

Динамика решетки в фононном крыле спектра люминесценции алмаза

С. И. Зиенко

Предложена модель динамики электрон-фононного взаимодействия в алмазе в виде апериодического звена второго порядка. Одно звено характеризует свойства оптических электронов, а другое – свойство решетки. Для определения инерционных параметров решетки находили групповое время задержки синусоидального сигнала в алмазной среде при комнатной температуре. Природные и искусственные алмазы по величине времени задержки образуют две независимые популяции, которые не пересекаются между собой. Данное явление может найти применения для идентификации ограненных алмазов (бриллиантов).

Ключевые слова: апериодическое звено второго порядка, групповое время запаздывания, идентификация бриллиантов.

Ссылка: Зиенко С. И. // Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. № 6. С. 586.

Reference: S. I. Zienko, Usp. Prikl. Fiz. 7 (6), 586 (2019).

Введение

Выращенные искусственно алмазы образованы множеством сросшихся микромонокристаллов. В отличие от них натуральные камни всегда получают из монокристаллов. Поскольку модели роста природных и искусственных алмазов совершенно разные, то форма камней также сильно отличаются. Этот признак модели роста может быть использован как один из самых надежных способов идентификации неприродного происхождения алмаза.

Целью данной работы является демонстрация возможности определения разных моделей роста камней по динамике решетки алмаза в фононном крыле спектра люминесценции [1].

Для измерения инерционных параметров алмаза в данной работе используется фазовый спектр фононного крыла люминесценции при

комнатной температуре. Отметим, что подобный вопрос в научной литературе практически не рассматривался. Между тем его решение представляет собой большой научный и практический интерес. В последнем случае, в частности, решается проблема определения происхождения бриллиантов.

Для возбуждения люминесценции алмаза использовали лазер с длиной волны 532 нм. Для регистрации спектров люминесценции использовали спектрометр-флуориметр РАОС-4 [2, 3]. Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне длин волн $\lambda = 530\text{--}800$ нм.

Анализ данных проводили по шкале энергии в виде $E = 1240/\lambda$, где λ измеряется в нм и E в эВ, а также по шкале частот. В последнем случае из шкалы энергии вычитали постоянную составляющую $E_0 = 1,55$ эВ ($E_0 = 1240/800$). Частота локальных колебаний находится как $\nu_{\text{local}} = (h\nu - E_0)/h$, где h – постоянная Планка. Для упрощения анализа принимали $h = 1$ и полагали, что $\nu_{\text{local}} = f$, где f – условная частота, измеряемая в герцах [4, 5].

Экспериментальные спектры проходили процедуру математической обработки сигнала. Для этого использовали Фурье-фильтрацию. В результате, узко- и широкополосные линии

Зиенко Станислав Иванович, профессор, д.т.н.
Смоленский филиал Национального исследовательского университета «МЭИ».
Россия, 214013, г. Смоленск, Энергетический проезд, 1.
Тел. +7(8910) 718-81-52.
E-mail: stanislav-zienko@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 24 октября 2019 г.

люминесценции, присутствующие в спектральной кривой, полностью исчезают. В качестве примера на рис. 1, а представлен дифференциальный спектр $G(f)$ фоновой люминесценции.

Импульсная (временная) характеристика

Фоновый спектр исследуемого образца бриллианта, как правило, имеет сложную форму (см. кривая 0, рис. 1, а) и разлагается на две элементарные составляющие в форме кривых Гаусса (кривые 1 и 2, рис. 1, а) [6, 7]. Для разложения использовали программу Origin. Данные этих спектральных кривых представлены в табл. 1.

Комплексную импульсную (временную) характеристику находили по формуле обратного преобразования Фурье [8, 9]:

$$g^*(t) = \int_0^\infty G(f) \exp(-2\pi ft) df, \quad (1)$$

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

Функция $G(f)$ нормирована по площади, равной единице, т. е. выполняется условие

$$\int_0^\infty G(f) df = 1. \quad (2)$$

Для исследуемого образца алмаза выполнено численное интегрирование уравнения (1). Графическая зависимость модуля импульсной характеристики $g(t)$ представлена на рис. 2 (сплошная линия). Здесь также показаны результаты аналитического расчета (пунктирная кривая) [4]. Сопоставление их между собой показывает хорошее совпадение.

Таблица 1

Параметры спектральных компонент природного алмаза

Номер пика	Площадь, отн. ед.	Частота пика, Гц	Ширина пика, Гц	Амплитуда, отн. ед.
1	0,72	0,307	0,173	3,8
2	0,27	0,200	0,173	1,1

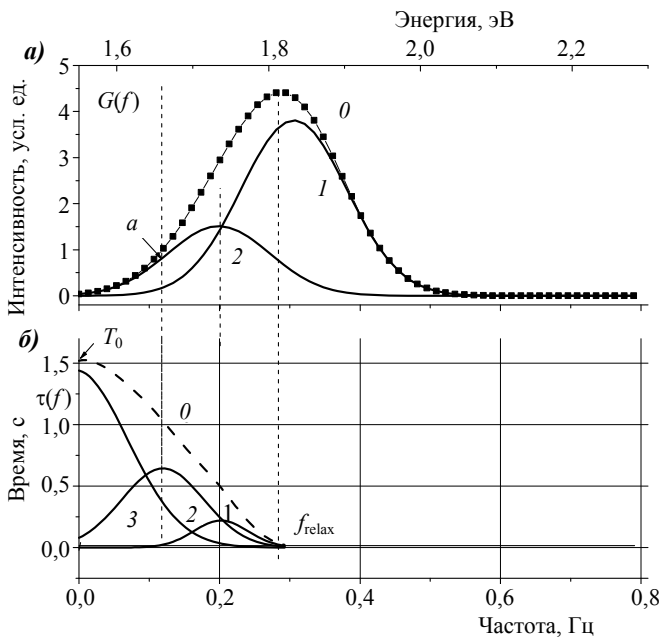


Рис. 1. Экспериментальные данные: а – дифференциальный спектр $G(f)$ фоновой люминесценции 0 и его компоненты 1 и 2 природного алмаза (Кр-57, фантазийный коричневый/9, 0,54 кар.); б – частотная характеристика группового времени задержки $\tau(f)$.

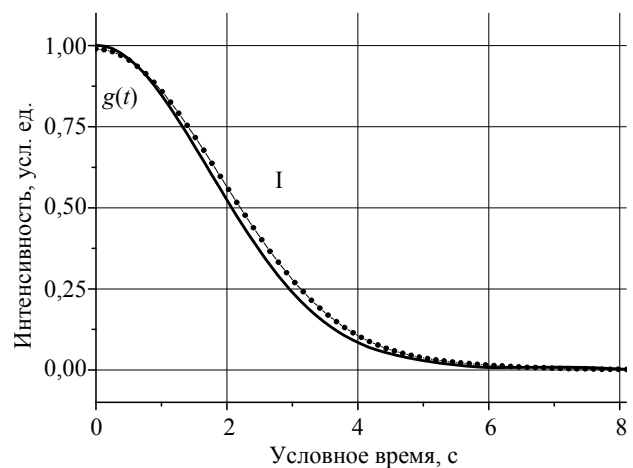


Рис. 2. График импульсной характеристики фонового крыла люминесценции природного алмаза.

Экспериментальные частотные характеристики

Частотные характеристики описывают установившиеся вынужденные колебания на выходе исследуемой системы при подаче на вход гармонического воздействия. Частотные характеристики являются энергетическими характеристиками системы, которые устанавливают связь между спектрами входного и выходного сигналов, представляющих прямое преобразование Фурье от функции времени $g(t)$ [8].

По известной зависимости $g(t)$ вычисляли комплексную частотную характеристику $W^*(f)$. Для этого использовали формулу прямого преобразования Фурье:

$$W^*(f) = \int_0^{\infty} g(t) \exp(-2\pi jft) dt. \quad (3)$$

Функция $W^*(f)$ содержит вещественную и мнимую части

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

Модуль этой функции вычисляли по формуле

$$r(f) = \sqrt{[A^2(f) + B^2(f)]}. \quad (5)$$

Величину фазового сдвига находили по формуле:

$$\varphi(f) = -\arctg \frac{B(f)}{A(f)}. \quad (6)$$

Решение (3) получено численным методом. Графические зависимости фазового угла $\varphi(f)$ приведены на рис. 3.

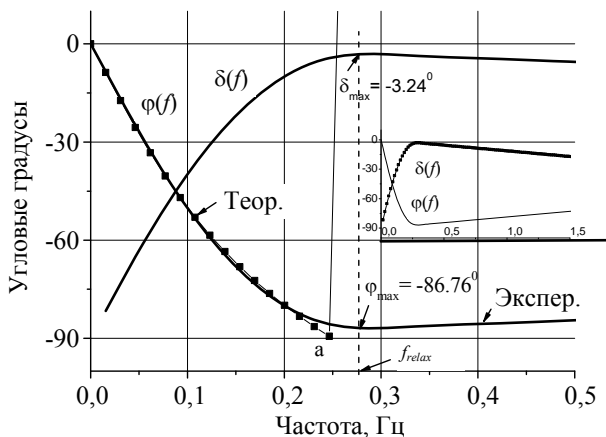


Рис. 3. Графики фазового угла $\varphi(f)$ и угла диэлектрических потерь $\delta(f)$ фоновонного крыла спектра люминесценции алмаза.

Для оценки временных процессов используем понятие группового времени запаздывания (ГВЗ). В общем случае ГВЗ определяется первой производной фазового спектра со знаком минус [8]:

$$\tau(f) = -\frac{1}{360} \frac{d\varphi}{df}. \quad (7, a)$$

Здесь фазовый угол $\varphi(f)$ измеряется в угловых градусах, нормирующий множитель имеет величину 360° .

Частотная характеристика ГВЗ представлена на рис. 1, б в виде кривой 0. Можно видеть, что τ нелинейно зависит от частоты. При частоте релаксации $f_{relax} = 0,28$ Гц ГВЗ равно нулю. (Реально $f_{relax} \cong 68,3$ ТГц). Это означает, что алмазная среда ведет себя как вакуум, происходит как бы замораживание атомов кристаллической решетки, т. е. электрон-фононное взаимодействие отсутствует. При этом вещественная характеристика принимает нулевое значение (рис. 4). Когда $f \geq f_{relax}$, имеет место резонансное излучение, которое представляет собой частный и наиболее простой случай фотолюминесценции без энергетических потерь.

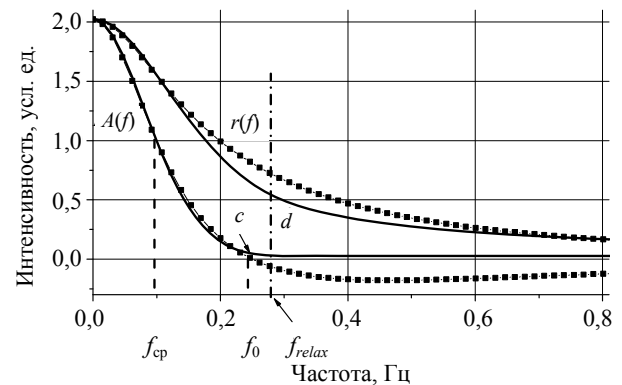


Рис. 4. Графики зависимости вещественной частотной характеристики и модуля от частоты. Сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет.

Если на частоте релаксации вещественная частотная характеристика принимает практическое нулевое значение, то модуль $r(f)$ сохраняет конечное значение, равное $\sim 25\%$ от начального значения (точка d , рис. 4). Величина модуля определяется мнимой компонентой в соотношении (4).

Огибающая ГВЗ (кривая 0, рис. 1, б) с помощью программы Origin хорошо аппроксими-

мируются двумя симметричными (1 и 2) и одной несимметричной (3 – аperiodическая составляющая) кривыми Гаусса. Данные аппроксимации приведены в табл. 2.

Уравнение кривой Гаусса для группового времени задержки имеет вид

$$\tau(f) = A \exp\left(-2,8\left((f - f_n) / \Delta f\right)^2\right). \quad (7, b)$$

Соотношения (7, а) и (7, b) позволяют вычислить фазовый сдвиг для каждой элементарной компоненты ГВЗ по формуле:

$$\varphi_k = -360^\circ \int_0^\infty \tau(f) df. \quad (7, c)$$

Результаты расчета представлены в табл. 2. Из сравнения данных следует, что наибольший фазовый сдвиг дает 3-я компонента. По величине этот сдвиг, примерно, равен сумме сдвигов 1 и 2 компонент (-43,2°).

В алмазной среде можно выделить два колебания [10, 11]. Одно связано с колебания-

ми оптических электронов (основная полоса 1, рис. 1, а) и другое – с решеткой алмаза (боковая полоса 2, рис. 1, а). Масса решетки намного больше массы электронов, потому решетка значительно уступает по быстродействию оптическим электронам. Спектральные кривые 1 и 2 (рис. 1, а) перекрываются друг с другом, поэтому указанные колебания оказываются связанными. При частотах больших f_{relax} решетка теряет активные свойства, связанные колебания отсутствуют, остаются колебания оптических электронов. Этим обстоятельством можно объяснить то, что частота пика 1 ГВЗ (рис. 1, б) совпадает с частотой пика 2 (рис. 1, а). Пик 2 на рис. 1, б отражает нелинейные свойства кривой 2 (рис. 1, а). Его максимум совпадает с точкой перегиба «а» кривой Гаусса (рис. 1, а).

Частотные свойства связанных колебаний в общем случае можно представить в виде последовательного RCL-контура (рис. 5, а).

Таблица 2

Параметры пиков аппроксимации ГВЗ

Номер пика	Площадь, отн. ед. (градусы)	Частота пика f_n , Гц	Ширина пика Δf , Гц	Амплитуда A , с
1	0,022 (-7,92)	0,203	0,089	0,219
2	0,098(-35,28)	0,119	0,138	0,685
3	0,121(-43,56)	0,000	0,079	1,423
Сумма	0,241(-86,76)	0,000	0,169	1,525

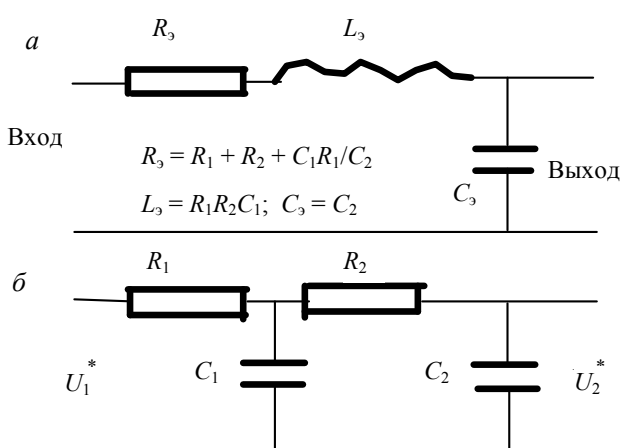


Рис. 5. Типовая схема колебательного контура с потерями (а) и его эквивалентная схема замещения в виде двухзвенной цепи RC (б).

В области нижних частот индуктивное сопротивление ωL намного меньше емкостно-

го сопротивления $\frac{1}{\omega C}$, поэтому частотная характеристика описывается интегрирующим $R_3 C_3$ – звеном, которая имеет форму, близкую к форме кривой 3 (рис. 1). Здесь $\omega = 2\pi f$ – круговая частота. На частоте резонанса $\omega_0 = 1/\sqrt{L_3 C_3} = 1/\sqrt{R_1 R_2 C_1 C_2}$.

Колебательным звеном обычно принято считать не всякое звено, содержащее два накопителя энергии, а только такое, в котором колебание действительно возможно. В том случае, если колебания невозможны (см. рис. 2), оно заменяется последовательным соединением двух аperiodических звеньев (см. рис. 5, б), так как замещаемое звено описывается уравнением не первого, а второго порядка [12]. Расчетные формулы между параметрами элементов схем приведены на рис. 5, а.

Теоретическая модель частотной характеристики фоновой люминесценции

Для схемы рис. 5, б в случае синусоидальных напряжений [13, 14] можно записать выражение

$$U_2^* = U_1^* / (1 + j\omega T_1 - \omega^2 T_2), \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} T_1 &= C_1 R_1 + C_2 R_1 + C_2 R_2, \\ T_2 &= \sqrt{(C_1 C_2 R_1 R_2)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Вещественная частотная характеристика и мнимая часть комплексной функции (4) имеют вид:

$$A(f) = \frac{1 - \omega^2 T_2}{(1 - \omega^2 T_2)^2 + (\omega T_1)^2} \quad (10, a)$$

$$B(f) = \frac{\omega T_1}{(1 - \omega^2 T_2)^2 + (\omega T_1)^2}. \quad (10, b)$$

Модуль частотной характеристики

$$r(f) = 1 / \sqrt{(1 - \omega^2 T_2)^2 + (\omega T_1)^2}, \quad (11)$$

и

$$\varphi(f) = -\arctg[\omega T_1 / (1 - \omega^2 T_2)]. \quad (12)$$

Физический смысл коэффициентов T_1 и T_2 , имеющих размерность времени, следующий: коэффициент T_2 характеризует способность системы к увеличению или, как говорят, к «раскачиванию колебаний», а коэффициент T_1 характеризует способность системы к затуханию возникшего в ней колебательного процесса [12]. Из этого следует то, что T_2 относится к оптическим электронам, а T_1 – к кристаллической решетке алмаза.

Вещественной частотная характеристика $A(f)$ в области нижних частот ведет себя как характеристика апериодического звена первого порядка. Это возможно, если в формуле (10, а) принять $\omega^2 T_2 \ll 1$. В этом случае $A(f) = 1/[1 + (\omega T_1)^2]$. На полувысоте частотной характеристики $2\pi f_{cp} T_1 = 1$. Из графика рис. 1, а находим частоту среза $f_{cp} = 0,1$ Гц и, следовательно, $T_1 = 1,59$ с. Вещественная характеристика $A(f)$, согласно (10, а), равна нулю, когда

$\omega^2 T_2 = 1$ с. Однако в эксперименте (рис. 4) параметр $A(f)$ имеет небольшое, но конечное значение. Поэтому требуемое значение частоты f_0 определяли по точке сопряжения «с» кривой $A(f)$ и отрезка прямой параллельного оси абсцисс. Здесь $f_0 = 0,25$ с, следовательно, $T_2 = (1/2\pi f_0)^2 = 0,4$ с. Результаты расчета по формулам (10, а, б), (11) для значений $T_1 = 1,59$ с и $T_2 = 0,4$ с приведены на рис. 4. Получено хорошее соответствие расчета и эксперимента для $A(f)$ при $f \leq f_0$ и неудовлетворительное для других значений частоты.

Более наглядное представление о физике процессов дает амплитудно-фазовая частотная характеристика фоновой люминесценции на комплексной плоскости (см. рис. 6).

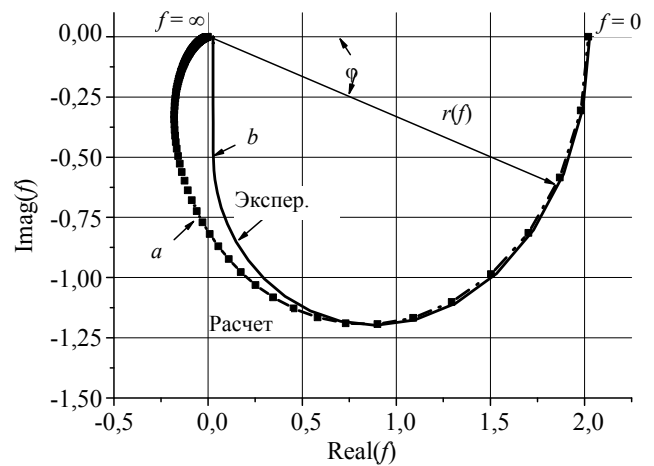


Рис. 6. Годографы амплитудной частотной характеристики фоновой люминесценции алмаза на комплексной плоскости. Сплошная линия – эксперимент, кривая с жирными точками – расчет.

Наибольшее расхождение теоретической модели и эксперимента наблюдается в области верхних частот. Расчетная кривая, как и положено, для апериодического звена второго порядка в точке «а» имеет фазовый угол, равный -90° , затем при стремлении частоты к бесконечности кривая подходит к началу координат и касается оси действительных величин. Здесь выходная величина U_2 отстает от входной величины U_1 (рис. 5, б) на угол, равный -180° .

В эксперименте амплитудная характеристика, начиная с точки «б», располагается параллельно оси мнимых величин, причем максимальное значение угла не превышает -90° . Для объяснения такой ситуации по формуле (12) рассчитана теоретическая зависимость

фазового угла от частоты. График ее показан на рис. 3.

Сопоставление расчета и эксперимента показывает, что в эксперименте максимальное значение угла $\varphi_{\max} = -86,76^\circ$, тогда как в теории этот угол равен -90° (точка «а», рис. 3). Такое расхождение между ними объясняется наличием в алмазе диэлектрических потерь [15, 16]. Угол диэлектрических потерь находили по формуле $\delta = -\arctg [A(f) / B(f)]$. Зависимость $\delta(f)$ представлена на рис. 3. Углы φ и δ связаны между собой соотношением: $-\varphi - \delta = -90^\circ$ [17, 18]. Связь между углами в более крупном масштабе иллюстрирует график, приведенный на вставке. На частоте релаксации f_{relax} угол $\delta_{\max} = -3,24^\circ$, вследствие чего $\varphi_{\max} < -90^\circ$. При этом численное значение вещественной частотной характеристики $A(f_{relax}) = r(f) \times \cos \varphi_{\max} = 0,5 \cos(-86,76^\circ) = 0,028$. Последнее согласуется с экспериментом. Функция $\varphi(f)$ имеет экстремум, поэтому производная в формуле (7) равна нулю и, следовательно, ГВЗ также равно нулю. Между тем теоретическая модель таким свойством не обладает. Здесь время τ имеет конечную величину.

Природные алмазы с ординарной окраской имеют аperiодическое звено второго порядка с другими параметрами. Для бесцветного бриллианта (Кр-57, 2/7а, 0,41 кар. [3]) величина $T_1 = 1,32$ с и $T_2 = 0,16$ с. Они отличаются друг от друга, примерно, в 8,2 раза. Для описанного бриллианта с фантазийной окраской это отношения составляет ~ 4 раза. Годографы имеют форму, подобную форме, показанной на рис 6.

В области низких частот, т. е., примерно, в начале координат, свойства алмазной среды в основном определяются решеткой. Положим, что $\omega^2 T_2 \ll 1$ и разложим функцию $\arctg \omega T_1$ в ряд, ограничиваясь первым членом разложения, приводим соотношение (12) к следующему виду: $\varphi \cong -360f \times T_1$. В соответствии с формулой (7, а), находим время задержки в начале координат $\tau = T_1$. Так как ранее параметр T_1 использовали для определения параметров модели, введем для начала координат $\tau = T_0$ (рис. 1, б).

Выполнено исследование по величине T_0 для 26 образцов алмазов природного и 14 искусственного происхождения. Результаты исследования представлены в виде гистограммы

на рис. 7. Из анализа гистограммы можно видеть, что природные и искусственные алмазы по величине ГВЗ образуют две популяции, которые не пересекаются друг с другом. Особенностью алмазов искусственного происхождения является то, что, в отличие от природных, у них фонное крыло спектра люминесценции содержит от трех до шести элементарных составляющих в форме кривых Гаусса [4]. В связи с этим, изложенная выше теория к ним не применима. Можно полагать, что измеренные значения ГВЗ определяют некоторое эффективное время задержки T_0 искусственных алмазов. Данное явление можно использовать для определения происхождения алмаза.

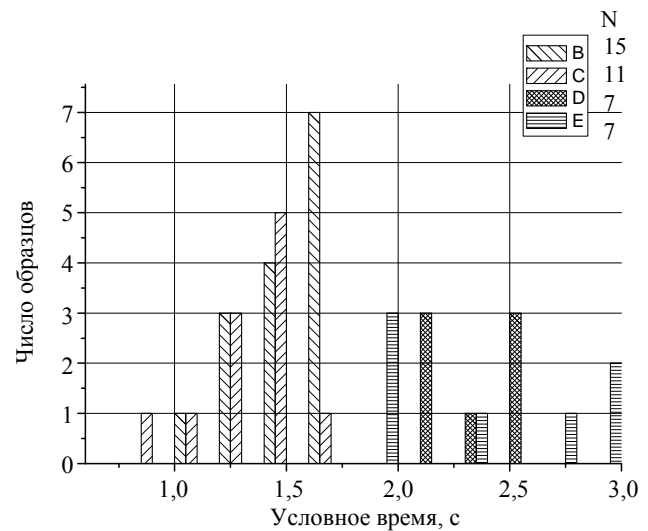


Рис. 7. Гистограмма распределения числа образцов бриллиантов по величине группового времени задержки T_0 синусоидального сигнала в алмазной среде. Природные алмазы: В – с ординарной и С – фантазийной окраской. Искусственные алмазы: D – синтетические и E – облагороженные.

Заключение

Основные результаты работы можно охарактеризовать следующими положениями.

1. Предложена модель динамики электрон-фононного взаимодействия в алмазе в виде аperiодического звена второго порядка. Одно звено характеризует свойства оптических электронов, а другое – свойства решетки.

2. Данная модель хорошо согласуется с экспериментом в области нижних и средних частот и расходится с ним в области верхних частот.

3. Причиной расхождения теории и эксперимента являются диэлектрические потери в алмазной среде. Наличие конечного значения угла диэлектрических потерь на частоте релаксации приводит к тому, что фазовый сдвиг ϕ всегда меньше -90° . По теории, он должен достигать значения -180° .

4. Понятие группового времени запаздывания синусоидального сигнала в алмазной среде является эффективным средством исследования инерционных свойств камней.

5. По величине временной задержки природные и искусственные алмазы образуют две популяции, которые не пересекаются друг с другом. Данное явление может найти применение при идентификации бриллиантов неизвестного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Field J. E., ed. The properties of natural and synthetic diamond – London – San Diego – New- York – Boston – Sydney – Tokyo – Toronto, Academic Press. 1992.
2. Акустооптический спектрометр НТЦ УП РАН, версия 01.03.2003.
3. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Вестник МЭИ. 2015. № 5. С. 90.
4. Зиенко С. И. // Успехи прикладной физики. 2018. Т. 6. № 4. С. 297.
5. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Прикладная физика. 2019. № 1. С. 8.
6. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Естественные и технические науки. 2014. № 9–10. С. 202.
7. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Естественные и технические науки. 2014. № 9–10. С. 195.
8. Гоноровский И. С. Радиотехнические цепи и сигналы. – М.: Радио и связь, 1986.
9. Зельдович Я. Б., Мышкис А. Л. Элементы прикладной математики. – М.: Наука, 1972.
10. Zienko S. I., Slabkovskii D. S. // Technical Physics Letters. 2019. Vol. 45. No. 6. P. 537.
11. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Письма в журнал технической физики. 2019. Т. 45. № 11. С. 5.
12. Островский Л. А. Основы общей теории электроизмерительных устройств. – Л.: «Энергия», 1971.
13. Зернов Н. В., Карпов В. Г. Теория радиотехнических цепей. – Л.: «Энергия», 1972.
14. Бессонов Л. А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи. – М.: Гардарики, 2007.
15. Мирдель Г. Электрофизика. – М.: Наука, 1972.
16. Шалимова К. В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1977.
17. Привалов Е. Е. Электротехническое материаловедение. – М.-Берлин: Директ – Медиа, 2015.
18. Зиенко С. И. Слабковский Д. С. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 127. Вып. 3. С. 507.

PACS: 78.40.Me

Lattice dynamics in the phonon wing of the diamond luminescence spectrum

S. I. Zienko

The Branch of National Research University «Moscow Power Engineering Institute»
in Smolensk

1 Jenergeticheskij proezd, Smolensk, 214013, Russia

E-mail: stanislav-zienko@rambler.ru

Received October 24, 2019

A model of the dynamics of the electron – phonon interaction in a diamond in the form of a second-order aperiodic link is proposed. One link characterizes the properties of optical electrons, and the other characterizes the property of the lattice. To determine the inertial parameters of the lattice, the group delay time of a sinusoidal signal in a diamond medium at room temperature was found. Natural and artificial diamonds form two independent populations in terms of delay time, which do not intersect each other. This phenomenon can find applications for the identification of cut diamonds (diamonds).

Keywords: aperiodic link of the second order, group time delay, identification of diamonds.

REFERENCES

1. J. E. Field, ed., *The properties of natural and synthetic diamond* (London – San Diego – New- York – Boston – Sydney – Tokyo – Toronto, Academic Press, 1992).
2. *Acoustooptical Spectrometer of NTC RAS, version 01.03.2003* [in Russian].
3. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskii, *Vestnik MEI*, No. 5, 90 (2015).
4. S. I. Zienko, *Usp. Prikl. Fiz.* **6** (4), 297 (2018).
5. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskii, *Prikl. Fiz.*, No. 1, 8 (2019).
6. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskii, *Estestv. Tekhn. Nauki*, No. 9–10, 202 (2014).
7. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskii, *Estestv. Tekhn. Nauki*, No. 9–10, 195 (2014).
8. I. S. Gonorovskii, *Radio Engineering Circuits and Signals* (Radio Svyaz, 1986) [in Russian].
9. Ya. B. Zeldovich and A. L. Myshkis, *Elements of Applied Mathematics* (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
10. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskii, *Technical Physics Letters* **45** (6), 537 (2019).
11. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskii, *Tech. Phys. Letters* **45** (11), 5 (2019).
12. L. A. Ostrovskii, *Foundations of General Theory of Electrical-type Instruments* (Energiya, Leningrad, 1971) [in Russian].
13. N. V. Zernov and V. G. Karpov, *Theory of Electrical-type Circuits* (Energiya, 1972) [in Russian].
14. L. A. Bessonov, *Theoretical Foundations of Electrical Engineering* (Gardariki, Moscow, 2007) [in Russian].
15. G. Mirdel', *Electrophysics* (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
16. K. V. Shalimova, *Physics of Semiconductors* (Energiya, Moscow, 1977) [in Russian].
17. E. E. Privalov, *Electrical-type Material Science* (Direkt-media, 2015) [in Russian].
18. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskii, *Opt. Spectrosc.* **127** (3), 507 (2019).