

ИОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ И КОМПЛЕКСНОЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ

Николаев А.Г.¹, Лопатин О.Н.¹, Хайбуллин Р.И.²

¹ – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, anatolij-nikolaev@yandex.ru

² – Казанский физико-технический институт РАН, г. Казань, rik@kfti.knc.ru

Одним из приоритетных направлений в настоящее время являются фундаментальные и прикладные работы в сфере нанотехнологий, открывающие новые перспективы в различных областях. Метод ионно-лучевой имплантации является эффективным способом модификации структуры и физических свойств кристаллов на субмикронном (нанометрическом) уровне. Алмаз – минерал, известный человечеству благодаря своим уникальным свойствам, широко используется не только в ювелирной промышленности, но и во многих других областях науки и техники. Сочетание нанотехнологии ионной имплантации и уникальных свойств алмазов определило тему работы. Актуальность тематики определяется возможностью расширения и использования алмазного сырья за счет создания новых модификаций алмаза с прогнозируемыми и заданными физическими и технологическими свойствами.

Работа посвящена комплексному экспериментальному изучению природных алмазов, свойства которых модифицированы высокодозной имплантацией ионов гелия и в установлении природы и механизмов возникновения в имплантированных алмазах стойкой фантазийной окраски.

Основным методом экспериментальных исследований была ионная имплантация. Для кристаллохимического изучения имплантированных алмазов использовались методы адсорбционной, люминесцентной, инфракрасной колебательной, радиоспектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния.

Ионная имплантация в кристаллическую структуру алмаза. Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов He^+ проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} торр. Плотность ионного тока составляла $I = 1,5 - 5,0$ мкА/см². Доза облучения варьировалась в от $1,0 \times 10^{16}$ до $7,4 \times 10^{16}$ ион/см². При минимальных дозах облучения алмазы приобретали янтарно-желтый цвет, при максимальных дозах становились черными. Промежуточное количество внедренных ионов гелия приводило к возникновению желто-коричневых, коричневых и темно-коричневых оттенков. Новообразованная окраска обладала высокой насыщенностью и равномерностью по всему объему образцов [Лопатин, 2011].

Адсорбционная оптическая спектроскопия. Спектр поглощения необлученного, исходного алмаза представляет собой практически прямую линию с минимальными значениями оптической плотности. В оптическом спектре алмаза фантазийного ярко-желтого цвета проявляется интенсивное поглощение в ближней ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, а также слабые полосы поглощения при 590 и 625 нм. В спектре поглощения алмаза черного цвета наблюдается существенное возрастание оптической плотности по всему видимому диапазону длин волн спектра.

Полосы поглощения 590 и 625 нм связаны с взаимодействиями в системе центра GR1. Полоса поглощения 800 нм связана с H2 центром [Клюев, 2008]. При увеличении дозы и времени имплантации в спектре алмаза происходит увеличение оптического поглощения по всему видимому диапазону длин волн, что визуально проявляется в потемнении алмазов. Колориметрические результаты интерпретации оптических спектров поглощения алмазов были вынесены на стандартный цветовой треугольник международной комиссии по освещению (МКО-1931). Было установлено, что их основной цветовой тон (λ_0) варьирует в

пределах от 585 до 593 нм, а насыщенность основного цветового тона (Р) меняется от 19 до 58 %.

Люминесцентная оптическая спектроскопия. Для выявления трансформации электронно-дырочных центров в имплантированных алмазах были изучены спектры люминесценции с различными дозами облучения: 1 – алмаз фантазийного ярко-желтого цвета с дозой $1,0 \times 10^{16}$ ион/см² в течение 17 минут; 2 – алмаз фантазийного желто-коричневого цвета с дозой $1,5 \times 10^{16}$ ион/см² в течение 26 минут; 3 – алмаз фантазийного черного цвета с дозой $7,4 \times 10^{16}$ ион/см² в течение 1 часа.

По спектрам фотолюминесценции ярко-желтого образца был выявлен азотный центр N3. Дополнительно была выявлена слабая линия люминесценции при длине волны 587,2 нм. В спектрах желто-коричневого образца были выявлены линии фотолюминесценции, связанные с центром N3. Дополнительно в данном спектре фотолюминесценции имплантированного алмаза была выявлена серия линий, которая принадлежит азотному центру S2. В процессе трансформации S2 центра и при захвате электрона формируется центр H2, который наблюдается в оптических спектрах поглощения. В спектре фотолюминесценции черного образца были выявлены линии очень слабой интенсивности. Они проявились в спектрах лишь при температуре жидкого азота, тогда как при комнатной температуре свечения зафиксировано не было. Была выявлена серия линий (427,1; 438 нм) с нуль-фонной линией 415,2 нм, которая также связана с азотным центром N3 [Природные..., 1997].

Электронный парамагнитный резонанс. Для исследований методом ЭПР были использованы образцы: исходного алмаза; алмаза с дозой имплантации $1,0 \times 10^{16}$ ион/см² и алмаза с дозой имплантации $7,4 \times 10^{16}$ ион/см².

Спектр электронного парамагнитного резонанса исходного алмаза показал, что в нем присутствует две линии с g-фактором 2,003 и 3,932. При более детальной съемке было выявлено две группы линий в данном спектре. Первая группа линий с головной линией с g-фактором 2,0032 указывает на парамагнитный комплекс P2. Другая группа линий с g-фактором – 2,0025 указывает на парамагнитный P1 центр [Природные..., 1997].

В спектре электронного парамагнитного резонанса алмаза желтого цвета были выявлены линии с g-фактором 2,005 и 3,932. Линия с g-фактором 2,005 по литературным данным не наблюдается в ЭПР-спектрах природных и синтетических алмазов. Можно предположить, что она связана с комплексами, которые образовались в процессе имплантации ионов гелия в кристаллическую структуру минерала. Для детального изучения структурных особенностей, с которыми связана линия с g-фактором 2,005, была проведена съемка в диапазоне 336,8 - 351,8 мТл, при которой были выявлены новообразованные линии сверхтонкого взаимодействия (СТВ) малой интенсивности. Ширина головной линии с g-фактором 2,005 у алмаза с дозой имплантации $1,0 \times 10^{16}$ ион/см² составила 0,4 мТл. Для выявления парамагнитного комплекса, с которым связаны линии сверхтонкого взаимодействия, проводилась съемка в ориентированных направлениях относительно магнитного поля с шагом 10°. По результатам изучения сверхтонкого взаимодействия было выявлено, что в имплантированном алмазе с дозой имплантации $1,0 \times 10^{16}$ ион/см² присутствуют парамагнитные центры P1 и N1. Центр N1 идентичен оптически-активному центру H2, описанному в разделе адсорбционной оптической спектроскопии и появляется в процессе ионно-лучевой обработки алмазов. В спектрах ЭПР черного алмаза с дозой $7,4 \times 10^{16}$ ион/см² имеется только одна линия с g-фактором 2,0056. Ширина головной линии составляет 0,25 мТл.

Инфракрасная колебательная спектроскопия. Базовым методом для определения основных азотных центров в алмазе, является инфракрасная колебательная спектроскопия. Методами инфракрасной спектроскопии были изучены следующие алмазы: 1 – бесцветный, исходный алмаз; 2 – алмаз фантазийного желтого цвета с дозой имплантации $1,0 \times 10^{16}$ ион/см²; 3 – алмаз фантазийного черного цвета с дозой имплантации $7,4 \times 10^{16}$ ион/см². Исследования проводились при комнатной температуре.

В инфракрасном спектре исходного, бесцветного алмаза до имплантации были выявлены полосы колебаний, связанные с основными азотными центрами, относящимися к типу А (1056, 1219, 1289 см^{-1}), В₁ (1056, 1325 см^{-1}), В₂ (1373, 1434 см^{-1}) и С (1137 см^{-1}). В инфракрасном спектре алмаза фантазийного желтого цвета был выявлен только азотный А-центр (1075, 1216, 1268 см^{-1}). В инфракрасном спектре алмаза фантазийного черного цвета был также выявлен только азотный А-центр (1069, 1219, 1281 см^{-1}). Таким образом, во всех вышеописанных инфракрасных колебательных спектрах имплантированных алмазов был выявлен основной азотный центр – А [Физические..., 1987].

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния были исследованы следующие алмазы: 1 – бесцветный, исходный алмаз; 2 – алмаз фантазийного желтого цвета с дозой имплантации $1,0 \times 10^{16}$ ион/ см^2 ; 3 – алмаз фантазийного черного цвета с дозой имплантации $7,4 \times 10^{16}$.

В спектрах комбинационного рассеяния бесцветного алмаза была зафиксирована головная линия 1332 см^{-1} . В спектре комбинационного рассеяния алмаза фантазийного желтого цвета была также выявлена головная линия 1332 см^{-1} . В спектре комбинационного рассеяния алмаза фантазийного черного цвета была также выявлена головная линия 1332 см^{-1} , на фоне которой наблюдалась широкая линия малой интенсивности в диапазоне 1200 - 1600 см^{-1} с максимумом в районе 1366 см^{-1} . По литературным данным данная линия наблюдается в графите со значительным разупорядочением решетки. Это позволяет констатировать образование в алмазах в процессе ионной имплантации кластеров углерода с sp^2 -гибридизацией [Спектры..., 2007].

Все углеродные материалы с sp^2 -гибридизацией характеризуются максимумом поглощения в оптических спектрах в диапазоне длин волн 250 - 260 нм, а также плавным спадом поглощения в длинноволновой области. Из этого можно сделать вывод о сложном механизме окраски имплантированных алмазов: с одной стороны окраска обусловлена поглощением вакансионных центров GR1, GR2-8 и H2, а с другой стороны – наложением полос поглощения нанокластеров с sp^2 -гибридизацией на полосы данных оптически-активных центров.

В процессе выполненных работ по ионной имплантации природных алмазов ионами гелия были получены следующие результаты.

1. Проведено систематическое имплантирование ионов гелия в кристаллическую структуру природных алмазов.

2. Экспериментально выявлены режимы имплантации (напряжение и плотность тока, дозы облучения), оптимальные для изменения и модификации колориметрических свойств алмазов.

3. Выявлено, что в процессе ионно-лучевого воздействия в природных алмазах происходит разрушение исходных природных центров окраски и появление в них новых азотно-вакансионных центров.

4. Обнаружено, что при максимальной дозе имплантации алмазов происходит образование в их кристаллической структуре нанокластеров углерода с sp^2 -гибридизацией, которые свойственны графиту с значительным разупорядочением решетки.

Литература

1. Клюев Ю.А., Налетов А.М. Влияние некоторых центров окраски на цвет природных и синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы. 2008. № 4. С. 61-66.
2. Лопатин О.Н., Николаев А.Г., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И. Способ получения алмазов фантазийного желтого и черного цвета // Патент РФ № 2 434 977 С1. Бюллетень ФИПС № 33 от 27.11.2011. Приоритет от 16.04.2010. С. 1-9.
3. Природные алмазы России. М.: АО Полярон. 1997. 304 с.
4. Спектры комбинационного рассеяния минералов (справочник). М.: ГЕОС. 2007. 142 с.
5. Физические свойства алмаза: Справочник. – Киев: Наукова думка. 1987. 188 с.