

Природа изменения окраски горного хрусталя, имплантированного ионами железа и ванадия

Мухаметшин А.В.¹, Лопатин О.Н.¹, Вагизов Ф. Г.¹, Хайбуллин Р.И.².

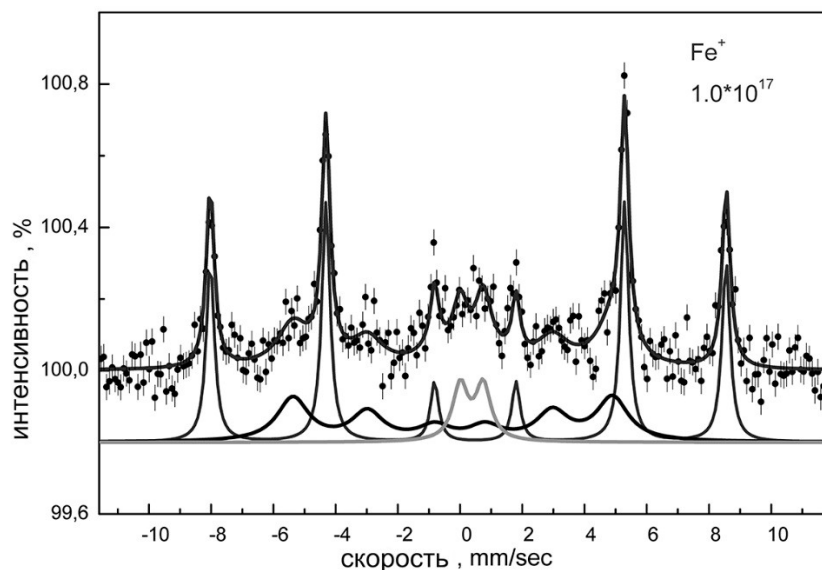
¹КФУ, г. Казань, adib.mv@gmail.com

²КФТИ РАН, г. Казань, rikkti@mail.ru

Метод ионной имплантации давно зарекомендовал себя в качестве нано технологического способа модификации физических свойств различных твердых тел, будь то металлы, керамика, минералы, полимеры и пр. В настоящее время прозрачные оксидные материалы, легированные элементами переходной группы железа, привлекают большой научный и практический интерес.

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований кристаллохимических свойств природного горного хрусталя, имплантированного ионами железа и ванадия. Работа является логическим продолжением исследований, выполненных ранее объединённым авторским коллективом сотрудников КФУ и КФТИ РАН (Мухаметшин и др., 2017; Лопатин, 2011). Образцами для исследований служили пластины природного горного хрусталя (кварца) Светлинского месторождения Южного Урала (Россия). Пластины бесцветного, прозрачного кварца были кристаллографически ориентированы перпендикулярно оси симметрии третьего порядка кристаллов. Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов ванадия и железа в кристаллические пластины кварца выполнялась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} торр. Имплантация ионов железа. В процессе работы в пластины кварца была проведена имплантация высоко энергетичных ионов железа при повышенном (40%) содержании в ионном пучке мёссбауэровского изотопа железа Fe^{57} . Режимы высокодозной ионной имплантации: энергия 40 кэВ, сила тока $I=8-10$ мкА/см², доза облучения 1×10^{17} ион/см². Пост имплантационная термическая обработка производилась в камерной электропечи при температуре 950°С и времени отжига 60 минут. В результате пост имплантационного отжига выявлено радикальное изменение окраски кристаллов на оранжево-желтую, отвечающую своими оптическими свойствами природным цитринам. (Мухаметшин А.В. и др., 2017). Имплантация ионов ванадия. Доза облучения составляла 1.5×10^{17} ион/см² при постоянной плотности ионного тока равной 10 мкА/см². С целью перераспределения примеси ванадия по объему кристалла и отжига радиационных дефектов проводилась последующая термическая обработка имплантированных образцов в камерной электропечи при температуре 383°С и 585°С в течение 30 минут в атмосфере воздуха. В результате имплантации и пост имплантационного отжига выявлено радикальное изменение окраски кристаллов на светло-зелёную.

Кристаллохимические особенности как исходных, так и имплантированных, и впоследствии отожженных образцов кварца были изучены методами мёссбауэровской спектроскопией (рис.1), абсорбционной оптической, рентгеновско-фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) (рис.2) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в низком вакууме. Абсорбционно-оптические спектры поглощения записаны в диапазоне длин волн от 200 до 3000 нм (рис.2). Комплексом современных физико-химических методов изучена природа наведённой окраски. Показана возможность геммологического облагораживания кварца методом ионно-лучевого воздействия. Выявлены оптимальные режимы имплантации и пост имплантационного отжига для образцов кварца, облученного ионами железа и ванадия.



Мёссбауэровский спектр конверсионных электронов пластинок кварца имплантированный ионами Fe и отожженный при $t=950^{\circ}\text{C}$

Рисунок 1. Мессбауэровский спектр кварца имплантированного ионами Fe^{57} , 1×10^{17} ион/см² и отжига при $t = 950^{\circ}\text{C}$ 60 минут

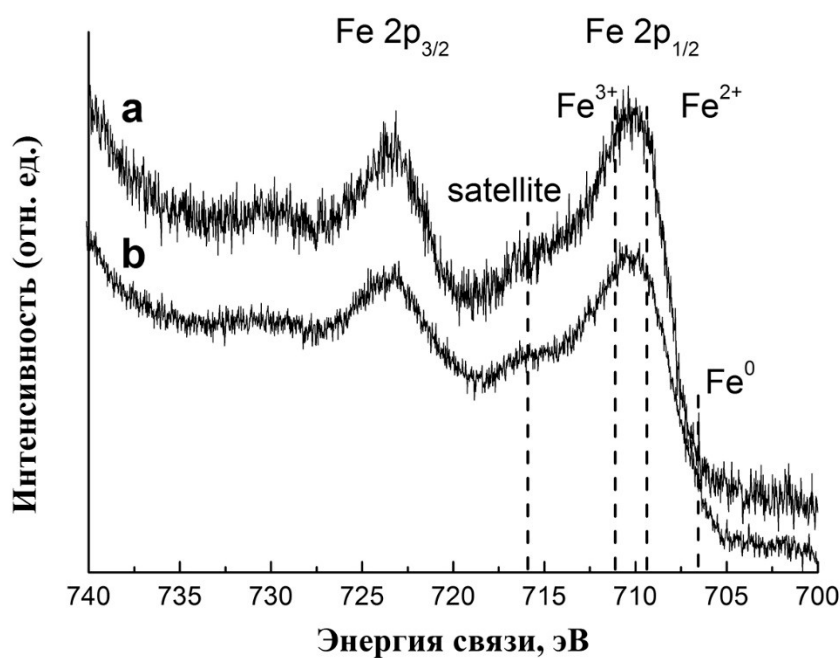


Рисунок 2. ФЭ-линии Fe 2p, записанные на глубине анализа 2-80 нм для пластинки кварца, имплантированной ионами железа с дозой 1×10^{17} ион/см²

Высокодозная имплантация ионов железа в бесцветные, прозрачные пластины горного хрусталя приводит к существенному изменению цветовых характеристик образцов. В результате имплантации поверхностный облученный слой хрусталя приобретает сероватый оттенок, густота и насыщенность которого возрастает с ростом дозы облучения. При этом поверхностные слои пластинок кварца, имплантированных с максимальной дозой, приобретают четко выраженный металлический блеск. Возникновение подобного рода оптических явлений в прозрачных диэлектриках объясняется радиационным повреждением кристаллической структуры облученной матрицы при ее обработке высоко энергетичным потоком ионов (Лопатин О.Н.,

2011). Это приводит к появлению в приповерхностном слое матрицы различного рода структурных дефектов, электронно-дырочных центров, а также к образованию на определенной глубине облученной матрицы ультрадисперсной фазы ванадия, некогерентной структуре исходной матрицы. Последующий температурный отжиг имплантированного кварца приводит к изменению окраски образцов на светло-зеленую в случае с ванадием, и оранжево-желтую, в случае с железом. С помощью энерго дисперсионной рентгеновской спектроскопии проводился элементный анализ с использованием сканирующего электронного микроскопа FEI XL-30 ESEM, оснащенного ЭДС-детектором фирмы EDAX. Съемка осуществлялась в режиме низкого вакуума (давление 0,8 Торр) без напыления образцов. Ускоряющее напряжение пучка электронов составляло 20кэВ, рабочий отрезок (расстояние от полюсного наконечника до поверхности образца) – 8-10мм, размер пятна-5,5. В процессе имплантации в горном хрустале на глубине 5-20 нм формируются нано частицы металлического железа. Пост имплантационная термическая обработка образцов приводит к дальнейшему окислению железа и формированию в кварцевой матрице наноразмерных частиц гематита Fe₂O₃. Природа оранжево-желтой окраски объясняется ультра дисперсионной компонентой гематита, сконцентрированной на глубине ~15 нм.

Мухаметшин А. В., Гумаров А. И., Янилкин И. В. И др. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного горного хрусталя // Ученые записки Казанского университета. 2017. Т. 159. книга 1. С. 5-20.

Лопатин О.Н. Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов. Изд. Дом: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 206 с.