$$

По экспериментальному спектру, изображенному на рис. 1, а, численным методом с помощью математического пакета Origin получено решение уравнения (2). Данные расчета представлены на рис. 4.

Импульсная характеристика монотонно спадает во времени. Длительность спада, измеренная на ее полувысоте, составляет $\sim 2.2 \text{ fs}$, т.е. находится в фемтосекундном временном диапазоне.

Особенностью кривой $g(t)$ является наличие у нее в начале координат относительно плоского участка. Это позволяет представить исходный импульс света в упрощенном виде. Он состоит из прямоугольника „oabc“ и треугольника „cbd“. Сторона треугольника „bd“ является касательной к кривой $g(t)$ на уровне 0.5. Таким образом, временной процесс люминесценции в первом приближении можно представить в виде прямоугольного и следующим за ним во времени треугольного импульса.

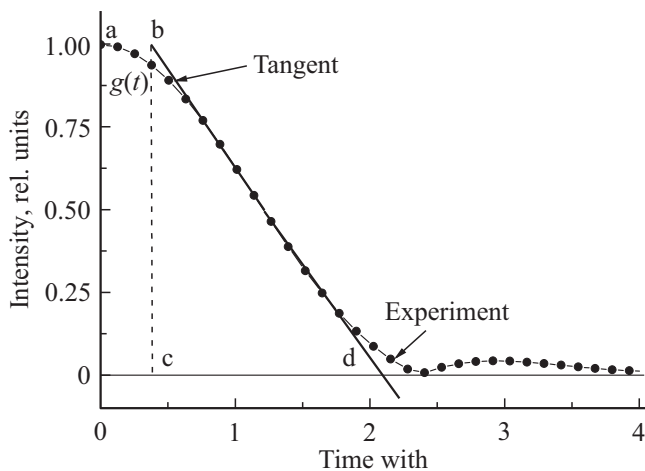


Рис. 4. Импульсная характеристика спектра люминесценции бриллианта природного происхождения (его данные указаны в подписи к рис. 1).

Комплексную частотную характеристику люминесценции находим по формуле прямого преобразования Фурье [12]:

$$W^*(f) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) \exp(j2\pi ft) dt, \quad (3)$$

где $g(t)$ — модуль комплексной импульсной характеристики люминесценции.

Функция $W^*(f)$ содержит вещественную и мнимую части [19]:

$$W^*(f) = A(f) + jB(f), \quad (4)$$

$$A(f) = \operatorname{Re}W^*(f), \quad (5)$$

$$B(f) = \operatorname{Im}W^*(f). \quad (6)$$

Модуль

$$W(f) = \sqrt{A^2(f) + B^2(f)}. \quad (7)$$

Фазовый угол

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{B(f)}{A(f)}. \quad (8)$$

Результаты численного решения уравнений (3)–(8) для импульсной характеристики фантазийного бриллианта (рис. 4) представлены в виде графических зависимостей на рис. 5, *a–d*. Вещественная $A(f)$ и мнимая $B(f)$ части и модуль $W(f)$ комплексной частотной характеристики (кривые 1, 2 и 3 соответственно) представлены на рис. 5, *a*. В точке „а“ вещественная часть $A(f)$ равна нулю. Частота сигнала, при которой это имеет место, называют частотой релаксации f_p . В то же время мнимая часть на этой частоте $B(f_p)$ сохраняет конечное значение. Ее можно определить из графической зависимости амплитудной фазовой частотной характеристики, изображенной на комплексной плоскости (рис. 5, *b*) по

точке пересечения годографа с осью ординат. Аналитическим путем величину $B(f_p)$ можно найти из (3), полагая в нем $g(t) = g(0) = 1$,

$$B(f_p) = -j/2\pi f_p. \quad (9)$$

В данном случае $f_p = 0.44$ Hz, поэтому $B(f_p) \approx 0.36$ s, что хорошо согласуется с данными, полученными из графика рис. 4 (≈ 0.32 s).

Для объяснения полученных результатов используем фазовый спектр, который позволяет учесть влияние угла диэлектрических потерь δ на величину фазового сдвига φ . График фазового спектра приведен на рис. 5, *d*. Здесь же в правом верхнем углу приведена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ от частоты. Величину тангенса находили по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = A(f)/B(f). \quad (10)$$

Из графика рис. 5, *d* видно, что угол φ зависит от частоты. Он достигает максимального значения, равного φ_{\max} , а затем падает по величине. Физически это явление можно объяснить влиянием угла δ . Углы φ и δ связаны между собой соотношением $\delta - \varphi = -90^\circ$ [20,21]. Расчетно-экспериментальный график зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от частоты представлен на вставке рис. 5, *d*. Тангенс $\operatorname{tg} \delta$ при $f \approx 0$ равен ~ -11 , а при $f = f_p$ принимает значение -0.017 , что соответствует $\sim -0.95^\circ$. Когда $f > f_p$, то $\operatorname{tg} \delta$ возрастает по величине, что приводит к уменьшению угла φ .

Однако для анализа фазового спектра удобнее использовать понятие группового времени задержки (ГВЗ), В общем случае ГВЗ определяется первой производной фазового спектра со знаком минус [22]:

$$\tau(f) = -\frac{1}{360} \frac{d\varphi}{df}, \quad (11)$$

где φ измеряется в угловых градусах.

Дифференцирование кривой $\varphi(f)$ дает величину ГВЗ в зависимости от частоты (рис. 5, *c*). ГВЗ имеет наибольшую величину $\tau_0 = 0.94$ s при $f \approx 0$ и $\tau(f_p) = 0$, когда $f = f_p$. Время τ_0 определяет время задержки в области нижних частот. Понятие ГВЗ имеет смысл только для положительных значений, следовательно, в диапазоне частот $f_p \leq f \leq f_m$ ГВЗ равно нулю. Это означает, что кристаллическая решетка алмаза не реагирует на электромагнитное излучение, которое распространяется со скоростью, равной скорости в вакууме. Такой режим работы кристалла называют диэлектрической или максвелловской релаксацией [23,24]. В такой ситуации рекомбинация и диффузия заряженных носителей заряда в кристалле алмаза отсутствуют, показатель преломления равен единице. Время максвелловской релаксации [20]

$$\tau_m = 1/2\pi f_p. \quad (12)$$

Таким образом, условно можно выделить две частотные области: участок АВ (рис. 5, *a*), в котором

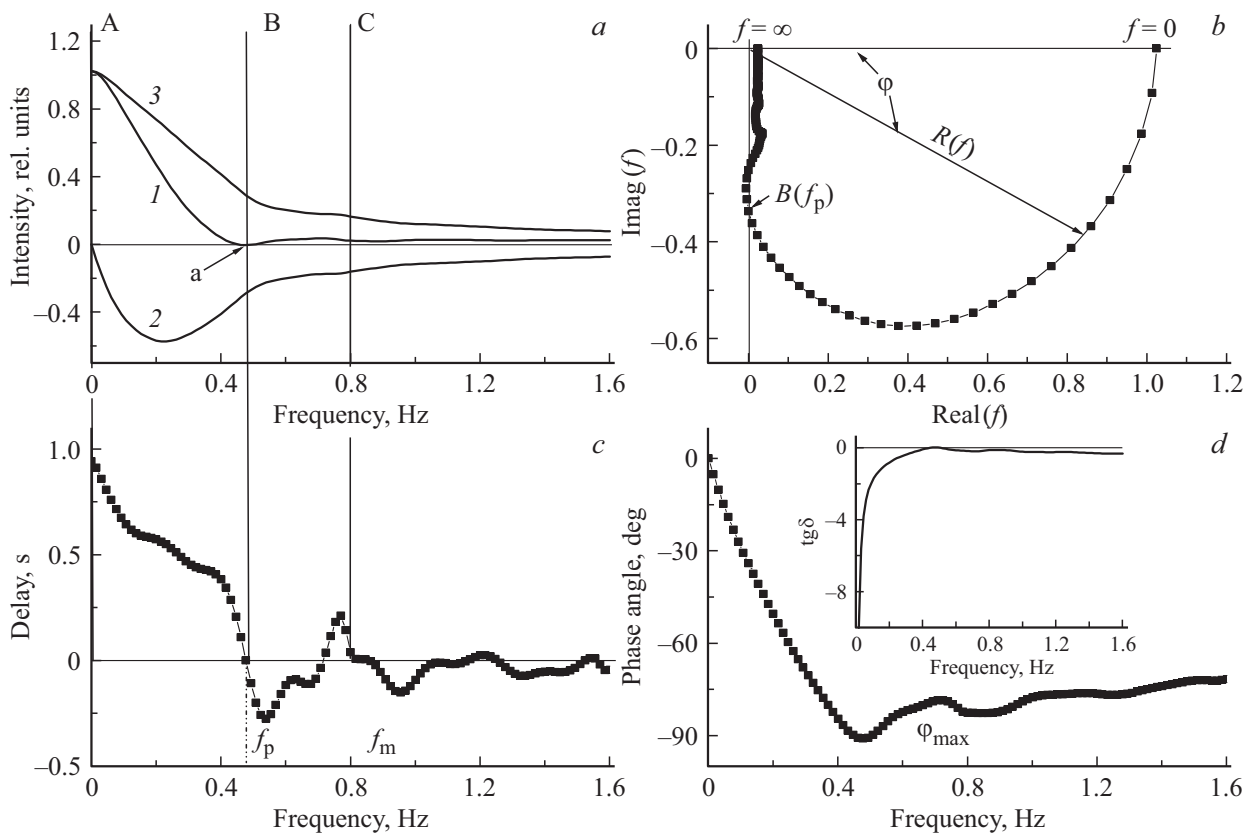


Рис. 5. Кривые комплексной частотной характеристики люминесценции фантазийного бриллианта *D*: (а) вещественная (1), мнимая (2) и модуль (3); (b) амплитудная фазово-частотная характеристика; (c) зависимость группового времени задержки от частоты; (d) фазовый спектр. Области частоты: АВ — режим омической и ВС — режим диэлектрической релаксации.

Основные параметры частоты релаксации

Тип бриллианта	Среднее значение, Hz	Среднее квадратичное отклонение, Hz	Минимум, Hz	Максимум, Hz	Количество образцов
Ординарный	0.474	0.013	0.36	0.58	15
Фантазийный	0.408	0.009	0.35	0.47	12
Синтетический	0.595	0.053	0.28	0.67	7
Облагороженный	0.578	0.009	0.56	0.63	7

реализуется режим омической релаксации, т.е. выполняется условие электрической нейтральности среды. Во временной области (рис. 4) ему соответствует участок импульсной характеристики, расположенный в правой части относительно горизонтальной полочки „ab“.

На другом участке ВС выполняется режим диэлектрической релаксации. Здесь атомы кристалла алмаза находятся как бы в „замороженном“ состоянии, электрон-фононное взаимодействие отсутствуют. Во временной области (рис. 4) этому режиму соответствует прямоугольный импульс „abc“ с шириной, равной ~ 0.36 s. Расчет по формуле (12) дает время $\tau_m = 0.4$ s. Результаты расчета и аппроксимации хорошо согласуются между собой.

С учетом постоянной Планка $h = 4.1 \cdot 10^{-15}$ eV · s реальное значение $\tau_m \approx 10^{-15}$ s = 1 fs, частота релаксации $f_p \approx 0.1 \cdot 10^{15}$ Hz = 100 THz.

Кривая импульсной характеристики, изображенная на рис. 4 по существу представляет релаксацию люминесценции во времени. В начальные моменты времени интенсивность излучения на отрезке „ab“ сохраняет постоянное значение. Здесь имеет место резонансное излучение, которое представляет собой частный и наиболее простой случай фотолюминесценции без энергетических потерь. Ранее резонансное излучение наблюдали в основном в газообразных средах при низком давлении и комнатной температуре [25,26].

Гистограмма распределения частоты релаксации ограниченных алмазов по числу образцов бриллиантов раз-

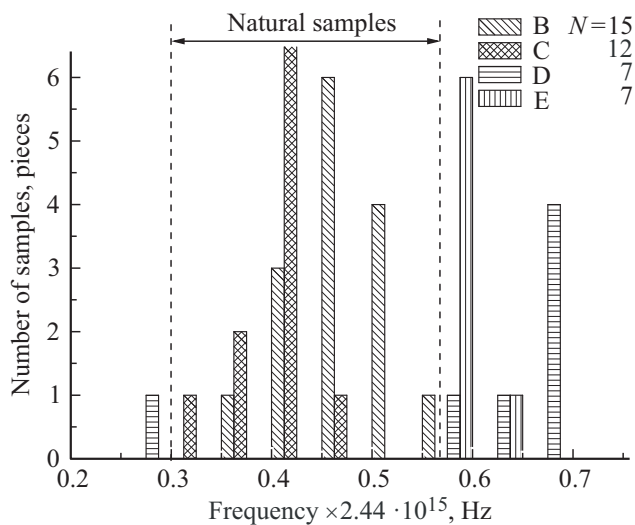


Рис. 6. Гистограмма распределения частоты релаксации ограненных алмазов по числу образцов бриллиантов различного происхождения: В — обычные, С — фантазийные, D — синтетические, E — облагороженные.

личного происхождения, полученная на основе нашего исследования образцов, приведена на рис. 6. Данные по частоте релаксации исследуемых камней приведены в таблице.

Из данных таблицы можно видеть, что среднее значение частоты релаксации у природных образцов меньше частоты релаксации алмазов искусственного происхождения. Природные алмазы имеют разброс частоты от образца к образцу (27 экз.) в диапазоне 0.35–0.58 Hz. У облагороженных (7 экз.) и синтетических (7 экз.) этот разброс составляет 0.59–0.67 Hz, и только один (синтетический) образец имеет заметное отличие от других, частота $f_p = 0.28$ Hz.

Таким образом, по частоте f_p природные образцы заметно отличаются от синтетических и облагороженных алмазов.

Частота f_p однозначно связана с потерями энергии в алмазной среде. Это непосредственно следует из рис. 1, а, б. Площадь S_n участка спектра левее отрезка прямой В определяет долю потери энергии люминесценции, связанную с электрон-фононным взаимодействием в кристаллической решетке. Площадь S_p правее отрезка прямой линии В определяет энергию резонансного излучения. Относительная величина потерь энергии γ в спектре люминесценции находится как $\gamma = S_n/S$, где $S = S_n + S_p$. В нашем случае $S_n = 0.24$ eV и $S = 0.435$ eV, следовательно, коэффициент потерь люминесценции $\gamma \cong 0.55$.

Из исследованных бриллиантов обычные образцы (прозрачные и с небольшим оттенком цвета) имеют наименьшие потери энергии, коэффициент $\gamma \cong 0.3–0.45$. Другие бриллианты имеют $\gamma \cong 0.6–0.98$. Следовательно, резонансная люминесценция наиболее полно выражена в бесцветных бриллиантах.

Заключение

Таким образом, в области спектральных частот можно выделить три группы природных алмазов. В левой части — находятся цветные, в правой — бесцветные или с небольшим оттенком и в средней — бриллианты с желтым оттенком.

Бриллианты с небольшим или незначительным оттенком имеют наибольшее значение добротности спектра Q от ~ 1.8 до ~ 3 . Такого сочетания параметров у других бриллиантов не обнаружено.

Спектры люминесценции алмазов обладают СШП-свойствами: обычные имеют показатель $\mu = 0.3–0.5$, фантазийные имеют большее значение $\mu = 0.8–1.1$, что связано с более сильным электрон-фононным взаимодействием.

Спектры синтетических бриллиантов (3 экз. из 7 образцов) по величине центра тяжести находятся в правой частотной полуплоскости и по своим цветовым характеристикам отличаются от натуральных образцов и могут быть исключены из рассмотрения. Такие же свойства проявляют все 7 экз. облагороженных бриллиантов.

Условно можно выделить две частотные области, в которых реализуется режимы омической и диэлектрической релаксации. В первом случае среда проявляет активные, в другом случае — инертные свойства, где люминесценция проявляет свойства резонансного излучения.

Природные алмазы по частоте релаксации заметно отличаются от синтетических и облагороженных образцов, что является характерным признаком их отличия.

Наименьшие значения потерь энергии имеют бесцветные или с небольшим оттенком обычные алмазы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Titkov S.V., Shigley C.M., Breeding J.E., Mineeva R.M., Zudin N.G., Sergeev A.M. // *Gems & Gemology*. 2008. V. 44. N 1. P. 56.
- [2] Shigley J.E., McClure C.M., Breeding S.F., Shen A.H., Muhlmeister S.M. // *Gems & Gemology*. 2004. V. 40. N 2. P. 128
- [3] HORIBA Jobin Yvon Raman Application Note. Raman Diffusion and Photoluminescence Analysis for Coloured Diamond Investigation. 2006.
- [4] Природные алмазы России. Научно-справочное изд. / Под ред. Кваскова В.Б. М.: Полярон, 1977. 204 с.
- [5] Алмаз в электронной технике. Отв. редактор Квасков В.Б. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
- [6] Лазоренко О.В., Черногор Л.В. // *Радиофизика и радиоастрономия*. 2008. Т. 13. № 2. С. 166.
- [7] Зиенко С.И., Беляков М.В., Малышкин В.В. // *Научные технологии*. 2017. Т. 18. № 8. С. 40.

- [8] *Зиенко С.И., Слабковский Д.С.* // Естественные и технические науки. 2014. № 9–10. С. 202.
- [9] Акустооптический спектрометр НТЦ УП РАН, версия 01.03.2003.
- [10] *Зиенко С.И., Слабковский Д.С.* // Вестник МЭИ. 2015. № 5. С. 90.
- [11] *Зиенко С.И., Слабковский Д.С.* // Естественные и технические науки. 2014. № 9–10. С. 195.
- [12] *Гоноровский И.С.* Радиотехнические цепи и сигналы. М.: Радио и связь, 1986. 592 с.
- [13] *Френкс Л.* Теория сигналов / Под ред. Д.Е. Вакмана. М.: Сов. радио, 1974.
- [14] *Зиенко С.И.* // Успехи прикладной физики. 2018. Т. 6. № 4. С. 297.
- [15] *Бочаров А.М., Нюбин В.В., Муконин А.А., Слабковский Д.С.* Фантазийные цвета бриллиантов. Смоленск, 2011. 141 с.
- [16] *Бочаров А.М., Нюбин В.В.* Колорометрия бриллиантов / Под ред. С.И. Зиенко. Смоленск, 2008. 188 с.
- [17] *Слабковский Д.С.* Бриллианты: классификация, стандарты качества. Навигатор ювелирной торговли. М.: ООО „Ювелирный дом „Россия“, 2015. 152 с.
- [18] *Зиенко С.И., Беляков М.В., Малышкин В.В.* // Научные технологии, 2017. Т. 18. № 8. С. 40.
- [19] *Зельдович Я.Б., Мышкис А.Л.* Элементы прикладной математики. М.: Наука, 1972. 512 с.
- [20] *Пасынков В.В.* Материалы электронной техники. М.: Высшая школа, 1980. 406 с.
- [21] *Мирдель Г.* Электрофизика. М.: Мир, 1972. 608 с.
- [22] *Баскаков С.И.* Радиотехнические цепи и сигналы. М.: Высшая школа, 2000. 462 с.
- [23] *Шалимова К.В.* Физика полупроводников. М.: Энергия, 1971. 312 с.
- [24] *Зиенко С.И.* // Радиотехника. 1989. № 9. С. 24.
- [25] *Уэйн Р.* Основы и применение фотохимии. М.: Мир, 1991. 304 с.
- [26] Физика и химия твердого состояния / Под ред. В.С. Постникова. М.: Металлургия, 1978. 544 с.