

## Релаксация фононной люминесценции алмаза

С. И. Зиенко, Д. С. Слабковский

*Для стоксовой и антистоксовой фононной люминесценции алмаза получены уравнения в аналитическом виде для расчета импульсной (временной) характеристики и полной энергии потерь. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом. Исследование 30 образцов ограненных алмазов (бриллиантов) показывает, что полная энергия люминесценции меняется от 0,9 до 1,5 эВ. Меньшими значениями энергии (0,9–1,1 эВ) обладает антистоксовая фононная люминесценция. Дополнительные потери энергии на стадии ее возбуждения можно объяснить преобразованием части квантов возбуждения в кванты люминесценции с большей частотой. Такой подход к анализу бриллиантов возможен только для природных образцов и нельзя использовать для бриллиантов искусственного происхождения.*

*Ключевые слова:* стоксовая и антистоксовая люминесценция, энергия потерь.

**Ссылка:** Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Прикладная физика. 2020. № 1. С. 36.

**Reference:** S. I. Zienko and D. S. Slabkovsky, Applied Physics, No. 1, 36 (2020).

### Введение

Фононное крыло люминесценции алмаза отражает структуру и свойства решетки алмаза. Целью данной работы является определение особенностей энергетической эффективности фононной люминесценции у алмазов природного и синтетического происхождения. Данный вопрос в литературе практически не рассматривался. Между тем его решение представляет собой большой научный и практический интерес. В последнем случае появляется возможность определения происхождения бриллиантов (т. е. ограненных алмазов).

### Постановка работы

Для возбуждения люминесценции алмаза использовали лазер с длиной волны 532 нм.

---

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

Статья поступила в редакцию 25 июля 2019 г.

---

© Зиенко С. И., Слабковский Д. С., 2020

Спектры люминесценции регистрировали помощью спектрометра–флуориметра РАОС–4 [1]. Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне  $\lambda = 530\text{--}800$  нм. Анализ данных проводили по условной шкале энергии  $E = 1240/\lambda$ , где  $\lambda$  измеряется в нм, а  $E$  в эВ и 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  $\nu_{local} = (h\nu - E_0)/h$ , где  $h$  – постоянная Планка. Для упрощения анализа принимали  $h = 1$  и полагали  $\nu_{local} = f$ , где  $f$  – условная частота, измеряемая в герцах [2, 3].

Экспериментальные спектры проходили процедуру Фурье-фильтрации. В результате этого узко- и широкополосные линии люминесценции, присутствующие в спектральной кривой, полностью исчезают. Для разложения их на элементарные составляющие в форме кривых Гаусса использовали математический пакет Origin.

### Типы фононных спектров

Фононные спектры алмаза  $G(f)$ , как правило, имеют сложную форму и разлагаются на

две полосы в форме кривых Гаусса. Типичные графические зависимости для бриллиантов с ординарной и фантазийной окраской представлены на рис. 1, а и б соответственно.

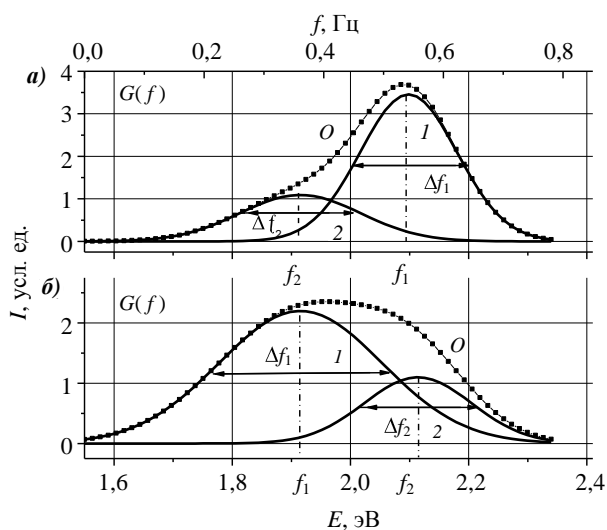


Рис. 1. Дифференциальные функции распределения  $G(f)$  спектров: а – стоксовая и б – антистоксовая люминесценции алмазов.

Спектры состоят из основной полосы 1 и одной боковой левой 2 или одной боковой

правой (2). В дальнейшем в буквенных обозначениях боковых полос используем один и тот же индекс 2. Когда боковая частота  $f_2$  меньше пиковой частоты  $f_1$ , то спектр описывает стоксовую люминесценцию. В противном случае (т. е.  $f_2 > f_1$ ), он описывает антистоксовую люминесценцию [4, 5].

Всего было исследовано 30 образцов ограненных алмазов (бриллиантов) природного происхождения. В начале работы особенно подробно изучили образец П-65, фантазийный желтый/4,0.55 кар. (антистоксовая люминесценция), а также ординарный бриллиант Кр-57,3/7,0.41 кар. (с едва уловимым оттенком цвета – стоксовая люминесценция) [2, 3]. Параметры этих двух образцов приведены в таблице. В ней буквами  $C_1$  и  $C_2$  обозначены площади под кривыми Гаусса 1 и 2 соответственно. Огибающие кривых Гаусса (кривые  $O$ , рис. 1, а, б.) нормированы по площади, равной единице. Поэтому сумма площадей  $S = C_1 + C_2 \cong 1$ . Частоте пика  $f_0$  соответствуют пиковые частоты  $f_1$  и  $f_2$ ;  $\Delta f$  – ширина пиков 1 и 2 на их полувысоте.  $Q = f_0/\Delta f$  – добротность полосы. Величина  $\Omega = f_2 - f_1$ .

Таблица

Численные значения параметров элементарных составляющих спектров

Образец	Номер пика	Площадь, $C$	$f_0$ , Гц	$\Delta f$ , Гц	$H$	$Q$	$\Delta P_{s1,2}$ , эВ	$\Delta P_{s1,2}$ , эВ	$\Delta P_s$ , эВ
Фантазийный	1	0,757	0,365	0,321	2,2	1,1	0,595	0,220	0,911 (0,912)
	2	0,249	0,562	0,214	1,1	2,6	0,096		
Ординарный	1	0,708	0,548	0,200	3,4	2,5	0,835	0,218	1,159 (1,160)
	2	0,279	0,361	0,240	1,1	1,5	0,106		

### Анализ уравнения временной характеристики

Комплексная импульсная (временная) характеристика находится по формуле обратного преобразования Фурье:

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

Дифференциальная функция распределения элементарной кривой Гаусса описывается уравнением:

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

где  $A$  – амплитуда кривой Гаусса, а функция  $G(f)$  нормирована по площади, равной единице.

Модуль импульсной (временной) характеристики люминесценции с фоновым крылом в форме элементарной кривой Гаусса может быть получен из решения (1) и (2) в аналитическом виде [6]:

$$g t = C \exp -at^2, \quad (3)$$

где  $C$  – площадь, ограниченная кривой  $G(f)$ . Параметр « $a$ » находится из соотношения

$$a = 3,5\Delta f^2. \quad (4)$$

Для двух пиков (рис. 1, а, б) с помощью векторной диаграммы можно получить модуль импульсной (временной) характеристики в следующем виде [3]:

$$g(t) = g_1^2 t + g_2^2 t + g_{12} t^{1/2}, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} g_1 t &= C_1 \exp -a_1 t^2, \\ g_2 t &= C_2 \exp -a_2 t^2, \end{aligned} \quad (6)$$

$$a_1 = 3,5 \Delta f_1^2, \quad a_2 = 3,5 \Delta f_2^2, \quad (7)$$

$$g_{12} t = 2g_1 t g_2 t \cos 2\pi\Omega t \quad (8)$$

функция взаимодействия между пиками 1 и 2. Так как косинус является четной функцией, то величина функции  $g_{12}(t)$  не зависит от знака полярности разности частот  $\Omega = f_1 - f_2$  и для стоксовой и антистоксовой люминесценции при одном и том же значении  $\Omega$  имеет равные значения. Временные характеристики люминесценции исследуемых образцов бриллиантов, полученные с помощью данных, представленных в таблице, приведены на рис. 2.

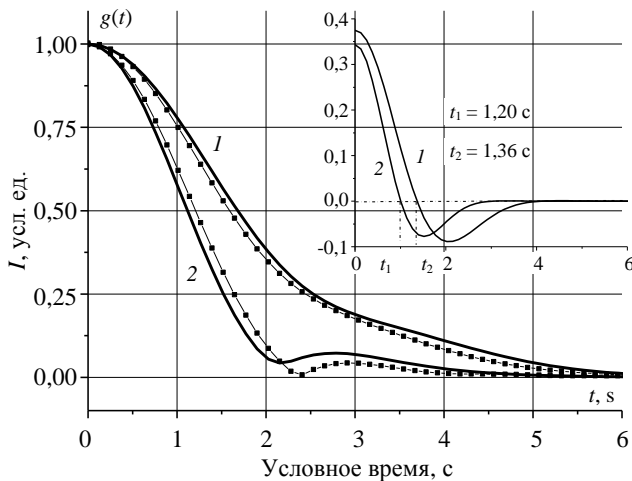


Рис. 2. Импульсные (временные) характеристики ограниченных алмазов (бриллиантов): 1 – ординарный и 2 – фантазийный. Сплошные линии – расчет, пунктирные – эксперимент. На вставке показаны графики функций взаимодействия исследуемых образцов 1 и 2.

Длительность импульсных характеристик, измеренная на их полувысоте  $t_{0,5}$ , составляет для ординарного 1,6 с и для фантазийного бриллианта 1,1 с. Таким образом, антистоксовая люминесценция протекает,

примерно, в полтора раза быстрее по сравнению со стоксовой люминесценцией.

Степень влияния функции взаимодействия (8) на импульсные характеристики люминесценции образцов 1 и 2 иллюстрируют графические зависимости, изображенные на вставке рис. 2. Моменту перехода функции взаимодействия через нуль, как это следует из (8), соответствует условие  $2\pi\Omega t = \pi/2$ . Из этого соотношения находим соответствующее данному случаю время  $t_{1,2} = |0,25/\Omega|$ . Из данных таблицы получаем для первого образца  $\Omega_1 = 0,187$  Гц и второго  $\Omega_2 = 0,197$  Гц. При этом условные времена  $t_1 = 1,27$  с и  $t_2 = 1,33$  с. Расчетные данные хорошо согласуются с результатами эксперимента 1,2 с и 1,36 с соответственно. Реальные времена (с учетом значения  $h$ ) имеют значения  $t_1 = 5,2$  фс и  $t_2 = 5,45$  фс, т. е. находятся в фемтосекундном диапазоне времени.

### Аналитический расчет потерь энергии люминесценции

Полную энергию в алмазе на этапе люминесцентного излучения находили с помощью равенства Парсеваля [7]:

$$\Delta P_s t = \int_0^{\infty} g^2 t dt. \quad (9)$$

Уравнение баланса энергии между компонентами сигнала люминесценции, в соответствие с соотношениями (4)–(7), запишем в следующем виде:

$$\Delta P_s = \Delta P_{s1} + \Delta P_{s2} + \Delta P_{s12}, \quad (10)$$

где

$$\Delta P_{s1} = \int_0^{\infty} g_1^2 t dt \quad (11)$$

– потери энергии в алмазе, связанные с основной полосой спектра.

$$\Delta P_{s2} = \int_0^{\infty} g_2^2 t dt \quad (12)$$

– потери энергии, обусловленные левой или правой боковыми полосами.

$$\Delta P_{s12} = 2 \int_0^{\infty} g_1(t) g_2(t) \cos 2\pi (f_2 - f_1) t \, dt \quad (13)$$

– потери энергии, относящиеся к взаимодействию боковых полос с основной полосой спектра.

Интегралы (11)–(13) с учетом соотношений (6)–(8) имеют аналитическое решение [5]:

$$\Delta P_{s1} = C_1^2 / 3\Delta f_1, \quad (14)$$

$$\Delta P_{s2} = C_2^2 / 3\Delta f_2, \quad (15)$$

$$\Delta P_{s12} = 0,94 C_1 C_2 / \sqrt{\Delta f_1^2 + \Delta f_2^2} \times \exp \left[ 2,8 \Omega^2 / \Delta f_1^2 + \Delta f_2^2 \right]. \quad (16)$$

В уравнении (5) первые два слагаемых всегда имеют положительные величины, тогда как третье может принимать отрицательные, либо положительные значения. Последнее подтверждается данными, представленными на рис. 3, а, б. Графические зависимости построены по формулам (4)–(7) с параметрами, приведенными в таблице.

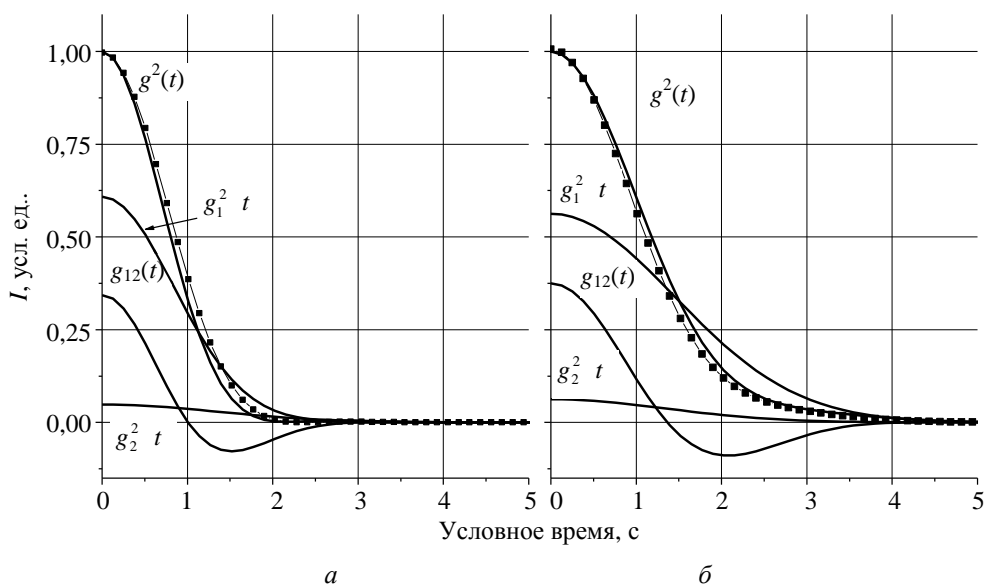


Рис. 3. Графики мгновенной мощности сигнала люминесценции  $g^2(t)$  и ее составляющих  $g_1^2(t)$ ,  $g_2^2(t)$  и функции взаимодействия  $g_{12}(t)$ : а) – антистоксовая и б) – стоксовая люминесценции. Сплошные линии – расчет, пунктирные – эксперимент.

Из графиков рис. 3 следует, что потери энергии, связанные с боковой полосой  $g_2^2(t)$ , имеют относительно небольшую величину. Основной вклад в потери энергии вносят основная полоса фоновых крыла люминесценции  $g_1^2(t)$  и функция взаимодействия ее  $g_{12}(t)$  с одной боковой полосой. При этом  $g_{12}(t)$  может принимать отрицательные значения, вследствие чего результирующие потери уменьшаются. Расчетные данные, представленные на рис. 3, а и б, а также в таблице (результаты в скобках) хорошо согласуются с экспериментом.

Характерной особенностью антистоксовой люминесценции является относительно небольшая её энергия, а именно,  $\sim 0,9$  эВ, тогда как стоксовая составляет  $\sim 1,2$  эВ. Заметное расхождение между ними согласуется с различием добротностей боковых полос, согласно данным таблицы, по величине равной в первом случае 2,6 и в другом – 1,5. Для выяснения этого обстоятельства на заключительном этапе работы дополнительно было выполнено исследование 30 образцов ограниченных алмазов (бриллиантов), из которых 15 – с фантазийной и 15 – ординарной окрасками.

Результаты исследования представлены в виде гистограммы на рис. 4.

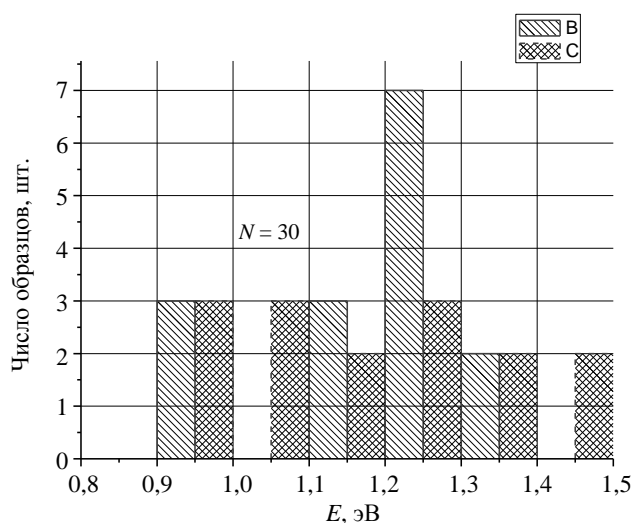


Рис. 4. Гистограмма распределения энергии люминесценции  $\Delta P_s$  по числу образцов бриллиантов, из них В – с ординарной и С – фантазийной окрасками.

Из данных, представленных на рис. 4, следует, что полная энергия фоновой люминесценции меняется в широком диапазоне от  $\sim 0,9$  до  $\sim 1,5$  эВ. При этом люминесценцию антистоксовую имеют 9 образцов в интервале от  $\sim 0,9$ – $1,1$  эВ, а стоксовую – 21 образец в пределах  $1,1$ – $1,5$  эВ. Энергия поглощения лазерного излучения на длине волны 532 нм составляет  $\sim 2,33$  эВ. Таким образом, энергия возбуждения антистоксовой люминесценции по сравнению с стоксовой люминесценцией имеет меньшую величину. Дополнительные потери энергии на стадии возбуждения можно объяснить преобразованием части квантов возбуждения в кванты люминесценции с ещё большей частотой [8].

Заметим, что синтетические бриллианты имеют от 3 до 7 пиков в спектральном распределении люминесценции, поэтому их энергетические характеристики вычислить аналитическим методом не представляется возможным.

## Заключение

Проведённое исследование энергетической эффективности релаксации фоновой люминесценции алмаза привело к следующим основным выводам.

1. Для спектров стоксовой и антистоксовой фоновой люминесценции получено аналитическое уравнение импульсной (временной) характеристики, которое хорошо согласуется с экспериментом.

2. Получено уравнение для аналитического расчета потерь энергии, обусловленного основной и боковыми полосами люминесценции и их взаимодействием между собой.

3. Исследование 30 образцов ограненных алмазов (бриллиантов) показывает, что полная энергия люминесценции меняется от 0,9 до 1,5 эВ. Меньшими значениями энергии (0,9–1,1 эВ) обладает антистоксовая фоновая люминесценция.

4. Дополнительные потери энергии на стадии возбуждения антистоксовой люминесценции можно объяснить преобразованием части квантов возбуждения в кванты люминесценции с ещё большей частотой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Акустооптический спектрометр НТЦ УП РАН, версия 01.03.2003 г.
2. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // Вестник МЭИ. 2015. № 5. С. 90.
3. Зиенко С. И. // Успехи прикладной физики. 2018. Т. 6. № 4. С. 297.
4. Тимофеев В. Б. Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наноструктур: Учебное пособие. – СПб.: Изд-во «Лань», 2014.
5. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. В двух частях. Ч. 2; Пер. с англ. – М.: Мир, 1984.
6. Зельдович Я. Б., Мышкис А. А. Элементы прикладной математики. – М.: Наука, 1972.
7. Гоноровский И. С. Радиотехнические цепи и сигналы. – М.: Радио и связь, 1986.
8. Пихтин А. Н. Квантовая и оптическая электроника: Учебник. – М.: Абрис, 2012.

## Energy efficiency of a diamond phonon luminescence relaxation

*S. I. Zienko and D. S. Slabkovsky*

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

*Received July 25, 2019*

***For the Stokes and anti-Stokes phonon luminescence of diamond, the equations are obtained in analytical form for calculating the impulse (time) characteristic and the total energy of losses. The calculation results are in good agreement with the experiment. A study of 30 samples of cut diamonds (diamonds) shows that the total luminescence energy varies from 0.9 to 1.5 eV. Smaller values of energy (0.9–1.1 eV) have anti-Stokes phonon luminescence. Additional energy losses at the stage of its excitation can be explained by the conversion of a part of the excitation photons into luminescence quanta with a higher frequency. Such an approach to the analysis of diamonds is possible only for natural samples and cannot be used for diamonds of artificial origin.***

**Keywords:** Stokes and anti-Stokes luminescence, energy losses.

### REFERENCES

1. *Acousto-optic spectrometer of the Scientific and Technological Center of the UP RAS, version 01.03.2003* [in Russian].
2. S. I. Zienko and D. S. Slabkovsky, *Vestnik MEI*, No. 5, 90 (2015).
3. S. I. Zienko, *Usp. Prikl. Fiz.* **6** (4), 297 (2018).
4. V. B. Timofeev, *Optical spectroscopy of bulk semiconductors and nanostructures: Tutorial*. (SPb., Lan, 2014) [in Russian].
5. K. Kao and V. Huang, *Electron transfer in solids*. (Mir, Moscow, 1984) [in Russian].
6. Ya. B. Zel'dovich and A. A. Myshkis, *Elements of applied mathematics*. (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
7. I. S. Gonorovsky, *Radio circuits and signals*. (Radio Svyaz', Moscow, 1986) [in Russian].
8. A. N. Pikhtin, *Quantum and optical electronics: Textbook*. (Abris, Moscow, 2012) [in Russian].