

УДК 548.32:549.517.1

КРИСТАЛЛОХИМИЯ КОРУНДА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА

*О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, Э.А. Королев,
А.И. Бахтин, И.Б. Хайбуллин*

Аннотация

Проведена высокодозная имплантация ионов кобальта в кристаллическую структуру бесцветного синтетического корунда и его постимплантационная термическая обработка. В результате облучения и отжига окраска корунда изменилась на голубую. Показано, что природа наведенной окраски объясняется формированием в матрице корунда самостоятельной фазы шпинели и вхождением имплантированных ионов кобальта в тетраэдрические позиции кристаллической структуры шпинели.

Введение

С начала 1960-х годов в мире получил широкое распространение метод ионно-лучевой обработки твердых тел с целью направленного изменения (модификации) их структурных и физических свойств. Методика ионной имплантации позволяет с прецизионной (атомной) точностью внедрить необходимое количество примеси в приповерхностный слой любой твердотельной матрицы. Распределение имплантированной примеси по глубине в твердых телах имеет обычно Гауссову форму, где величины среднего пробега иона (R_p) и стандартного отклонения от среднего пробега (ΔR_p) определяются как энергией и атомной массой внедряемых ионов, так и структурой самой облучаемой подложки [1]. Следует отметить, что процесс торможения высокоэнергетичных ионов при высоких значениях дозы облучения приводит зачастую к полной структурной аморфизации приповерхностного слоя образца. В связи с этим, для отжига радиационных дефектов, рекристаллизации структуры и разгона внедренной примеси по всему кристаллу требуется постимплантационная термическая обработка облученной матрицы.

Известен ряд работ по высокодозной имплантации ионов переходных химических элементов в кристаллические матрицы различных диэлектриков, в том числе и в матрицы минералов [2–5 и др.]. Было показано, что в зависимости от величины дозы имплантации и режимов последующего термического отжига внедренные в кристалл ионы металлов могут находиться в различном зарядовом состоянии: либо изоморфно замещая атомы исходной кристаллической матрицы, либо входя в состав новых наноразмерных образований, формируемых в облученном слое. В частности, при превышении определенного значения величины дозы облучения, ионы металлов могут формировать в исходной матрице самостоятельные фазы в виде наноразмерных включений чистого

металла или в виде оксидных нанопреципитатов. Более того, в работах японских исследователей, производивших высокодозную имплантацию ионов марганца и кобальта в кристаллическую матрицу синтетического сапфира, было сделано предположение о формировании в облученном слое самостоятельной фазы шпинели [6, 7]. Таким образом, анализ литературных источников предполагает различные механизмы фазово-структурного вхождения имплантированных химических элементов в кристаллические матрицы минералов.

Задачей данного исследования была высокодозная имплантация ионов кобальта в кристаллическую структуру бесцветного синтетического корунда с последующим термическим отжигом, одновременным контролем структурного положения имплантата и возможным изменением окраски исходной матрицы. Образцы для исследований представляли собой плоскопараллельные полированные пластины чистого корунда толщиной 0.1 см, площадью 1.0 см², с наиболее развитой плоскостью, ориентированной перпендикулярно кристаллографическому направлению [012] в структуре корунда. Названные пластины синтезируются на специализированных предприятиях, занимающихся последующим наращиванием на данных корундовых пластинах модулей электронных микросхем.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов кобальта в кристаллические пластины синтетического корунда, основная плоскость которых перпендикулярна [012] выполнялась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10⁻⁵ Торр. Доза облучения варьировалась от 0.5×10¹⁷ до 3.0×10¹⁷ ион/см² при постоянной плотности ионного тока, равной 10 мкА/см². При данных режимах имплантации средний пробег ионов кобальта в матрице корунда составляет величину $R_p \cong 21$ нм и более 98% имплантированной примеси залегает в поверхностном слое с толщиной $R_p + 2\Delta R_p \cong 36$ нм. С целью перераспределения примеси кобальта по объему и отжига радиационных дефектов проводилась последующая термическая обработка имплантированных образцов в кварцевой печи при температурах от 800 до 970°C в течение 60 минут в атмосфере воздуха.

Для контроля над возможным возникновением в исходной матрице корунда новообразованных фаз привлекались методики прецизионного рентгенофазового анализа. Рентгендифрактометрические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2,0 при комнатной температуре. Съемка рентгеновских спектров осуществлялась в диапазоне углов от 3° до 89° по 2θ, при режимах медного излучения с $\lambda = 1.54178$ Å, напряжением на трубке 30 кВ, силе тока 15 мА.

Кристаллохимические особенности как исходных, так имплантированных и отожженных образцов корундов изучались методами адсорбционной оптической спектроскопии. Оптические спектры записывались на специализированной микрондовой оптико-спектроскопической установке с использованием методики, подробно описанной ранее [8].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокодозная имплантация ионов кобальта привела к существенному изменению цветовых характеристик облученных образцов корунда. В частности, исходно бесцветные пластины синтетического корунда приобрели сероватый оттенок, густота и насыщенность которого возрастала с величиной дозы облучения. Изменение окраски подобного рода весьма характерно при имплантации высокоэнергетических ионов в прозрачные диэлектрики. Физическая природа таких цветовых изменений заключается в радиационном повреждении кристаллической структуры облучаемой матрицы при ее обработке высокоэнергетическим потоком ионов и формировании при высоких дозах облучения кластеров металлического кобальта [9]. Порождаемый имплантацией спектр радиационных дефектов различного вида и рассеяние на мелкодисперсных частицах металлического кобальта обеспечивают интенсивное поглощение света во всем видимом диапазоне, что приводит к почернению имплантированных слоев диэлектрической матрицы.

Последующий высокотемпературный отжиг имплантированных корундов также привел к существенному изменению цвета исследуемых образцов, в частности, окраска корундов стала серо-зеленой при температурах отжига менее 900°C и небесно-голубой, сравнимой с окраской природных сапфиров, при температурах отжига, равных или выше, чем 950°C. Наблюдение наведенной голубой окраски в поляризационный микроскоп с увеличением 600 крат позволило констатировать равномерность ее распределения по слою образца.

Рентгендифрактометрическое изучение исходных, бесцветных пластин синтетического корунда показало лишь наличие кратных корундовых отражений: $d_{012}=3.472 \text{ \AA}$, $d_{024}=1.739 \text{ \AA}$, $d_{036}=1.161 \text{ \AA}$ от серии плоских сеток (012), что свидетельствует о параллельном расположении этой серии сеток плоскости имплантации (рис. 1, *a*). Имплантация ионов кобальта в пластины корунда не привела к какому-либо заметному изменению дифракционной картины. Рентгенографическая съемка имплантированных и отожженных образцов, окрашенных в голубой цвет, показала, что в рентгеновских спектрах корундов появилась новообразованная кристаллическая фаза, по своим рентгендифрактометрическим характеристикам соответствующая шпинели CoAl_2O_4 , о чем свидетельствует наличие отчетливых рефлексов $d_{220}=2,867 \text{ \AA}$ и $d_{311}=2,446 \text{ \AA}$, менее отчетливых $d_{400}=2,023 \text{ \AA}$, $d_{511}=1,559 \text{ \AA}$ и $d_{440}=1,432 \text{ \AA}$ (рис. 1, *b*).

Графическое сопоставление двух пар плоских сеток показало, что геометрический узор расположения ионов в узлах плоских сеток корунда (012) близок к геометрическому узору узлов в плоских сетках шпинели (311) и (220). С учетом того, что корунд и шпинель имеют в своем составе идентичные катионы (Al^{3+}) и анионы (O^{2-}) и однотипную химическую связь, можно предположить эпитаксиальный механизм формирования самостоятельной фазы шпинели в матрице синтетического корунда.

С целью изучения природы новообразованной голубой окраски, названные образцы корундов были изучены методами адсорбционной оптической спектроскопии. Оптические спектры поглощения исходных, имплантированных и отожженных образцов представлены на рис. 2. Оптические спектры поглощения исходных, бесцветных корундов представляют собой практически прямую

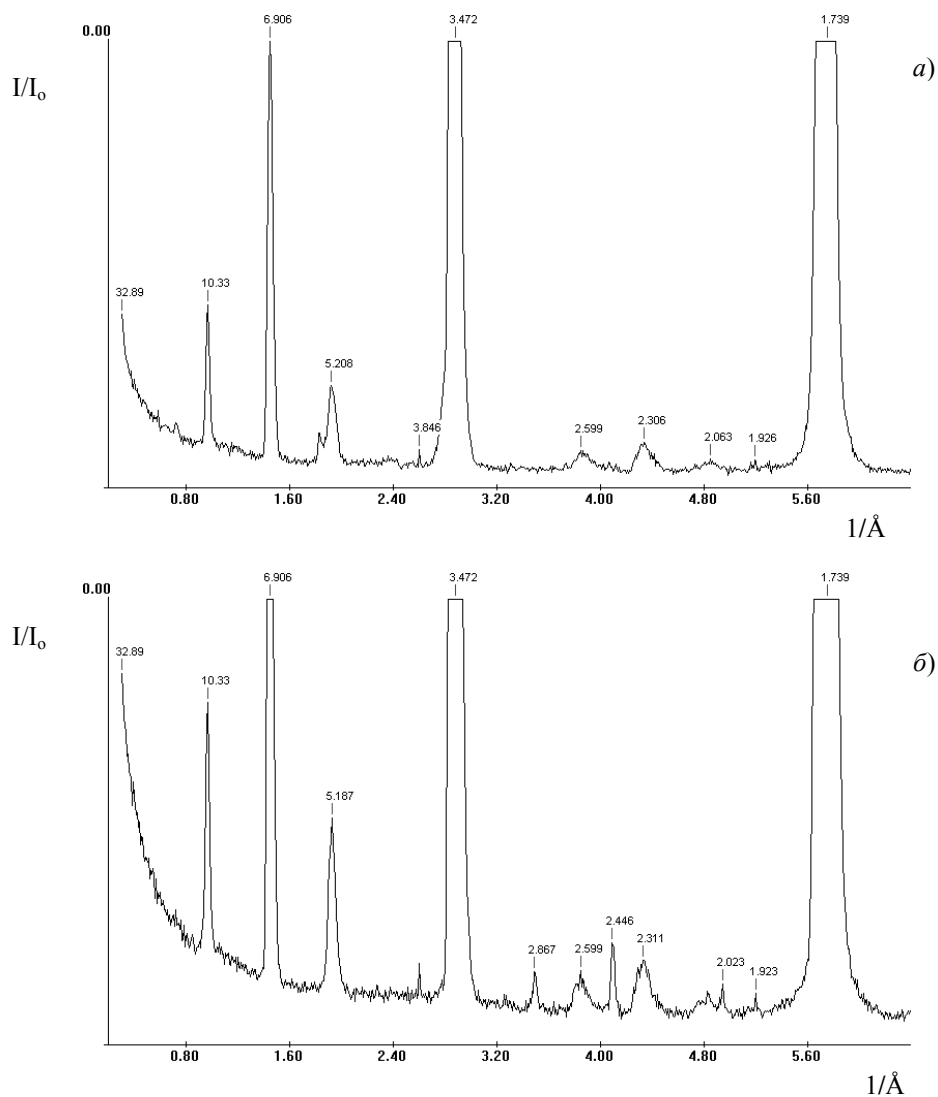


Рис. 1. Диффрактограммы плоскости (012) исходной пластины синтетического корунда до имплантации в нее ионов кобальта (а) и после имплантации в нее ионов кобальта и последующего отжига при температуре 970°C (б)

№ п.п.	d , Å	Идентификация отражений (hkl)	№ п.п.	D , Å	Идентификация отражений (hkl)
1	10.33	Корунд (012/3)	7	2.446	Шпинель (311)
2	6.906	Корунд (012/2)	8	2.311	Корунд (110)
3	5.187	Корунд (024/3)	9	2.063	Корунд (113)
4	3.472	Корунд (012)	10	2.023	Шпинель (400)
5	2.867	Шпинель (220)	11	1.923	Корунд (202)
6	2.599	Корунд (104)	12	1.739	Корунд (024)

линию с незначительным увеличением оптической плотности в фиолетовом диапазоне длин волн. Оптическая плотность в спектрах имплантированных корундов серого цвета возросла по всему видимому диапазону длин волн, что,

очевидно, объясняется формированием в процессе имплантации в матрице корунда радиационных дефектов [9], а также образованием кластеров металлического кобальта при высоких дозах облучения. Оптические спектры поглощения имплантированных и отожженных корундов с наведенной голубой окраской характеризуются иной конфигурацией. В них наблюдается интенсивное поглощение в фиолетовом диапазоне длин волн, максимум которого расположен в ближней ультрафиолетовой области. В видимом диапазоне длин волн в оптических спектрах таких корундов появилась система полос поглощения. Из них наиболее интенсивная группа полос располагается в красно-зеленой области спектра 530–650 нм. Результатом этого селективного поглощения в оптических спектрах корундов является «окно» пропускания, охватывающее сине-голубую и край зеленой области спектра, что и обуславливает, в общем, голубую окраску имплантированных и отожженных образцов корунда.

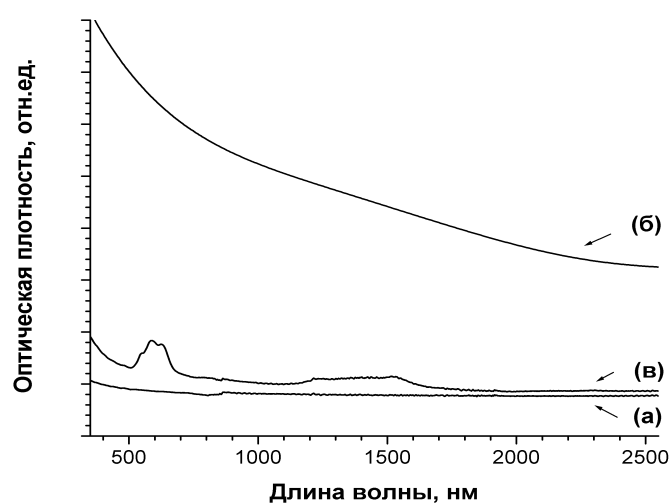


Рис. 2. Оптические спектры поглощения различных образцов корунда: (а) — исходная матрица корунда; (б) — образца, имплантированного 40 кэВ Co^+ -ионами с дозой 1.5×10^{17} ион/см²; (в) — имплантированного с дозой 1.5×10^{17} ион/см² и отожженного при 970°C

Интенсивность голубой окраски корундов напрямую коррелирует с интенсивностью полос поглощения в районе 530–650 нм. При детальном анализе данной полосы поглощения выявляется ее структура, проявляющаяся в наличии в некоторых оптических спектрах голубых корундов перегибов и локальных максимумов, наиболее интенсивные из которых располагаются при длинах волн 550, 587, 619, 629, 636 нм. Помимо них, в оптических спектрах поглощения присутствуют две группы более слабых полос при 400, 406, 414 нм и 460, 470, 478 нм в видимом диапазоне и одна группа полос при 1230, 1360, 1520 нм в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн света. Положение всех данных полос, их относительно малые интенсивности в спектрах поглощения обработанных голубых корундов хорошо согласуются с интерпретацией оптических спектров поглощения синтетических и природных шпинелей с примесью ионов

двухвалентного кобальта в тетраэдрических позициях структуры минерала [10–12]. Группа полос поглощения 587, 597, 619 нм объясняется электронными переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ в ионах двухвалентного кобальта, занимающих тетраэдрические позиции структуры новообразованной в корунде шпинели $CoAl_2O_4$. На полосу этого перехода накладываются более узкие полосы поглощения 636, 629, 550 нм спин-запрещенных переходов в ионах Co^{2+}_{IV} с уровня основного состояния ${}^4A_2({}^4F)$ на уровни возбужденных состояний 2E , 2T_1 , 2A_1 терма 2G . Группа из трех широких полос поглощения в области 1230 – 1520 нм обусловлена спин-разрешенными электронными переходами ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ в ионах Co^{2+}_{IV} . Более слабые полосы поглощения в областях 400 – 414 и 460 – 478 нм обусловлены спин-запрещенными электронными переходами и их колебательными повторениями в ионах Co^{2+}_{IV} в структуре шпинели с уровня ${}^4A_2({}^4F)$ на уровни ${}^2T_1({}^2H)$ и ${}^2T_1({}^2P)$ соответственно [11].

Наличие в структуре синтетического корунда шпинели, образованной в результате имплантации и отжига, представляет собой несомненный интерес в связи с тем, что в последнее время кобальтовая шпинель признана перспективной средой для создания на ее основе лазерных затворов [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная ионная имплантация высокоэнергетичных ионов кобальта в кристаллическую структуру бесцветного синтетического корунда и изучение облученных образцов комплексом современных физических методов показали следующее.

Имплантация и постимплантационная термическая обработка приводят к синтезу в корундовой матрице самостоятельной фазы шпинели, формирующейся по эпитаксиальному механизму роста.

Имплантированные ионы кобальта при определенных условиях термического отжига способны занимать тетраэдрические позиции структуры новообразованной шпинели.

Методика имплантационной обработки минеральных матриц позволяет прогнозировать и изменять их окраску, что может найти широкое практическое применение в геммологии при облагораживании ювелирно-поделочного сырья, а также при создании новых тонкопленочных квантовых кристаллов на основе минерального сырья.

Авторы благодарят доцента кафедры минералогии и петрографии Казанского государственного университета В.П. Морозова за консультации и помощь в проведении рентгендифрактометрических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-05-64895) и Фонда НИОКР Республики Татарстан (проект № 06-6.4-162).

Авторы из КазФТИ благодарят за Государственную поддержку ведущих научных школ Российской Федерации (№ НШ 1904.2003.2).

Summary

O.N. Lopatin, R.I. Khaibullin, E.A. Korolev, A.I. Bakhtin, I.B. Khaibullin. Crystal chemistry of corundum implanted by cobalt ions.

Single crystal plates of synthetic corundum were implanted by cobalt ions. As a result of the ionic-beam irradiation and subsequent annealing the colourless transparent corundum plates have got light-blue coloration of sapphire. It has been revealed that the nature of the colour is caused by formation a cobalt spinel phase inside corundum matrix. It is shown that the corundum matrix influences orientation of new-formed crystals of Co-spinel phase.

Литература

1. *Russel X., Pyge I.* Ионная имплантация. – М.: Наука, 1983. – 360 с.
2. *Perez A., Marest G., Sawicka B.D., Sawicki J.A., Tyliczak T.* Iron-ion-implantation effects in MgO crystals // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 28, No 3. – P. 1227–1238.
3. *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.
4. *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.
5. *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. Res. B.* – 2003. – V. 206. – P. 277–281.
6. *Ohkubo M., Hioki T., Kawamoto J.* Recrystallization-driven migration of implanted ions in sapphire and resultant-oriented precipitation // *J. Appl. Phys.* – 1986. – V. 60, No 4. – P. 1325–1335.
7. *Saito Y., Horie H., Suganomata S.* Coloration of sapphire by Co ion implantation // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* – 1991. – V. 59/60. – P. 1173–1176.
8. *Бахтин А.И., Денисов И.Г., Лопатин О.Н.* Возможности современной оптической спектроскопии в исследовании минералов // *Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов.* – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1997. – С. 11–30.
9. *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 280 p.
10. *Pappalardo R., Wood D.L., Linares R.C.* Optical absorption spectra of Co-doped oxide systems // *J. Chem. Phys.* – 1961. – No 35. – P. 2041–2059.
11. *Ferguson I., Wood D.L., Van Viter L.G.* Crystal-Field spectra of $d^{3,7}$ ions. V. Tetrahedral Co^{2+} in $ZnAl_2O_4$ spinel // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 51, No 7. – P. 2904–2910.
12. *Платонов А.Н.* Природа окраски минералов. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 264 с.
13. *Матросов В.Н., Матросова Т.А., Купченко М.И.* Выращивание кристаллов $MgAl_2O_4:Co^{2+}$ // *Тез. докл. X нац. конф. по росту кристаллов.* – М.: ИК РАН, 2002. – С. 167.

Поступила в редакцию
26.10.05

Лопатин Олег Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии и петрографии Казанского государственного университета.

E-mail: Oleg.Lopatin@ksu.ru

Хайбуллин Рустам Ильдусович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Казанского физико-технического института КазНЦ РАН.

Королев Эдуард Анатольевич – кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель кафедры общей геологии и гидрогеологии Казанского государственного университета.

Бахтин Анатолий Иосифович – доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой минералогии и петрографии Казанского государственного университета.

Хайбуллин Ильдус Бариевич – доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией Казанского физико-технического института КазНЦ РАН.