

МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, ЛИТОЛОГИЯ

УДК 549.091.7:549.517.1

О.Н. ЛОПАТИН, Р.И. ХАЙБУЛЛИН, Э.А. КОРОЛЕВ, А.И. БАХТИН, И.Б. ХАЙБУЛЛИН

**ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ
СИНТЕТИЧЕСКОГО КОРУНДА**

Проведена высокодозная имплантация ионов марганца в кристаллическую структуру бесцветного синтетического корунда. Термическая обработка имплантированных образцов привела к появлению у корунда розовой окраски. Экспериментальное изучение облученных образцов позволило связать такую окраску с формированием в матрице корунда самостоятельной фазы шпинели и вхождением имплантированных ионов марганца в ее тетраэдрические позиции.

В последнее время методика ионной имплантации находит все более широкое применение в практике геолого-минералогических исследований. Это объясняется тем, что с помощью высокодозной ионной имплантации представляется возможным дозированное внедрение определенного химического элемента в матрицу того или иного минерала [6]. Принудительное внедрение переходных химических элементов в структуру минералов или их синтетических аналогов, как правило, сопровождается изменением физических свойств последних, в частности, окраски, что в свою очередь используется в геммологической практике для изготовления ювелирно-поделочного сырья. Ранее на примерах кварца, корунда и берилла [3, 4, 7, 8] нами показаны возможности метода ионной имплантации элементов группы железа в формировании наведенной окраски названных минералов.

Задачей настоящего исследования было проведение высокодозной имплантации ионов марганца в кристаллическую структуру синтетического корунда и контроль за возможным изменением при этом фазового состава облучаемой матрицы, а также ее физических свойств (окраски).

Образцы для исследований представляли собой плоскопараллельные полированные пластины сверхчистого синтетического корунда толщиной 0,1 см, площадью 1,0 см² с наиболее развитой плоскостью, ориентированной перпендикулярно кристаллографическому направлению [012] в структуре корунда. Образцы характеризовались высокой степенью стехиометрии.

Методика эксперимента

Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов марганца 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 тор. Доза облучения варьировалась от 1,0×10¹⁷ до 1,5×10¹⁷ ион/см² при постоянной плотности ионного тока, равной 10 мкА/см². При данных режимах имплантации средний пробег ионов марганца в матрице корунда составляет $R_p \approx 21$ нм, и более 98% имплантированной примеси залегает в поверхностном слое с толщиной $R_p + 2\Delta R_p \approx 36$ нм. С целью перераспределения примеси марганца по объему и отжига радиационных дефектов проводилась последующая термическая обработка имплантированных образцов в кварцевой печи при температурах от 800 до 950° С в течение 60 мин. в атмосфере воздуха.

Для контроля над возможным возникновением в исходной матрице корунда новообразованных фаз привлекались методики прецизионного рентгенофазового анализа. Рентгенодифрактометрические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2,0 при комнатной температуре. Съёмка рентгеновских спектров осуществлялась в диапазоне углов от 3 до 89° по 2 θ , при режимах медного излучения с $\lambda 0,154178$ нм, 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 микрозондовой оптико-спектроскопической установке с использованием методики, описанной в [2].

Результаты и их обсуждение

Высокодозная имплантация ионов марганца привела к существенному изменению цветовых характеристик облученных образцов корунда. После имплантации бесцветные пластины корунда приобрели сероватый оттенок, насыщенность которого прямо пропорциональна величине дозы облучения. Изменения окраски подобного рода описаны в [9] и объясняются радиационным повреждением приповерхностных зон кристаллических структур диэлектриков потоком высокоэнергетичных частиц и формированием при высоких дозах облучения наноразмерных кластеров металла, в нашем случае марганца.

Последующий высокотемпературный отжиг имплантированных корундов привел к изменению серой после имплантации окраски на розовато-коричневую. Наблюдение наведенной окраски в поляризационный микроскоп с увеличением 600 позволило констатировать равномерность и однотонность ее распределения по слою образца.

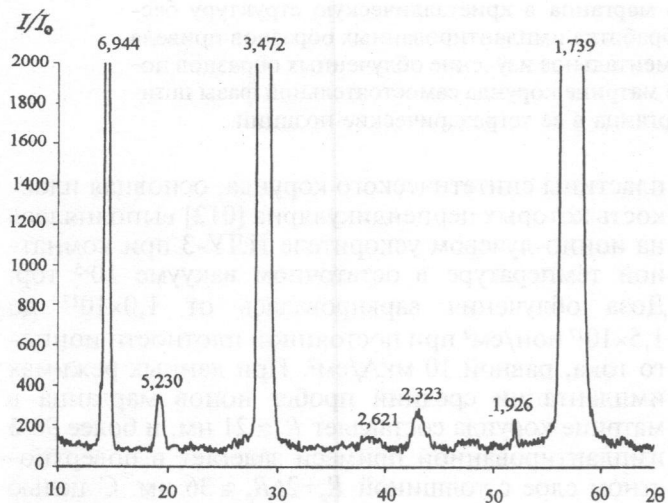


Рис. 1. Дифрактограмма плоскости (012) исходной пластины синтетического корунда до имплантации в нее ионов марганца

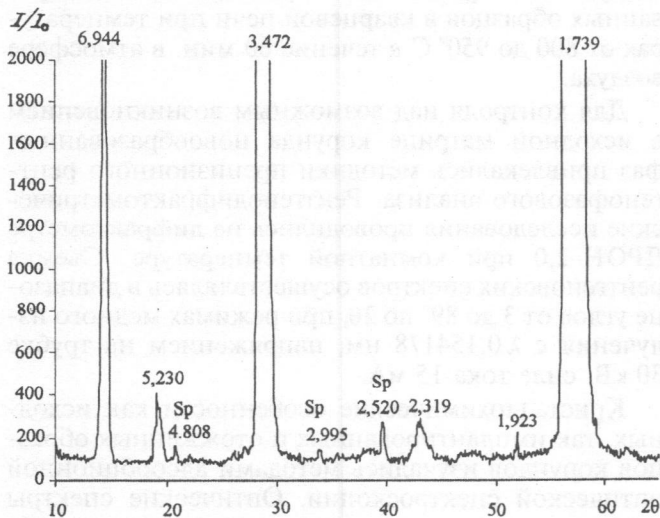


Рис. 2. Дифрактограмма плоскости (012) той же пластины синтетического корунда после имплантации в нее ионов марганца и последующего отжига при температуре 950° С

Рентгенодифрактометрическое изучение исходных бесцветных пластин синтетического корунда показало лишь наличие кратных корундовых отражений: d_{012} 0,3472, d_{024} 0,1741, d_{036} 0,1161 нм от серии плоских сеток (012), что свидетельствует о параллельном расположении этой серии сеток плоскости ориентировки имплантанта (рис. 1). Имплантация ионов марганца в пластины корунда не привела к какому-либо заметному изменению дифракционной картины. Рентгенодифрактометрическая съемка имплантированных и отожженных образцов, окрашенных в розовато-коричневый цвет, показала, что в обработанных пластинах корунда появилась новообразованная кристаллическая фаза, по рентгенодифрактометрическим характеристикам соответствующая шпинелиду. Об этом свидетельствует наличие отчетливых рефлексов 0,4808, 0,2955, 0,2520 нм (рис. 2).

Эксперименты по многоступенчатому отжигу образцов в интервале 500—1100°С показали, что оптимальным температурным режимом для изменения окраски бесцветных корундов на розовую является область 800—950° С. Вариации времени отжига позволили выбрать оптимальный временной режим — 60 мин. Увеличение температуры и времени отжига не приводит к изменению наведенной розовой окраски препаратов, что косвенно свидетельствует об ее стойкой природе. Данные результаты хорошо согласуются с изложенными ранее [7]. С целью изучения природы новообразованной розовой окраски описываемые образцы облученного синтетического корунда были изучены методами адсорбционной оптической спектроскопии. Оптические спектры поглощения исходных, а также имплантированных и отожженных образцов представлены на рис. 3. Оптические спектры поглощения исходных бесцветных корундов представляют собой практически прямую ли-

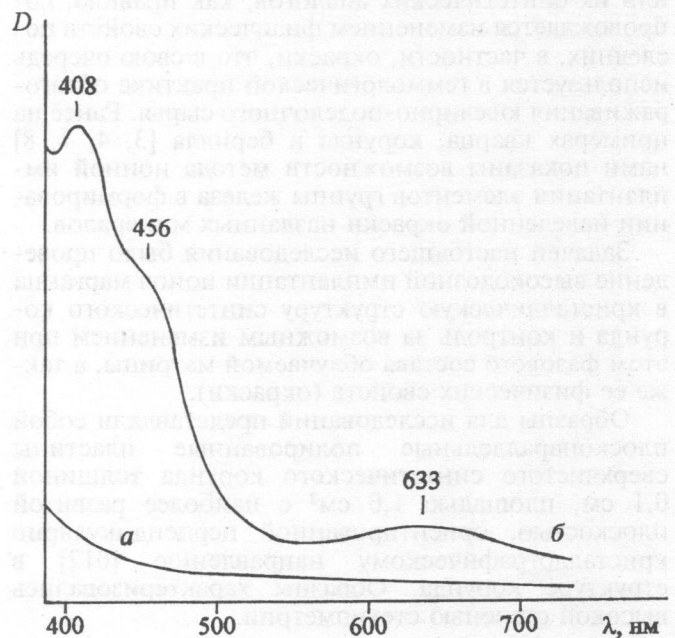


Рис. 3. Оптические спектры поглощения образцов синтетического корунда: *a* — исходная бесцветная матрица корунда, *б* — образец, имплантированный ионами марганца и отожженный при 950° С розовато-коричневого цвета

нию с незначительным увеличением оптической плотности в фиолетовом диапазоне длин волн (рис. 3, а). Максимум данного поглощения находится в ультрафиолетовой области спектра и объясняется электронными переходами лиганд → металл ($L \rightarrow M$) в полиэдрах кристаллических структур минералов [1, 5]. Оптические спектры поглощения имплантированных марганцем корундов серого цвета характеризуются возросшей оптической плотностью по всему видимому диапазону длин волн, что связано, очевидно, с формированием в процессе имплантации в матрице корунда радиационных дефектов, а также кластеров металлического марганца [9]. Оптическим спектрам поглощения корундов (после отжига (950°C) розовато-коричневого цвета) свойственна принципиально иная конфигурация. В частности, в спектрах данных образцов по сравнению с исходными существенно возрастает ультрафиолетовое поглощение $L \rightarrow M$. Кроме того, в видимом диапазоне длин волн оптических спектров облученных и отожженных образцов наблюдаются весьма слабые по интенсивности полосы поглощения 408, 456 и 633 нм (рис. 3, б). Исходя из подробной интерпретации оптических спектров поглощения марганецсодержащих минералов [5], можно предположить, что описанные полосы поглощения в спектрах имплантированных и отожженных корундов розовато-коричневого цвета обязаны своим возникновением электронным переходам с уровня основного состояния ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ соответственно на уровни ${}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}({}^4\text{G})$; ${}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ и ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ возбужденного состояния в тетраэдрически координированных ионах двухвалентного марганца.

Таким образом, наведенная высокодозной ионной имплантацией розовато-коричневая окраска синтетического корунда объясняется наличием в структуре облученной матрицы наноразмерных образований марганцевой шпинели, расположенных в приповерхностной зоне (на глубинах около 40 нм) образцов.

Выводы

Проведенные исследования по высокодозной имплантации ионов марганца в кристаллическую структуру синтетического корунда с последующим высокотемпературным отжигом образцов позволяют утверждать следующее.

1. Имплантация и постимплантационная термическая обработка приводят к синтезу в корундовой матрице самостоятельной шпинелевой фазы.

2. Имплантированные ионы марганца при определенных дозах облучения и режимах термического отжига способны занимать структурные, а именно, тетраэдрические позиции кристаллической структуры новообразованной марганцевой шпинели — галаксита (MnAl_2O_4).

3. Методика имплантационной обработки минеральных матриц позволяет направленно изменять их окраску, что может найти применение в геммологии при облагораживании ювелирно-поделочного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 03-05-64895; Фонда НИОКР РТ, грант 06-6.4-162, и гранта Государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ 1904.2003.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахтин А.И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1985. 192 с.
2. Бахтин А.И., Денисов И.Г., Лопатин О.Н. Возможности современной оптической спектроскопии в исследовании минералов // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1997. С. 11–30.
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 // Зап. ВМО. 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. Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наук. думка, 1976. 264 с.
6. Рисселл Х, Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 360 с.
7. Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Rameev V.Z., Bazarov V.V., Vildiz F., Khaibullin I.B., Bakhtin A.I., Aktas B. Optical and EPR studies of blue sapphire coloured by cobalt ion implantation // Abstracts of IV International Symposium on Ion implantation and other application of ions and electrons. Kazimierz Dolny, Poland, 2002. P. 49.
8. 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.
9. Townsend P.D., Chandler P.Y., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 280 p.

Казанский государственный университет
Казанский физико-технический институт РАН
Рецензент — С.В. Ежов