



# ИОННО-ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗА

О. Лопатин, д.г.-м.н., Oleg.Lopatin@ksu.ru, А. Николаев, anatolij-nikolaev@yandex.ru, Казанский (Приволжский) федеральный университет;  
Р. Хайбуллин, к.ф.-м.н., rik@kfti.knc.ru, В. Нуждин, rik@kfti.knc.ru, Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН.

*Пойдем ныне по своему Отечеству. Станем искать металлов, золота, серебра и протчих.  
Станем добираться отменных камней, мраморов, аспидов и даже до изумрудов, яхонтов и алмазов.  
Дорога будет не скучна...*

*Ломоносов М.В. 1763 г.*

Особые и весьма редкие в природе алмазы окрашены в яркие цвета, и цвет этот равномерно распределен по всему объему кристаллов. Такая окраска называется фантазийной, и именно такие алмазы обладают наиболее высокой рыночной стоимостью. Проведена ионно-лучевая обработка природных кристаллов алмаза легкими по массе ионами инертного химического элемента (гелия) с дозой облучения в диапазоне  $0,2 \cdot 10^{16}$ – $2,0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. В зависимости от режимов имплантации алмазы приобрели желтый и черный цвет окраски.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Нет никакой необходимости делать рекламу алмазу – этот минерал общеизвестен как один из самых дорогих самоцветных камней, знакомых человечеству с глубокой древности. С научной, минералогической, точки зрения, данный минеральный вид представляет собой одну из полиморфных модификаций самородного углерода, которая характеризуется кубической симметрией кристаллической структуры с тетраэдрическим расположением химических связей между атомами углерода [1]. Структура алмаза характеризуется следующими параметрами:  $O_h^F = Fd\bar{3}m$ ,  $Z=8$ ,  $a=3,57 \text{ \AA}$ , межатомное расстояние  $C-C=1,54 \text{ \AA}$ . Алмазоподобной структурой обладают кремний (Si), германий (Ge), сфалерит (ZnS)

и целый ряд других естественных и искусственных твердых тел.

В природных условиях данный минерал формируется при аномально высоких термодинамических параметрах среды минералообразования – основная часть наиболее перспективных, коренных месторождений алмаза на Земле приурочена к т.н. "трубкам взрыва", или кимберлитовым диатремам, примерами которых могут служить известные месторождения Кимберли (ЮАР), Мирный (Якутия) и др. Известен ряд способов получения синтетических алмазов. Приоритет в этом отношении принадлежит американской корпорации "Дженерал Электрик", опубликовавшей патент в 1955 году, хотя еще в 1939 году советский физик О.И.Лейпунский теоретически разработал и обосновал механизм получения

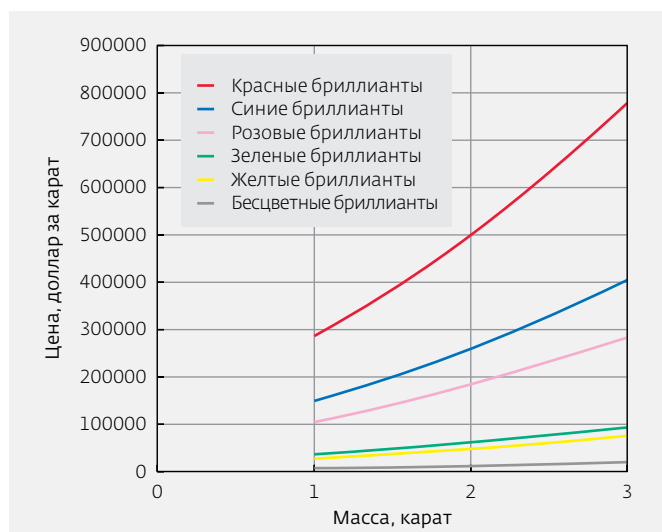


синтетических алмазов. В настоящее время большинство промышленно развитых стран, включая Россию, наладили самостоятельное производство искусственных алмазов, которые используются ими в основном в технических отраслях – бурении скважин, металлообработке и т.п.

Минерал алмаз обладает рядом специфических свойств: аномально высокой теплопроводностью, повышенной плотностью ( $3,52 \text{ г/см}^3$ ), высоким показателем преломления (2,42), характерным алмазным блеском [2, 3 и др]. Несомненно главным отличительным свойством алмаза является его чрезвычайно высокая твердость ( $H=10$  по Международной шкале твердости Мооса), т.е. алмаз представляет собой самый твердый минерал на Земле. И неспроста его название в переводе с греческого языка "адамас" означает "непобедимый". Облик кристаллов преимущественно октаэдрический, грани и ребра кристаллов нередко закруглены. Масса кристаллов измеряется в каратах (1 карат = 0,2 г). Крупные кристаллы, массой более 100 карат, представляют исключительную редкость и имеют собственные имена. К примеру: "Куллинан" – 3025 карат, "Экссельсиор" – 969,5 карат, "Орлов" – 199,6 карат и др. В геммологии (науке о драгоценных камнях) и в ювелирном деле используются в основном бесцветные, прозрачные кристаллы алмаза, которые после огранки называются бриллиантами. Следует отметить, что нередко как природные, так и искусственные алмазы бывают окрашены в бледные, пастельные тона: бледно-розовый, бледно-желтый, бледно-голубой. Дефектные алмазы с механическими инородными включениями и примесями характеризуются грязно-коричневым или грязно-черным цветом и называются "борт", "карбонадо" и используются в технических целях. Особый и весьма редко реализуемый

в природных условиях случай – когда алмазы окрашены в яркие цвета, и цвет этот равномерно распределен по всему объему кристаллов. Такая сочная и однотонная окраска называется фантазийной, и именно такие алмазы имеют наиболее высокую рыночную стоимость. Из-за редкости подобных камней их рынок в настоящее время весьма специфичен, продажа их осуществляется зачастую через специализированные аукционы типа Сотби (Sothebys) или Кристи (Christies). По данным Raparport Diamond Report – 2009, стоимость самых дорогих фантазийных алмазов красного цвета может достигать 300 000 долларов за 1 карат (рис.1). В этом отношении легко объяснить ажиотаж, связанный в средствах массовой информации с пресловутыми "черными бриллиантами". Таким образом, существует значительный финансовый стимул облагораживания, т.е. получения фантазийной окраски алмазов искусственным путем.

В геммологии неоднократно предпринимались попытки облагораживания алмазов, и на сегодняшний день известен ряд способов придания бесцветным камням фантазийного цвета. Не вдаваясь в научную дискуссию, способы облагораживания алмазов можно определить как весьма энерго- и ресурсозатратные. Как правило, технологии облагораживания, описываемые в данных изобретениях [4-8], включают в себя несколько этапов: этап автоклавной обработки в условиях сверхвысоких давлений и температур; этап воздействия электронными или нейтронными пучками, радиоактивными, электрическими или магнитными полями; и этап повторного термического отжига в вакууме, либо атмосфере кислорода, либо инертной среде гелия, азота, аргона и т.п. В связи с этим финансовые вложения в производство алмазов фантазийного цвета

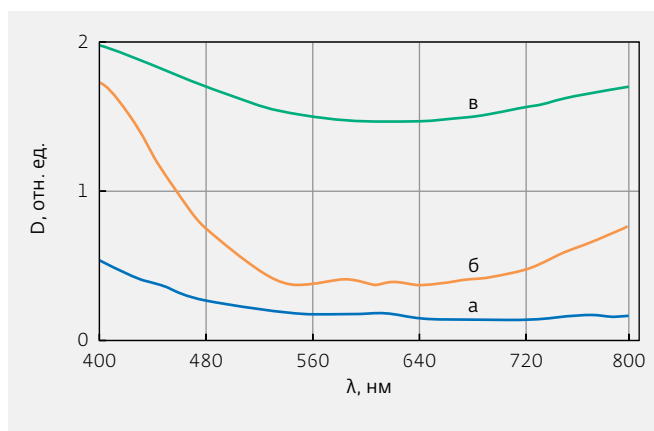


**Рис.1.** Динамика изменения цен на различные фантазийные бриллианты по данным Rapaport Diamond Report (2009 г.)

соизмеримы, а нередко даже превышают затраты по добыче и обработке аналогичных природных камней. Мало того, иногда облагороженные алмазы несут вторичную радиоактивность как результат воздействия на них жесткого первичного излучения, что автоматически исключает их из Мирового рынка бриллиантов.

Аналогичный принцип термо- и баровоздействия для облагораживания алмазов положен в основу способа получения алмазов фантазийного красного цвета [9]. Несомненным достоинством данного способа является результат – получение наиболее дорогих алмазов, обладающих устойчивой красной окраской. При этом весь цикл облагораживания включает этапы отжига в аппарате высокого давления (6–7 ГПа), термического воздействия при температуре более 2150°C, облучения высокоэнергетичным потоком электронов и последующего отжига в вакууме при температурах не менее 1100°C. Кроме весьма существенных энергетических затрат, метод неприменим для абсолютно всех алмазов и в этом отношении имеет определенные естественные ограничения.

Следует отметить способ окрашивания алмазов (бриллиантов) с использованием метода ионной имплантации и высокотемпературного последующего термического отжига, недавно предложенный и запатентованный корейскими исследователями [10]. Описанный в патенте способ предполагает на первом этапе ионно-лучевую обработку (имплантацию) изначально бесцветных либо бледно окрашенных в желтый цвет кристаллов алмазов пучком ионов азота с энергией



**Рис.2.** Оптические спектры поглощения различных образцов алмаза: а) исходного, бесцветного алмаза; б) алмаза фантазийного ярко-желтого цвета, полученного путем имплантации ионов гелия с дозой  $1,0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>; в) алмаза фантазийного черного цвета, полученного путем имплантации ионов гелия с дозой  $7,0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>

70 кэВ и дозой  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Вторым обязательным этапом является постимплантационная обработка имплантированных алмазов, а именно термический отжиг в вакууме при температурах порядка 650°C в течение 2 часов. Конечным результатом способа является получение у алмаза стойкой черной окраски. В патенте оговорено, что в результате реализации предлагаемого способа обработанные алмазы приобретают неравномерную, недекоративную, черную окраску тонкого приповерхностного слоя образцов, которая обусловлена частичной аморфизацией и графитизацией облученной зоны кристаллов и формированием в структуре алмаза преципитатных наночастиц состава (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

Вообще, вопрос графитизации алмаза в процессе ионно-лучевой обработки его кристаллов отнюдь не нов и неоднократно обсуждался как в зарубежных, так и в отечественных научных литературных источниках, например [11]. Общеизвестно, и это факт – кристаллическая матрица мишени претерпевает радиационное повреждение в процессе имплантации в нее ионов любых химических элементов. Это часто приводит к полной деструктуризации и аморфизации матрицы. Известно, что имплантационное внедрение ионов химических элементов переходных групп нередко сопровождается формированием в облучаемой матрице новообразований в виде наночастиц имплантируемого элемента, расположенных в приповерхностных участках облучаемых образцов твердых тел. Об этом сообщается, например в [12].



Рис.3. Исходный бриллиант



Рис.4. Бриллиант фантазийного ярко-желтого цвета, полученного путем имплантации ионов гелия с дозой  $1,0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>

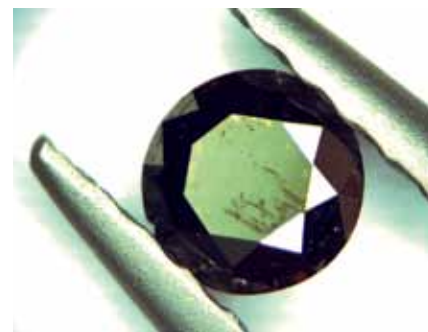


Рис.5. Бриллиант фантазийного черного цвета, полученного путем имплантации ионов гелия с дозой  $7,0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторским коллективом была предпринята попытка решить задачу облагораживания алмазов и получения у них высокодекоративной фантазийной окраски. Работы по геммологическому облагораживанию различных ювелирно-поделочных камней в течение последних лет интенсивно проводятся на кафедре минералогии и петрографии Казанского госуниверситета в альянсе с лабораторией радиационной физики Казанского физико-технического института РАН. На примере оксидных и силикатных минеральных матриц [13-23] на сегодняшний день накоплен значительный опыт изменения окраски драгоценных камней (рис.2) с использованием методики высокодозной ионной имплантации. Изучены кристаллохимические особенности целого ряда минералов-имплантантов, отработаны режимы ионно-лучевой обработки и постимплантационного воздействия, выявлены возможные

механизмы локализации имплантированных ионов в пространстве кристаллических структур различных минералов и их синтетических аналогов. Можно смело утверждать, что разработаны основы нанотехнологии облагораживания драгоценных камней.

Методика ионной имплантации подразумевает нанотехнологическую ионно-лучевую обработку поверхности вещества потоком высокоэнергетических ионов различных химических элементов. Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ ионов химических элементов в образцы минералов и их синтетических аналогов выполняется на специализированной установке – так называемом ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме  $10^{-5}$  Торр. Доза облучения при этом, как правило, варьируется в интервале от  $0,1 \cdot 10^{17}$  до  $3,0 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при постоянной плотности ионного тока порядка 10 мкА/см<sup>2</sup>. При данных режимах имплантации средний пробег ионов в матрицах подавляющего большинства изученных



ранее минералов составляет 20–30 нм и большая часть внедренной примеси залегает в приповерхностном слое образцов на глубине до 100 нм. Как уже было отмечено, процесс торможения высокоэнергетических 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 обычно требуется постимплантационная термическая обработка облученной матрицы.

Образцами при проведении настоящей работы служили два ограненных алмаза (бриллианта), происходящие с якутского рудника "Мирный". Их любезно предоставило для экспериментальных исследований руководство компании "Алмаз-Холдинг". Исходные бриллианты были бесцветны, прозрачны, без видимых инородных включений и дефектов, огранены по стандарту Кр-57 категории "А". Оценка цвета по ГОСТ 52913-2008 – "5", по Международной системе GIA – "L". Вес ограненных камней составил 0,12 карат (рис.3).

Проведена имплантация ионов легкого, инертного химического элемента (гелия). Режимы ионно-лучевой обработки: энергия 40 кэВ, плотность ионного тока  $I=3,0\pm 0,5$  мкА/см<sup>2</sup>, доза облучения  $1,0\cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, время имплантации 9 мин. Результат: бриллиант окрашен в ярко-желтый цвет с золотистым янтарным оттенком (рис.4). При изменении режимов и параметров ионно-лучевой обработки в сторону увеличения, а именно при плотности ионного тока  $I=3,0\pm 0,5$  мкА/см<sup>2</sup>, дозе облучения  $7,0\cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, времени имплантации 1 ч, второй бриллиант был окрашен в интенсивный черный цвет (рис.5). Никакой постимплантационной термической обработки при этом не потребовалось. Микроскопическое изучение облученных кристаллов с применением методик стандартного петрографического анализа в поляризованном свете, в иммерсионных жидкостях и с использованием специализированного геммологического инструментария позволило констатировать равномерное распределение наведенной окраски по всему объему ограненных камней. В первом случае фантазийная ярко-желтая окраска высокой насыщенности и чистоты является идентичной лучшему природному аналогу "Fancy Light Yellow" (GIA). Экспериментальное изучение имплантационно обработанных алмазов с привлечением методики адсорбционной микрозондовой оптической спектроскопии [13–23] позволило выявить в оптических спектрах облученных

образцов ряд характеристичных полос поглощения (рис. 2), связанных с радиационным повреждением и формированием в структуре алмаза комбинаций различных электронно-дырочных центров, аналогичных тем, которые наблюдаются у природных фантазийных алмазов.

## ВЫВОДЫ

Актуальность и значимость выполненной работы подтверждена патентом Российской Федерации, в котором приоритет интеллектуальной собственности открытия закреплен в равновеликих долях за Казанским государственным университетом, Казанским физико-техническим институтом РАН и авторским коллективом.

Проделанная работа показала, что методика высокодозной ионной имплантации является эффективным способом изменения колориметрических и квантово-оптических свойств (окраски) минералов, алмазов в частности, и представляет собой экспрессный способ геммологического облагораживания драгоценного минерального сырья. По сравнению с предыдущими вышеописанными подходами, предлагаемая авторским коллективом нанотехнология обработки алмазов (бриллиантов) характеризуется надежной прогнозируемостью результатов, высокой продуктивностью, относительно малыми энергетическими и временными затратами, экологической чистотой. Углубление методов ионной имплантации до уровня промышленных технологий позволит в перспективе создать новый класс драгоценных камней – имплантантов.

За любезно предоставленные для исследований образцы бриллиантов авторы благодарят руководство компании "Алмаз-холдинг" и ювелирного завода "Алмаз" в лице Генерального директора Гумирова Фариды Фагемовича и начальника производства Фахреева Ильдара Рафаэлевича.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967.
2. Андерсон Б. Определение драгоценных камней. – М.: Мир, 1983.
3. Gems & Gemology in Review. Colored Diamonds. – California, USA, 2006.
4. Пат. 2293148 RU. Способ обработки алмазов / Такеши С., Мурашев В.Н., Бланк В.Д., и др. – Оpubл. 10.02.2007. – Бюл. № 4.
5. Пат. 2281350 RU. Способ обработки окрашенных алмазов и бриллиантов для обесцвечивания и снятия напряжений / Ткаченко Ю.Б., Тимофеев И.В. –



- Опублик. 10.08.2006. – Бюл. № 22.
6. Пат. 2314368 RU. Окрашенный алмаз. Туитчен Д.Д., Мартиноу Ф.М., Скарсбрук Д.А и др. – Опубли. 10.01.2008. – Бюл. № 1.
  7. Пат. 2145365 RU. Способ облагораживания алмазов/ Карагезов Э.И. – Опубли. 10.02.2000. [Электронный ресурс]: <http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>.
  8. Пат. 2178814 RU. Способ окрашивания некондиционных алмазов в черный цвет/ Безмен Н.И. – Опубли. 27.01.2002, <http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>.
  9. Пат. 2237113 RU. Способ получения алмазов фантазийного красного цвета/ Винс В.Г. – Опубли. 27.09.2004, <http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>.
  10. Пат. 7604846 B2 US. Manufacturing method of colored diamond by ion implantation and heat treatment/ Jaewon P., Jaehyung L., Changwon S., Byungho C. – Опубли. 20.10.2009, [http://ru.espacenet.com/search97cgi/s97\\_cgi.exe?Action=FormGen&Template=ru/ru/number.htm](http://ru.espacenet.com/search97cgi/s97_cgi.exe?Action=FormGen&Template=ru/ru/number.htm).
  11. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А. и др. Радиационное повреждение в алмазах при имплантации гелия. – ФТТ, 2007, т. 49, в. 9, с.1585–1589.
  12. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. – Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
  13. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Вагизов Ф.Г., и др. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного берилла. – ЗВМО, 2001, № 4, с.122–127.
  14. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Ибрагимов Ш.З. и др. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного кварца. – Изв. Вузов. Геология и разведка, 2002, № 6, с.35–41.
  15. Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Vagizov F.G., et al. Coloration of natural beryl by iron ion implantation. – Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research, 2003, В 206, р.277–281.
  16. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Королев Э.А. и др. Имплантация ионов марганца в кристаллическую структуру синтетического корунда. – Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 2005, № 3, с.17–19.
  17. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Королев Э.А., и др. Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта. – Ученые записки КГУ, 2005, т.147, кн.3, с.65–72.
  18. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Возможности ионной имплантации в геммологии. – Ученые записки КГУ, 2006, т. 148, кн. 4, с.105–112.
  19. Трошина Ю.И., Хайбуллин Р.И., Базаров В.В. и др. Окрашивание кристаллов рутила путем имплантации ионов марганца, железа и кобальта. – Ученые записки КГУ, 2006, т. 148, кн. 1, с. 71–81.
  20. Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Хайбуллин И.Б. Оптические свойства и кристаллохимия синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта. – ЗРМО, 2006, № 6, с. 79–88.
  21. Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Хайбуллин И.Б. Люминесценция синтетического рутила, имплантированного ионами кобальта. – Кристаллография, 2007, т.52, № 5, с.910–914.
  22. Bakhtin A.I., Lopatin O.N., Khaibullin R.I., Khaibullin I.B. Optical properties and crystal chemistry of synthetic rutile implanted with cobalt ions. – Geology of Ore Deposits, 2007, v. 49, № 7, p. 652–658.
  23. Guller S., Rameev B., Khaibullin R.I. et al. EPR-study of Mn-implanted single crystal plates of TiO<sub>2</sub> rutile. – Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, v.322, p.113–117.