

Оптимальные схемы трассировки лучей в среднем ИК диапазоне через основные модельные формы неограниченных и ограниченных алмазов

© Ю.С. Гулина¹, Р.А. Хмельницкий^{1,2}, О.Е. Ковальчук^{1,3}

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева,
119991 Москва, Россия

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
141190 Фрязино, Московская обл., Россия

³ Научно-исследовательское геологическое предприятие АК Алроса (ПАО),
678175 Мирный, Россия

e-mail: gulinays@lebedev.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

В окончательной редакции 10.12.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

Проведен анализ схем трассировки лучей в среднем ИК диапазоне через основные модельные формы ограниченных и неограниченных алмазов, используемых для определения концентраций основных дефектов на основе измерения оптического поглощения. Показано, что в традиционной схеме измерений на просвет из-за преломления и рассеяния во многих кристаллах регистрируется лишь малая доля падающего на кристалл излучения, что приводит к ухудшению отношения сигнал/шум и сужению динамического диапазона уровней сигнала. Даны практические рекомендации и предложены оптимальные варианты схем трассировки лучей через наиболее характерные формы кристаллов, обеспечивающие регистрацию максимальной доли прошедшего через кристаллы излучения и позволяющие реализовать эффективные измерения оптического поглощения в широком динамическом диапазоне для определения концентраций основных дефектов с высоким отношением сигнал/шум.

Ключевые слова: неограниченные/ограниченные алмазы, оптически активные дефекты, измерение оптического пропускания/поглощения, динамический диапазон сигнала, трассировка лучей.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.55015.1-23

Введение

Оптически активные дефекты в алмазе дают оптическое поглощение в ИК области (А-, В1-, В2-, С-, NVH-дефекты) и в УФ видимой области (А-, В1-, С-дефекты и N2, N3-дефекты) [1–7]. Концентрационная чувствительность в этих двух диапазонах разная. Каждый кристалл обладает собственным набором дефектов, который определяет его индивидуальность. Определение внутреннего состава дефектов на всех стадиях работы с кристаллами позволяет реализовать их эффективное отслеживание по их примесно-дефектному составу на всем пути от добычи алмазов до изготовления ювелирных изделий [8].

Для определения в алмазе состава и концентрации основных оптически активных дефектов в концентрации 1 ppm и выше используется спектроскопия оптического поглощения в ИК диапазоне [9,10]. Диапазон 400–5000 cm^{-1} , в котором содержится вся необходимая информация, может быть разделен на три поддиапазона [11]. В однофоновой области 400–1400 cm^{-1} находятся полосы поглощения основных азотных дефектов, для которых есть калибровочные коэффициенты пересчета коэффициентов оптического поглощения в их концентрацию [12]. Двухфоновая область

(1400–2665 cm^{-1}) описывает собственное поглощение алмаза, трёхфоновая область (2665–4000 cm^{-1}) также показывает собственное поглощение и может дополнительно содержать полосы поглощения азотно-водородных и радиационных дефектов [13,14]. Собственное двухфоновое поглощение в ИК диапазоне может использоваться в качестве внутреннего эталона длины оптического пути излучения в кристалле [15]. Однако при большой длине оптического пути сигнал в результате сильного ослабления может оказаться ниже уровня шума. При высокой концентрации некоторых дефектов (А-, В1-, В2-, С-дефекты) в однофоновой области в ИК диапазоне также может наблюдаться ослабление сигнала ниже уровня шума. В этом случае целесообразно применять схему измерения с минимальной длиной оптического пути. С другой стороны, в малоазотных алмазах для повышения концентрационной чувствительности следует использовать схему измерений с максимальной длиной оптического пути и с широкой апертурой.

При измерениях ИК поглощения необходимый диапазон концентрационной чувствительности составляет 4 порядка величины: 1–10000 ppm [16,17]. Для определения состава и концентрации оптически активных дефектов в алмазе путём измерения оптического поглощения

в научной практике обычно используют кристаллы или пластинки хотя бы с двумя примерно параллельными полированными гранями. Однако в работе с ювелирными кристаллами это делается редко — подполировка окон применяется лишь изредка в основном для выявления видимых глазом внутренних дефектов, в случае кристаллов с очень неровной поверхностью или покрытых непрозрачной шубой. Большинство огранок алмазов выполняются так, чтобы обеспечить максимальное отражение света. В то время как для задач геммологии следует надёжно определить состав основных дефектов в характеристическом объёме неогранённого кристалла, который после огранки окажется в бриллианте. Обычно это центральная часть кристалла. Однако в спектрофотометрах и ИК спектрометрах при измерениях в традиционной конфигурации на просвет регистрируется только небольшая доля света, прошедшего сквозь многие неогранённые (особенно неровные, округлые) и ювелирно огранённые кристаллы — большая часть света отражается, преломляется и рассеивается на гранях кристалла, не попадая во входную апертуру приёмника. Ситуацию усугубляет высокий показатель преломления алмаза и небольшие размеры кристаллов. Всё это значительно, иногда на два и более порядка, снижает уровень сигнала и соответственно отношение сигнал/шум, и приводит к сужению диапазона концентрационной чувствительности.

Таким образом, актуальна задача разработки оптимальных вариантов схем трассировки лучей в неогранённых и огранённых не параллельными гранями алмазах для эффективного измерения оптического поглощения в как можно более широком динамическом диапазоне, при максимальном отношении сигнал/шум.

Расчетная схема для трассировки лучей и модельные формы кристаллов

Моделирование процесса трассировки лучей сквозь кристаллы различных форм производилось с помощью программного пакета Zemax. Расчетная схема для моделирования, заданная на основе оптической системы вакуумного ИК фурье-спектрометра „Bruker70v“, представлена на рис. 1. Исследуемый кристалл помещается в плоскости измерительной диафрагмы и освещается ИК излучением с длиной волны $\lambda = 10 \mu\text{m}$ и диаметром пучка $D = 2 \text{ mm}$ по уровню энергии $1/e^2$. Излучение, прошедшее через образец, попадает на фокусирующее зеркало фурье-спектрометра с рабочим размером 6 см, расположенное на расстоянии 26 см от плоскости диафрагмы. При моделировании принято допущение о том, что все излучение, попадающее на фокусирующее зеркало, собирается приемником излучения.

Внешний вид большинства природных монокристаллических алмазов ограничен тремя основными геометрическими формами: октаэдром, кубом и ромбическим

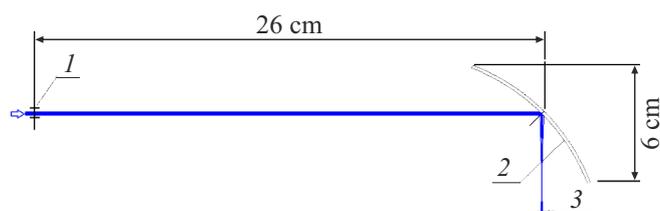


Рис. 1. Расчетная схема для моделирования процесса трассировки лучей: 1 — измерительная диафрагма, 2 — фокусирующее зеркало, 3 — приемник излучения.

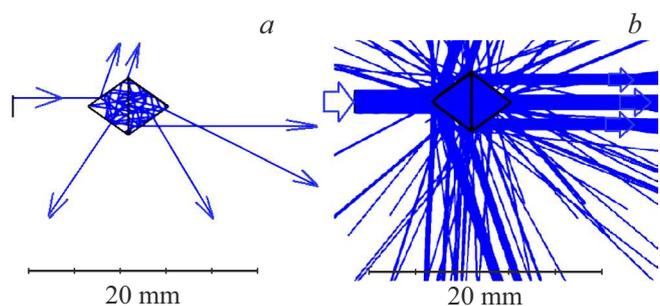


Рис. 2. Ход одиночного луча (a) и широкого пучка лучей (b) через октаэдр с учетом эффектов отражения и переотражения.

додекаэдром. Однако только октаэдрическая и кубическая формы представляют подлинные формы роста монокристаллических алмазов [2,18]. Очень немногие алмазы приближаются к идеальному октаэдру, большинство из них искажены. Алмазы неправильной формы встречаются часто и нередко даже составляют большинство алмазов на некоторых месторождениях. Помимо отсутствия хорошо развитых граней кристаллов, многие алмазы, как правило, характеризуются отчетливо гладкими и волнистыми поверхностями. В работе выполнено моделирование прохождения излучения через несколько описывающих реальные природные кристаллы модельных форм: 1. Правильный октаэдр — моделирует гладкогранные природные кристаллы октаэдрической формы. 2. Шар — моделирует сильно растворённые кристаллы округлой формы. 3. — Бриллиант круглой огранки.

Результаты и их обсуждение

1. Октаэдр

При прохождении пучка лучей через однородный октаэдр помимо преломления возникает эффект отражения и переотражения от гладких граней, что приводит к уменьшению доли энергии, попадающей на фокусирующее зеркало. Эти эффекты продемонстрированы на рис. 2, a, на котором показан ход 1 луча через октаэдр с ребром $a = 5 \text{ mm}$. На каждой грани помимо преломленной составляющей возникает отраженная, в результате чего возникает множество дополнительных

лучей и возникает паразитная засветка и потери в энергетике. На рис. 2, *b* показан ход широкого пучка лучей через октаэдр с учетом эффектов отражения и переотражения.

Поскольку грани 111 в октаэдре попарно параллельны, то мы имеем дело с задачей прохождения света сквозь набор плоскопараллельных пластинок ограниченной площади при разных углах падения света. Мы рассмотрели три варианта ориентации октаэдра с ребром а относительно луча света: $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$. Основные результаты расчётов с учётом показателя преломления алмаза $n = 2.38$ сведены в таблицу. На схемах хода лучей через октаэдр показаны только попавшие во входную апертуру приёмника лучи.

Анализ, проведенный на основе трассировки лучей, показал, что максимальный уровень сигнала при измерении оптического пропускания кристалла алмаза октаэдрической формы достигается в $\langle 111 \rangle$ схеме падения света на кристалл, при этом доля прошедшего сквозь кристалл излучения, регистрируемая приемником, составляет порядка 70%. К тому же ориентация $\langle 111 \rangle$ наиболее удобна для измерений в виду того, что кристалл можно просто наклеить или прижать гранью $\{111\}$ на диафрагму. При этом можно использовать круглую диафрагму, дифракция на которой минимальна. Диафрагма должна быть симметрично вписана в треугольную грань $\{111\}$. Сдвиг лучей света отсутствует из-за перпендикулярного падения.

2. Шар

Схема хода лучей при падении параксиального, плоско-параллельного пучка лучей симметрично на гладкий шар показана на рис. 3, *a*. При размере пучка, сопоставимом с размером алмаза сферической формы, из-за высокого показателя преломления алмаза излучение при прохождении через сферу на выходе формирует сильно расходящийся пучок — большая часть света переотражается, рассеивается, создавая в спектрофотометре рассеянное излучение, особенно нежелательное при измерениях в УФ и видимом диапазонах. Для минимизации рассеянного и переотраженного излучений целесообразно использовать диафрагму, размер которой должен обеспечивать максимальную засветку фокусирующего зеркала для получения максимальной освещенности в плоскости изображения (рис. 3, *b*). Результаты проведенного анализа по оценке оптимального размера диафрагмы, сделанного для угловой апертуры приёмника 13° , характерной для ИК фурье-спектрометра Bruker 70v, представлены на рис. 4, *a*.

Как показал анализ доли излучения, попавшего на приемник в зависимости от размера диафрагмы, приведенный на рис. 4, *a*, размер диафрагмы должен удовлетворять соотношению $d \leq 0.13D$, при этом доля излучения, попавшего на приемник, составит порядка 10%, а рассеянное и переотраженное излучение завиньетурится. При большем размере диафрагмы паразитное

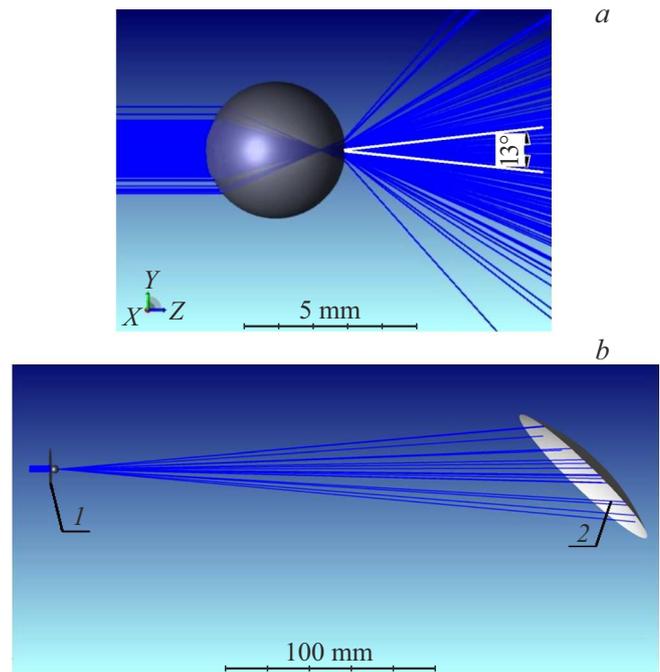


Рис. 3. Схема хода лучей сквозь гладкий шар диаметром 4 mm (*a*) без диафрагмы (1), (*b*) с диафрагмой. 2 — фокусирующее зеркало.

излучение отсекается не полностью. Размер диафрагмы $d = 0.13D$ составляет обычно не более 1 mm. В видимом и УФ диапазонах такой размер приемлем с точки зрения уменьшения рассеянного излучения. При этом дифракция на диафрагме ещё незначительна. В среднем ИК диапазоне (длина волны порядка $10 \mu\text{m}$) дифракция на такой небольшой диафрагме, как показывают результаты моделирования, будет заметной. Кроме того, при измерениях в ИК фурье-спектрометрах рассеянное излучение почти не мешает. Поэтому в ИК диапазоне мы рекомендуем использовать диафрагму большего диаметра, например, $d = 0.5D$ и даже более, лишь бы кристалл покрывал диафрагму полностью. Заодно это снимает высокие требования к точности установки диафрагмы, проиллюстрированные на рис. 4, *b*, а в случае форм кристаллов, отличающихся от идеального шара, снимает необходимость поиска оптимального положения диафрагмы.

3. Бриллиант круглой огранки

В ограненных бриллиантах измерение оптического пропускания на просвет затруднено ввиду того, что огранка обеспечивает максимальное внутреннее отражение света. Так при направлении пучка лучей перпендикулярно площадке все излучение отражается от граней бриллианта и выходит в обратном направлении, что проиллюстрировано на рис. 5, *a*. Проведенный анализ показал, что для бриллианта круглой огранки оптимальным является ввод излучения через павильон

Таблица 1. Основные результаты трассировки пучка лучей через правильный октаэдр

Направление	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
Схема падения излучения на октаэдр			
Ход пучка лучей через октаэдр без учета эффектов отражения и переотражения			
Распределение интенсивности в плоскости фокусирующего зеркала; за 100% принята интенсивность излучения на входе октаэдра			
Угол излучения относительно нормали к грани $\{111\}$	0°	54.7°	35.3°
Угол преломления на грани $\{111\}$ в объеме октаэдра	0°	20°	14°
Площадь апертуры прохождения света сквозь октаэдр	$0.25a^2$	$0.5a^2$	$0.479a^2$
Длина оптического пути в объеме октаэдра	$0.816a$	$0.868a$	$0.841a$
Максимальный сдвиг оси пучка света от первоначального направления	0	$0.5a$	$0.305a$
Коэффициент прохождения по интенсивности всего кристалла	0.71	0.651	0.687

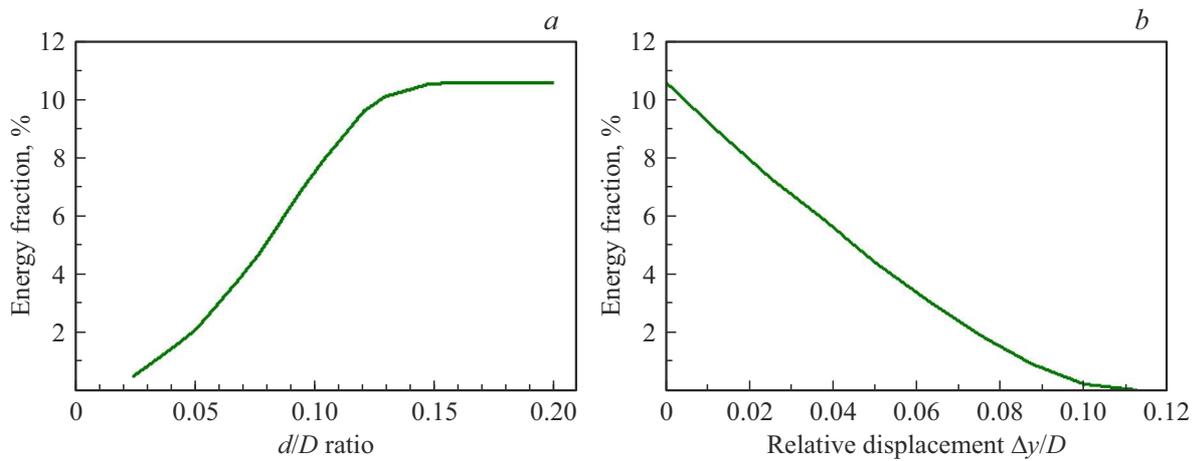


Рис. 4. (a) Зависимость доли излучения, попавшего на приемник, от соотношения диаметров диафрагмы d и шара D . (b) Зависимость доли излучения, попавшего на приемник, от относительного смещения $\Delta y/D$ от оси симметрии шара диаметром D .

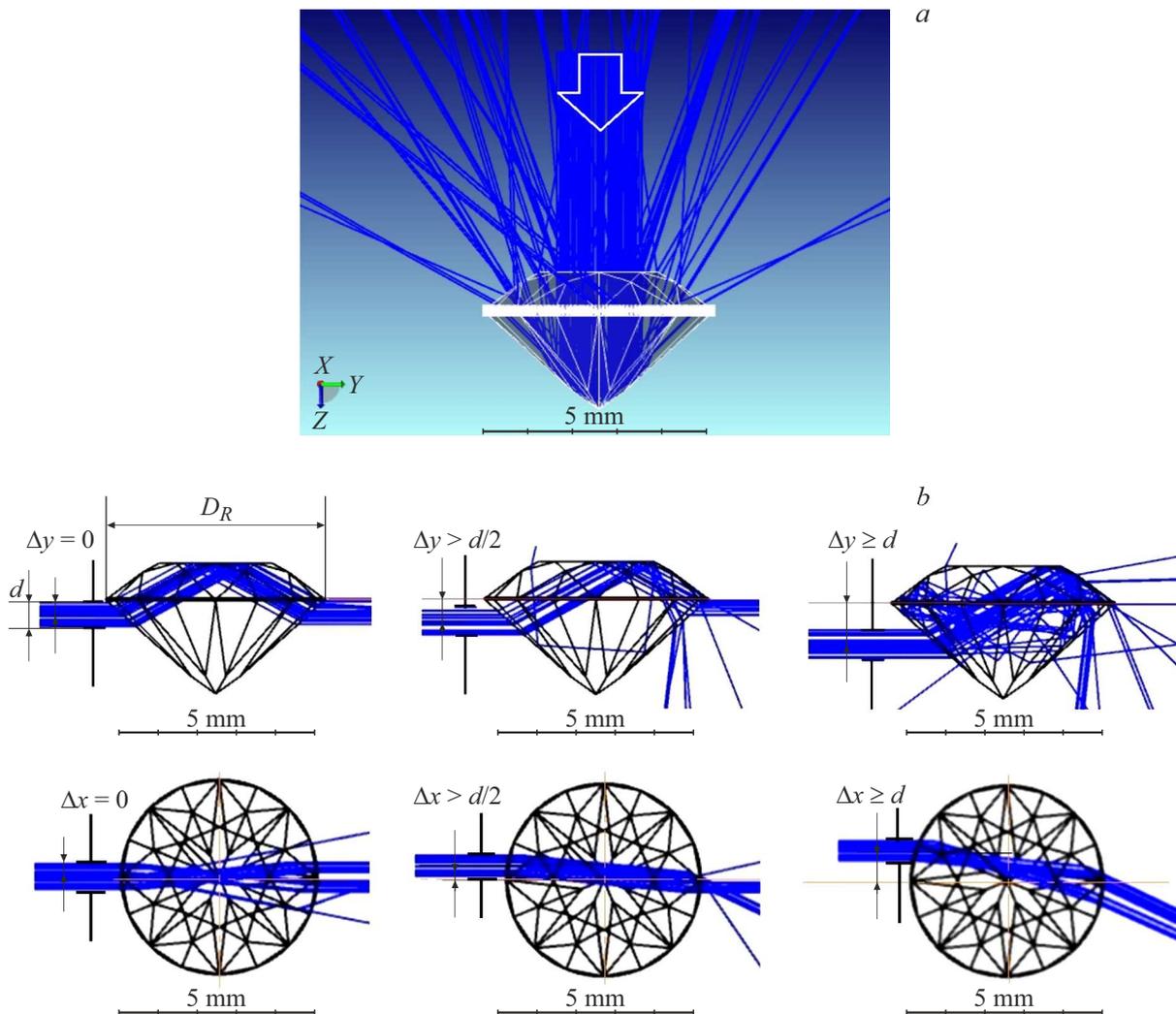


Рис. 5. Схемы трассировки пучка лучей через алмаз круглой огранки: (a) при нормальном падении пучка на площадку; (b) при вводе пучка через павильон параллельно площадке при вертикальном Δy и горизонтальном Δx смещении оси пучка.

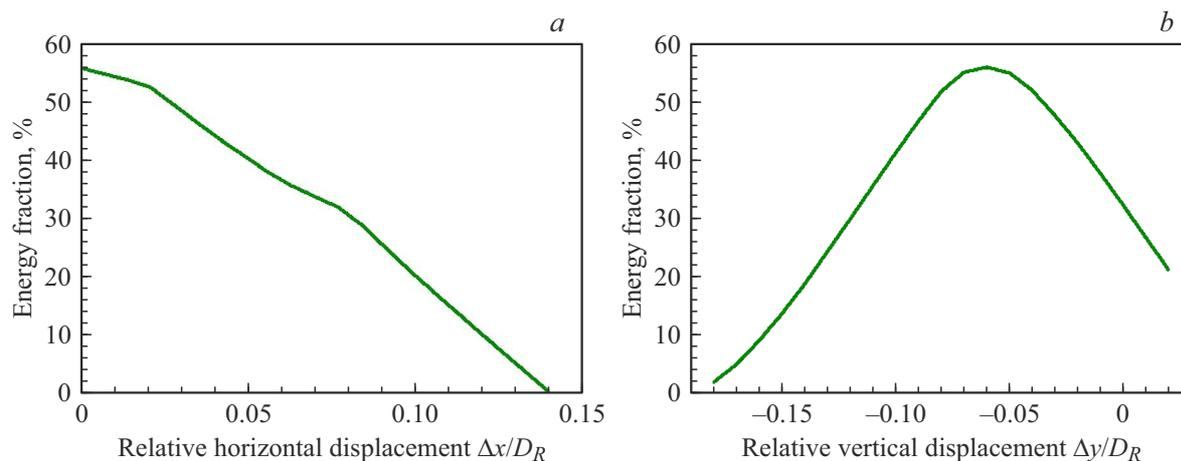


Рис. 6. Зависимость доли излучения, регистрируемого приемником при размере диафрагмы $d = 0.14D_R$, от относительного горизонтального Δx (a) и вертикального Δy (b) смещения оси пучка лучей от оси симметрии/плоскости рундиста.

параллельно площадке. В этом случае световой пучок испытывает преломление на гранях павильона на входе, полное внутреннее отражение от грани площадки и ещё одно преломление на гранях павильона на выходе (рис. 5, b). Благодаря осевой симметрии огранки свет выходит по тому же направлению, что и на входе. В этой конфигурации излучение проходит через материал в верхней части бриллианта (зона коронки). Этот объём обычно соответствует центральной части исходного кристалла, из которого огранён бриллиант. Верхний край диафрагмы должен располагаться в плоскости рундиста (как показано на рис. 5, b). Согласно расчётам, оптимальный размер круглой диафрагмы составляет $d = 0.14D_R$, где D_R — диаметр рундиста. При этом доля энергии, попадающей во входную апертуру приёмника, достигает 55%. Дальнейшее увеличение диафрагмы практически не приводит к увеличению сигнала из-за добавления лучей, испытывающих более одного отражения в кристалле и уходящих по другим направлениям, т. е. переотражённого и рассеянного излучения. Естественно, отклонение от оптимального, симметричного положения измерительной диафрагмы относительно бриллианта приводит к снижению сигнала (рис. 6).

Оптимальный размер диафрагмы $d = 0.14D_R$ составляет обычно не более 1 мм. Так же как в случае округлых кристаллов при измерениях в ИК диапазоне, мы рекомендуем использовать диафрагму большего диаметра, например, $d = 0.3D_R$ и располагать её выше положения, показанного на рис. 5, b, так чтобы центр диафрагмы был ближе к плоскости рундиста. Это также снижает требования к точности установки диафрагмы, приведенные на рис. 6.

Заключение

Проведенные в настоящей работе исследования показали, что в ряде случаев измерение оптического

пропускания в неограниченных и ограниченных алмазах в традиционной схеме на просвет оказывается очень неэффективным из-за сильного преломления и рассеяния света на кристалле. Предложены оптимальные варианты схем трассировки лучей через основные модельные формы, описывающие неограниченные и ограниченные алмазы, реализующие эффективные измерения оптического поглощения в широком динамическом диапазоне для определения концентраций основных дефектов с высоким отношением сигнал/шум. Показано, что для алмазов октаэдрической формы максимальный уровень сигнала при измерении оптического пропускания достигается в „111“ схеме падения света на кристалл, при этом доля регистрируемого приемником излучения составляет порядка 70%. Для минимизации влияния рассеянного и переотражённого излучения при прохождении пучка лучей через алмаз сферической формы следует использовать диафрагму с размером $d < 0.13D$, при этом на приёмник попадает порядка 10.5% излучения. В бриллиантах круглой огранки оптимальной схемой измерений является направление света на грани павильона параллельно плоскости рундиста, при этом оптимальный размер круглой диафрагмы составляет $d = 0.14D_R$. В этом случае доля излучения, попадающего во входную апертуру приёмника, достигает 55%.

Финансирование работы

Авторы признательны Российскому научному фонду за финансовую поддержку данных исследований в рамках проекта 21-79-30063.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.N.R. Ashfold, J.P. Goss, B.L. Green, P.W. May, M.E. Newton, C.V. Peaker. *Chem. Rev.*, **120** (12), 5745 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00518
- [2] R.A. Khmel'nitskii. *Introduction to Diamond Gemology* (Alrosa Technology, Moscow, 2021).
- [3] S.R. Boyd, I. Kiflawi, G.S. Woods. *Philos. Mag. B*, **69** (6), 1149 (1994). DOI: 10.1080/01418639408240185
- [4] A.M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook* (Springer, Berlin/Heidelberg, Germany, 2013).
- [5] A.T. Collins. *Phys. B (Amsterdam)*, **185** (1-4), 284 (1993). DOI: 10.1016/0921-4526(93)90250-A
- [6] H. Sumiya, S. Satoh. *Diamond Relat. Mater.*, **5** (11), 1359 (1996). DOI: 10.1016/0925-9635(96)00559-6
- [7] S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, A.O. Levchenko, M.S. Kovalev, Y.S. Gulina, O.E. Kovalchuk, A.A. Ionin. *Opt. Mater. Express*, **11** (8), 2505 (2021). DOI: 10.1364/OME.427788
- [8] R. A. Khmel'nitsky, O.E. Kovalchuk, Y.S. Gulina, A.A. Nastulyavichus, G.Y. Kriulina, N.Y. Boldyrev, S.I. Kudryashov, A.O. Levchenko, V.S. Shiryaev. *Diamond Relat. Mater.*, **128**, 109278 (2022). DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109278
- [9] R.P. Mildren. *Opt. Eng. Diamond*, **1**, 1 (2013). DOI: 10.1002/9783527648603.ch1
- [10] K.M. McNamara, B.E. Williams, K.K. Gleason, B.E. Scruggs. *J. Appl. Phys.*, **76** (4), 2466 (1994). DOI: 10.1063/1.357598
- [11] F.V. Kaminsky, G.K. Khachatryan. *The Canadian Mineralogist*, **39** (6), 1733 (2001). DOI: 10.2113/gscanmin.39.6.1733
- [12] S.D. Smith, J.R. Hardy. *Philos. Mag.*, **5** (60), 1311 (1960). DOI: 10.1080/14786436008238345
- [13] J.R. Hardy, S.D. Smith. *Philos. Mag.*, **6** (69), 1163 (1961). DOI: 10.1080/14786436108239677
- [14] C.A. Klein, T.M. Hartnett, C.J. Robinson. *Phys. Rev. B*, **45** (22), 12854 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.45.12854
- [15] D. Howell, C.J. O'Neill, K.J. Grant, W.L. Griffin, N.J. Pearson, S.Y. O'Reilly. *Diamond Relat. Mater.*, **29**, 29 (2012). DOI: 10.1016/j.diamond.2012.06.003
- [16] Y. Zheng, C. Li, J. Liu, J. Wei, H. Ye. *Functional Diamond*, **1** (1), 63 (2022). DOI: 10.1080/26941112.2021.1877021
- [17] M.I. Rakhmanova, A.Y. Komarovskikh, Y.N. Palyanov, A.A. Kalinin, O.P. Yuryeva V. A. Nadolinnyy. *Crystals*, **11** (4), 366 (2021). DOI: 10.3390/cryst11040366
- [18] R. Tappert, M.C. Tappert. *Diamonds in Nature: A Guide to Rough Diamonds* (Springer Science & Business Media, 2011).