<https://doi.org/10.32454/0016-7762-2020-63-5-57-66>
УДК 549.514.51:549.091.7

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ КВАРЦА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА

А.И. БАХТИН¹, А.В. МУХАМЕТШИН^{1,*}, О.Н. ЛОПАТИН¹, В.Ф. ВАЛЕЕВ², В.И. НУЖДИН², Р.И. ХАЙБУЛЛИН²

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет
18, Кремлевская ул., г. Казань 420008, Россия

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ «Казанский научный центр РАН»
10/7, Сибирский тракт, г. Казань 420029, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Проведена высокодозная имплантация ионов кобальта в кристаллическую структуру природного бесцветного кварца. Образцами для исследований являлись плоскопараллельные кристаллографически ориентированные перпендикулярно оси симметрии третьего порядка пластины кристаллов горного хрусталя Светлинского месторождения Южного Урала. Имплантация примеси кобальта в кварц проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 вдоль оси симметрии С.

Цель — определить диапазоны термического отжига для контролируемого изменения окраски минерала, установить кристаллохимические особенности изменений, протекающих в матрице кварца вследствие ионно-лучевой модификации свойств минерала.

Материалы и методы. Режимы имплантации: комнатная температура, остаточный вакуум 10^{-5} торр, доза облучения — в пределах от $1,0 \times 10^{17}$ до $1,5 \times 10^{17}$ ион/см² при постоянной плотности ионного тока 10 мкА/см². Постимплантационная термическая обработка проводилась в три этапа. Контроль кристаллохимических изменений проводился посредством высокочувствительного спектрофотометра широкого диапазона длин волн.

Результаты. Установлено, что выявленные полосы поглощения связаны с электронными переходами в ионах кобальта (Co^{2+} и Co^{3+}), координированных в кристаллической матрице имплантированного и термически обработанного горного хрусталя. Доказано формирование в облученной кварцевой матрице самостоятельной ультрадисперсной фазы шпинелида. Сделан вывод о принадлежности новообразованной фазы к частично обращенной кобальтовой шпинели.

Заключение. С учетом квантово-оптических свойств кобальтовой шпинели (лазерные затворы) методика ионно-лучевой модификации кристаллических структур минералов, в частности кварца, является весьма перспективной в области создания новых композитных материалов на основе природного и искусственного минерального сырья.

Ключевые слова: кварц, ионная имплантация, кобальт, оптические спектры поглощения, кобальтовая шпинель

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование: эксперименты по ионной имплантации выполнены в рамках Госзадания КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН, № АААА-А18-118041760011-2.

Для цитирования: Бахтин А.И., Мухаметшин А.В., Лопатин О.Н., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И. Оптические спектры поглощения и кристаллохимия кварца, имплантированного ионами кобальта. *Известия высших учебных заведений. Геология и разведка*. 2020;63(5):57—66. <https://doi.org/10.32454/0016-7762-2020-63-5-57-66>

Статья поступила в редакцию 05.07.2020

Принята к публикации 30.11.2020

Опубликована 30.08.2021

* Автор, ответственный за переписку

OPTICAL ABSORPTION SPECTRA AND CRYSTAL CHEMISTRY OF QUARTZ IMPLANTED WITH COBALT IONS

ANATOLII I. BAKHTIN¹, ADIB V. MUKHAMETSHIN^{1,*}, OLEG N. LOPATIN¹, VALERII F. VALEEV²,
VLADIMIR I. NUZHIDIN², RUSTAM I. KHAIBULLIN²

¹ Kazan (Volga) Federal University
4/5, Kremlyovskaya str., Kazan 420008, Russia

² Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC "Kazan Scientific Center" of RAS
10/7, Sibirsky tract, Kazan 420029, Russia

ABSTRACT

Background. High-dose implantation of cobalt ions into the crystal structure of natural colourless quartz was carried out. Samples of crystal plates of rock crystal from the Svetlinskoye deposit in the South Urals plane-parallel were studied. All samples were crystallographically oriented perpendicular to the symmetry axis of the third order. Cobalt implantation into quartz was carried out using an ILU-3 ion-beam accelerator along the C axis of symmetry.

Aim. To determine the ranges of thermal annealing for a controlled change in the sample colour and to establish the crystal-chemical features of the changes occurring in quartz matrix due to ion-beam modification of mineral properties.

Materials and methods. Implantation modes included: room temperature, residual vacuum 10^{-5} torr, radiation dose from 1.0×10^{17} to 1.5×10^{17} ion/cm² at a constant ion current density of 10 μ A/cm². Post-implantation heat treatment was carried out in three stages. The control of crystallochemical changes was carried out using a highly sensitive spectrophotometer with a wide range of wavelengths.

Results. It was found that the revealed absorption bands are associated with electronic transitions in cobalt ions (Co²⁺ and Co³⁺) coordinated in the crystal matrix of implanted and heat-treated rock crystal. The formation of an independent ultradispersed spinel phase in the irradiated quartz matrix was confirmed. The newly formed phase belongs to a partially reversed cobalt spinel.

Conclusions. Taking into account the quantum-optical properties of cobalt spinel (laser shutters), the method of ion-beam modification of mineral crystal structures, quartz in particular, is highly promising in terms of creating new composite materials based on natural and artificial mineral raw materials.

Keywords: quartz, ion implantation, cobalt, optical absorption spectra, cobalt spinel

Conflict of interest: the authors declare no conflict of interest.

Financial disclosure: experiments on ion implantation were carried out within the framework of the State Assignment of the Federal Research Center of KazSC of RAS, No. AAAA-A18-118041760011-2.

For citation: Bakhtin A.I., Mukhametshin A.V., Lopatin O.N., Valeev V.F., Nuzhdin V.I., Khaibullin R.I. Absorption spectra and crystal chemistry of quartz implanted with cobalt ions. *Proceedings of higher educational establishments. Geology and Exploration*. 2020;63(5):57—66. <https://doi.org/10.32454/0016-7762-2020-63-5-57-66>

Manuscript received 05 July 2020

Accepted 30 November 2020

Published 30 August 2021

* Corresponding author

Кварц является важнейшим породообразующим минералом земной коры, вклад применения которого в различных областях промышленности и хозяйства невозможно переоценить. Аналогично имеется множество патентов, связанных с синтезом и модификацией кварцевой кристаллической матрицы как природного, так и искусственного происхождения.

В настоящее время в различных областях естествознания и промышленности широко используется метод ионно-лучевой обработки твердых тел с целью модификации их структурных и физических свойств. Методика ионной имплантации позволяет с прецизионной точностью внедрять дозированное количество примеси в приповерхностный слой любой твердотельной матрицы. Поскольку при этом высокие дозы облучения приводят зачастую к структурной аморфизации приповерхностных слоев, для рекристаллизации структуры и разгона внедренной примеси по объему предполагается последующая термическая обработка. Известно большое количество работ по высокодозной (более чем 10^{16} ион/см²) имплантации ионов переходных химических элементов в кристаллические матрицы различных диэлектриков, в том числе в матрицу кварца. Ранее было показано, что в зависимости от величины дозы имплантации и режимов постимплантационного отжига внедренные в кристалл диэлектрика металлические ионы могут либо изоморфно замещать атомы исходной кристаллической мишени, либо коагулировать и находиться в облученном слое в виде ультрадисперсной металлической фазы или в виде самостоятельных структурных преципитатов (т.е. соединений).

Одним из немаловажных следствий структурного вхождения имплантированных элементов в минеральные матрицы является существенное изменение первичной окраски минералов. В работах японских и португальских исследователей [9—11] показана возможность получения наведенной окраски в образцах кварца и других минералов путем имплантации в их структуру ионов различных переходных химических элементов. Авторы этих работ добились изменения окраски бесцветных кристаллов синтетического кварца на коричневую (железо), розовую (медь) и голубую (ниобий). Однако они не определили структурного положения и валентного состояния внедренных химических элементов, ограничившись лишь констатацией факта окрашивания кристаллов.

В настоящей работе описаны эксперименты по высокодозной имплантации ионов кобальта

в кристаллическую структуру природного кварца (горного хрусталя). Представлены результаты исследования влияния ионного облучения и последующего термического отжига на оптические свойства горного хрусталя. Целями исследований являлись контроль за возможным изменением окраски исходно бесцветных кристаллов и определение фазово-структурного состояния примеси кобальта, внедренной в кварцевую матрицу.

Материалы и методы

Образцами для исследований служили природные кристаллы горного хрусталя Светлинского месторождения Южного Урала. При подготовке кристаллов к имплантации из них вырезались тонкие (1—3 мм) плоскопараллельные пластины, перпендикулярные оси симметрии третьего порядка, плоскости среза которых обрабатывались алмазными абразивами с высокой степенью чистоты.

Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов кобальта в пластины кварца выполнялась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} торр. Доза облучения варьировалась в пределах от $1,0 \times 10^{17}$ до $1,5 \times 10^{17}$ ион/см² при постоянной плотности ионного тока, равной 10 мкА/см². С целью отжига радиационных дефектов, перераспределения примеси кобальта по объему кристалла и ее оптической активации проводилась последующая термическая обработка образцов в камерной электропечи ПВК 1,6-5 при температурах 583, 750 и 950 °С в течение 60 минут в атмосфере воздуха.

Контроль над изменением окраски образцов производился визуально и методами абсорбционной оптической спектроскопии по методике, подробно описанной ранее [3, 4], в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн. Оптические спектры поглощения записывались в интервале длин волн 200—3500 нм на стандартизированном спектрофотометре SHIMADZU UV 3600.

Результаты и обсуждение

Следует отметить, что, в отличие от предыдущих опытов авторского коллектива [2—4], высокодозная имплантация ионов кобальта в бесцветные прозрачные пластины горного хрусталя не привела к существенному изменению цветовых характеристик образцов и изменению их колориметрических параметров. В результате имплантации ионов кобальта образцы хрусталя приобретают сероватый оттенок, густота и насыщенность которого

возрастает с ростом дозы облучения. При этом приповерхностные слои пластин кварца, имплантированных с максимальной дозой, приобретают четко выраженный металлический блеск. Возникновение подобного рода оптических явлений в прозрачных диэлектриках объясняется радиационным повреждением кристаллической структуры облученной матрицы при ее обработке высокоэнергетичным потоком ионов [6, 12]. Это приводит к появлению в приповерхностном слое матрицы различного рода структурных дефектов, электронно-дырочных центров, а также к образованию на определенной глубине облученной матрицы новообразованной мелкодисперсной фазы внедренной примеси, некогерентной структуре исходной матрицы.

С целью определения толщины модифицированного ионной имплантацией слоя кварца и оценки величины концентрации внедренной примеси кобальта были проведены расчеты в рамках компьютерной программы SRIM-2010 [13], моделирующей процессы внедрения (имплантации) ионов различных химических элементов в твердотельную матрицу. Результаты моделирования

Рис. 1. Глубинный профиль распределения примеси кобальта в кварце, имплантированном однозарядными ионами кобальта с энергией 40 кэВ и дозой $1,5 \times 10^{17}$ ион/см². Рассчитанные в рамках программы SRIM [13] значения концентрации представлены круглыми символами, а аппроксимация их глубинного распределения функцией Гаусса — сплошной линией

Fig. 1. Depth profile of cobalt concentration distribution in the quartz implanted with singly charged cobalt ions with an energy of 40 keV and a dose of 1.5×10^{17} ion / cm². Here the values of concentration calculated in the frame of SRIM program [13] are represented by round symbols, and the approximation of depth distribution by the Gaussian function is shown by a solid line

имплантации ионов кобальта с энергией 40 кэВ в матрицу кварца представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка, распределение концентрации имплантированной примеси кобальта неоднородно по глубине (имеет гауссовоподобную форму) с пиком концентрации кобальта (~40 ат.%), расположенным на расстоянии 36 нм от поверхности кварцевой пластины. Основная часть примеси кобальта (порядка 96% от общего числа имплантированных ионов) залегает в поверхностном слое толщиной 70 нм. Очевидно, что столь высокая концентрации кобальта в поверхностном слое приводит к преципитации примеси в форме наночастиц металлического кобальта, о чем свидетельствуют результаты дифференциального термоманитного анализа имплантированных кобальтом образцов кварца. В результате последующего высокотемпературного отжига в атмосфере воздуха происходит окисление кобальта и формирование в поверхностном слое кварца мелкодисперсной фазы шпинели Co_3O_4 (или $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}(\text{Co}_2^{3+})_{\text{VI}}\text{O}_4$), как это следует из анализа представленных ниже оптических спектров поглощения.

В спектре поглощения образца монокристалла кварца, имплантированного ионами кобальта и отожженного в течение часа при температуре 750 °С, обнаруживаются полосы (в нм) 435, 485, 680, 750, 1220, 1350, 1520, 2920, 2960, 3025, 3120 (рис. 2). В спектре исходного кварца эти полосы поглощения отсутствуют. Поэтому можно считать, что все они обусловлены электронными переходами в ионах кобальта. Известно, что наиболее стабильными ионами кобальта являются Co^{2+} , Co^{3+} . Поэтому с ними и следует связывать указанные выше полосы поглощения в спектрах имплантированного кварца. Стабильность положения полос при различных температурах отжига свидетельствует о том, что ионы кобальта находятся в структурных позициях какой-то стабильной структуры. Таковой является кобальтовая шпинель $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}(\text{Co}_2^{3+})_{\text{VI}}\text{O}_4$. Факт формирования этой шпинели подтверждается также тем, что конфигурация наблюдаемых спектров поглощения имплантированного кобальтом кварца полностью идентична конфигурации спектров поглощения полимерных композиций, содержащих в себе нановолокна кобальтовой шпинели $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$, описанных в работе [8]. Образование шпинели в имплантированном слое кварца инициируется постимплантационным отжигом и усиливается при температурах 590—750 °С. При температурах выше 900 °С мелкодисперсная фаза шпинели, по-видимому, полностью растворяется в матрице

кварца, поскольку ее полосы поглощения исчезают в образце, отожженном при температуре 950 °С.

В нормальной структуре шпинели Co^{2+} заселяет тетраэдрические, а ионы Co^{3+} — октаэдрические позиции. Так как тетраэдрическое электрическое поле в 4/9 раза слабее октаэдрического и характеризуется более близким к друг другу расположением электронных уровней энергии, то наиболее длинноволновые полосы поглощения в спектре кварца, имплантированного кобальтом, следует связать с ионами $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}$. Схема уровней энергии иона Co^{2+} ($3d^7$) в поле тетраэдра с симметрией T_d показана на рисунке 3а. Здесь же показана энергия уровней в единицах параметра кристаллического поля Dq . Энергия уровня 4T_1 определяется не только величиной Dq , но и значением параметра межэлектронного отталкивания B уровней 4T_1 термов 4F и 4P как величиной отталкивания самих этих термов друг от друга. Из схемы (рис. 3) следует, что наиболее длинноволновая полоса поглощения ионов $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}$ по энергии составляет $10xDq$ и отвечает электронному переходу ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$. В спектре данная полоса находится в районе 3000 нм и состоит из четырех компонент, 2920, 2960, 3025, 3120 нм вследствие расщепления уровня ${}^4T_2(F)$ на четыре подуровня спин-орбитальными взаимодействиями в соответствии со спиновой мультиплетностью этого уровня 4. Среднее арифметическое значение энергии уровня ${}^4T_2(F)$ оказывается равным 3328 см^{-1} , откуда следует, что значение Dq должно составлять 333 см^{-1} . Следующая полоса поглощения ионов $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}$ отвечает переходу ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ с энергией

около $18xDq$. Подставляя сюда значение $Dq = 333 \text{ см}^{-1}$, получаем энергию этой полосы поглощения 5994 см^{-1} , что соответствует длине волны 1668 нм. В этом районе действительно находится полоса поглощения 1520 нм с энергией 6580 см^{-1} . Ее можно отнести к переходу ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ в ионах $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}$. Положение третьей полосы поглощения перехода ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ иона $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}$ определяется по следующему алгоритму. Разность энергий термов 4P и 4F составляет $15xB$ [7], тогда как переходу ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ должна отвечать энергия порядка $12xDq + 15xB$. Подставляя сюда величину $Dq = 333 \text{ см}^{-1}$ и характерное для иона Co^{2+} в тетраэдре значение $B = 600 \text{ см}^{-1}$ [7], получим энергию 12996 см^{-1} , которой отвечает длина волны 769 нм. В этом районе в спектре имплантированного кобальтом кварца действительно имеется полоса поглощения 750 нм ($13\,300 \text{ см}^{-1}$). В итоге к ионам $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}$ в спектре имплантированного кобальтом кварца следует отнести полосы поглощения (в нм) (2920, 2960, 3025, 3120), 1520, 750 и отнести их к электронным переходам с уровня основного состояния ${}^4A_2(F)$ на возбужденные уровни ${}^4T_2(F)$, ${}^4T_1(F)$, ${}^4T_1(P)$ соответственно. Более точные значения параметров кристаллического поля Dq и B можно получить из уравнений электростатических взаимодействий, приведенных в работе [5]. Используя данные уравнения, провели теоретический расчет энергии уровней $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}$ в имплантированном кобальтом кварце. Помимо этого, методом наименьших квадратов отклонений экспериментальных и теоретических значений этих уровней произведена оптимизация значений

Рис. 2. Оптический спектр поглощения кварца, имплантированного ионами кобальта с дозой $1,5 \times 10^{17}$ ион/см² и последовательно отожженного в воздушной среде при $T = 750 \text{ °C}$ в течение 60 минут

Fig. 2. Optical absorption spectrum of quartz implanted with cobalt ions with a dose of 1.5×10^{17} ion/cm² and sequentially annealed in air at $T = 750 \text{ °C}$ for 60 minutes

Рис. 3. Схема уровней энергии ионов кобальта, имплантированных в кварц, в кристаллическом поле: а) тетраэдра (симметрия T_d) и б) октаэдра (симметрия O_h)

Fig. 3. Diagram of energy levels of cobalt ions implanted into quartz in crystal field of a tetrahedron (T_d symmetry) and an octahedron (O_h symmetry)

параметров кристаллического поля Dq и B с использованием при этом в качестве начальных значений $Dq = 333 \text{ см}^{-1}$, $B = 600 \text{ см}^{-1}$. Оптимальные их значения оказались следующими: $Dq = 360 \text{ см}^{-1}$, $B = 580 \text{ см}^{-1}$. Энергии уровней, отвечающих данным параметрам кристаллического поля, приведены в таблице.

В кобальтовой шпинели количество ионов $\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}$ вдвое больше, чем $\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}$. Поэтому ионы Co^{3+} также должны проявляться в спектрах поглощения имплантированного кобальтом кварца. Ион Co^{3+} имеет электронную конфигурацию $3d^6$ и в высокоспиновом состоянии в октаэдрах порождает одну полосу поглощения перехода ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^5E(D)$, находящуюся в районе 680—900 нм ($11\,000$ — $15\,000 \text{ см}^{-1}$) [7]. Уровень ${}^5E(D)$ иона $\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}$ эффектом Яна — Теллера расщепляется на два подуровня, и поэтому в спектре обычно наблюдаются две полосы поглощения указанного перехода. Величина расщепления обычно составляет 2500 — 3500 см^{-1} [7]. С ионами $\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}$ имплантированного кварца можно связать две полосы поглощения — 435 нм ($23\,000 \text{ см}^{-1}$) и 750 нм

($13\,300 \text{ см}^{-1}$) и отнести их к двум компонентам перехода ${}^5T_2(D) \rightarrow {}^5E(D)$.

Однако получающаяся очень большая величина расщепления 9700 см^{-1} уровня ${}^5E(D)$ не позволяет этого сделать. Более вероятно связать данные полосы поглощения с ионами $\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}$, находящимися в низкоспиновом состоянии. Следует отметить, что подобное явление характерно для большинства комплексов трехвалентного кобальта в октаэдрах (рис. 36), когда основным состоянием является уровень ${}^1A_1(t_{2g}^6)$, а возбужденными — уровни 3T_1 , 3T_2 , 1T_1 , 1T_2 в конфигурации $t_{2g}^5e_g^1$. В этом случае обычно наблюдается две полосы поглощения спин-разрешенных переходов ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ и ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, находящихся в области $14\,000$ — $30\,000 \text{ см}^{-1}$ (350 — 714 нм), а в спектрах синтетического граната и корунда — в диапазоне $14\,000$ — $23\,000 \text{ см}^{-1}$ (435 — 714 нм) [7]. Именно эти — последние полосы поглощения, скорее всего, и наблюдаются в спектре имплантированного кобальтом кварца. Полосу поглощения 750 нм ($13\,300 \text{ см}^{-1}$) следует связать с переходом ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$, а полосу 435 нм ($23\,000 \text{ см}^{-1}$) — с переходом

Таблица 1. Положение полос поглощения в спектрах имплантированного кобальтом кварца и их отнесение к электронным переходам в ионах кобальта из основного состояния на возбужденные уровни, соответствующие этим полосам поглощения. Приводятся значения параметров кристаллического поля Dq , B , C , отвечающие ионам кобальта, и теоретические энергии уровней, вычисленные на их основе

Table 1. Position of absorption bands in the spectra of cobalt-implanted quartz and their assignment to electronic transitions in cobalt ions from the ground state to excited levels corresponding to these absorption bands. The values of the parameters of the crystal field Dq , B , C corresponding to cobalt ions and the theoretical energies of the levels calculated on their basis are given

Положение полос поглощения нм см^{-1}	$\text{Co}_{\text{IV}}^{2+}$ ${}^4A_2(F) \rightarrow$ Теоретич. энергия Уровень см^{-1}	$\text{Co}_{\text{VI}}^{2+}$ ${}^4T_1(F) \rightarrow$ Теоретич. энергия Уровень см^{-1}	$\text{Co}_{\text{VI}}^{3+}$ ${}^1A_2(t_{2g}^6) \rightarrow$ Теоретич. энергия Уровень см^{-1}	$\text{Co}_{\text{IV}}^{3+}$ ${}^5E(D) \rightarrow$ Теоретич. энергия Уровень см^{-1}
435 23000			${}^1T_2(t_{2g}^5e_g^1)$ 22996	
485 20600		${}^4T_1(P)$ 20666		
680 14700		${}^4A_2(F)$ 14908		
750 13300	${}^4T_1(P)$ 13323		${}^1T_1(t_{2g}^5e_g^1)$ 13300	
1220 8200				${}^5T_2(D)$ 8200
1350 7400		${}^4T_2(F)$ 6908		
1520 6580	${}^4T_1(F)$ 6177			
2920 3425	} ${}^4T_2(F)$ 3600			
2960 3378				
3025 3305				
3120 3205				
Параметры кристаллического поля	$Dq = 360 \text{ см}^{-1}$ $B = 580 \text{ см}^{-1}$	$Dq = 800 \text{ см}^{-1}$ $B = 990 \text{ см}^{-1}$	$Dq = 1600 \text{ см}^{-1}$ $B = 607 \text{ см}^{-1}$ $C = 2700 \text{ см}^{-1}$	$Dq = 820 \text{ см}^{-1}$

$^1A_1 \rightarrow ^1T_2$. Переходы на уровни 3T_1 , 3T_2 запрещены по спину и в записанных спектрах не проявились.

Если принять за нуль уровень основного состояния $^1A_1(t_{2g}^6)$ иона Co_{VI}^{3+} , то энергия (E) его возбужденных уровней в параметрах Рака составит: $E(^1T_1) = 10xDq - C$; $E(^1T_2) = 10xDq + 16xB - C$, [1, 5, 7]. Разность энергий этих двух уровней, 1T_1 и 1T_2 , равняется $16xB$, а в оптических спектрах она составляет 9700 см^{-1} . Откуда следует значение $B = 606\text{ см}^{-1}$. Полагая, что $C/B = 4,5$, как это зачастую принято в спектроскопии, находим параметр $C = 2700\text{ см}^{-1}$ и вычисляем $Dq = 1600\text{ см}^{-1}$. Низкоспиновое состояние иона Co_{VI}^{3+} обычно имеет место, когда выполняется неравенство $Dq > 2xB$ [7]. Найденные параметры Dq и B показывают, что указанное неравенство применительно к ионам Co_{VI}^{3+} в имплантированных кобальтом образцах соблюдается. Это подтверждает сделанную интерпретацию полос поглощения 437, 750 нм в спектре имплантированного кобальтом кварца (см. табл.).

Слабую широкую полосу поглощения 1220 нм (8200 см^{-1}) в спектре имплантированного кобальтом кварца можно отнести к электронному переходу $^5E(D) \rightarrow ^5T_2(D)$ в ионах Co^{3+} в тетраэдрических позициях кобальтовой шпинели. Данному переходу отвечает энергия $10xDq$. Откуда следует значение Dq в тетраэдре = 820 см^{-1} . Это значение весьма близко к величине $(4/9) \times Dq(\text{окт.}) = (4/9) \times 1600\text{ см}^{-1} = 710\text{ см}^{-1}$, что подтверждает отнесение полосы 1220 нм к ионам Co_{IV}^{3+} . Выше отмечалось, что в спектре кобальтовой шпинели, образующейся в имплантированном кварце, присутствуют полосы поглощения ионов Co^{2+} в октаэдрических позициях шпинели. Это значит, что структура кобальтовой шпинели является частично инверсированной (обращенной). Инверсия выражается в частичном вхождении ионов Co^{2+} в октаэдрические позиции, а ионов Co^{3+} — в тетраэдрические позиции шпинели, а также это подтверждается наличием полосы поглощения 1220 нм ионов Co_{IV}^{3+} в спектре имплантированного кобальтом кварца.

Исходя из вышеприведенных расчетов глубины модифицированного слоя (см. рис. 1), а также на основании результатов проведенных ранее экспериментальных исследований [3, 4] и литературных данных [12] уместно заключить, что все вышеперечисленные оптические явления, наблюдаемые в процессе ионно-лучевой модификации кварца с последующим отжигом, протекают

на глубине до 100 нм от поверхности облучаемой кварцевой матрицы.

Заключение

Анализ результатов проведенных оптических исследований образцов горного хрусталя, содержащего имплантированную примесь кобальта, позволяет утверждать следующее.

Спектры поглощения имплантированного кобальтом кварца представляют суперпозицию различных полос поглощения, характерных для октаэдрических и тетраэдрических комплексов, двух- и трехвалентных ионов кобальта. Доминируют в спектрах полосы поглощения ионов Co_{VI}^{3+} и Co_{IV}^{2+} . В подчиненном количестве присутствуют полосы поглощения ионов Co_{VI}^{2+} и Co_{IV}^{3+} . Наличие вышеназванных полос и соотношение их интенсивностей в оптических спектрах указывает на то, что в имплантированном поверхностном слое кварца образуется кобальтовая шпинель. Факт формирования этой шпинели подтверждается также тем, что конфигурация наблюдаемых спектров поглощения имплантированного кобальтом кварца полностью идентична конфигурации спектров поглощения полимерных композиций, содержащих в себе нановолокна кобальтовой шпинели $Co^{2+}Co_2^{3+}O_4$, описанных в работе [8]. Образование шпинели в имплантированном слое кварца инициируется постимплантационным отжигом и усиливается при температурах 590—750 °С. При температурах выше 900 °С мелкодисперсная фаза шпинели растворяется в матрице горного хрусталя, и ее полосы поглощения не детектируются. Структура шпинели является частично инверсированной, о чем свидетельствует наличие в ней ионов Co^{2+} в октаэдрах и ионов Co^{3+} в тетраэдрах. Шпинель характеризуется повышенной ковалентностью связи в полиэдрах кобальта. Об этом свидетельствует несколько пониженное значение параметров кристаллического поля (Dq) в сравнении с их обычными значениями для ионов Co^{2+} , Co^{3+} в кислородных октаэдрах и тетраэдрах. Принимая во внимание квантово-оптические свойства кобальтовой шпинели, которая является рабочей средой для изготовления лазерных затворов, можно заключить, что предложенная в данной работе методика ионно-лучевой модификации оптических свойств кварца является весьма перспективной в области создания новых композитных материалов на основе природного и искусственного минерального сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964. 360 с.
2. 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.
3. Лопатин О.Н. Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 206 с.
4. Лопатин О.Н., Николаев А., Хайбуллин Р. Ионно-лучевая модификация свойств природных алмазов. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 125 с.
5. Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 324 с.
6. Руссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983. 360 с.
7. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 226 с.
8. George G., Anandhan S. A Comparative Study on the Physico-chemical Properties of SolGel Electrospun Cobalt Oxide Nanofibres from Two Different Polymeric Binders // The Royal Society of Chemistry. 2015. Vol. 5. P. 81429—81437. DOI: 10.1039/C5RA11135H.
9. Marques C., Falcão A., da Silva R.C., Alves E. Structural and optical characterization of topaz implanted with Fe and Co ions // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. Sect. B: Beam Interact. with Mater. and Atoms. 2002. Vol. 191. P. 204—208. DOI: 10.1016/S0168-583X(02)00582-7
10. Saito Y., Kumagai H., Suganomata S. Coloration of Quartz by Metal-Ion Implantation // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Vol. 24. P. 1115—1116. DOI: 10.1143/JJAP.24.1115
11. Saito Y., Horie H., Suganomata S. Coloration of sapphire by Co ion implantation // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. Sect. B: Beam Interact. with Mater. and Atoms. 1991. Vol. 59/60. P. 1173—1176. DOI: 10.1016/0168-583X(91)95788-F
12. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 280 p.
13. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM — The stopping and range of ions in matter // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. Sect. B: Beam Interact. with Mater. and Atoms. 2010. Vol. 268. P. 1818—1823. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091. SRIM software can be downloaded at <http://www.srim.org/> (дата доступа: 25.02.2021).

REFERENCES

1. Bal'hauzen K. Introduction to the theory of the field of ligands. Moscow: "Mir", 1964. 360 p. (In Russian).
2. Lopatin, O.N., Khaibullin R.I., Ibragimov Sh.Z., Bakhtin A.I., Khaibullin I.B. Implantation of iron ions into the crystalline structure of natural quartz // Izv. Universities. Geology and exploration. 2002. No. 6. P. 35—41 (In Russian).
3. Lopatin O. Ion implantation of minerals and their synthetic analogues. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 206 p. (In Russian).
4. Lopatin O., Nikolaev A., Khaibullin R. Ion-beam modification of the properties of natural diamonds. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 125 p. (In Russian).
5. Marfunin A.S. Introduction to the physics of minerals. Moscow: "Nedra", 1974. 324 p. (In Russian).
6. Rissel H., Ruge I. Ion implantation. Moscow: "Nauka", 1983. 360 p. (In Russian).
7. Sviridov D.T., Sviridova R.K., Smirnov Yu.F. Optical spectra of transition metal ions in crystals. Moscow: "Nauka", 1976. 226 P. (In Russ.).
8. George G., Anandhan S. A Comparative Study on the Physico-chemical Properties of SolGel Electrospun Cobalt Oxide Nanofibres from Two Different Polymeric Binders // The Royal Society of Chemistry. 2015. Vol. 5. P. 81429—81437. DOI: 10.1039 / C5RA11135H
9. Marques C., Falcão A., da Silva R.C., Alves E. Structural and optical characterization of topaz implanted with Fe and Co ions // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. Sect. B: Beam Interact. with Mater. and Atoms. 2002. Vol. 191. P. 204—208. DOI: 10.1016 / S0168-583X (02) 00582-7
10. Saito Y., Kumagai H., Suganomata S. Coloration of Quartz by Metal-Ion Implantation // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Vol. 24. P. 1115—1116. DOI: 10.1143/JJAP.24.1115
11. Saito Y., Horie H., Suganomata S. Coloration of sapphire by Co ion implantation // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. Sect. B: Beam Interact. with Mater. and Atoms. 1991. Vol. 59/60. P. 1173—1176. DOI: 10.1016/0168-583X(91)95788-F
12. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 280 P.
13. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM — The stopping and range of ions in matter // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. Sect. B: Beam Interact. with Mater. and Atoms. 2010. Vol. 268. P. 1818—1823. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091. SRIM software can be downloaded at <http://www.srim.org/> (access date 25.02.2021).

ВКЛАД АВТОРОВ / AUTHOR CONTRIBUTIONS

Бахтин А.И. — внес вклад в разработку концепции статьи, подготовил текст статьи, интерпретировал оптические спектры поглощения, произвел расчеты параметров кристаллического поля, окончательно утвердил публикуемую версию статьи и согласен принять на себя ответственность за все аспекты работы.

Мухаметшин А.В. — инициатор статьи, внес вклад в разработку концепции работы, подготовил текст статьи, занимался подготовкой образцов, съемкой на оптическом спектрофотометре и отжигом образцов в электропечи.

Лопатин О.Н. — предоставил материалы для исследований, провел обзор геологической информации, внес вклад в разработку концепции статьи, интерпретировал оптические спектры поглощения.

Валеев В.Ф. — проводил эксперименты по ионной имплантации в горный хрусталь.

Нуждин В.И. — технически обеспечивал работу ионно-лучевого ускорителя, проводил эксперименты по ионной имплантации в горный хрусталь.

Хайбуллин Р.И. — проводил пробоподготовку образцов для экспериментов по ионному облучению и расчеты профилей глубинного распределения концентрации примеси кобальта в горном хрустале, участвовал в написании статьи.

Anatoliy I. Bakhtin — made the main contribution to the development of the concept of the article, prepared the text of the article, interpreted optical absorption spectra, performed calculations of crystal field parameters, finally approved the published version of the article and agreed to take responsibility for all aspects of the work.

Adib V. Mukhametshin — initiator of the article, contributed to the development of the concept of the article, prepared samples, carried out shooting on an optical spectrophotometer and annealing the samples in an electric furnace.

Oleg N. Lopatin — provided materials for research, reviewed geological information, contributed to the development of the concept of the article, interpreted the optical absorption spectra.

Valerii F. Valeev — conducted experiments on ion implantation into rock crystal.

Vladimir I. Nuzhdin — realized technical support for the operation of the ion-beam accelerator, carried out experiments on ion implantation into rock crystal.

Rustam I. Khaibullin — made sample preparation for experiments on ion irradiation, performed the calculations of depth profiles of cobalt concentration in rock crystal, taken parts in writing an article.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Бахтин Анатолий Иосифович — профессор, доктор геолого-минералогических наук, ФГБОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

4/5, Кремлевская ул., г. Казань 420008, Республика Татарстан, Россия

e-mail: an.i.bakhtin@gmail.com

тел.: +7 (843) 233-77-53

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1084-4752>

Anatolii I. Bakhtin — Prof., Dr. of Sci. (Geol.-Min.), Kazan Federal University.

4/5, Kremlyovskaya str., Kazan 420008, Republic of Tatarstan, Russia

e-mail: an.i.bakhtin@gmail.com

tel.: +7 (843) 233-77-53

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1084-4752>

Мухаметшин Адиб Вильдарович* — аспирант кафедры минералогии и литологии ФГБОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

4/5, Кремлевская ул., г. Казань 420008, Республика Татарстан, Россия

e-mail: adib.mv@gmail.com

тел.: +7 (987) 290-97-95

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4226-865X>

SPIN-код: 8047-0760

Adib V. Mukhametshin* — postgraduate student at Department of mineralogy and lithology of Kazan Federal University.

4/5, Kremlyovskaya str., Kazan 420008, Republic of Tatarstan, Russia

e-mail: adib.mv@gmail.com

tel.: +7 (987) 290-97-95

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4226-865X>

SPIN-code: 8047-0760

Лопатин Олег Николаевич — профессор, доктор геолого-минералогических наук ФГБОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

4/5, Кремлевская ул., г. Казань 420008, Республика Татарстан, Россия

e-mail: oleg.lopatin@kpfu.ru

тел.: +7 (843) 233-77-53

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0503-8959>

Oleg N. Lopatin — Prof., Dr. of Sci. (Geol.-Min.), Kazan Federal University.

4/5, Kremlyovskaya str., Kazan 420008, Republic of Tatarstan, Russia

e-mail: oleg.lopatin@kpfu.ru

tel.: +7 (843) 233-77-53

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0503-8959>

Валеев Валерий Фердинандович — научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

10/7, Сибирский тракт, г. Казань 420029, Республика Татарстан, Россия

e-mail: valeev@kfti.knc.ru

тел.: +7 (843) 272-12-41

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6042-2833>

Valerii F. Valeev — research scientist at Zavoisky Physical-Technical Institute — Subdivision of the Federal Research Center “Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences”.

10/7, Siberian tract, Kazan 420029, Republic of Tatarstan, Russia

e-mail: valeev@kfti.knc.ru

tel.: +7 (843) 272-12-41

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6042-2833>

Нуждин Владимир Иванович — старший научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

10/7, Сибирский тракт, г. Казань 420029, Республика Татарстан, Россия

e-mail: nuzhdin@kfti.knc.ru

тел.: +7 (843) 272-12-41

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9454-1865>

Vladimir I. Nuzhdin — senior research scientist at Zavoisky Physical-Technical Institute — Subdivision of the Federal Research Center “Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences”.

10/7, Siberian tract, Kazan 420029, Republic of Tatarstan, Russia

e-mail: nuzhdin@kfti.knc.ru

tel.: +7 (843) 272-12-41

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9454-1865>

Хайбуллин Рустам Ильдусович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

10/7, Сибирский тракт, г. Казань 420029, Республика Татарстан, Россия

e-mail: rik@kfti.knc.ru

тел.: +7 (843) 231-91-09

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2335-6734>

SPIN-код: 1764-4787

Rustam I. Khaibullin — Cand. of Sci. (Phys. and Math.), senior research scientist at Zavoisky Physical-Technical Institute — Subdivision of the Federal Research Center “Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences”.

10/7, Siberian tract, Kazan 420029, Republic of Tatarstan, Russia

e-mail: rik@kfti.knc.ru

tel.: +7 (843) 231-91-09

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2335-6734>

SPIN-code: 1764-4787

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author