

любох представлений о механизмах процессов; в) компьютерная визуализация атомной структуры кристаллической решетки и процессов в ней.

В данной работе рассмотрено применение метода для самых простых задач. В настоящий момент проводятся расчеты для более сложных задач, а также для описания реальных экспериментальных данных.

Выводы

1. На основе метода Монте-Карло и теории случайных блужданий разработан алгоритм для имитации диффузии частицы в кристаллической решетке. Проведено моделирование для

задачи диффузии с различными граничными условиями.

2. Предложены соотношения для связи параметров модели и коэффициентов в уравнении диффузии, что позволяет с достаточной степенью точности описать диффузию частицы в кристалле. Учет на атомно-молекулярном уровне возможных пространственно-временных изменений в системе позволяет детально понять механизмы процессов и существенно облегчить интерпретацию физико-химических экспериментов.
3. Показано, что имитационный метод является перспективным, мощным и, в тоже время, очень простым способом решения диффузионных задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маннинг Д. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. – М.: Мир, 1971. – 277 с.
2. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. – М.: Металлургия, 1966. – 196 с.
3. Елохин В.И., Мышляцев А.В., Латкин Е.И., Реснянский Е.Д., Шейнин Д.Э., Бальжинимав Б.С. Статистические решеточ-

ные модели физико-химических процессов в каталитических реакциях // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – № 2. – С. 264–287.

4. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функции комплексного переменного. – М.: Наука, 1987. – 688 с.

Поступила 10.12.2008 г.

УДК 535.34:535.37:535-3

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЛМАЗА И ЕГО ИМИТАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ K₂Cr₂O₇ ЭКСИЛАМПЫ

Е.И. Липатов, С.М. Авдеев, В.Ф. Тарасенко, Э.А. Соснин, Ю.Н. Новоселов*

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск
E-mail: lipatov@loi.hcei.tsc.ru

*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва

Измерены и исследованы спектры оптического пропускания и люминесценции образцов корунда и алмаза природного и искусственного происхождения, а также фианита. Возбуждение люминесценции и измерение оптического пропускания образцов в области 200...300 нм производилось с помощью K₂Cr₂O₇-эксилампы барьерного разряда со спектральным максимумом на 222 нм. Предложено использовать K₂Cr₂O₇-эксилампу для создания приборов неразрушающей идентификации алмаза и его имитаторов.

Ключевые слова:

Алмаз, корунд, фианит, идентификация, люминесценция, оптическое пропускание, эксилампа, ультрафиолет.

Введение

Алмазы известны человеку, по крайней мере, с третьего тысячелетия до н.э. И во все времена задача установления подлинности алмазов была актуальной. Особенно важны неразрушающие методы, которые и по сей день активно развиваются. На рынке постоянно появляются новые приборы экспресс-идентификации алмазов, так называемые алмаз-тестеры [1]. Принцип их работы основывается на определении теплопроводности, коэффициента преломления, оптического пропускания или электропроводности тестируемых образцов.

Бурное развитие материаловедения приводит к появлению новых имитаторов алмазов, которые

близко приближаются к тем или иным его свойствам, поэтому для экспресс-идентификации оказывается недостаточно прибора определяющего только один из указанных выше параметров. В то же время успешно развиваются технологии синтеза рукотворных алмазов больших размеров ювелирного качества. В этом случае задача экспресс-идентификации еще более усложняется. Для этих целей перспективным представляется создание приборов измеряющих оптическое пропускание и люминесценцию образцов. При наличии достаточной цифровой базы данных возможно определять не только класс материала, но и его принадлежность к тому или иному типу, а так же его происхождение.

Для измерения спектра оптического пропускания (ОП) в интересующем диапазоне используют один или несколько широкополосных источников света, перекрывающих данный участок спектра. Для экспресс-идентификации наиболее подходит фотолюминесценция (ФЛ), которая сравнима по интенсивности с катодолюминесценцией и превосходит рентгенолюминесценцию [2]. Традиционно для возбуждения ФЛ используют линии ртутной лампы 4,86 и 3,38 эВ [3], в то время как, ширина запрещенной зоны алмаза 5,49 эВ [4]. Поэтому для уверенного возбуждения интенсивной ФЛ в любых алмазных образцах необходимо использовать ультрафиолетовое (УФ) излучение с длиной волны короче 225 нм.

На протяжении последних двух десятилетий интенсивно развиваются эксилампы – источники интенсивного спонтанного УФ и вакуумного УФ излучения на основе эксимерных и эксиплексных молекул [5-7]. КгСl-эксилампа барьерного разряда дает излучение мощностью десятки мВт/см². Подавляющая излучаемая мощность КгСl-эксилампы сконцентрирована в узкой спектральной полосе (~2 нм на полувысоте) В→Х перехода молекулы КгСl* с максимумом на λ=222 нм. Данная длина волны находится в области фундаментального поглощения алмаза и уверенно возбуждает люминесценцию практически во всех образцах, как природных, так и синтетических.

Целью настоящей работы являлось продемонстрировать возможность использования КгСl-эксилампы для измерения спектров ОП и ФЛ образцов с целью неразрушающей идентификации алмаза и его имитаторов. Исследовались спектры ОП и ФЛ природных и синтетического алмазов, а также материалов, способных его имитировать – фианит и корунд. Продемонстрированы различия в ОП и ФЛ спектрах этих материалов, кроме того представлены отличия в оптических спектрах природных и синтетического алмазов.

Образцы и методика измерений

В работе исследовались оптические свойства трех синтетических корундов, двух природных алмазов, одного алмаза синтезированного методом химического парогазового осаждения (ХПО) и одного фианита. Краткая характеристика образцов и их размеры приведены в таблице.

Для исследования люминесценции образцов в качестве источника света – 1 на рис. 1 использовалась КгСl-эксилампа барьерного разряда. Плотность мощности излучения эксилампы составляла 26 мВт/см², которая была измерена фотоприемником Н8025-222 (НАМАМАТСУ) с известной спектральной чувствительностью.

Таблица. Номера, габариты и описание образцов

№ образца	Габариты, мм	Описание
1	15×11×8	Синтетический огранный корунд насыщенного красного цвета
2	6×6×4	Слабоокрашенный синтетический огранный корунд
3	11×9×7	Природный алмаз 2а типа в форме плоскопараллельного диска
4	∅5×0,25	Природный алмаз с круглой огранкой 0,43 карата
5	∅5 мм	Синтетический ХПО алмаз в форме плоскопараллельной квадратной пластины
6	10×10×0,5	Огранный фианит

Свечение, возбужденное в образце – 2, вместе с излучением лампы через светофильтр БС14 – 3 поступало в спектрометр ЕРР-2000С (Stellar-Net Inc.) – 5 через световод – 4. После накопления сигнала данные поступали в ПЭВМ – 6 и представлялись в виде спектра. Время накопления выбиралось в зависимости от интенсивности оптического сигнала и обычно находилось в диапазоне 1...20 с.

Для исследования спектров ОП образцов измерения производились при температуре 20...25 °С в

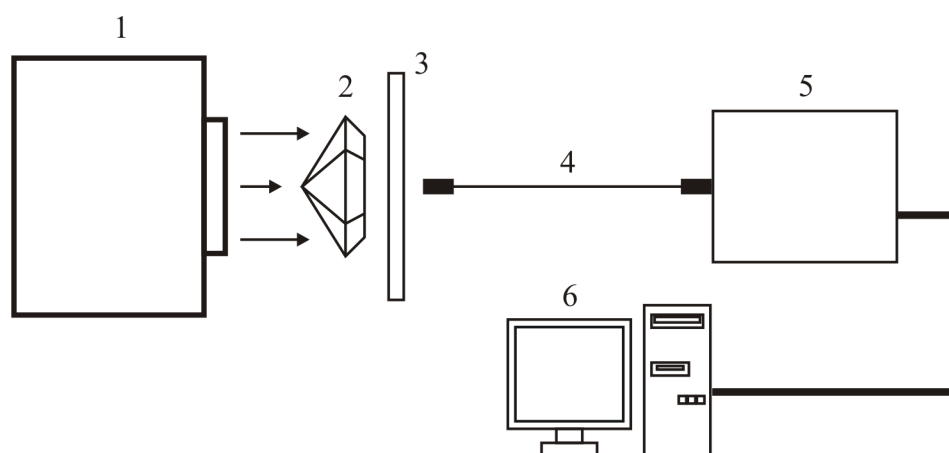


Рис. 1. Схема эксперимента: 1) источник оптического излучения; 2) исследуемый образец; 3) светофильтр; 4) световод; 5) спектрометр; 6) ПЭВМ

двух спектральных диапазонах: с помощью K₂Cr₂O₇-эксилампы в спектральной области 200...300 нм, и настольной галогеновой лампы в области 300...850 нм. При этом светофильтр – 3 отсутствовал. Время накопления сигнала составляло не более 1 с. Образцы прецизионно устанавливались в положение, соответствующее максимальному пропусканию.

Образцы сложной формы устанавливались таким образом, что выходная грань располагалась перпендикулярно оптической оси системы, как показано на рис. 1. Плоскопараллельные образцы устанавливались перпендикулярно оптической оси, параллельно светофильтру – 3. Светофильтр – 3 использовался для ослабления интенсивной основной линии *B*→*X* перехода молекулы K₂Cr₂O₇*, чтобы исключить искажение регистрируемого спектра вторым порядком дифракции [8].

Программной обработкой вычислялся ФЛ спектр образца на основе измеряемого спектра, содержащего ФЛ спектр образца и спектр излучения плазмы разряда в K₂Cr₂O₇-эксилампе, с учетом ОП спектров образца и светофильтра.

Результаты и обсуждение

Все образцы были подвергнуты исследованию с помощью алмаз/муассонит-тестера DN1 Tester (Oris Nelson Enterprise, Inc.). При этом образцы 4–6 были идентифицированы как алмаз. На образцы 1–3, 7 реакции прибора не последовало.

На рис. 2, *a* приведены измеренные ОП спектры трех ограненных синтетических корундов. Один из них имел наиболее темный насыщенный красный цвет. Этому корунду соответствует спектр 1 на рис. 2, *a*. Спектр характеризуется интенсивной полосой поглощения в области 500...600 нм. Кроме того, в ОП спектре наблюдаются интенсивные *R*-линии ФЛ ионов хрома Cr⁺³ с максимумом общего контура на 693 нм. По обе стороны от основной линии наблюдаются более слабые *S*- и *N*-линии ионов хрома [9]. Люминесценция была вызвана широкополосным излучением галогеновой лампы.

Два других корунда имели бледно-розовую окраску. Им соответствуют спектры 2 и 3 на рис. 2, *a*. Эти спектры также продемонстрировали широкую полосу поглощения в области 500...600 нм, а также ФЛ линию ионов хрома при 693 нм, но без четко выраженных *S*- и *N*-линий.

ОП спектры природного алмаза 2а типа и синтетического ХПО алмаза (спектры 4 и 6 на рис. 2, *б*, соответственно) практически совпадали. Небольшие отличия наблюдались в области 230...300 нм. Оба спектра демонстрируют четкий край фундаментального поглощения при 225 нм. Как показали исследования [8, 10] природный образец 4 содержит азотные N₃*V*-дефекты, но их концентрация слишком мала, чтобы система N3 наблюдалась в поглощении. По устоявшейся классификации синтетический образец также относится к 2а типу [4].

Спектр 5 на рис. 2, *б*, соответствует природному ограненному алмазу 1а типа. Он демонстрирует вторичный край поглощения, начиная с ~308 нм, и интенсивную систему N3 в поглощении с бесфоновой линией (БФЛ) при 415,2 нм. Известно, что большинство ювелирных бриллиантов (до 95 %) относятся к алмазам 1а типа [4].

Поскольку образец 5 обладает сложной геометрией, в спектре ОП выражен монотонный рост коэффициента пропускания в сторону длинноволновой области. Если бы образец 5 был образцом 2а типа, то в УФ области спектра ОП должен наблюдаться край фундаментального поглощения при 225 нм. При этом в спектральной области 200...300 нм пропускание образца должно быть выше, чем наблюдается для образца 5 (не более 1 % в данной области).

ОП спектр фианита 7 не содержал каких-либо особенностей и демонстрировал широкую полосу пропускания в видимом диапазоне начиная с 300 нм. Подобная полоса пропускания характерна для алмазов 1а-типа, демонстрирующих вторичный край поглощения с ~308 нм ввиду наличия высокой концентрации N₂-дефектов [4]. При этом в оптических спектрах до 95 % алмазов помимо вто-

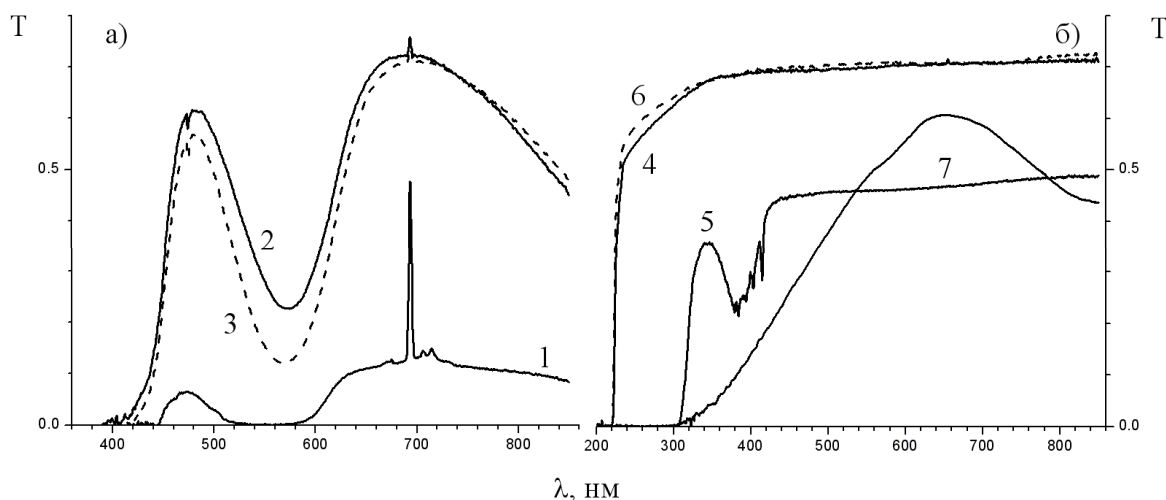


Рис. 2. ОП спектры образцов. Номера соответствуют номерам образцов, приведенным в таблице

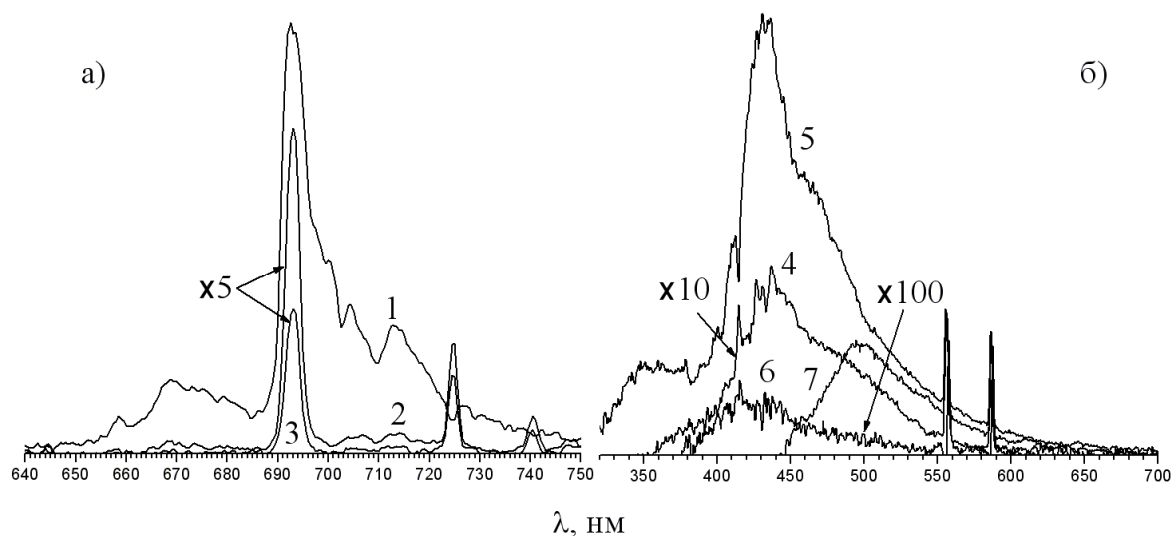


Рис. 3. ФЛ спектры образцов при возбуждении K₂CrCl₆-лампы. Номера соответствуют номерам образцов, приведенным в таблице

ричного края поглощения наблюдается электронно-колебательная система N3 с БФЛ при 415,2 нм, вызванная N₃V-дефектами. В оптических спектрах фианитов система N3 не наблюдается в принципе.

В ФЛ спектрах корундов наблюдались интенсивные R-линии ионов хрома Cr³⁺ с максимумом при 693 нм (спектры 1–3 на рис. 3, а). Им сопутствовали S- и N-линии ионов хрома, причем величина отношения интенсивностей этих полос к интенсивности R-линий для насыщенного ионами хрома образца 1 составляла 0,17...0,34, что было существенно выше 0,02...0,05 для образцов 2 и 3. Наблюдаемые в спектрах 2 и 3 линии при 725 и 740 нм обусловлены излучением плазмы разряда K₂CrCl₆-эксилампы (K₂ II) [11, 12].

ФЛ спектры природных и синтетического алмаза (спектры 4, 5 и 6 на рис. 3, б) содержали широкую синюю бесструктурную A-полосу с максимумом в области 420...450 нм. Согласно [13] A-полоса люминесценции связана со свободными связями в дислокациях. В [14] сообщается о связи A-полосы с аморфным углеродом в границах зерен ХПО алмаза. Таким образом, A-полоса связана с собственными дефектами и наблюдается как в природных, так и в синтетических образцах. Но в природных образцах интенсивность A-полосы существенно выше (десятки-сотни раз), по-видимому, ввиду высокого содержания азота (>10¹⁷ ат./см³), в том числе в виде N₃V-дефектов.

В ФЛ спектре образца 4 на A-полосу накладывается система люминесценции N3 с БФЛ при 415,2 нм и фоновыми повторениями в области 420...460 нм, что также наблюдалось для данного образца в [8, 10]. Но в ФЛ спектре образца 5, который является образцом 1а типа, система N3 наблюдалась в виде полосы поглощения с БФЛ при 415,2 нм и фоновыми повторениями в области 350...410 нм.

По-видимому, в образце 5 сильно проявляются эффекты тушения системы N3 за счет высокой

концентрации N₂-дефектов. Известно, что N₂-дефекты эффективно тушат люминесценцию системы N3 [4]. Высокая концентрация N₂-дефектов в образце 5 подтверждается положением края поглощения в спектре ОП при ~308 нм (рис. 2, б).

A-полоса люминесценции возбуждается в достаточно тонком слое 1/α=25...30 мкм, т. к. коэффициент поглощения алмаза на 222 нм составляет α=300...400 см⁻¹ [4]. Далее распространяясь в образце толщиной ~5 мм свечение A-полосы поглощается в спектральной области 350...420 нм N₃V-дефектами. В итоге мы видим систему поглощения N3 в ФЛ спектре образца 5.

Отметим, что интенсивность ФЛ образца 5 выше интенсивности ФЛ образца 4 примерно в 20 раз, поэтому спектр 4 был увеличен по интенсивности на порядок величины для удобства сравнения, как отмечено на рис. 3, б.

Интенсивность ФЛ образца 6 была еще меньше, и приведенный на рис. 3, б, ФЛ спектр 6 был увеличен в 100 раз. Он не показал наличие каких-либо особенностей на фоне бесструктурной A-полосы. Синтетические алмазы не демонстрируют систему N3 ни в ОП, ни в ФЛ спектрах. Исключение составляют образцы с высоким содержанием азота, подвергнутые отжигу при высоких давлениях и температурах (ВДВТ) [15]. Процесс ВДВТ отжига вызывает агломерацию азота с образованием N₃V-дефектов. При этом в образце обычно образуются включения графита видимые невооруженным глазом.

Наблюдаемые на рис. 3, б, линии λ=557 и 587 нм также связаны с плазмой разряда K₂CrCl₆-эксилампы и соответствуют переходам атомарного криптона (K₂ I) [11, 12], аналогично линиям 725 и 740 нм (K₂ II) в ФЛ спектрах корунда.

Спектр 7 на рис. 3, б, соответствующий фианиту, представлял собой широкую бесструктурную полосу с максимумом около 500 нм и не содержал узкополосных особенностей, что характерно для фиа-

нитов с различными стабилизирующими компонентами [1, 16]. Подобная желтовато-зеленая люминесценция наблюдается в крайне редких природных алмазах IaB-типа, которые демонстрируют фундаментальный край поглощения при 225 нм [4].

Заключение

Исследованы спектры оптического пропускания и фотолюминесценции образцов синтетического корунда, природного и синтетического алмаза и фианита.

Образцы корунда с примесью хрома продемонстрировали люминесценцию ионов хрома на длине волны 693 нм в спектрах ФЛ и ОП. Люминесценция ионов хрома не наблюдается в алмазах любого способа синтеза.

Образец фианита показал характерную широкополосную желтовато-зеленую люминесценцию с максимумом на длине волны 500 нм без узкополос-

ных особенностей. В спектре ОП фианита наблюдается край полосы поглощения при 300 нм и полоса прозрачности во всем видимом диапазоне. В совокупности со спектром оптического пропускания данный образец идентифицируется как фианит, поскольку алмазы с желтовато-зеленой ФЛ крайне редки и демонстрируют фундаментальный край поглощения при 225 нм.

В спектрах ОП и ФЛ природных алмазов наблюдалась электронно-колебательная система N3. Синтетические образцы не демонстрируют системе N3, за исключением образцов с высоким содержанием азота, подвергнутых высокотемпературному отжигу при высоких давлениях.

С учетом полученных данных возможно создание приборов, идентифицирующих алмаз и его имитаторы на основе измерения спектров оптического пропускания и фотолюминесценции образцов при возбуждении их КгСl-эксилампой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lu T., Shigley J.E. Nondestructive testing for identifying natural, synthetic, treated, and imitation gem materials // *Materials Evaluation*. – 2000. – V. 58. – № 10. – P. 1204–1208.
- Михайлов С.Г., Соломонов В.И. Импульсная катодолюминесценция алмазов // *Оптика и спектроскопия*. – 1996. – Т. 80. – № 5. – С. 781–784.
- Moses T.M., Reinitz I.M., Johnson M.L., et al. A contribution to understanding the effect of blue fluorescence on the appearance of diamonds // *Gems and Gemology*. – 1997. – V. 33. – № 4. – P. 244–259.
- Вечерин П.П., Журавлев В.В., Квасков В.Б. и др. Природные алмазы России. – М.: Полярон, 1997. – 304 с.
- Gellert B., Kogelschatz U. Generation of excimer emission in dielectric barrier discharges // *Applied Physics B*. – 1991. – V. 52. – P. 14–21.
- Ломаев М.И., Скакун В.С., Соснин Э.А. и др. Эксилампы – эффективные источники спонтанного УФ- и ВУФ-излучения // *Успехи физических наук*. – 2003. – Т. 173. – № 2. – С. 201–217.
- Ломаев М.И., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф. и др. Эксилампы барьерного и емкостного разрядов и их применения (обзор) // *Приборы и техника эксперимента*. – 2006. – № 5. – С. 5–26.
- Липатов Е.И., Тарасенко В.Ф., Орловский В.М. и др. Люминесценция кристаллов при облучении КгСl-лазером и субнаносекундным электронным пучком // *Квантовая электроника*. – 2005. – Т. 35. – № 8. – С. 745–748.
- Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Дейкун А.М. О механизме возбуждения и структуре полос импульсной катодолюминесценции примесных ионов Cr^{3+} и Mn^{2+} в минералах // *Оптика и спектроскопия*. – 1996. – Т. 80. – № 3. – С. 447–458.
- Липатов Е.И., Лисицын В.М., Олешко В.И. и др. Спектрально-кинетические характеристики импульсной катодолюминесценции природного алмаза 2a типа // *Известия вузов. Физика*. – 2007. – Т. 50. – № 1. – С. 53–57.
- Zhong D., Setser D.W., Sobczynski R., et al. Conservation of the $\text{Kr}^+(\text{}^2\text{P}_{1/2})$ state in the reactive quenching of $\text{Kr}(5s'[1/2]_0)$ atoms by halogen-containing molecules // *Journal of Chemical Physics*. – 1996. – V. 105. – № 12. – P. 5020–5036.
- Яценко А.С. Диаграммы Гроттриана нейтральных атомов. – Новосибирск: Наука, 1993. – 136 с.
- Prins J.F. Recombination luminescence from defects in boron-ion implantation-doped diamond using low fluencies // *Materials Research Innovations*. – 1998. – V. 1. – P. 243–253.
- Takeuchi D., Watanabe H., Yamanaka S., et al. Origin of band-A emission in diamond thin films // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63. – P. 245–328.
- Lawson S.C., Kanda H., Watanabe K., et al. Spectroscopic study of cobalt-related optical centers in synthetic diamond // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – V. 79. – № 8. – P. 4348–4357.
- Компан М.Е., Байков Ю.М., Мелех Б.А.-Т. и др. Спектры люминесценции номинально чистых кристаллов перовскитов ВаСeO₃ // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44. – № 7. – С. 1211–1214.

Поступила 26.12.2008 г.