

Определение происхождения алмазов по спектрам люминесценции

С. И. Зиенко

Выполнено комплексное исследование бриллиантов различного происхождения при комнатной температуре. Для натуральных бриллиантов и бриллиантов, облученных потоком электронов, получено уравнение характеристической функции в аналитическом виде, которая монотонно спадает во времени. Синтетические и облагороженные бриллианты имеют характеристические функции, которые могут быть получены только численным методом. Они содержат пульсации, амплитуда которых случайным образом меняется во времени. Форма их заметно отличается от кривых натуральных бриллиантов, что позволяет определить их происхождения.

Ключевые слова: характеристическая функция распределения спектров люминесценции, природный алмаз, обычные и фантазийные бриллианты, синтетические и облагороженные бриллианты.

Введение

Спектры лазерно-индуцированной люминесценции в ограненных алмазах (бриллиантах) широко применяют для изучения их физических свойств [1–3]. При этом здесь отдельно стоит проблема определения происхождения конкретного алмаза, т.е. является он натуральным или искусственным. Известно, что сегодня почти половина алмазов на ювелирном рынке имеют искусственное происхождение. Такая популярность «подделок» связана, прежде всего, с тем, что непрофессионалу практически невозможно отличить искусственный бриллиант от настоящего. Более того, некоторые современные синтетические алмазы практически неотличимы от настоящих и в лабораторных условиях.

Целью данной работы является количественный анализ огибающей спектров люминесценции ограненных алмазов (бриллиантов) в частотной области методом характеристической функции [4] в интересах установления связи между формой кривой характеристической функции и условиями алмазообразования, которые протекают в природных либо лабораторных условиях.

Данный вопрос в литературе практически не рассматривался. Между тем он весьма актуален,

как уже сказано, в плане идентификации происхождения ограненных алмазов (бриллиантов).

Постановка работы

Регистрацию спектров люминесценции проводили по методике, описанной в работе [5].

Для возбуждения люминесценции использовали лазер с длиной волны 532 нм. Измерение проводили с помощью спектрометра-флуориметра РАОС-4 [6] в диапазоне длин волн 530–800 нм, что соответствует по шкале энергии фотонов 1,55–2,34 эВ. Энергия центров свечения примесных атомов располагается в запрещенной зоне алмаза на уровне 0–0,789 эВ. Энергия фотона $E = h\nu$, где h – постоянная Планка, ν – частота локальных колебаний. С целью упрощения расчета принимаем $h = 1$. В дальнейшем частоту, при которой $h = 1$, обозначим буквой f . Частота измеряется в Гц. Такой подход к анализу люминесценции позволяет проводить его в частотной области с использованием Фурье-преобразования.

Спектр оптически-активного центра люминесценции алмаза состоит из узкой бесфононной линии и широкого фононного крыла (ФК) [7]. При комнатной температуре действует сильная электрон-фононная связь, поэтому спектр состоит из ФК, который имеет сложную форму и обладает сверхширокополосными (СШП) свойствами [8–11].

Узкополосные и СШП сигналы существенно отличаются друг от друга. Узкополосные синусоидальные и квазисинусоидальные сигналы обладают уникальными свойствами. При таких широко используемых преобразованиях, как сложение, вычитание, дифференцирование и интегрирова-

Зиенко Станислав Иванович, профессор, д.т.н.
Филиал в г. Смоленске Национального исследовательского университета «МЭИ».

Россия, 214013, г. Смоленск, Энергетический проезд, 1.
Тел. +7(8910) 718-81-52. E-mail: stanislav-zienko@gambler.ru

Статья поступила в редакцию 14 июня 2018 г.

© Зиенко С. И., 2018

ние, их форма остается прежней. Здесь и далее под формой понимается закон изменения сигнала во времени. Преобразованные сигналы могут различаться только амплитудой и сдвигом во времени. В противоположность им у СШП сигнала при указанных (и других) преобразованиях изменяются не только параметры, но и форма [12].

Огибающая ФК люминесценции алмаза при комнатной температуре может быть представлена в виде суммы элементарных кривых Гаусса, Это позволяет установить связь между числом компонент сигнала люминесценции и формой его характеристической функции распределения.

Характеристическая функция элементарного спектра люминесценции в форме кривой Гаусса

Характеристическая функция находится по формуле преобразования Фурье [13]:

$$g^*(t) = -\int_{-\infty}^{\infty} G(f) e^{-j2\pi ft} df, \quad (1)$$

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

Функция $G(f)$ нормирована по площади к единице, т. е. должно выполняться условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(f) df = 1. \quad (2)$$

Элементарная составляющая спектра в форме кривой Гаусса описывается аналитическим соотношением:

$$G(f) = \exp\left(-2,8\left((f - f_0) / \Delta f\right)^2\right), \quad (3)$$

где f – текущая и f_0 – пиковая частота, Δf – ширина кривой Гаусса на ее полувысоте.

Решение (1) с учетом (3) дает уравнение характеристической функции комплексной переменной [13]:

$$g^*(t) = \exp\left(-at^2 + j2\pi f_0 t\right). \quad (4)$$

$$\text{Здесь } a = 3,5\Delta f^2. \quad (5)$$

Уравнение вещественной части характеристической функции имеет вид:

$$\text{Re}(g^*(t)) = g_0(t) \cos(2\pi f_0 t), \quad (6)$$

$$\text{где } g_0(t) = \exp(-at^2) \quad (7)$$

– модуль характеристической функции.

Ее длительность на уровне 0,05 находится из соотношения:

$$t^* = 0,92 / \Delta f. \quad (8)$$

Соотношение (7) приведем к виду:

$$g_{0\mu}(t) = \exp\left(-3,5\mu^2 (t / T_0)^2\right). \quad (9)$$

$$\text{Здесь } \mu = \Delta f / f_0 \quad (10)$$

– показатель широкополосности спектра в форме кривой Гаусса,

$$T_0 = 1 / f_0 \quad (11)$$

– период колебаний.

Вещественная часть характеристической функции описывается уравнением:

$$\text{Re}(g^*(t)) = g_{0\mu}(t) \cos(2\pi f_0 t). \quad (12)$$

В полярной системе координат угол $\varphi(t) = \omega t = 2\pi f_0 t$, тогда соотношение (9) приводится к виду:

$$g(\varphi) = \exp\left(-3,5\mu^2 \left(\varphi / 2\pi^2\right)\right). \quad (13)$$

Из соотношения (12) можно заметить, что оно определяет нелинейное амплитудно-модулированное колебание. Параметром модуляции, как это следует из (9), является показатель широкополосности μ . Когда $\mu \rightarrow 0$, уравнение (12) описывает гармоническое колебание, при конечной величине μ вещественная часть $\text{Re}(g^*(t))$ иллюстрирует затухающее во времени колебание конечной длительности.

Характеристики бриллиантов, изготовленных из натурального алмаза

В работе исследованы 42 образца ограненных алмазов (бриллиантов) натурального происхождения. Из них 21 – ординарной и 21 – фантазийной окраски.

Спектры люминесценции исследованных образцов, как правило, хорошо аппроксимируются двумя компонентами в форме кривых Гаусса.

На рис. 1 приведены типичные графические зависимости дифференциальных функций распределения спектров люминесценции для ординарного и фантазийного бриллиантов (кривые D и I соответственно). Здесь изображены две оси абсцисс: одна по шкале энергии – показана сверху и другая по шкале частот. Численное значение f совпадает

со значением энергии, поэтому E и f связаны между собой соотношением: $E = 1,55 + f$ (эВ).

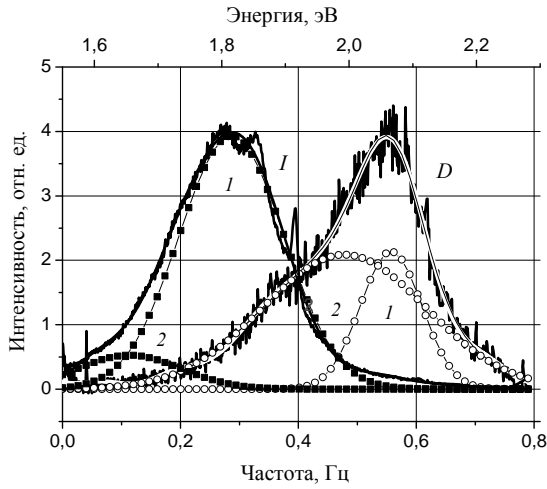


Рис. 1. Дифференциальные функции распределения спектров люминесценции бриллиантов *ординарной (D) и фантазийной (I) окраски*. Огибающие спектров разложены на элементарные составляющие 1 и 2 в форме кривых Гаусса.

Для образцов характерно наличие в спектральном контуре «бахромы» в виде мелких высокочастотных колебаний, небольших структурных неоднородностей, которые характерны для отдельных спектральных компонент т. д. В результате Фурье-фильтрации узко- и широкополосные линии люминесценции примесей и дефектов кристаллической решетки алмаза, присутствующие в спектральной кривой, полностью исчезают. Огибающая спектра люминесценции состоит из фоновного крыла и несет информацию об общем состоянии кристаллической решетки алмаза. Огибающие спектров, полученные в результате фильтрации, показаны на рис. 1 сплошной белой и черной линией. Они имеют простую асимметричную форму, содержат признаки компонентного состава. Разложение их на элементарные составляющие в форме кривых Гаусса выполнено с помощью математического пакета Origin. Оно на рис. 1 представлено в виде пиков 1 и 2. Численные значения пиков приведены табл. 1.

Таблица 1

Параметры элементарных составляющих спектров

Тип образца	Номер пика	Энергия пика, эВ	Пиковая частота, f , Гц	Ширина пика, Δf , Гц	Амплитуда, отн. ед.	Показатель A , $1/c^2$	μ
D	1	0,279	0,55	0,12	2,12	0,05	0,22
	2	0,713	0,48	0,32	2,08	0,36	0,66
I	1	0,874	0,28	0,21	3,92	0,16	0,76
	2	0,104	0,10	0,21	0,52	0,16	2,00
K	1	0,342	0,56	0,147	2,09	0,075	0,26
	2	0,657	0,334	0,334	1,92	0,39	1,00
O	1	0,300	0,334	0,133	2,11	0,062	0,40
	2	0,701	0,227	0,200	3,3	0,14	0,88

Огибающую дифференциального спектра люминесценции $G(f)$ находим как сумму пиковых составляющих $G_1(f)$ и $G_2(f)$

$$G(f) = G_1(f) + G_2(f). \quad (14)$$

Характеристическую функцию находим путем подстановки (14) в (1):

$$g^*(t) = g_1^*(t) + g_2^*(t), \quad (15)$$

$$g_1^*(t) = C_1 \exp(-a_1 t^2 + j2\pi f_1 t), \quad (16)$$

$$g_2^*(t) = C_2 \exp(-a_2 t^2 + j2\pi f_2 t), \quad (17)$$

$$a_1 = 3,5\Delta f_1^2, \quad a_2 = 3,5\Delta f_2^2 \quad (18)$$

где C_1 и C_2 – энергия первого и второго пиков (площадь ограниченная пиками 1 и 2 (см. рис. 1) соответственно. Сумма $C_1 + C_2 = 1$.

Введем обозначения

$$A_1(t) = C_1 \exp(-a_1 t^2) \quad (19)$$

$$A_2(t) = C_2 \exp(-a_2 t^2). \quad (20)$$

Перепишем соотношение (15) с учетом (16–20) в следующем виде:

$$g^*(t) = A_1(t)e^{j2\pi f_1 t} + A_2(t)e^{j2\pi f_2 t}. \quad (21)$$

Уравнение (21) описывает биения колебаний двух близких частот f_1 и f_2 с разными амплитудами. С помощью векторной диаграммы получим модуль характеристической функции [14]:

$$g(t) = \{A_1^2(t) + A_2^2(t) + 2A_1(t)A_2(t)\cos\varphi\}^{1/2}, \quad (22)$$

$$\text{где } \varphi = 2\pi(f_2 - f_1)t \quad (23)$$

– фазовый сдвиг между первым и вторым колебанием. Период биений находится так:

$$T_0 = 1 / (f_2 - f_1). \quad (23a)$$

Уравнение вещественной части двухкомпонентного спектра имеет вид:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(g^*(t)) = \\ = A_1(t) \cos(2\pi f_1 t) + A_2(t) \cos(2\pi f_2 t). \end{aligned} \quad (24)$$

Коэффициенты $A_1(t)$ и $A_2(t)$ выразим через показатели широкополосности первого μ_1 и второго μ_2 пиков:

$$A_1(t) = C_1 \exp(-3,5\mu_1^2 (t / T_1)^2), \quad (25)$$

$$A_2(t) = C_2 \exp(-3,5\mu_2^2 (t / T_2)^2), \quad (26)$$

где T_1 и T_2 периоды колебаний с частотами f_1 и f_2 .

Для проверки согласия теории и эксперимента далее выполнен расчет характеристических функций для образцов D и I . Результаты представлены на рис. 2, *a* и *б*.

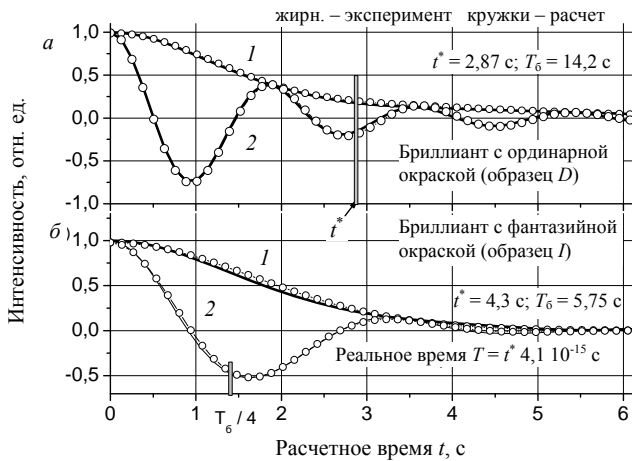


Рис. 2. Расчетно-экспериментальные данные модуля 1 и вещественной части 2 характеристических функций бриллиантов с обычной и фантазийной окрасками.

Сопоставление данных эксперимента и теории показывает их хорошее совпадение. Вместе с тем обнаруживаются интересные особенности. Это связано с зависимостью коэффициентов $A_1(t)$ и $A_2(t)$ от времени. По существу соотношение (22) описывает уравнение с переменными параметрами [15].

Для этого сравним длительности $A_1(t)$ и $A_2(t)$, используя формулу (8), и данные табл. 1. Для образца D наименьшее значение имеет $A_2(t)$: $t^* = 2,87$ с.

Таким образом, при $t < t^*$ имеют место биения двух колебаний в соответствии с (22) и $t > t^*$ колебание одной частоты. На данном этапе характеристическая функция описывается одной кривой Гаусса (19).

В случае образца I первый и второй пики (табл. 1) имеют одинаковые значения, $\Delta f = 0,214$. Здесь $t^* = 2,87$ с, и, следовательно, наблюдаются биения колебаний с близкими частотами разными амплитудами. Поскольку $C_1 \gg C_2$, то можно считать, что огибающая спектра, как и в предыдущем случае, описывается соотношением (19). Отсюда можно сделать вывод: длительность характеристической функции определяется основной полосой спектра (кривые 1, рис. 1). Дополнительная полоса (кривые 2, рис. 1) определяет длительность биений. Как следует из рис. 2, режим биений в полной мере не реализуется.

Для сравнения характеристических функций ординарного и фантазийного бриллиантов воспользуемся изображением сигнала $g^*(t)$ на комплексной плоскости (см. рис. 3).

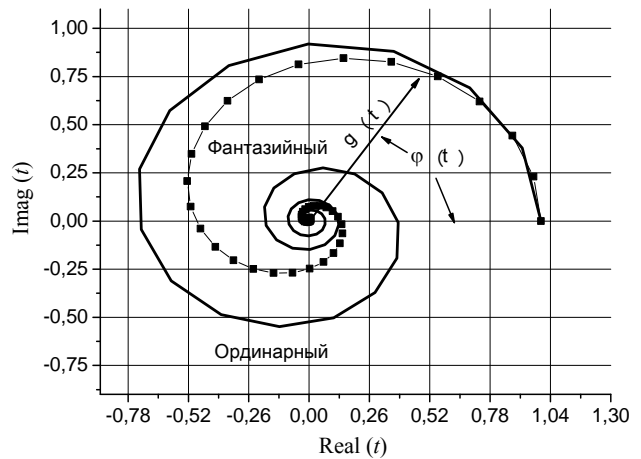


Рис. 3. Изображение характеристической функции бриллиантов с обычной и фантазийной окраской на комплексной плоскости.

Из рис. 3 следует: длительность временных процессов для образца D составляет $\sim 3,5$ и для образца I $\sim 1,5$ периода затухающих колебаний. Такая ситуация типична для бриллиантов с левой и правой характеристиками.

Обнаружен один из 42 образцов, у которого кривая модуля характеристической функции имеет форму «колена» и, таким образом, заметно отличается от других. Его данные приведены в табл. 1 (позиция K). У него центр тяжести исходного спектра по частоте составляет $\sim 0,41$ Гц и практически полностью совпадает с центром частотного диапазона, равного $\sim 0,4$ Гц. Данный образец, по сути, занимает промежуточное положение между спектрами с левой и правой характеристиками [8].

Здесь частоты f_1 и f_2 достаточно удалены друг от друга, поэтому период колебаний биений по формуле (23) имеет относительно небольшую величину: $T_6 = 4,34$ с. Полу период биений равен $\sim 2,17$ с. Это время меньше $t^* \approx 3$ с. При $t = T_6/2$ угол $\varphi = \pi$ и, следовательно, соотношение (22) принимает вид: $g(t) = A_1(t) - A_2(t)$. Сигналы находятся в противофазе, поэтому модуль характеристической принимает минимальное значение. При $t \geq t^*$ временной процесс, как и других образцов, описывается одной кривой Гаусса ($A_1(t)$).

Характеристики бриллиантов, изготовленных из искусственного алмаза

Представлены результаты экспериментального исследования 17 образцов. Из них 3 – синтетические ограненные алмазы (бриллианты), облученные пучком электронов, обладают темно-красной цветовой гаммой; 7 – синтетические (ростовые) ограненные алмазы (бриллианты) желто-зеленой и желто-коричневой цветовой гаммы; 7 – облагороженные синтетические алмазы, т. е. прошедшие НРНТ-воздействие (англ. – High Pressure High Temperature) [8].

Синтетические бриллианты

Существуют два основных метода выращивания алмазов ювелирного качества: 1) НРНТ – метод роста алмазов при высоких давлениях и температурах или метод температурного градиента, 2) CVD (*Chemical Vapor Deposition*) – метод химического напыления.

Рост НРНТ-алмазов происходит в специальной ячейке, наполненный графитом и металлом-катализатором (кобальт, никель), растворяющим графит при нагреве, что позволяет атомам углеро-

да осаждаться на алмазе-затравке, находящемся в основной ячейке. В ростовой ячейке также находятся дополнительные компоненты – алюминий, титан, бор, которые влияют на цвет растущего алмаза. Азот, участвующий в росте алмазной решетки и обуславливающий желто-оранжевый цвет алмазов, попадает в ростовую ячейку из окружающей среды. Алюминий и титан являются металлами-геттерами, которые реагируют с атомами азота и не дают им встраиваться в решетку растущего алмаза, тем самым уменьшается насыщенность желтой компоненты в цвете алмаза, вплоть до полного отсутствия цвета. Ростовая ячейка помещается в пресс, обеспечивающий давление около 50000 атмосфер, с одновременным подогревом ячейки до 1500 °С. Таким образом, в лаборатории имитируются природные условия роста алмаза. В зависимости от распределения температуры вдоль ячейки меняется и скорость роста: чем выше разница температуры (20–50 °С), тем больше скорость роста и тем больше металлических включений (металл-катализатор) включаются в синтетический алмаз при росте и которые служат важным признаком при определении его природы. Длительность роста алмазов в условиях высоких давлений и температур составляет десятки-сотни часов.

В данной работе ограненные алмазы имели желто-зеленую и желто-коричневую гамму. Типичные ростовые условия: система Ni-Fe-C, температура 1400–1500 °С, давление 5–5,5 ГПа.

Типовая форма спектра люминесценции алмазов приведена на рис. 4, а. Для этих алмазов характерна слабая люминесценция, поэтому её трудно обнаружить на фоне помех и шумов. Полезный сигнал люминесценции удается получить путем Фурье-фильтрации. Как правило, спектры синтетических бриллиантов содержат от 3 до 6 компонент.

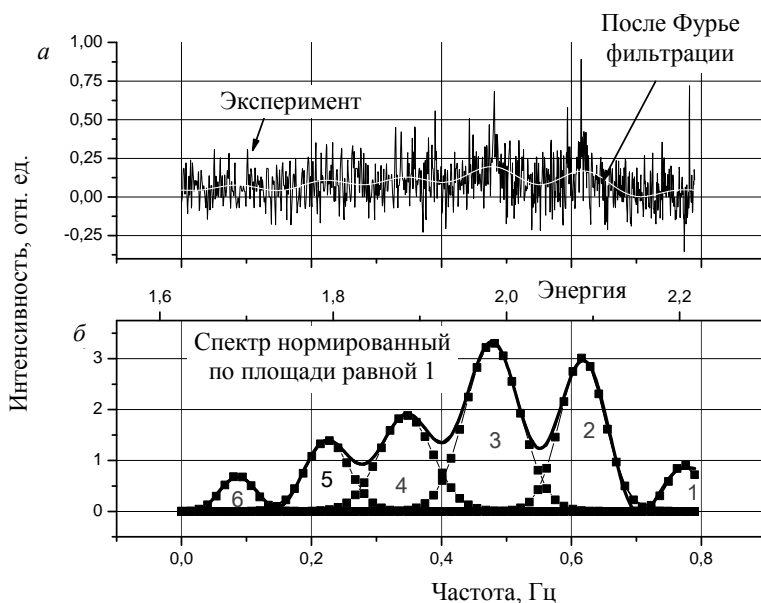


Рис. 4. Выделение полезного сигнала люминесценции на фоне помех (а), разложение огибающей спектра на элементарные составляющие (б).

Таблица 2

Параметры пиков синтетического бриллианта

Порядковый номер	Энергия пика C , эВ	Частота пика f , Гц	Ширина, Δf , Гц	Амплитуда, отн. ед.	μ
1	0,042	0,776	0,04	0,90	–
2	0,260	0,615	0,08	3,00	0,13
3	0,346	0,481	0,093	3,29	0,19
4	0,195	0,347	0,093	1,88	0,24
5	0,117	0,227	0,08	1,38	0,35
6	0,044	0,03	0,053	0,67	0,66

Кривая дифференциальной функции распределения спектра люминесценции одного из синтетических бриллиантов представлена на рис. 4, б. Она состоит из 5 симметричных и 1 асимметричной кривых Гаусса. Пики слабо перекрываются между собой. Параметры пиков представлены в табл. 2. Из таблицы можно заметить: из 5 пиков второй и третий относятся к широкополосным, а четвертый, пятый и шестой – к СШП сигналам, что свидетельствует о высокой степени неоднородного распределения центров свечения люминесценции по величине энергии.

Характеристическая функция данного образца приведена на рис. 5. Здесь же показана характеристическая функция синтетического бриллианта, спектр которого состоит из трех компонент. Они заметно отличаются от кривой природного алмаза.

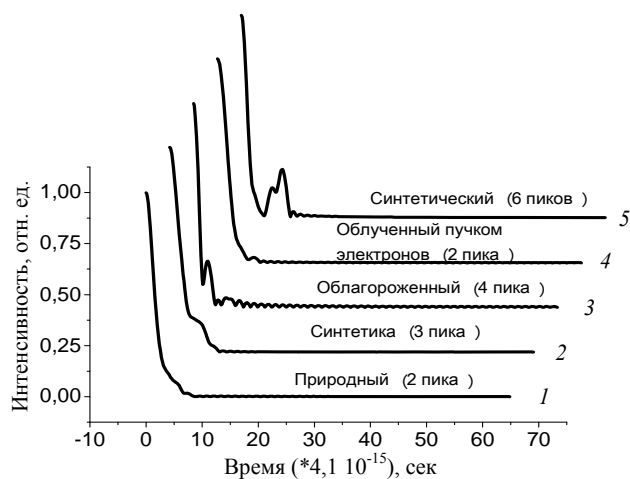


Рис. 5. Графики характеристических функций бриллиантов различного происхождения, смещенных по осям абсцисс и ординат.

Синтетические бриллианты, облученные потоком электронов

Типичные ростовые условия: система Ni-Fe-C, температура 1400–1500 °С, давление 5–7,5 ГПа. Условия облучения: энергия электронов 2–3 МэВ, доза (флюенс) облучения 10^{17} – 10^{18} эл. см⁻² с последующим отжигом при 800–1000 °С (без давления).

Дифференциальная функция распределения спектра люминесценции одного из облученных пучком электронов бриллиантов показана на рис. 5. На нем приведены исходный спектр, его огибающая, полученная в результате Фурье-фильтрации и разложение ее на две элементарные составляющие в форме кривых Гаусса (1) и (2). Их численные параметры приведены в табл. 1 (позиция О). Для сравнения теории и эксперимента по данным табл. 1 с помощью формулы (24) рассчитана вещественная часть характеристической функции.

Экспериментальные результаты получали путем численного интегрирования (1), где дифференциальная функция $G(f)$ задается в виде экспериментальных табличных данных. Полученный материал представлен на рис. 6, б. Сравнение кривых эксперимента и расчета показывает хорошее их совпадение.

Анализ показывает, что форма колебаний бриллианта облученного пучком электронов хорошо согласуется с формой колебаний бриллианта с фантазийной окраской (табл. 1, позиция I). В том и другом случае длительность процесса составляет ~1,5 периода. В реальном масштабе времени это составляет ~6 фемтосекунд, что соответствует терагигагерцовому диапазону частот.

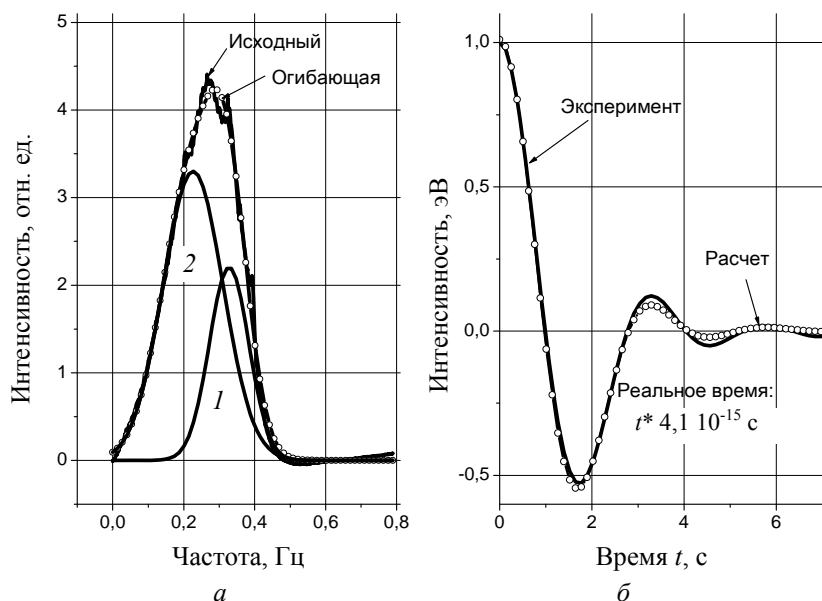


Рис. 6. Дифференциальная функция распределения спектра люминесценции бриллианта, облученного пучком электронов (а). Вещественная часть характеристической функции (б).

График модуля характеристической функции спектра бриллианта, облученного пучком электронов, для сравнения его с графиками других образцов приведен на рис. 5.

Можно видеть, что он хорошо согласуется с графиком природного алмаза.

Облагороженные алмазы природного происхождения

Исследовали пять образцов бриллиантов, прошедших НРНТ-воздействие с целью изменения цвета. Параметры отжига: температура 1500–2000 °С, давление 7–7,5 ГПа.

График дифференциальной функции спектра люминесценции одного из образцов облагороженных бриллиантов представлен на рис. 7.

Параметры пиков приведены в табл. 3. Из данной таблицы видно, что спектр люминесценции состоит из четырех компонент. Огибающая спектра (рис. 7) на верхней граничной частоте имеет крутой срез. Характерно то, что подобную структуру спектра люминесценции имеют еще четыре образца, облагороженные в лаборатории, и два образца бриллиантов, облагороженных в природных условиях.

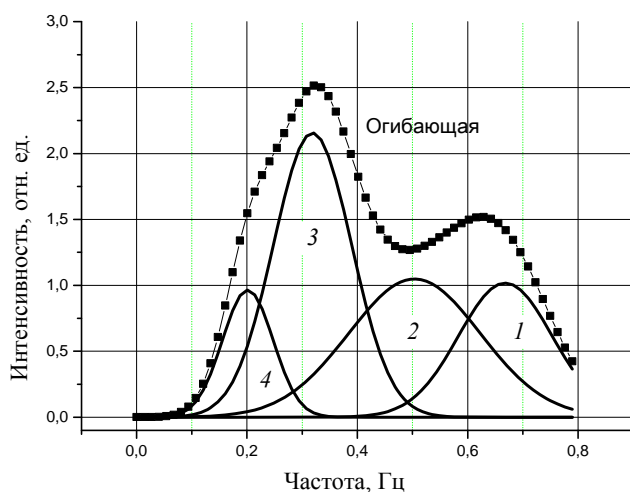


Рис. 7. Дифференциальная функция спектра люминесценции облагороженного алмаза (огибающая) и ее компонентный состав (пики 1–4).

Таблица 3

Параметры пиков облагороженного бриллианта

Номер пика	Энергия пика, эВ	Частота пика, Гц	Ширина пика, Гц	Амплитуда, отн. ед.	μ
1	0,199	0,669	0,200	1,00	0,30
2	0,311	0,508	0,280	1,00	0,55
3	0,383	0,321	0,174	2,15	0,54
4	0,111	0,200	0,107	0,96	0,54

Первый пик в табл. 3 по величине показателя широкополосности μ относится к спектру с левой и второй, третий и четвертый – с правой характеристикой. При этом первый пик описывается несимметричной кривой Гаусса.

Характеристическую функцию распределения спектра люминесценции данного образца бриллианта получали путем численного решения интеграла (1). Результаты расчета представлены на рис. 5. Можно видеть, что форма характеристической функции облагороженного бриллианта заметно отличается от формы кривой природного алмаза.

Более подробную информацию о свойствах люминесцентного излучения можно получить, рассматривая характеристическую функцию распределения на комплексной плоскости (рис. 8).

Натуральные бриллианты на комплексной плоскости (см. рис. 3) имеют годографы, радиус-векторы которых вращаются по спиральям, витки которых не пересекаются между собой. У облагороженного и синтетических бриллиантов (рис. 8, а и б) переход спиралей в неравномерно изменяющуюся кривую происходит при $\varphi > \pi$, причем витки кривых пересекаются между собой. В случае с синтетикой спираль переходит в клубок.

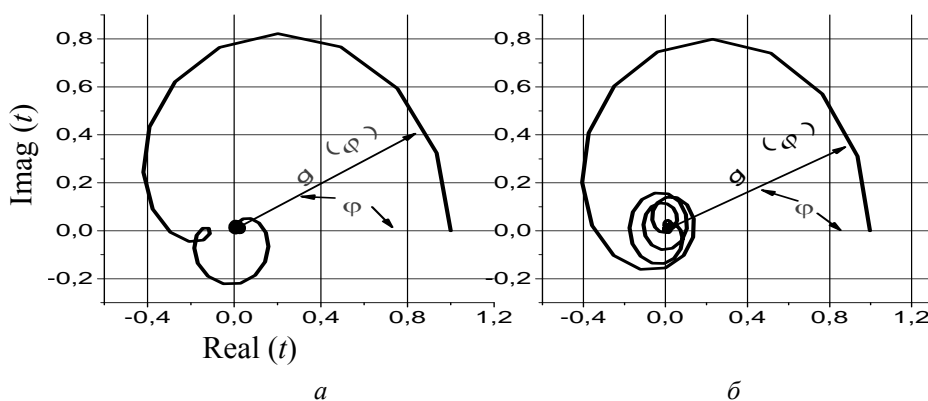


Рис. 8. Комплексные характеристические функции распределения спектров люминесценции облагороженного (а) и синтетического (б) бриллиантов.

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают: наиболее простую структуру имеют спектры люминесценции алмазов натурального происхождения и алмазы, облученные пучком электронов. Последние имеют люминесцентные параметры, подобные бриллиантам с фантазийной окраской. Хотя они и отличаются цветовым характеристиками. Один: Кр-57, фантазийный коричневый/9,054 кар., другой облученный: ДМ-77, фантазийный глубокий оранжево-красный/6,1.13 кар.

Спектры натуральных и облученных пучком электронов состоят из двух компонент в форме кривых Гаусса. Они на комплексной плоскости образуют векторную сумму двух колебаний с близкими частотами, но разными, уменьшающиеся во времени, амплитудами. На интервале существования обоих колебаний образуются биения, при их окончании огибающая колебаний описывается элементарной кривой Гаусса. Характеристическая функция распределения спектров люминесценции данных бриллиантов описывается сравнительно простым алгебраическим уравнением с переменными коэффициентами. Её огибающая имеет регулярную, монотонно спадающую во времени кривую.

Синтетические и облагороженные алмазы отличаются большим разнообразием. У них число компонент колеблется от 3 до 6. При этом во временной области возникает многочастотное колебание, которое не удастся описать аналитически. Характеристическая функция распределения спектров люминесценции данных бриллиантов могут быть получены численным решением интеграла (1). Форма ее кривой существенно отличается от формы кривой с двумя пиками в спектре люминесценции. У нее «хвост» огибающей состоит из пульсаций, амплитуда которых случайным образом меняется во времени (см. рис. 5). На комплексной плоскости годограф радиус-вектора от спирали преобразуется в замкнутые кривые (рис. 8). Такое поведение характеристической функции является следствием ее нелинейности с переменными параметрами во времени.

Подобные расхождения между натуральными и синтетическими алмазами можно объяснить разным происхождением центров свечения люминесценции в кристаллической решетке алмаза.

Известно, что одной из главных примесей в алмазах является азот, причем эта примесь может находиться как в дисперсном состоянии, так и в кластерах из четырех или двух атомов. Алмазы,

содержащие азот, существуют преимущественно в дисперсионной парамагнитной форме, по физической классификации относятся к типу 1в, а алмазы, содержащие азот преимущественно в виде кластеров, относятся к типу 1а. Под влиянием отжига алмазов, как показано в работе [16], при определенном давлении и температуре за счет диффузионных процессов происходит переход примесного азота из дисперсионного состояния в агрегированное, т. е. наблюдается переход алмаза 1в в алмаз типа 1а. Этим, в частности, можно объяснить свойства алмаза, облученного пучком электронов, подобные натуральному алмазу. Однако отличие у них есть. Ограниченные синтетические алмазы, облученные потоком электронов, имеют очень сильную люминесценцию, на фоне которой комбинационное рассеяние света и лазерное излучение воспринимаются как шум. В природных алмазах такая ситуация не возникает [5].

Большое число компонент спектров люминесценции синтетических и облагороженных бриллиантов свидетельствуют о значительной неоднородности распределения центров свечения по величине энергии. Это указывает на рыхлую кристаллическую решетку синтетического и облагороженного бриллиантов, поскольку условия алмазообразования здесь менее жесткие, чем в природе, да и времени затрачивается намного меньше.

Заключение

В результате проведенных экспериментальных и теоретических исследований установлено: спектры люминесценции у бриллиантов натурального происхождения и облученных потоком электронов состоят из двух составляющих в форме кривых Гаусса. Тогда как у синтетических и облагороженных бриллиантах они состоят от трех до шести составляющих.

В результате сложения двух колебаний с близкими частотами и амплитудами, уменьшающимися во времени, на этапе одновременного существования колебаний сигнал имеет форму биений. После спада одного колебания до нулевого значения, характеристическая функция формируется другим колебанием, имеющим форму кривой Гаусса. Получено уравнение характеристической функции, которое описывается относительно простым алгебраическим выражением с переменными во времени параметрами. Оно описывает гладкую, монотонно спадающую во времени кривую.

Уравнения характеристических функций синтетических и облагороженных бриллиантов могут быть получены только численным методом. Форма кривых их характеристических функций заметно отличается от кривой натурального алмаза, что позволяет определить их происхождение.

Идентичность спектров люминесценции бриллиантов, облученных потоком электронов, спектрам бриллиантов натурального происхождения объясняется влиянием отжига алмаза при определенном давлении и температуре, стимулирующего переход синтетического алмаза типа 1в природный типа 1а [16]. Такие бриллианты имеют очень сильную люминесценцию, на фоне которой пики комбинационного рассеяния света и лазерного излучения воспринимается как шум [5]. У природных алмазов этого нет. По этому признаку их можно отличить от натуральных образцов.

Графические зависимости, изображенные на рис. 5, иллюстрируют СШП-свойства сигналов люминесценции бриллиантов различного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Titkov S. V., Shigley C. M., Breeding J. E., Mineeva R. M., Zudin N. G., Sergeev A. M. // *Gems & Gemology*. 2008. Vol. 44. No. 1. P. 56.
2. Shigley J. E., McClure C. M., Breeding S. F., Shen A. H., Muhlmeister S. M. // *Gems & Gemology*. 2004. Vol. 40. No. 2. P. 128.
3. HORIBA Jobin Yvon Raman application note. Raman diffusion and photoluminescence analysis for coloured diamond investigation, 2006.
4. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. – М.: Высш. шк., 1999.
5. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // *Вестник МЭИ*. 2015. № 5. С. 90.
6. Акустооптический спектрометр НТЦ УП РАН, версия 01.03.2003 г.
7. Осадько И. К. // *Успехи физических наук*. 1979. Т. 128. № 1. С. 31.
8. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // *Естественные и технические науки*. 2014. № 9–10. С. 202.
9. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // *Естественные и технические науки*. 2014. № 9–10. С. 195.
10. Зиенко С. И., Беляков М. В., Малышкин В. В. // *Научно-технические технологии*. 2017. Т. 18. № 8. С. 40.
11. Зиенко С. И., Беляков М. В., Малышкин В. В. // *Успехи прикладной физики*. 2018. Т. 6. № 1. С. 5.
12. Сверхширокополосные технологии в радиолокации. Под редакцией Тейлора Д. Д., - Вашингтон, 2000.
13. Зельдович Я. Б., Мьшикис А. А. *Элементы прикладной математики*. – М.: Наука, 1972.
14. Крауфорд Ф. *Волны*. – М.: Наука, 1974.
15. Филлипов Е. *Нелинейная электротехника*. – М.: «Энергия», 1968.
16. Патент РФ № 2281350.

Determination of the origin of diamonds from the luminescence spectra

S. I. Ziyenko

Smolensk Branch of National Research University "Moscow Power Engineering Institute"
1 Energeticheskii proezd, Smolensk, 214013, Russia
E-mail: stanislav-zienko@rambler.ru

Received June 14, 2018

The complex research of diamonds of various origin is executed at the room temperature. For natural diamonds and diamonds of the electrons irradiated with a stream the equation of characteristic function in an analytical look which monotonously falls down in time is received. The synthetic and improved diamonds have characteristic functions which can be received only by a numerical method. They contain pulsations which amplitude in a random way, changes in time. Their form considerably differs from curve natural diamonds that allows to define their origins.

Keywords: characteristic function of distribution of ranges of a luminescence, natural diamond, ordinary and fantasy diamonds, the synthetic and improved diamonds.

REFERENCES

1. S. V. Titkov, C. M. Shigley, J. E. Breeding, R. M. Mineeva, N. G. Zudin, and A. M. Sergeev, *Gems & Gemology* **44** (1), 56 (2008).
2. J. E. Shigley, C. M. McClure, S. F. Breeding, A. H. Shen, and S. M. Muhlmeister, *Gems & Gemology* **40** (2), 128 (2004).
3. HORIBA Jobin Yvon *Raman application note. Raman diffusion and photoluminescence analysis for coloured diamond investigation* (2006).
4. E. S. Venttsel, *Probability Theory* (Vyssh. Shk., Moscow, 1999) [in Russian].
5. S. I. Ziyenko and D. S. Slabkovsky, *Bulletin MEI*, No. 5, 90 (2015).
6. *Optical-acoustic spectrometer STC RAS Unitary Enterprise* (version 01.03., 2003).
7. I. K. Osadko, *Sov. Phys. Usp.* **128** (1), 31 (1979).
8. S. I. Ziyenko and D. S. Slabkovsky, *Estestv. Tekhn. Nauki*, No. 9-10, 202 (2014).
9. S. I. Ziyenko and D. S. Slabkovsky, *Estestv. Tekhn. Nauki*, No. 9-10, 195 (2014).
10. S. I. Ziyenko, M. V. Belyakov, and V. V. Malyshkin, *Naukoemkie Tekhnol.* **18** (8), 40 (2017).
11. S. I. Ziyenko, M. V. Belyakov, and V. V. Malyshkin, *Usp. Prikl. Fiz.* **6** (1), 5 (2018).
12. *Superbroadband technologies in a radar-location*. Under Taylor D.D. edition, (Washington, 2000).
13. Y. B. Zeldovich and A. A. Myshkis, *Elements of Applied Mathematics* (Moscow, Nauka, 1972) [in Russian].
14. F. Krauford, *Waves* (Nauka, Moscow, 1974) [in Russian].
15. E. Fillipov, *Nonlinear Electrical Equipment* (Energy, Moscow, 1968) [in Russian].
16. Patent of the Russian Federation No. 2281350.