

МЕТОД ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

О. Н. Лопатин¹, Р. И. Хайбуллин², А. Г. Николаев¹

¹ – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

² – Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, г. Казань

Доклад посвящен экспериментальному изучению кристаллохимии минералов и их синтетических аналогов, свойства которых модифицированы методом ионно-лучевой обработки (высокодозной ионной имплантации).

Прошло более полвека с того времени, как ионная имплантация сформировалась в самостоятельную область науки и техники. За эти годы ионная имплантация нашла себе многочисленные применения в различных отраслях естествознания: физике, химии, биологии, медицине, металлургии, минералогии и др. Одним из немаловажных аспектов геммологических исследований является облагораживание ювелирно-поделочного сырья. Под понятием «облагораживание» понимается искусственное улучшение качества ювелирно-поделочного сырья, а следовательно, увеличение его рыночной стоимости. Методики, которые используются при облагораживании, различны: это в частности, химические способы пропитки различными красителями, термический отжиг в различных атмосферах, ионизирующее облучение и т. п. Многие из этих способов использовались человечеством с глубокой древности, другие были разработаны и разрабатываются в настоящее время. Эксперименты и исследования, проведенные авторами в течение последних десяти лет, позволяют считать ионную имплантацию одним из перспективных направлений в области геммологического облагораживания. Отметим, что детальных и систематических исследований в этом направлении в мире на сегодняшний день практически не проводится, а имеющиеся связаны с одиночными экспериментами в этой области, в основном, японских исследователей [Townsend et al., 1994].

Методика ионной имплантации подразумевает ионно-лучевую обработку поверхности вещества потоком высокоэнергетических ионов различных химических элементов. Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ ионов переходных химических элементов в образцы минералов и их синтетических аналогов выполняется на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} Торр. Доза облучения обычно варьируется от 0.1×10^{17} до 3.0×10^{17} ион/см² при постоянной плотности ионного тока, порядка 10 мкА/см². При данных режимах имплантации средний пробег ионов в матрицах большинства изученных минералов составляет 20–30 нм и большая часть внедренной примеси залегает в поверхностном слое образцов на глубине до 100 нм. Процесс торможения высокоэнергетических ионов при высоких значениях дозы облучения приводит зачастую к полной структурной аморфизации приповерхностного слоя образцов. В связи с этим, для отжига радиационных дефектов, рекристаллизации структуры и разгона внедренной примеси по кристаллу требуется постимплантационная термическая обработка облученной минеральной матрицы.

Высокодозная имплантация ионов железа в бесцветные пластины уральского горного хрусталя и термическая обработка образцов привели к изменению окраски последних на желтовато-оранжевую. Изучение обработанных образцов методами адсорбционной оптической спектроскопии и дифференциального термомагнитного анализа позволило связать появление новообразованной окраски с наличием в образцах тонко дисперсированной фазы гематита [Лопатин и др., 2002].

Имплантация ионов марганца в кристаллы уральского кварца и пластины бесцветного синтетического корунда, и термическая обработка данных образцов привели к

возникновению как у кварца, так и у корунда стойкой розовато-коричневой окраски. Изучение имплантантов термомагнитным анализом позволило объяснить возникновение наведенной розовато-коричневой окраски образцов наличием в обработанных матрицах кварца самостоятельной ультрадисперсной парамагнитной фазы (курнакит-гаусманита). Изменение окраски корундов в процессе имплантации и отжига объясняется формированием в матрице корунда самостоятельной фазы шпинелида и вхождением ионов двухвалентного марганца в тетраэдрические позиции структуры новообразованной шпинели [Лопатин и др., 2005].

Имплантация высокоэнергетичных ионов кобальта в бесцветные пластины синтетического корунда и их постимплантационная обработка привели к изменению окраски пластин на голубую, сравнимую с таковой у природных сапфиров [Лопатин и др., 2005]. Рентгендифрактометрическое изучение имплантированных и отожженных пластин голубого корунда позволило выявить в матрице новообразованную фазу шпинели, сформированной, очевидно, по эпитаксиальному механизму роста. Наведенная голубая окраска корунда объясняется электронными переходами в ионах двухвалентного кобальта, занимающих тетраэдрические позиции кристаллической структуры синтезированной в корунде шпинели.

После проведения имплантации ионов кобальта и марганца в пластины бесцветного синтетического рутила и отжига последних, препараты рутила были окрашены соответственно в оливково-зеленый, либо оранжевый цвет. Изучение обработанных рутилов методами оптико-спектроскопического микрозондирования позволило выявить изоморфное вхождение имплантированных ионов в октаэдрические позиции кристаллической структуры исходной матрицы [Бахтин и др., 2007; Трошина и др., 2006; Bakhtin et al., 2007].

Имплантация ионов железа в кристаллические матрицы бесцветного природного берилла (гошенита) и отжиг образцов привели к изменению окраски бериллов на золотистую, в англоязычной литературе характеризуемую как «goldbery!». Интерпретация оптических и гамма-резонансных спектров обработанных образцов позволила выявить изоморфное вхождение имплантированных ионов железа как в октаэдрические, так и в тетраэдрические позиции структуры минерала [Лопатин и др., 2001; Лопатин и др., 2006; Khaibullin et al., 2003].

Аналогично, имплантация в структуру бесцветного берилла высокоэнергетичных ионов ванадия и постимплантационный отжиг образцов привел к радикальному изменению окраски последних на изумрудоподобную, луково-зеленую. Природа окраски имплантированных и отожженных, зеленых бериллов объясняется изовалентным изоморфизмом имплантированных ионов ванадия в октаэдрических, алюминиевых позициях кристаллической структуры минерала.

Проведена ионно-лучевая обработка природных, ограненных кристаллов алмаза легкими по массе ионами инертного химического элемента (гелия) с дозой облучения в диапазоне от 0.2×10^{16} – 2.0×10^{17} ион/см². В зависимости от режимов имплантации, алмазы приобрели желтый или черный цвет окраски высокой насыщенности [Лопатин и др., 2010]. Никакой постимплантационной термической обработки при этом не потребовалось. Микроскопическое изучение облученных кристаллов с применением методик петрографического анализа в поляризованном свете, в иммерсионных жидкостях и с использованием специализированного геммологического инструментария позволило констатировать равномерное распределение наведенной окраски по всему объему ограненных камней. В первом случае фантазийная ярко-желтая окраска высокой насыщенности и чистоты является идентичной природному аналогу «Fancy Light Yellow» [Gems, 2006]. Экспериментальное изучение имплантационно обработанных алмазов с привлечением методики адсорбционной оптической спектроскопии, позволило выявить в оптических спектрах облученных образцов ряд характеристичных полос поглощения,

связанных с радиационным повреждением и формированием в структуре алмаза комбинаций различных электронно-дырочных центров, аналогичных тем, которые наблюдаются у природных алмазов фантазийной окраски.

Проведенная работа показала, что методика высокодозной ионной имплантации является эффективным способом изменения колориметрических и квантово-оптических свойств (окраски) минералов, и представляет собой экспрессный способ облагораживания, т.е. модификации камнесамоцветного минерального сырья. Углубление методов ионной имплантации до уровня промышленных технологий позволит в перспективе создать новый класс драгоценных камней – имплантантов.

Работа проведена при финансовой поддержке Госконтракта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», проект № П822; грантов ДЗН Казанского федерального университета.

Литература

Бахтин А. И., Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Хайбуллин И. Б. Люминесценция синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 910–914.

Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Вагизов Ф. Г., Базаров В. В., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного берилла // ЗВМО. 2001. № 4. С. 122–127.

Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Ибрагимов Ш. З., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного кварца // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2002. № 6. С. 35–41.

Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Королев Э. А., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Имплантация ионов марганца в кристаллическую структуру синтетического корунда // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2005. № 3. С. 17–19.

Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Королев Э. А., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта // Ученые записки КГУ. 2005. Т. 147. Кн. 3. С. 65–72.

Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Возможности ионной имплантации в геммологии // Ученые записки КГУ. 2006. Т. 148. Кн. 4. С. 105–112.

Лопатин О. Н., Хайбуллин Р. И., Николаев А. Г., Нурждин В. И. К вопросу о «черных бриллиантах» // Учен. Зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. Науки. 2010. Т. 152. Кн. 1. С. 244–252.

Трошина Ю. И., Хайбуллин Р. И., Базаров В. В., Гатиятов Р. Г., Лопатин О. Н., Бахтин А. И., Хайбуллин И. Б. Окрашивание кристаллов рутила путем имплантации ионов марганца, железа и кобальта // Ученые записки КГУ. 2006. Т. 148. Кн. 1. С. 71–81.

Bakhtin A. I., Lopatin O. N., Khaibullin R. I., Khaibullin I. B. Optical properties and crystal chemistry of synthetic rutile implanted with cobalt ions // Geology of Ore Deposits. 2007. V. 49. № 7. P. 652–658.

Gems & Gemology in Review. Colored Diamonds. California, USA. 2006. 318 p.

Khaibullin R. I., Lopatin O. N., Vagizov F. G., Bazarov V. V., Bakhtin A. I., Khaibullin I. B., Aktas B. Coloration of natural beryl by iron ion implantation // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. 2003. B 206. P. 277–281.

Townsend P. D., Chandler P. J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge University Press. Cambridge. 1994. 280 p.