УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Том 148, кн. 4 Естественные науки *2006*

УДК 549.091.7

ВОЗМОЖНОСТИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В ГЕММОЛОГИИ

О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, А.И. Бахтин, И.Б. Хайбуллин

Аннотация

На примере минералов класса оксидов (кварц, корунд, рутил) и силикатов (берилл) показана принципиальная возможность модификации окраски минералов и их синтетических аналогов с помощью метода высокодозной ионной имплантации. Разработанная методика может быть широко использована в геммологической практике облагораживания камнесамоцветного сырья.

Введение

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 и др. В данной статье авторы решили показать возможности ионной имплантации в геммологии – науке о ювелирно-поделочных камнях. Отметим, что геммология охватывает все аспекты, связанные с самоцветами, начиная с вопросов разработки месторождений ювелирного сырья и заканчивая механизмами оценки качества и стоимости самоцветов. За рубежом геммология давно превратилась в самостоятельную научную дисциплину: достаточно вспомнить Геммологический институт Америки, Геммологическую ассоциацию Великобритании, ряд крупных геммологических бирж и центров ведущих стран Европы и Азии. В последние годы создана и интенсивно развивается геммологическая служба в России, основанная на базе ряда вузов и научных центров РАН.

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 статьи 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 ми-

ре на сегодняшний день практически не проводится, а имеющиеся связаны с одиночными экспериментами в этой области, в основном, японских исследователей [1–3 и др.].

Методика исследований

Методика ионной имплантации подразумевает ионно-лучевую обработку поверхности вещества потоком высокоэнергетичных ионов различных химических элементов. Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ ионов переходных химических элементов в кристаллические пластины различных минералов или их синтетических аналогов выполнялась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} Торр. Доза облучения при этом варьировалась от $0.1 \cdot 10^{17}$ до $3.0 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 при постоянной плотности ионного тока порядка 10 мкА/см^2. При данных режимах имплантации средний пробег ионов в матрице минерала составляет 20–30 нм, и большая часть внедренной примеси залегает в поверхностном слое образца на глубине до 50 нм. Распределение имплантированной примеси по глубине имеет 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 [4]. 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 кристаллу требуется пост-имплантационная термическая обработка облученной матрицы [5]. Показано, что в зависимости от величины дозы имплантации и режимов термического отжига внедренные в кристалл ионы металлов могут находиться в различном зарядовом состоянии и замещать атомы исходной кристаллической матрицы в различных структурных позициях.

Природа идиохроматической (т. е. собственной) окраски подавляющего большинства самоцветов определяется изоморфным вхождением в определенные структурные позиции тех или иных переходных химических элементов. В связи с этим, принудительное внедрение ионов данных химических элементов путем имплантации в структуру минералов позволяет относительно быстро и, главное, прогнозировано изменять окраску последних, тем самым моделируя природные условия минералообразования.

Для контроля экспериментальных результатов применяется комплекс физико-химических методов исследования вещества: адсорбционная, люминесцентная, ЭПР-, ЯГР-спектроскопия, рентгенофазовый, термомагнитный и другие виды анализов.

Обсуждение экспериментальных результатов

Одним из самых популярных и в то же время широко распространенных на Земле самоцветов является кварц – SiO_2, цветные разновидности которого (аметист, цитрин, горный хрусталь, раухтопаз и др.) издавна используются в ювелирном деле. Проведенные эксперименты по имплантации в природные ураль-

ские бесцветные пластины горного хрусталя ионов железа и термическая обработка облученных пластин позволили изменить их окраску на оранжево-желтую [6]. Тем самым была получена более редкая и, несомненно, более ценная желтая разновидность кварца – цитрин. Аналогичные эксперименты по высокодозной имплантации в бесцветные пластины природного горного хрусталя ионов марганца привели в конечном виде к изменению окраски пластин на розовую. Розовая разновидность кварца не имеет самостоятельного названия, но также пользуется популярностью в ювелирном деле. Комплексное изучение полученных желтых и розовых пластин кварца перечисленными выше методами исследования показало, что и в первом, и во втором случаях наведенная окраска имеет аллохроматическую (чужеродную) природу и обусловливается формированием в области облучения кварцевых пластин тонкодисперсных фаз гематита – Fe_2O_3 (желтый цвет) или гаусманита – Mn_3O_4 (розовый цвет). Таким образом, при определенных режимах и параметрах ионная имплантация и последующий отжиг имплантированных образцов могут приводить к формированию в облученной матрице минерала новообразованных минеральных фаз, которые предопределяют изменение окраски исходной бесцветной матрицы.

Другим не безинтересным минералом в прикладном геммологическом отношении является корунд – Al_2O_3. Из многочисленных цветных разновидностей корунда две – рубин (красный) и сапфир (синий) – относятся к категории драгоценных камней I группы наряду с алмазом и изумрудом. Следует отметить, что красная окраска природных рубинов объясняется изоморфным замещением части ионов алюминия в структуре корунда ионами трехвалентного хрома, тогда как синий цвет природных сапфиров связан с совокупным наличием в структуре минерала парных оптически активных центров, т. н. обменно-связанных пар Fe^{2+}–Ti^{4+} ионов. Имплантация ионов кобальта в пластины бесцветного синтетического корунда и пост-имплантационная обработка последних привели к возникновению у пластин стойкой голубой окраски, сравнимой с таковой у природных сапфиров. (В более расширенном виде данные экспериментальные результаты опубликованы в «Ученых записках Казанского государственного университета. Серия Естественные науки» [7].) Аналогично, имплантационная обработка препаратов бесцветного, синтетического корунда ионами марганца привела к изменению окраски на розовую. Таким образом, удалось получить сапфироподобное и рубиноподобное вещества, наведенная окраска которых не имеет аналогов среди минералов. Изучение искусственно окрашенных препаратов корунда позволило выявить в структуре минерала новообразованную фазу шпинели, формирование которой осуществляется по эпитаксиальному механизму роста. Внедряемые в процессе имплантации и отжига ионы кобальта и марганца изоморфно входят в тетраэдрические позиции новообразованного шпинелида ($CoAl_2O_4$ и $MnAl_2O_4$ соответственно), в конечном счете приводя к изменению окраски приповерхностных зон исходной, бесцветной матрицы корунда.

Очередным этапом экспериментальных исследований была ионно-лучевая обработка синтетического рутила – TiO_2. Выбор синтетической природы рутила определялся тем, что природный минерал всегда окрашен в красно-черный цвет и практически не прозрачен за счет многочисленных природных примесей

и включений железосодержащих минеральных фаз. В геммологии бесцветный, синтетический рутил является исторически первой имитацией алмаза, а в области высоких технологий последних лет считается весьма перспективным материалом для спинтроники и фотокатализа. По описанной выше методике была проведена имплантация ионов Fe, Mn, Co в исходно бесцветные, кристаллографически ориентированные пластины синтетического рутила. (В полном варианте данные экспериментальные результаты опубликованы в «Ученых записках Казанского государственного университета. Серия Естественные науки» [8].) Конечным прикладным результатом данных работ было формирование у рутила желтой, красно-оранжевой и светло-зеленой окрасок в зависимости от имплантируемого химического элемента и кристаллографической ориентации пластин в монокристалле. Это подтвердило предположение о том, что кристаллическая структура рутила также способна «захватывать» и изоморфно перераспределять имплантируемые ионы переходных химических элементов, и позволило признать саму матрицу TiO_2 перспективной средой в области геммологического облагораживания.

Все перечисленные выше примеры имплантационно обработанных и экспериментально изученных минералов и их синтетических аналогов относятся к классу относительно простых соединений – оксидов. Другим классом минералов, в состав которого входят многие самоцветы, является класс силикатов и алюмосиликатов. Среди них достаточно отметить такие ювелирные камни, как циркон, топаз, гранат, берилл, турмалин и многие другие. Кристаллическая структура данных соединений, несомненно, более сложна по сравнению с оксидами и характеризуется комбинаторной ориентировкой в пространстве кристалла кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$.

Одним из самых замечательных самоцветных минералов данного класса является берилл – $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, известный своими благородными разновидностями: изумрудом (зеленый), аквамарином (голубой), гелиодором (желтый), воробьевитом (розовый). Природа окраски данных цветных разновидностей берилла изучена достаточно подробно [9 и др.]. Нами была проведена высокодозная имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного берилла. Образцами для исследований служили пластины редкой, бесцветной и прозрачной разновидности берилла – гошенита, вырезанные из природных монокристаллов уральских месторождений и ориентированные в направлении, перпендикулярном оси симметрии L_6 в кристалле. После имплантации ионов железа и постимплантационной термической обработки окраска пластин стала желто-оранжевой. Подобная природная разновидность берилла определяется в англоязычной литературе как goldberyl и характеризуется высокодекоративными свойствами. Изучение облученных золотистых образцов методами адсорбционной и Мессбауэровской спектроскопии позволило связать новообразованную окраску с изоморфным вхождением имплантированных ионов железа как в октаэдрические, так и в тетраэдрические структурные позиции минерала [10]. Данные исследования показали перспективность силикатных кристаллических структур в области облагораживания ювелирно-поделочного минерального сырья.

Типичные образцы описанных выше минералов представлены на фото 1–4.

Фото 1. Пластина природного горного хрусталя (SiO_2), окрашенного в желтый цвет путем имплантации ионов железа

Фото 2. Пластина синтетического корунда (Al2O3), окрашенного в голубой цвет путем имплантации ионов кобальта

Фото 3. Исходная пластина бесцветного синтетического рутила (TiO_2)

Фото 4. Пластина синтетического рутила (TiO_2), окрашенного в светло-зеленый цвет путем имплантации ионов кобальта

Выводы

1. Ионная имплантация в кристаллические структуры минералов или их аналогов зачастую сопряжена с синтезом в исходной матрице как когерентных, так и некогерентных минеральных фаз.

2. Имплантируемые ионы переходных химических элементов в зависимости от режимов имплантации и отжига, а также в зависимости от специфики кристаллической структуры облучаемой матрицы занимают структурные позиции последней либо образуют наноразмерные оксидные ассоциаты.

3. Методика высокодозной ионной имплантации представляет собой экспрессный способ прогнозированного облагораживания ювелирно-поделочного минерального сырья.

4. Углубление подходов и методов ионной имплантации до уровня промышленных технологий позволит в перспективе создать новый класс драгоценных камней – имплантантов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 03-05-64895, № 04-02-97505) и ИВФ РТ.

Summary

O.N. Lopatin, R.I. Khaibullin, A.I. Bakhtin, I.B. Khaibullin. The possibilities of ionic implantation in gemology.

Taking as example a minerals of oxides (quartz, corundum, rutile), silicates (beryl) there was shown the principal possibilities for modification of colour of minerals and its synthetic analogous by the method of high dose ion implantation. The above method can be wide used in gemological work for ennoblement of gem stone raw material.

Литература

1. *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.
2. *Saito Y., Horie H., Suganomata S.* Coloration of sapphire by Co ion implantation // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. – 1991. – V. 59/60. – P. 1173–1176.
3. *Sakamoto I., Honda S., Tanene H., Yajashi N., Yamane H.* Structural and magnetic properties of Fe ion implanted Al_2O_3 // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. – 1999. – V. 148, No 1–4. – P. 1039–1043.
4. *Риссел Х., Руге И.* Ионная имплантация. – М.: Наука, 1983. – 360 с.
5. *Townsend P.D., Chandler P.I., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 280 p.
6. *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.
7. *Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Королев Э.А., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б.* Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта // Уч. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2005. – Т. 147, Кн. 3. – С. 65–72.
8. *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 ио-

нов марганца, железа и кобальта// Уч. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2006. – Т. 148, Кн. 1. – С. 71–81

9. *Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С.* Природа окраски самоцветов. – М.: Недра, 1984. – 197 с.
10. *Khaibillin 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.

Поступила в редакцию
23.05.06

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.

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.