

УДК 549.211:549.091.7

К ВОПРОСУ О «ЧЕРНЫХ БРИЛЛИАНТАХ»

О.Н. Лопатин, Р.И. Хайбуллин, А.Г. Николаев, В.И. Нурждин

Аннотация

В статье описана методика ионно-лучевой обработки природных кристаллов алмаза легкими по массе ионами инертного химического элемента (гелия) с дозой облучения в диапазоне от $0.2 \cdot 10^{16}$ – $2.0 \cdot 10^{17}$ ион/см². Представлены результаты проведенных экспериментов: в зависимости от режимов имплантации, алмазы приобрели желтый и черный цвет окраски.

Ключевые слова: алмаз, ионная имплантация, геммология, кристаллохимические особенности, драгоценные камни.

*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...*

М.В. Ломоносов, 1763 г.

1. 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: $O^7_h = Fd3m$, $Z = 8$, $a = 3.57 \text{ \AA}$, межатомное расстояние C–C = 1.54 \AA . Алмазоподобной структурой обладает 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 так называемым «трубкам взрыва», или кимберлитовым диатремам.

В качестве примеров можно назвать известные месторождения Кимберли (ЮАР), Мирный (Якутия) и др. В промышленных условиях синтетические алмазы получают различными способами. Приоритет в этом отношении принадлежит американской корпорации «Дженерал Электрик», опубликовавшей патент в 1955 г., хотя еще в 1939 г. 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 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), то есть алмаз представляет собой самый твердый минерал на Земле. Неслучайно его греческое название *адамас* в переводе 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 являются исключительно редкими и имеют собственные имена. К примеру: «Куллинан» – 3025 карат, «Эксельсиор» – 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 пастельные тона: бледно-розовый, бледно-желтый, бледно-голубой. Дефектные алмазы с механическими инородными включениями и примесями отличаются грязно-коричневым или грязно-черным цветом, называются *борт*, *карбонадо* и используются в технических целях. Особый и весьма редко реализуемый в природных условиях случай – когда алмазы окрашены в яркие цвета, причем равномерно по всему объему кристалла. Такая сочная и однотонная окраска называется фантазийной, и именно такие алмазы характеризуются наиболее высокой рыночной стоимостью. В связи с редкостью подобных камней их рынок в настоящее время весьма специфичен: наиболее часто продажа осуществляется зачастую через специализированные аукционы наподобия 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, созданный средствами массовой информации вокруг так называемых *черных бриллиантов*. Таким образом, существует значительный финансовый стимул облагораживания алмазов, то есть получения фантазийной окраски их искусственным путем.

В геммологии неоднократно предпринимались попытки облагораживания алмазов и на сегодняшний день известен ряд способов придания бесцветным камням фантазийной окраски. Считая излишним воспроизводить здесь научную дискуссию по данной проблеме, заметим только, что данные способы облагораживания алмазов можно определить как весьма энерго- и ресурсозатратные.

Как правило, технологии облагораживания, описываемые в патентах на изобретения [4–8], включают 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 соизмеримы с затратами по добыче и обработке аналогичных природных камней, а нередко даже превышают их. К тому же иногда облагороженные алмазы несут вторичную радиоактивность, как результат воздействия на них жесткого первичного излучения, что автоматически исключает их попадание на Мировой рынок бриллиантов.

Аналогичный принцип термо- и баровоздействия для облагораживания алмазов положен в основу способа получения алмазов фантазийного красного цвета [9], обладающих устойчивой окраской. При этом весь цикл облагораживания включает этапы отжига в аппарате высокого давления (6–7 ГПа), термического воздействия при температуре более 2150 °С, облучения высокоэнергетичным потоком электронов и последующего отжига в вакууме при температуре не менее 1100 °С. Кроме весьма существенных энергетических затрат, недостатком данного способа является наличие определенных естественных ограничений в его применении: не все типы алмазов могут быть обработаны таким образом.

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-желтых кристаллов алмазов пучком ионов азота с энергией 70 кэВ и дозой 10^{17} ион/см². Вторым обязательным этапом является постимплантационная обработка имплантированных алмазов, а именно термический отжиг в вакууме при температуре порядка 650 °С в течение 2 ч. Конечным результатом применения способа является получение алмаза стойкой черной окраски. В патенте оговорено, что в результате реализации предлагаемого способа обработанные алмазы приобретают неравномерную недекоративную черную окраску тонкого приповерхностного слоя образцов, возникновение которой обусловлено частичной аморфизацией и графитизацией облученной зоны кристаллов и формированием в структуре алмаза преципитатных наночастиц состава (C₃N₄).

Следует признать, что вопрос графитизации алмаза в процессе ионно-лучевой обработки его кристаллов отнюдь не нов, он неоднократно обсуждался как в зарубежных, так и в отечественных научных литературных источниках (см. [11] и др.). Общеизвестным является факт радиационного повреждения кристаллической матрицы мишени в процессе имплантации в нее ионов любых химических элементов, нередко приводящей к полной деструктуризации и аморфизации последней. Имплантационное внедрение ионов химических элементов переходных групп достаточно часто сопровождается формированием в облучаемой матрице новообразований в виде наночастиц имплантируемого элемента, расположенных в приповерхностных участках облучаемых образцов твердых тел [12].

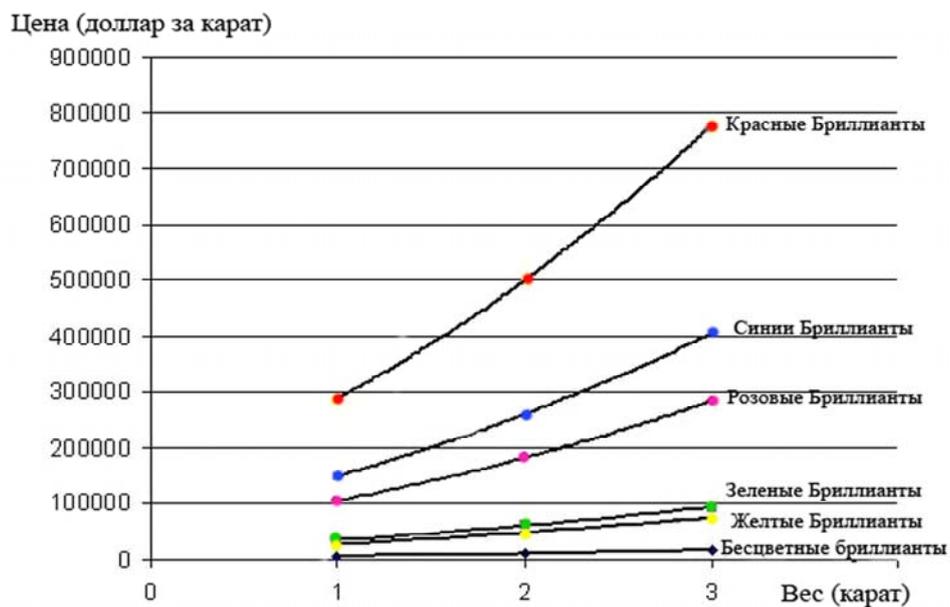


Рис. 1. Динамика изменения цен на различные фантазийные бриллианты по данным Rapaport Diamond Report (2009 г.)

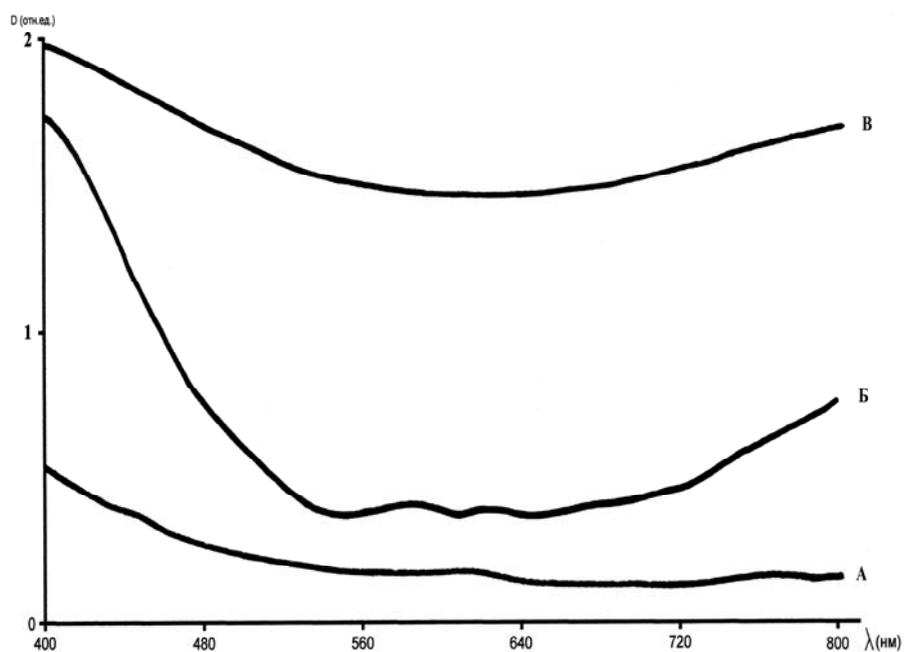


Рис. 2. Оптические спектры поглощения различных образцов алмаза: А) – исходного, бесцветного алмаза; Б) – алмаза, фантазийного ярко-желтого цвета, полученного путем имплантации ионов гелия с дозой $1.0 \cdot 10^{16}$ ион/см²; В) – алмаза, фантазийного черного цвета, полученного путем имплантации ионов гелия с дозой $7.0 \cdot 10^{16}$ ион/см²



Фото 1. Исходный бриллиант



Фото 2. Бриллиант фантазийного ярко-желтого цвета, полученного путем имплантации ионов гелия с дозой $1.0 \cdot 10^{16}$ ион/см²

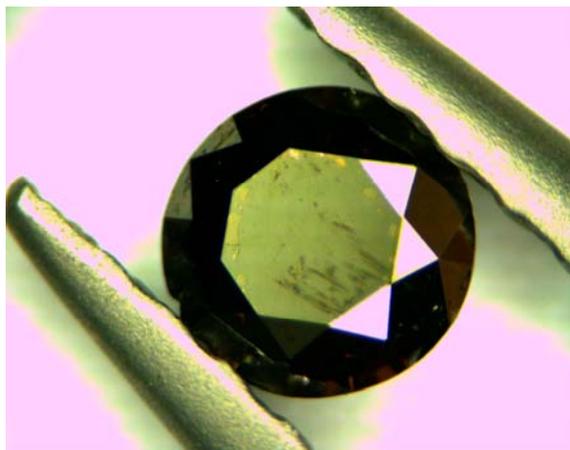


Фото 3. Бриллиант фантазийного черного цвета, полученного путем имплантации ионов гелия с дозой $7.0 \cdot 10^{16}$ ион/см²

2. 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 государственного университета при сотрудничестве с лабораторией радиационной физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН. На примере оксидных и силикатных минеральных матриц [13–23] на сегодняшний день накоплен значительный опыт изменения окраски драгоценных камней с использованием методики высокодозной ионной имплантации. Изучены кристаллохимические особенности целого ряда минералов-имплантантов, отработаны режимы их ионно-лучевой обработки и постимплантационного воздействия на них, выявлены возможные механизмы локализации имплантированных ионов в пространстве кристаллических структур различных минералов и их синтетических аналогов, что послужило основой для разработки нанотехнологии облагораживания драгоценных камней.

Методика ионной имплантации подразумевает нанотехнологическую ионно-лучевую обработку поверхности вещества потоком высокоэнергетичных 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/см² при постоянной плотности ионного тока порядка 10 мкА/см². 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 высокоэнергетичных ионов при высоких значениях дозы облучения нередко приводит 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), найденные на якутском руднике «Мирный» и любезно предоставленные для экспериментальных исследований руководством 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 (фото 1).

Проведена имплантация ионов легкого инертного химического элемента (гелия). Параметры ионно-лучевой обработки: энергия 40 кэВ, плотность ионного тока $I = 3.0 \pm 0.5$ мкА/см², доза облучения $1.0 \cdot 10^{16}$ ион/см², время имплантации 9 мин. Результат: бриллиант окрашен в ярко-желтый цвет с золотистым янтарным оттенком (фото 2). При изменении параметров ионно-лучевой обработки

в сторону увеличения, а именно при плотности ионного тока $I = 3.0 \pm 0.5$ мкА/см², дозе облучения $7.0 \cdot 10^{16}$ ион/см², времени имплантации 1 ч, второй бриллиант был окрашен в интенсивный черный цвет (фото 3). 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 микронзондовой оптической спектроскопии, описанной ранее [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.

3. Выводы

Актуальность и значимость выполненной работы подтверждена заявкой на патент Российской Федерации¹, в которой приоритет интеллектуальной собственности открытия закреплен в равновеликих долях за Казанским государственным университетом, Казанским физико-техническим институтом им. Е.К. Завойского КазНЦ 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 другими упомянутыми в настоящей статье подходами предлагаемая нами 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 Фариды Фагемовича Гумирова и начальника производства Ильдара Рафаэлевича Фахреева.

Работа выполнена при финансовой поддержке госконтракта по линии Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

¹ Заявка о выдаче патента РФ на изобретение «Способ получения алмазов фантазийного желтого и черного цвета» от 16.04.2010, регистрационный № 2010115317.

Summary

O.N. Lopatin, R.I. Khaibullin, A.G. Nikolaev, W.I. Nuzhdin. On the Issue of “Black Diamonds”.

The article describes the method of ion-beam treatment of diamond mother crystals by light-weight ions of inert chemical element (helium) with radiation dose of $0.2 \cdot 10^{16}$ – $2.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm². The results of the experiments are presented: depending on implantation conditions diamonds acquired yellow and black colours.

Key words: diamond, ion implantation, gemology, crysrallochemical peculiarities, gems.

Литература

1. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967. – 391 с.
2. Андерсон Б. Определение драгоценных камней. – М.: Мир, 1983. – 458 с.
3. Gems & Gemology in Review. Colored Diamonds. – California, USA, 2006. – 318 p.
4. Такеши С., Мурашев В.Н., Бланк В.Д., Мордкович В.Н., Ладыгин Е.А., Мусалитин А.М. Пат. 2293148 RU. Способ обработки алмазов. – Оpubл. 10.02.2007. – Бюл. № 4.
5. Ткаченко Ю.Б., Тимофеев И.В. Пат. 2281350 RU. Способ обработки окрашенных алмазов и бриллиантов для обесцвечивания и снятия напряжений. – Оpubл. 10.08.2006. – Бюл. № 22.
6. Туитчен Д.Д., Мартиноу Ф.М., Скарсбрук Д.А., Дорн Б.С.Ш., Кунер М.Э. Пат. 2314368 RU. Окрашенный алмаз. – Оpubл. 10.01.2008. – Бюл. № 1.
7. Карагезов Э.И. Пат. 2145365 RU. Способ облагораживания алмазов. – Оpubл. 10.02.2000. – URL: <http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>, свободный.
8. Безмен Н.И. Пат. 2178814 RU. Способ окрашивания некондиционных алмазов в черный цвет. – Оpubл. 27.01.2002. – URL: <http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>, свободный.
9. Винс В.Г. Пат. 2237113 RU. Способ получения алмазов фантазийного красного цвета. – Оpubл. 27.09.2004. – URL: <http://www1.fips.ru/wps/portal/Registers/>, свободный.
10. Jaewon P., Jaehyung L., Changwon S., Byungho C. Пат. 7604846 B2 US. Manufacturing method of colored diamond by ion implantation and heat treatment. – Оpubл. 20.10.2009. – URL: http://tu.espacenet.com/search97cgi/s97_cgi.exe?Action=FormGen&Template=ru/ru/number.hts, свободный.
11. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Гиппиус А.А., Заведеев Е.В., Власов И.И. Радиационное повреждение в алмазах при имплантации гелия // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, Вып. 9. – С. 1585–1589.
12. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994. – 280 p.
13. 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. Всесоюз. минерал. о-ва. – 2001. – № 4. – С. 122–127.
14. 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.
15. 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. Meth. Phys. Res. Sect. B. – 2003. – V. 206. – P. 277–281.

16. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Королев Э.А., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. 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., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 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 // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2006. – Т. 148, кн. 4. – С. 105–112.
19. 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 ионов марганца, железа и кобальта // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 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 // Зап. Рос. минерал. о-ва. – 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 // Geol. Ore Deposits. – 2007. – V. 49, No 7. – P. 652–658.
23. Guller S., Rameev B., Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Aktas B. EPR-study of Mn-implanted single crystal plates of TiO₂ rutile // J. Magn. Magn. Mater. – 2010. – V. 322. – P. 113–117.

Поступила в редакцию
25.01.10

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 им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: rik@kfti.knc.ru

Николаев Анатолий Германович – ассистент кафедры минералогии и петрографии Казанского государственного университета.

E-mail: anatolij-nikolaev@yandex.ru

Нуждин Владимир Иванович – научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: rik@kfti.knc.ru