

## Определение происхождения ограненных алмазов с помощью интегральной функции распределения спектров люминесценции

С. И. Зиенко, Д. С. Слабковский

*Установлено, что интегральные функции распределения спектров люминесценции ограненных алмазов природного происхождения по форме и положению в частотной области заметно отличаются от образцов бриллиантов лабораторного изготовления. Данные интегральные функции могут использоваться для идентификации бриллиантов различного происхождения.*

*Ключевые слова:* природный алмаз, ординарные и фантазийные бриллианты, синтетические и облагороженные бриллианты.

**Ссылка:** Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Прикладная физика. 2019. № 1. С. 88.

**Reference:** S. I. Zienko and D. S. Slabrovsky, Prikl. Fiz., No. 1, 88 (2019).

### Введение

В настоящее время довольно остро на мировом ювелирном рынке стоит вопрос о выработке надёжных способов определения происхождения ограненных алмазов (бриллиантов), т. е. являются ли они природными или синтетическими по происхождению.

За последнее время заметно усовершенствовались две основные технологии создания синтетических алмазов, а именно, создание алмазов в условиях высочайшей температуры и давления (HPHT) и химическое осаждение из газовой фазы (CVD), когда плазма из атомов углерода образует алмаз путем послойной конденсации атомов на подложку. Алмазы, созданные по CVD-технологии, практически не имеют посторонних примесей, таких как азот или бор, что дает им преимущества даже перед природными алмазами, причем как для промышленного, так и ювелирного применения.

Идентификация алмазов по происхождению в настоящее время основана на довольно сложных научных методах, например, таких как абсорбционная и фотолюминесцентная спектроскопия. Тем не менее, ни один метод пока не дает 100%-гарантии

правильности идентификации бриллиантов. Поэтому разработка новых способов идентификации алмазов остается актуальной задачей.

Цель представленной работы заключается в получении новых данных об обработанных алмазах для определения их происхождения с помощью анализа интегральной функции распределения их лазерно-индуцированной люминесценции при комнатной температуре.

В работах [1–5] показано: спектры люминесценции ограненных алмазов (бриллиантов) обладают сверхширокополосными свойствами. Именно благодаря подобному свойству алмаза возникает возможность получения дополнительной информации о свойствах бриллиантов с помощью интегральной функций распределения данных эксперимента. Заметим, что в научной литературе этот вопрос подробно не рассматривался.

### Анализ дифференциальной и интегральной функций распределения спектра лазерно-индуцированной люминесценции алмаза

Существуют две основные формы распределения данных распределения. Дифференциальная функция распределения  $G(f)$  – это первая производная от интегральной функции распределения:

$$G(f) = F'. \quad (1)$$

Дифференциальную функцию распределения  $G(f)$  называют также плотностью вероятности случайной переменной  $f$ , причём она выражает

---

**Зиенко Станислав Иванович**, профессор, д.т.н.  
**Слабковский Денис Сергеевич**, соискатель.  
 Смоленский филиал Национального исследовательского университета «МЭИ».  
 Россия, 214013, г. Смоленск, Энергетический проезд, 1.  
 Тел. 8(8910) 718-81-52. E-mail: stanislav-zienko@rambler.ru

*Статья поступила в редакцию 29 мая 2018 г.*

© Зиенко С. И., Слабковский Д. С., 2019

крутизну кривой  $F(f)$ . Функция  $G(f)$  в этом случае должна быть нормирована к 1 следующим образом [6]:

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

Функция  $G(f)$  является частным случаем спектра люминесценции бриллиантов, когда площадь под кривой спектра равна 1.

При известной дифференциальной функции распределения интегральную функцию  $F(f)$  вычисляют по формуле:

$$F(f) = \int_0^f G(f)df. \quad (3)$$

Функция  $F(f)$  определяет долю центров свечения люминесценции, расположенных в интервале частот от 0 до текущего значения  $f$ . Она принимает значения от 0 до 1 при  $f=f_m$ . В первом приближении, интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации центров свечения в алмазе.

Энергия локальных энергетических уровней относительно потолка валентной зоны алмаза по величине совпадает с частотой  $f$ . Из чего можно сделать вывод: интегральная функция распределения  $F(f)$ , по существу, представляют собой рас-

пределение концентрации примесных центров (в относительных единицах) по величине энергии в запрещенной зоне алмаза.

Вначале установим связь между формой спектров люминесценции и формой кривых интегральной функции распределения по оси частот.

Для этого используем простой случай, когда спектры люминесценции имеют форму кривых Гаусса. В этом случае функция  $F(f)$  находится из соотношения [7]:

$$F(f) = A \int_0^f \exp^{-2,8 \left( \frac{f-f_0}{\Delta f} \right)^2} df, \quad (4)$$

где  $A$  – амплитуда кривой Гаусса, нормированной по площади, равной единице.

Далее в расчетах частоту  $f$  условно принимали численно равной энергии излучения световых колебаний в эВ и измеряли в условных герцах (Гц).

Для моделирования процессов формирования интегральных кривых воспользуемся тремя характерными типами спектров люминесценции алмазов, представленными на рис. 1. Центры тяжести их расположены в правой части оси абсцисс (кривая  $G_1$ , рис. 1, а), в левой – (кривая  $G_2$ ) и на границе между ними (кривая  $G_3$ ).

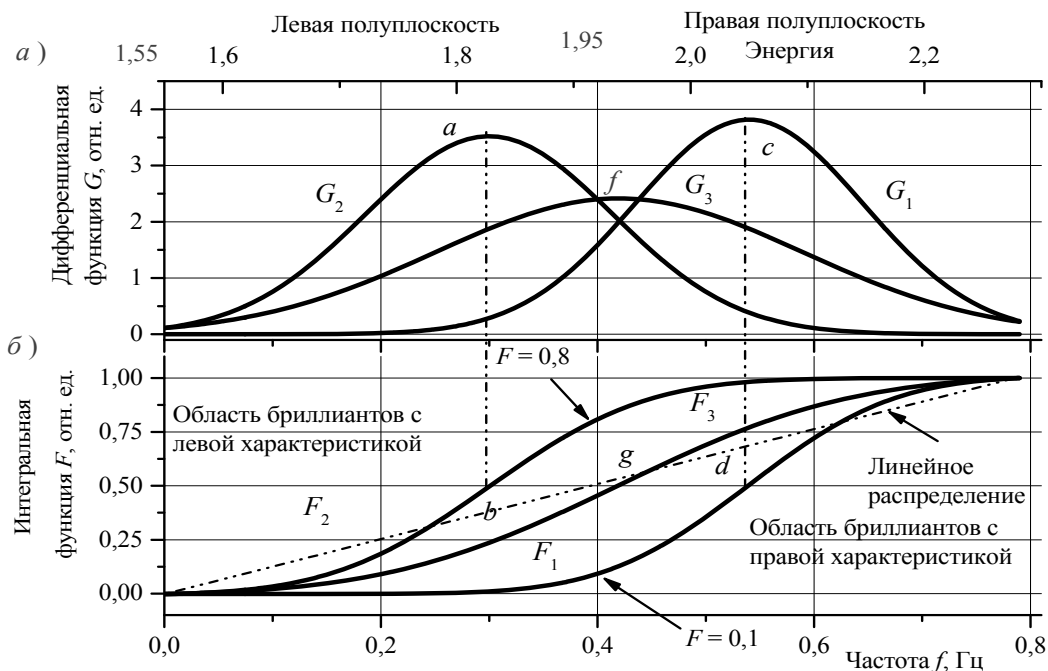


Рис. 1. Дифференциальные (а) и интегральные (б) функции распределения спектров люминесценции алмазов с правой –  $G_1$ , левой –  $G_2$  и центральной –  $G_3$  формами асимметрии. Буквами  $F_1, F_2, F_3$  показаны соответствующие им интегральные кривые.

В дальнейшем, спектры, расположенные в левой и правой частях, будем называть спектрами с правой и левой характеристиками соответствен-

но. Численные параметры кривых Гаусса далее представлены в таблице. Величина энергии спектров люминесценции  $\mathcal{E}$  численно равна площади,

ограниченной кривой Гаусса, по амплитуде равной 1. Амплитуда дифференциальной функции  $A$  находится как  $1/\mathcal{E}$ .

Решение интеграла (4) выполнено численным методом. Результаты расчета приведены на рис. 1. На нем оси абсцисс представлены шкалами

частоты (рис. 1,  $b$ ) и энергии (рис. 1,  $a$ ). Кривые  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$  имеют симметричную форму, поэтому пиковые значения их (точки  $a$ ,  $f$ ,  $c$ ) совпадают по частоте (энергии) с точками перегиба интегральных функций распределения ( $b$ ,  $g$ ,  $d$ ), расположенные на уровне  $F = 0,5$ .

Таблица

Численные параметры кривых Гаусса

Номер кривой	Энергия спектра $\mathcal{E}$ , эВ	Пиковая частота, Гц	Ширина на полувысоте, Гц	Амплитуда, $A$	Показатель $\mu$
$G_1$	0,262	0,54	0,25	3,8	0,45
$G_2$	0,284	0,30	0,27	3,5	0,90
$G_3$	0,414	0,42	0,40	2,4	0,95

Дифференциальной функции распределения  $G_1$  соответствует  $S$ -образная кривая  $F_1$ , обращенная выпуклостью к оси частот, тогда как функция  $G_2$  соответствует кривая интегрального распределения  $F_2$ , обращенная выпуклостью в сторону противоположную оси частот. Вследствие этого, дифференциальные функции распределения, расположенные в левой и правых полуплоскостях области частот, имеют интегральные функции распределения, которые никогда не пересекаются между собой в диапазоне частот. Условная частота, разделяющая правую и левую полуплоскости, равна, примерно, 0,4 Гц. Через нее проходит граничная  $S$ -образная кривая  $F_3$ . Таким образом, интегральные функции распределения делят ось частот на две области бриллиантов с левой и правой характеристиками.

Спектры люминесценции цветных бриллиантов, как правило, имеют показатели широкополосности  $\mu$ , равные, примерно, 0,7...1, и находятся в левой полуплоскости. Из данных рис. 1,  $b$  следует, что доля центров люминесценции, расположенных в левой полуплоскости, составляет  $\sim 0,8$  (значение функции  $F_2$  на частоте  $f = 0,4$  Гц), т. е.  $\sim 80\%$  всех центров свечения. У бриллиантов с правой характеристикой другие значения интегральной функции распределения:  $F_2 = 0,1$  и, следовательно,  $\sim 90\%$  всех центров свечения. Эта область характерна для бесцветных или с небольшим нацветом бриллиантов.

Данные результаты положены в основу методики определения происхождения обработанных алмазов.

### Результаты экспериментального исследования интегральных функций распределения бриллиантов различного происхождения

Регистрацию лазерно-индуцированных люминесцентных спектров исследуемых ограненных алмазов (бриллиантов) проводили в диапазоне длин волн 530–800 нм. Длительность сигнала люминесценции лежит в фемтосекундном диапазоне времени. Заметим, что форма спектров зависит от длины волны лазерного возбуждения  $\lambda_v$  [8]. Поэтому результаты измерений, представленные в данной работе, относятся к случаю, когда  $\lambda_v = 532$  нм.

Экспериментально измеренные спектры люминесценции бриллиантов [8] далее проходили предварительную обработку: Фурье-фильтрацию, удаление постоянной составляющей, нормирование сигнала люминесценции в соответствии с (2). В результате получали дифференциальные функции распределения исследуемых образцов бриллиантов в виде таблиц. Интегральные функции их распределения находили численным методом по формуле (3) с помощью математического пакета *Origin*.

Интегральные функции распределения бриллиантов, изготовленные из натуральных алмазов, приведены на рис. 2,  $a$ . Буквенные обозначения бриллиантов  $o$  и  $\phi$  соответствуют ординарной или фантазийной их окраске [8]. Из исследуемых нами 21 образцов ординарных бриллиантов 18 образцов имеют интегральные функции распределения, расположенные в правой полуплоскости; 3 образца (позиции  $H$ ,  $M$ ,  $P$ , табл. 1 [3, 8]) расположены в левой полуплоскости. Это так называемые ординарные бриллианты с коричневым оттенком.

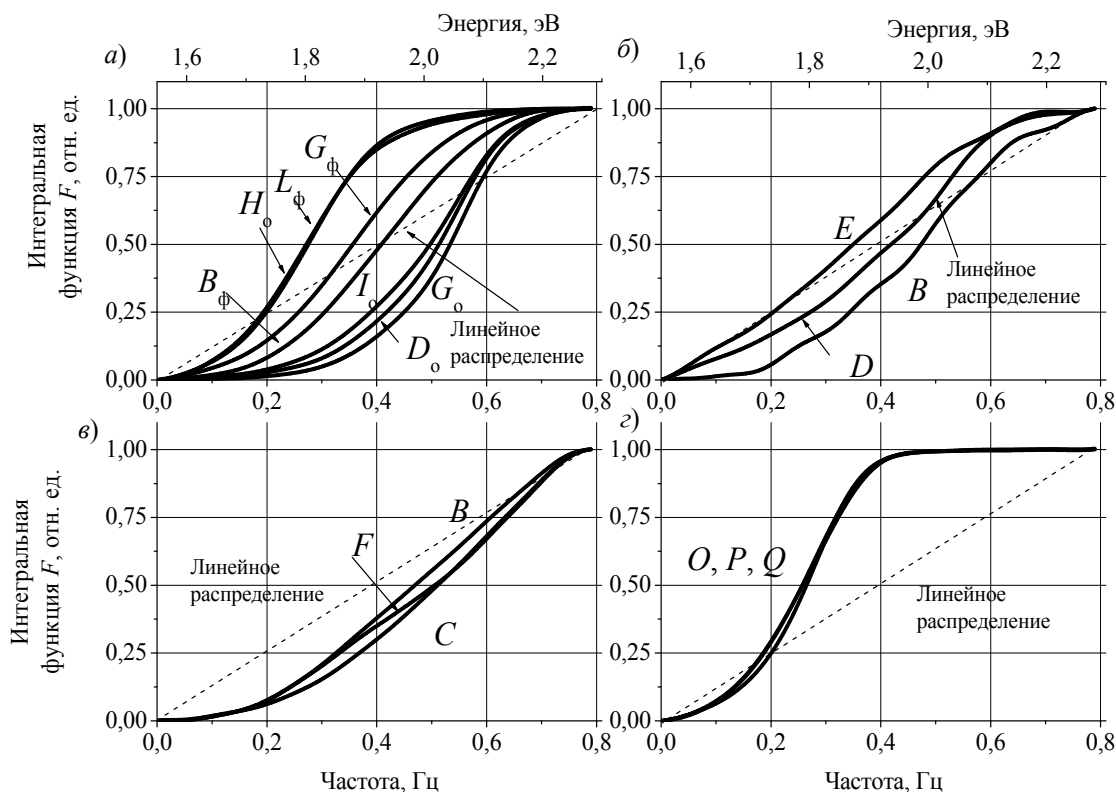


Рис. 2. Экспериментальные интегральные функции распределения спектров люминесценции ограненных алмазов – бриллиантов: обычных и фантазийных цветов (а), синтетические-ростовые (б), облагороженные (в), синтетические – дополнительно облученные пучком электронов (г).

Интегральные функции распределения бриллиантов с фантазийной окраской (22 образца) располагаются в левой части частотной характеристикой. К ним также относится образец  $B_{\phi}$ , у которого  $F = 0,5$  и частота, равная граничной, составляет  $\sim 0,4$  Гц. Здесь интегральная кривая распределения симметричную  $S$ -образную кривую. Из рис. 1, а можно заметить, что, с позиции люминесценции алмаза, образец  $H_{\phi}$  (ординарный по цвету, табл. 1 [8]) и образец  $L_{\phi}$  (фантазийный, таблица 2 [2]) подобны друг другу. Однозначной связи между окраской бриллиантов и лазерно-индуцированной люминесценцией не обнаружено [9]. Анализ экспериментальных данных показывает: интегральные функции распределения бесцветных или с небольшим нацветом бриллиантов расположены в правой, фантазийных – в левой части (включая граничную частоту) в частотной области. В дальнейшем эти кривые будут использоваться в качестве эталонов бриллиантов, изготовленных из алмаза природного происхождения.

Выполнено исследование 7 образцов синтетических ограненных алмазов желто-зеленой и желто-коричневой цветовой гаммы [3]. На рис. 2, б представлены характерные для них расчетно-экспериментальные интегральные функции распределения в виде графических зависимостей  $F(f)$  для трех образцов. Кривые имеют неравномерную

форму, расположены вблизи отрезка прямой равномерного распределения спектра люминесценции, заметно отличаются от  $S$ -образных линий.

Вид  $F(f)$  отражает низкое качество алмазообразования в лабораторных условиях по сравнению с технологией образования алмаза в природных условиях. Бриллианты по своей окраске являются цветными, поэтому их интегральные функции распределения должны располагаться в левой части частотной области. Из 7 образцов только три удовлетворяют этому условию, другие признаются камнями не природного происхождения. На рис. 2, б образец  $E$  расположен в левой части оси абсцисс, что подтверждает его цветную окраску. В то же время на начальном участке она практически полностью сливается с отрезком прямой. Такая ситуация у природных алмазов не наблюдается и, следовательно, данный камень следует исключить из рассмотрения.

Исследованы 5 облагороженных синтетических и 2 в природных условиях бриллиантов [3]. На рис. 2, в приведены типовые графические зависимости интегральных функций распределения спектров люминесценции. В данном случае кривые распределения заметно отличаются от природных образцов (рис. 2, а). Главное отличие состоит в том, что кривые распределения пересекают отрезок прямой в области верхней

граничной частоты, при этом на значительной части зависимости  $F(f)$  она имеет форму, близкую к отрезку прямой. Последнее указывает на то, что часть вершины дифференциальной функции распределения имеет плоскую форму, далекую от колокола.

Синтетические ограненные алмазы фантазийных цветов [3, 10], прошедших дополнительную обработку пучком электронов (исследовали 3 образца), имеют интегральные функции распределения спектров люминесценции, вид которых показан в виде графических зависимостей на рис. 2, *г*. Форма их заметно отличается от природных (рис. 2, *а*). Основное отличие состоит в том, что здесь интегральные функции распределения располагаются практически в одной (левой) полу-плоскости.

### Заключение

Экспериментально установлено, что интегральные функции распределения спектров люминесценции обработанных алмазов природного происхождения (ординарной и фантазийной окраски) имеют ясные различия по форме и расположению графических зависимостей в частот-

ной области по сравнению с образцами, изготовленными в лабораторных условиях. Поэтому эти интегральные функции могут использоваться для идентификации образцов бриллиантов различного происхождения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Естественные и технические науки. 2014. № 9–10. С. 202.
2. Зиенко С. И., Беляков М. В., Малышкин В. В. // Научно-технические технологии. 2017. Т. 18. № 8. С. 40.
3. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Естественные и технические науки. 2014. № 9–10. С. 195.
4. Зиенко С. И., Беляков М. В., Малышкин В. В. // Успехи прикладной физики. 2018. Т. 6. № 1. С. 55.
5. Лазоренко О. В., Черногор Л. Ф. // Радиопизика и радиоэлектроника. 2008. Т. 13. № 2. С. 116.
6. Гоноровский И. С. Радиотехнические цепи и сигналы. – М.: Радио и связь, 1986.
7. Зельдович Я. Б., Мышкис А. А. Элементы прикладной математики. – М.: Наука, 1972.
8. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Вестник МЭИ. 2015. № 5. С. 90.
9. Бочаров А. М., Нюбин В. В. Колометрия бриллиантов / Под ред. д.т.н., проф. Зиенко С. И. – Смоленск, 2008.
10. Бочаров А. М., Нюбин В. В., Муконин А. А., Слабковский Д. С. Фантазийные цвета бриллиантов. – Смоленск, 2011.

PACS: 78.40.Me

## Determination of origin of deteriorated diamonds by the integral function of distribution of luminescence spectra

*S. I. Zienko and D. S. Slabrovsky*

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 May 29, 2018*

***It has been established that the integral distribution functions of the luminescence spectra of cut diamonds of natural origin in form and position in the frequency domain differ markedly from those of laboratory-produced diamonds, and therefore can be used to identify diamonds of various origins.***

***Keywords:*** natural diamond, ordinary and fancy diamonds, synthetic and refined diamonds.

### REFERENCES

1. S. I. Zienko and D. S. Slabkovsky, *Estestv. i Tekhnich. Nauki*, No. 9–10, 202 (2014).
2. S. I. Zienko, M. V. Belyakov, and V. V. Malyshev, *High technology* **18** (8), 40 (2017).
3. S. I. Zienko and D. S. Slabkovsky, *Estestv. i Tekhnich. Nau*, No. 9–10, 195 (2014).
4. S. I. Zienko, M. V. Belyakov, and V. V. Malyshev, *Usp. Prikl. Fiz.* **6** (1), 55 (2018).
5. O. V. Lazorenko and L. F. Chernogor, *Radiophysics and Radioelectronics* **13** (2), 116 (2008).
6. I. S. Honorovsky, *Radio engineering circuits and signals* (Radio Svyaz', Moscow, 1986) [in Russian].
7. Ya. B. Zel'dovich and A. A. Myshkis, *Elements of applied mathematics* (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
8. S. I. Zienko and D. S. Slabkovsky, *Vestnik MEI*, No. 5, 90 (2015).
9. A. M. Bocharov and V. V. Nyubin, *Colometrics of diamonds*. Ed. by Prof. Zienko S. I. (Smolensk, 2008) [in Russian].
10. A. M. Bocharov, V. V. Nyubin, A. A. Mukonin, and D. S. Slabkovsky, *Fantasy colors of diamonds* (Smolensk, 2011) [in Russian].