

**На правах рукописи**

**Лопатин Олег Николаевич**

**ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ  
МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ**

**25.00.05 – минералогия, кристаллография**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук**

**Казань – 2010**

Работа выполнена на кафедре минералогии и петрографии Казанского  
(Приволжского) федерального университета

**Официальные оппоненты:** доктор геолого-минералогических наук,  
профессор Пеньков Иван Николаевич

доктор геолого-минералогических наук,  
профессор Горобец Борис Соломонович

доктор физико-математических наук,  
профессор Самойлович Михаил Исаакович

**Ведущая организация:** Институт геологии и геохимии УрО РАН  
(г. Екатеринбург)

Защита состоится « 16 » декабря 2010 г. в 14.30 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.081.09 в Казанском (Приволжском)  
федеральном университете по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5,  
КФУ, геологический факультет, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
им. Н. И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального  
университета.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью  
организации, просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул.  
Кремлевская, д. 18, КФУ, служба аттестации научных кадров. Факс:  
(843)2387601.

Автореферат разослан «    » ноября 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.081.09

А. А. Галеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Диссертация посвящена комплексному экспериментальному изучению минералов и их синтетических аналогов, свойства которых модифицированы высокодозной ионной имплантацией.

Имеющийся на сегодняшний день, значительный экспериментальный и теоретический потенциал знаний в области кристаллохимии и физики минералов, находит себе весьма широкое применение в различных областях естественных наук, а также в промышленности и отраслях хозяйственной деятельности. Одним из Приоритетных направлений развития науки, технологий и техники Российской Федерации в настоящее время являются фундаментальные и прикладные работы в «Индустрии наносистем и материалов», открывающие новые перспективы в самых различных областях. Актуальность тематики диссертации определяется возможностью расширения и использования минерально-сырьевой базы за счет создания новых минеральных веществ с заведомо прогнозируемыми и заданными физическими и технологическими свойствами.

**Цель работы** заключалась в изучении кристаллохимии и свойств минералов и их синтетических аналогов, модифицированных высокодозной ионной имплантацией.

### **Задачи работы.**

- проведение высокодозной ионной имплантации в ряд кристаллических структур минералов и их синтетических аналогов,
- проведение постимплантационной термической обработки исходных минеральных матриц и выявление оптимальных режимов термического отжига образцов,
- экспериментальное изучение получаемого продукта – минералов-имплантантов современными физическими методами,

- выявление и характеристика новых квантово-оптических, магнитных, электрических и др. свойств у исходных кристаллических минеральных матриц, подвергнутых имплантационной обработке и отжигу,
- выявление и экспериментальное изучение в исходных матрицах новообразованных фаз, и определение их положения в пространстве кристаллических структур минералов,
- выявление возможностей методики ионной имплантации в области изменения окраски минералов и их синтетических аналогов с конечной целью геммологического облагораживания ювелирно-поделочного сырья.

**Научная новизна.** Впервые проведено систематическое имплантирование переходных химических элементов группы железа в кристаллические минеральные матрицы оксидов и силикатов как природного, так и искусственного происхождения. Экспериментально выявлены режимы, дозы, условия ионной имплантации и постимплантационной термической обработки кристаллов минералов. Впервые проведено комплексное изучение минералов-имплантантов современными физическими методами. На примере двух групп важнейших порообразующих минералов (оксидов и силикатов) показано изменение их кристаллохимических особенностей и физических свойств. Рассмотрены различные механизмы вхождения имплантируемой примеси переходных химических элементов в матрицы минералов в процессе имплантации и отжига. Показана возможность изоморфного вхождения имплантируемого химического элемента в различные структурные позиции конкретных минералов. Зафиксировано и доказано формирование в исходных минеральных матрицах новообразованных когерентных и некогерентных минеральных фаз.

**Практическая значимость.** Экспериментально выявлено и научно обосновано прогнозируемое изменение квантово-оптических (окраска) и магнитных свойств имплантированных минеральных матриц. Впервые

разработаны и обоснованы фундаментальные методические основы лабораторной нанотехнологии геммологического облагораживания самоцветного сырья с помощью методик имплантационной обработки кристаллов минералов и их синтетических аналогов, последующее внедрение которой позволит существенно расширить перечень и номенклатуру новых самоцветных камней – имплантантов.

**Личный вклад автора** заключается в определении стратегического направления исследований, в постановке общих задач и их решении. Автор осуществлял руководство и принимал непосредственное участие во всех этапах выполнения описанных работ. Все экспериментальные исследования основными методами, используемыми автором в диссертации – методами оптической спектроскопии – проведены лично автором самостоятельно. Интерпретация и обобщение экспериментальных результатов по другим методам исследований проведено при непосредственном авторском участии.

#### **Основные защищаемые положения.**

1. Высокодозная ионная имплантация и постимплантационная термическая обработка минералов и их синтетических аналогов приводят к формированию (синтезу) в исходной минеральной матрице новообразованных как когерентных, так и некогерентных фаз.
2. Имплантирование ионов различных химических элементов группы железа в минералы и их синтетические аналоги сопряжено с изоморфным вхождением ионов в различные структурные, а также в интерстициальные позиции облученных минеральных матриц.
3. Локализация имплантируемых ионов переходных химических элементов в минералах или их аналогах, подвергнутых ионно-лучевой обработке (собственно имплантации) и последующему термическому отжигу, осуществляется в узком интервале глубин, порядка 5 – 100 нм от поверхности кристалла.

4. Методика высокодозной ионной имплантации является эффективным способом изменения и модификации квантово-оптических свойств минералов и их синтетических аналогов (прежде всего, окраски), и может использоваться в качестве нанотехнологического способа при геммологической практике облагораживания ювелирно-поделочного сырья.

**Апробация работы.** Основные результаты в виде докладов и сообщений были представлены на ежегодных Итоговых научных конференциях Казанского государственного университета (Казань, 1993 – 2010), Всероссийских конференциях «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов» (Казань, 1997, 2005), VI Уральском петрографическом совещании (Екатеринбург, 1997), Международной конференции «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика» (Казань, 2000), Международной конференции «I Eurasia Conference on Nuclear Science and its Application» (Ankara, Turkey, 2000), регулярных Международных конференциях «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2001, 2005, 2009), Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (С-Петербург, 2001), III Международном семинаре «Новые идеи и концепции в минералогии» (Сыктывкар, 2002), регулярных Международных конференциях «Минералогические музеи» (С-Петербург, 2002, 2008), Международной конференции «IV International Symposium on Ion Implantation and Other Application of Ions and Electrons» (Kazimierz Dolny, Poland, 2002), Международной конференции «International Conference Center Cobe IBMM» (Kobe, Japan, 2002), регулярном Всероссийском семинаре «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Ниж. Новгород, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010), IV Всероссийском совещании «Минералогия Урала» (Миасс, 2003), XV Международном совещании «Рентгенография и кристаллохимия минералов» (С-Петербург, 2003), Всероссийской конференции «Минералогия, геммология, искусство» (С-Петербург, 2003), регулярной Международной конференции

«Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Белоруссия, 2003, 2005), Международной конференции «V International Conference ION 2004» (Kazimierz Dolny, Poland, 2004), Международном семинаре «Кварц, кремнезем» (Сыктывкар, 2004), VIII, IX, X, XI Съездах РМО (С-Петербург, 1992, 1999, 2004, 2010), конференции, посвященной 200-летию Геологического музея КГУ (Казань, 2004), Международном семинаре «Петрография XXI века» (Апатиты, 2005), Международной конференции «XV International Conference “Ion Beam Modification of Materials”» (Taormina, Italy, 2006), Международной конференции «Спектроскопия и кристаллохимия минералов» (Екатеринбург, 2007), Всероссийской конференции «Проблемы минералогии, петрографии и металлогении» (Пермь, 2007), Международной конференции «Геммология» (Томск, 2007), Международной конференции «International Conference on Superconductivity and Magnetism» (Antalya, Turkey, 2008), Всероссийской конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2009), XV Геологическом съезде Республики Коми (Сыктывкар, 2009), Международном семинаре «Минералогическая интервенция в микро- и наномир» (Сыктывкар, 2009), XIV Чтениях памяти А.Н. Заварицкого (Екатеринбург, 2009), V Национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009), Всероссийском минералогическом семинаре «Геоматериалы» (Сыктывкар, 2010).

**Публикации.** Автором опубликовано более 135 научных работ, из которых более 70 соотносятся с тематикой диссертации, в том числе 2 коллективных монографии в соавторстве, 34 статьи (19 статей – в журналах, рекомендованных ВАК для защиты докторских диссертаций, 5 статей – в зарубежных научных журналах), 34 научные работы в материалах, трудах и тезисах различных конференций. 2 научных статьи в настоящее время находятся в печати. Приведенный в автореферате список публикаций в полной мере отражает основные результаты диссертации. Предлагаемая в

диссертации методика отослана в Роспатент в качестве заявки на выдачу патента РФ на изобретение (рег. № 2010115317 от 16.04.2010).

Работа выполнена на кафедре минералогии и петрографии Казанского государственного университета в рамках госбюджетной и хоздоговорной тематик кафедры. Работа неоднократно поддерживалась грантовыми темами по линии Министерства образования и науки РФ, Российского Фонда Фундаментальных исследований, Фонда НИОКР АН Республики Татарстан, ДЗН КГУ, индивидуальными грантами Фонда ISSEP, Кабинета Министров РТ, Госконтрактом Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и пр.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения. Работа содержит 206 страниц, включающих 6 таблиц, 63 рисунка. Список литературы содержит 317 наименований.

**Благодарности.** Выполнение работы было бы невозможно без активного участия и кураторства со стороны заведующего лабораторией Радиационной Физики Казанского Физико-технического института, доктора физико-математических наук, члена корреспондента РАН, академика АН РТ, ныне покойного Хайбуллина Ильдуса Бариевича. Большинство экспериментальных исследований предлагаемой диссертации выполнено при непосредственном участии в экспериментах и их интерпретации кандидата физико-математических наук, с.н.с. КФТИ РАН, Хайбуллина Рустама Ильдусовича. В экспериментальных исследованиях и обсуждении результатов приняли активное участие сотрудники КГУ: доцент Ибрагимов Ш.З., доцент Никитин С.И., доцент Королев Э.А., доцент Вагизов Ф.Г., профессор Тагиров Л.Р., профессор Низамутдинов Н.М., доцент Нуриева Е.М., доцент Булка Г.Р., доцент Кринари Г.А., с.н.с. Хасанова Н.М., н.с. Щербаков В.Д., ассистент Николаев А.Г., ассистент Нуждин Е.В. Неоценимую помощь в проведении ионной имплантации, радиоспектроскопических и электронно-микроскопических исследований



оказали сотрудники КФТИ: с.н.с. Рамеев Б.З., с.н.с. Базаров В.В., н.с. Нуждин В.И., н.с. Осин Ю.Н., н.с. Валеев В.Ф. Автор постоянно ощущал участие и поддержку со стороны профессоров кафедры минералогии и петрографии КГУ, докторов геолого-минералогических наук, Винокурова Владимира Михайловича и Бахтина Анатолия Иосифовича. Всем вышеперечисленным автор выражает сердечную признательность, а также благодарит своих официальных оппонентов, ведущую организацию, сотрудников Казанского государственного университета и Казанского физико-технического института РАН.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**ВВЕДЕНИЕ** посвящено обоснованию тематики диссертации, обсуждается ее актуальность, определяются цели и задачи, показывается научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, формулируются основные защищаемые положения, приводятся авторские благодарности.

### **Глава 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Основным методом диссертационной работы являлся метод высокодозной ионной имплантации, определяемый другими словами как метод ионно-лучевой обработки или метод ионного легирования твердых тел. Методика ионной имплантации позволяет с прецизионной точностью внедрить необходимое количество примеси в приповерхностный слой любой твердотельной матрицы. Анализ литературных данных и проведенный патентный поиск позволяет утверждать, что данный метод редко используется в практике геолого-минералогических работ.

Процессы ионной имплантации осуществляются на специализированных высокоэнергетических установках, т.н. ионно-лучевых ускорителях, представляющих собой промежуточный тип электрофизических приборов между измерительными масс-спектрометрами и

высокопроизводительными электромагнитными изотопными сепараторами. В диссертации приведена принципиальная схема ионно-лучевого ускорителя ИЛУ-3, собранного на базе лабораторного модуля КФТИ РАН, на котором осуществлялась ионно-лучевая обработка всех описанных в диссертации кристаллических матриц минералов или их синтетических аналогов.

Процесс торможения высокоэнергетичных ионов в любом твердом теле порождает каскад выбитых или смещенных атомов самой подложки, и при высоких значениях дозы облучения и низкой плотности ионного тока, зачастую, приводит к полной структурной аморфизации приповерхностных слоев монокристаллической матрицы. В связи с этим требуется последующая постимплантационная термическая обработка облученной матрицы для отжига радиационных дефектов, рекристаллизации матрицы, разгона внедренной примеси по всему кристаллу и ее активации. Последующая термическая обработка минералов проводилась в муфельной печи в атмосфере воздуха.

Оптическая спектроскопия в настоящее время представляет собой один из эффективных физических методов исследования тонких конституционных особенностей и обусловленных ими кристаллохимических свойств минералов. Все исследованные в рамках диссертации минералы изучались методами адсорбционной оптической спектроскопии. Оптические спектры поглощения изучаемых минералов записывались на спектрофотометрах Hitachi – 330 и СФ – 20 и на специализированной оптико-спектроскопической установке, собранной на базе монохроматора МДР – 2 и микроскопа МИН – 8. В последнем варианте использовался высокочувствительный метод регистрации оптических спектров в режиме «счет фотонов», и применялась методика оптико-спектроскопического микронзондирования. В этом случае размер светового зонда микроскопа позволял фотометрировать участки зерен образцов в диаметре 0,03 мм. Регистрация оптических спектров поглощения производилась в интервале

длин волн 200 – 2100 нм. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции записывались избирательно для уточнения отдельных кристаллохимических особенностей состава и строения некоторых минералов. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась в диапазоне длин волн 250 – 1200 нм, при температурах 4,2 и 77 К, на люминесцентном комплексе КСВУ, либо на специализированных люминесцентных установках, собранных на базе монохроматоров МДР – 24 и МУМ, ФЭУ-62, ФЭУ-79 и ФЭУ-106.

Для контроля возможного возникновения в имплантированных минералах новообразованных фаз использовались методики стандартного рентгендифрактометрического, микронзондового энерго-дисперсионного (ЭДРА) и дифференциального термомагнитного (ДТМА) анализов.

Также в главе описаны методики электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и резерфордского обратного рассеяния (RBS), применяемые для изучения тонких конституционных особенностей имплантированных минералов и глубины проникновения имплантируемых ионов в матрицу мишени.

## **Глава 2. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ОКСИДОВ**

Глава посвящена комплексному экспериментальному изучению и интерпретации результатов высокодозной ионной имплантации в кристаллическую структуру оксидных минералов, а именно, кварца, корунда и рутила.

**2.1. Кварц.** Проведена имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов железа и марганца в пластины бесцветного природного кварца. Доза облучения варьировалась в пределах от  $1,0 \times 10^{17}$  до  $2,5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при постоянной плотности ионного тока, равной 10 мкА/см<sup>2</sup>. Контроль над изменением окраски образцов производился визуально и

методами абсорбционной оптической спектроскопии. После имплантации ионами  $\text{Fe}^+$  и  $\text{Mn}^+$  и отжига окраска кварца изменилась на желтую и розовую соответственно. Анализ кривых ДТМА позволил выявить в кварце новообразованные фазы гематита и курнакита соответственно.

Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кварца

Сравнительный анализ спектров люминесценции (Рис. 1) кварца до имплантации (А), после имплантации ионов железа (В) и после отжига (С) показал наличие в желтом кварце изоморфных ионов трехвалентного железа, связанных в комплексы  $(\text{FeO}_4)^{5-}$ .

**2.2. Корунд.** Аналогичными дозами облучения проведена имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов кобальта и марганца в пластины бесцветного синтетического корунда. Окраска корунда в процессе имплантации и отжига изменилась на голубую и розовую соответственно.

Рентгедифрактометрическое изучение корунда, имплантированного ионами кобальта, отожженного и окрашенного в голубой цвет, позволило выявить в структуре минерала новообразованную фазу шпинелида  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Интерпретация оптических спектров поглощения, записанных с данных голубых образцов корунда, позволила связать полосы поглощения в спектрах с электронными переходами  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$  и  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$  в ионах  $\text{Co}^{2+}$ , локализованных в тетраэдрических позициях структуры шпинели. Дополнительное изучение имплантированных и отожженных голубых корундов методом ЭПР позволило выявить в спектрах (Рис. 2, 3) анизотропный сигнал магнитного резонанса, состоящий из интенсивной центральной линии с пятью сателлитными компонентами, что подтвердило наличие ионов двухвалентного кобальта в тетраэдрическом окружении.

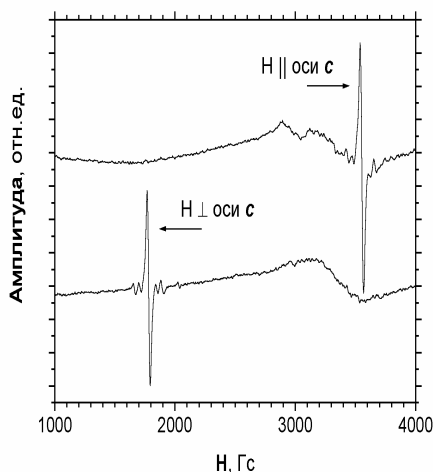


Рис. 2. ЭПР спектры голубого образца корунда, окрашенного путем имплантации  $\text{Co}^+$  ионов с дозой  $2,0 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> с последующим отжигом в атмосфере воздуха при  $970^\circ\text{C}$  в течение часа

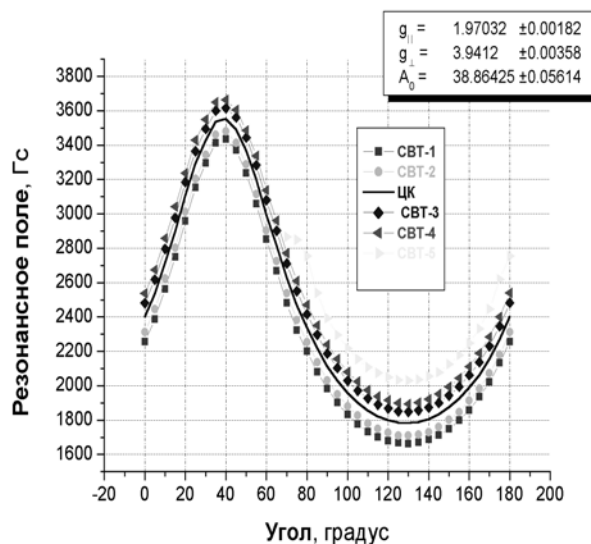


Рис. 3. Ориентационная зависимость величины резонансного поля для центральной (ЦК) и сверхтонких (СВТ) компонент ЭПР спектра голубого корунда, окрашенного путем имплантации ионов кобальта с дозой  $2,0 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> с последующим термическим отжигом

Аналогичная кристаллохимическая информация была получена при имплантации пластин синтетического корунда ионами марганца, после термической обработки изменивших окраску на розовую. Анализ рентгеновских спектров позволил выявить в обработанных образцах самостоятельную новообразованную фазу шпинели  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ . Интерпретация оптических спектров позволила связать полосы поглощения с электронными переходами с уровня основного состояния  ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  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 в структуре шпинели.

**2.3. Рутил.** При аналогичных режимах была проведена ионно-лучевая обработка монокристаллических пластин бесцветного синтетического рутила потоком высокоэнергетических ионов  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Fe}^+$  и  $\text{Mn}^+$ . В зависимости от кристаллографической ориентировки пластин в кристалле и внедряемых ионов группы железа, окраска бесцветных пластин после имплантации и отжига радикально менялась на зеленую (кобальт), оранжевую (железо),

красную (марганец). Комплексное экспериментальное изучение данных синтетических рутилов спектроскопическими методами позволило связать природу новонаведенной окраски образцов с изоморфными замещениями как гетеро-, так и изовалентного типа:  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , реализуемыми в октаэдрических позициях структуры минерала.

Таким образом, совокупная информация по кристаллохимическим особенностям оксидов, имплантированных элементами группы железа, изложенная в главе 2, позволила сформулировать и обосновать два первых защищаемых положения диссертационной работы.

### **Глава 3. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ СИЛИКАТОВ**

Глава посвящена комплексному экспериментальному изучению и интерпретации результатов высокодозной ионной имплантации в кристаллическую структуру силикатных минералов, а именно, оливина (форстерита), берилла (гошенита) и калиевого полевого шпата (адуляра).

**3.1. Оливин.** Проведена имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов марганца и хрома в пластины бесцветного искусственного оливина (форстерита), синтезированного методом Чохральского.

После имплантации ионов  $\text{Mn}^+$  и термического отжига окраска бесцветного форстерита изменилась на розовую. Анализ кривых ДТМА данных розовых форстеритов показал наличие в матрице оливина ультрадисперсных фаз курнакит-гаусманита с точкой Кюри в интервале температур 400 – 470° С. В ЭПР-спектрах розовых форстеритов наблюдается характерный набор узких, хорошо разрешенных линий сверхтонкой структуры, характерной для двухзарядных, октаэдрически координированных ионов марганца со значением ядерного спина  $I = 5/2$ , состоящий из 6 основных компонент. Таким образом, проведенные

исследования кристаллохимических особенностей синтетического форстерита, имплантированного ионами марганца и термически обработанного, свидетельствуют что ионно-лучевая обработка (собственно имплантация) и постимплантационный отжиг образцов форстерита приводят с одной стороны к формированию в облучаемой матрице самостоятельных оксидных фаз, с другой стороны – к изовалентному изоморфизму, реализуемому по схеме  $Mn^{2+}_{VI} \rightarrow Mg^{2+}_{VI}$ .

Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов хрома в кристаллические пластины синтетического бесцветного оливина - форстерита и постимплантационная термическая обработка не привели к изменению колориметрических параметров образцов. Лишь при температуре 4,2 К в высокочувствительном режиме «счет фотонов» удалось записать спектры люминесценции исследуемых форстеритов (рис. 4). Анализ спектров люминесценции позволил констатировать факт изоморфного вхождения имплантированных ионов разновалентного хрома в структуру оливина непосредственно в процессе высокодозной ионной имплантации. Причем, изоморфизм в данном случае осуществляется как по изо-, так и по гетеровалентной схемам ( $Cr^{4+}_{IV} \rightarrow Si^{4+}_{IV}$ ,  $Cr^{3+}_{VI} \rightarrow Mg^{2+}_{VI}$  соответственно).

Весьма интересным представляется поведение имплантированных ионов хрома в процессе постимплантационной термической обработки. В табл. 1. приведены данные об интенсивности линий излучения тех или иных оптически-активных центров ионов хрома как после имплантации, так и после термического отжига облученных образцов форстерита.

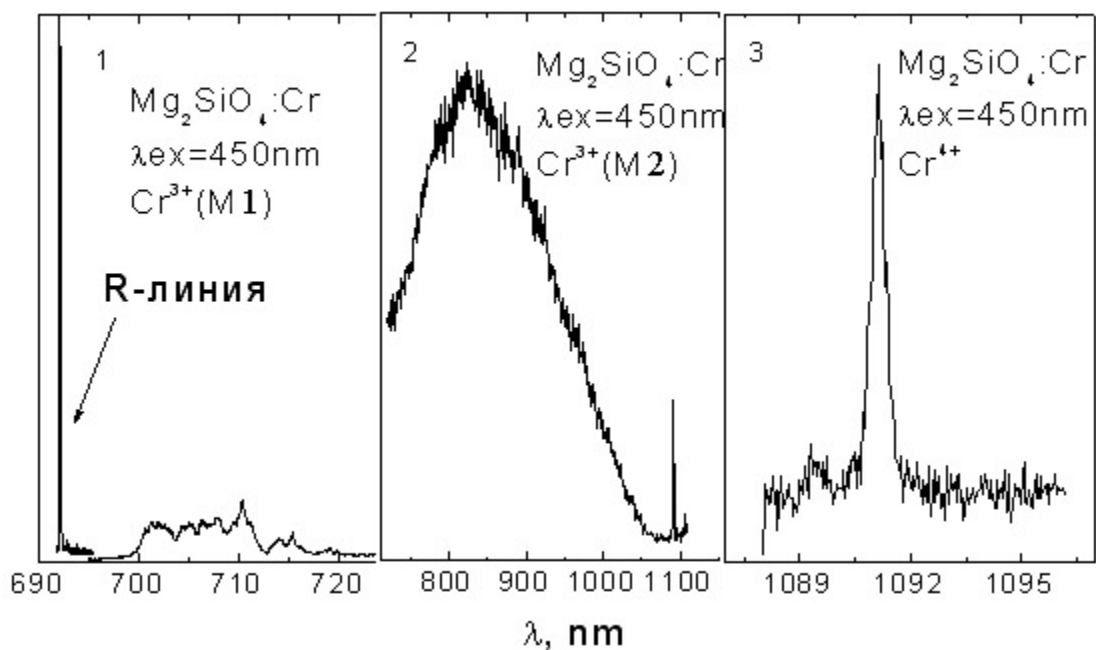


Рис. 4. Спектры люминесценции форстерита  $Mg_2[SiO_4]$ , имплантированного ионами хрома, записанные при температуре 4,2 К: **(1)** -  $Cr^{3+}$  в позиции M1, **(2)** -  $Cr^{3+}$  в позиции M2, **(3)** -  $Cr^{4+}$  в тетраэдрической позиции

Таблица 1

Интенсивность люминесценции ионов  $Cr^{3+}$  в октаэдрических позициях M1, M2 и ионов  $Cr^{4+}$  в тетраэдрической позиции структуры форстерита, имплантированного ионами хрома и отожженного при  $T = 950^\circ C$

Режимы	$Cr^{3+}_{VI}(M1)$ Интенсивность люминесценции counts/sec	$Cr^{3+}_{VI}(M2)$ Интенсивность люминесценции counts/sec	$Cr^{4+}_{IV}$ Интенсивность люминесценции counts/sec
После имплантации	600	800	410
После отжига	1800	1300	540

Анализ таблицы позволяет сделать вывод об определенной селективности процесса перераспределения имплантированного элемента по различным структурным позициям минерала. Существенное различие в величинах ЭСКП объясняет факт преимущественного заполнения в процессе



имплантации и отжига наиболее низкосимметричных, триклинно искаженных октаэдров M1 (C<sub>i</sub>) структуры облученного ионами Cr<sup>+</sup> форстерита.

**3.2. Берилл.** Проведена имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов железа и ванадия в кристаллические пластины природного, бесцветного берилла – гошенита. Режимы: остаточный вакуум 10<sup>-5</sup> торр, доза облучения от 0,5 x 10<sup>17</sup> до 2,0 x 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> при постоянной плотности ионного тока равной 10 мкА/см<sup>2</sup>. Постимплантационная обработка имплантированных препаратов изменила окраску берилла на золотистую (Fe<sup>+</sup>) и зеленую (V<sup>+</sup>).

Изучение золотисто-желтых бериллов, имплантированных ионами железа методами адсорбционной оптической спектроскопии позволило выявить изоморфное вхождение имплантированных ионов железа как в октаэдрические, так и в тетраэдрические позиции структуры минерала. Запись и интерпретация Мессбауэровских спектров исследуемых бериллов после имплантации и после отжига позволили подтвердить данный вывод.

Анализ оптических спектров поглощения (рис. 5) зеленых бериллов (имплантация ионов ванадия) позволил выявить ряд характеристичных полос поглощения при 425, 580, 770 нм.

Данные полосы поглощения объясняются электронными переходами  ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$  и  ${}^3T_{1g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$  в ионах V<sup>3+</sup><sub>VI</sub>, а также образованием комплекса ванадила (VO<sub>2</sub>), что хорошо согласуется с интерпретацией оптических спектров поглощения природных, безхромистых изумрудов месторождений Бразилии и Пакистана, а также продуктов гидротермального синтеза бериллов, основанного на ванадийсодержащей шихте. Изучение данных бериллов методом ЭПР позволило подтвердить наличие в структуре имплантированной матрицы ионов V<sup>4+</sup>.

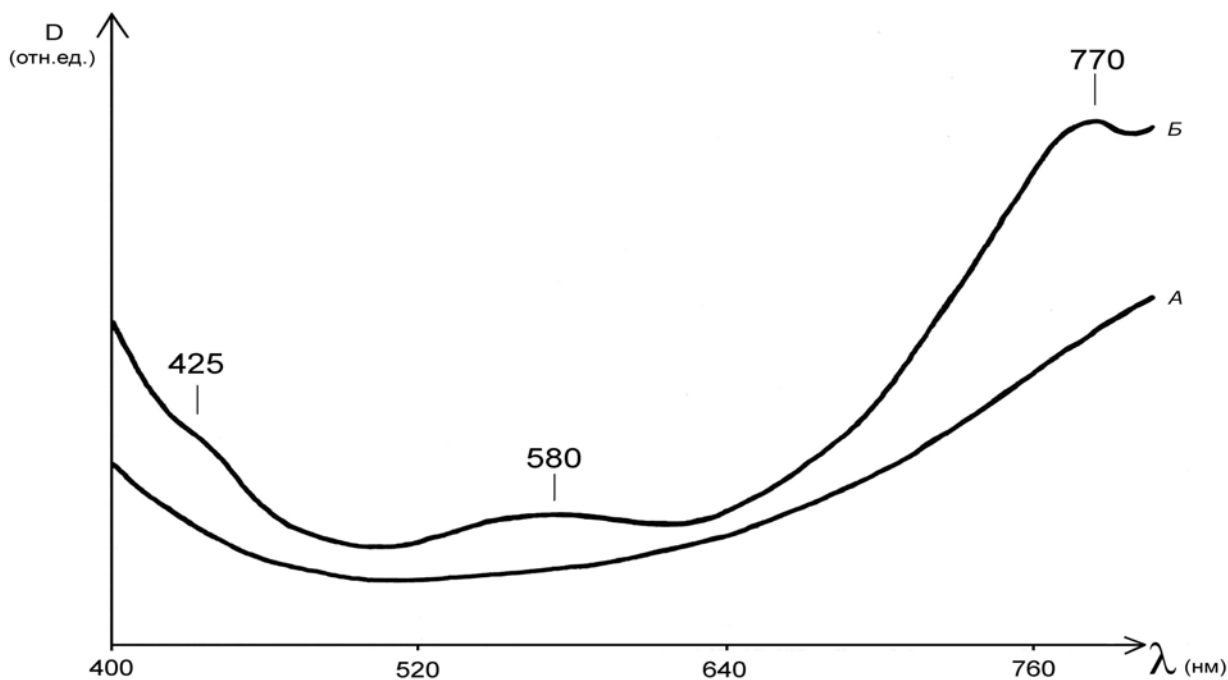


Рис. 5. Оптические спектры поглощения берилла: А – исходный, бесцветный образец до имплантации и отжига, Б – зеленый образец после имплантации ионами ванадия и отжига

**3.3. Адуляр.** При аналогичных режимах была проведена ионно-лучевая обработка пластин полупрозрачного природного адуляра потоком высокоэнергетичных ионов  $Mn^+$ ,  $V^+$  и  $Co^+$ . После отжига наблюдалось радикальное изменение колориметрических параметров образцов, в частности окраска соответственно стала розовой, желтой и коричневой. Комплексное физико-химическое изучение имплантированных и отожженных образцов адуляра методами ЭДРА и ДТМА позволило выявить в имплантированных матрицах ультрадисперсных окисных коагулятов перечисленных элементов. Методами адсорбционной, люминесцентной и ЭПР-спектроскопии изоморфных замещений в структуре облученных адуляров выявлено не было. Это позволило сделать вывод об аллохроматической природе новонаведенной окраски образцов адуляров.

Таким образом, материалы изложенные в Гл. 3 диссертации позволили подтвердить и дополнить ранее сформулированные в Гл. 2 защищаемые положения.

## Глава 4. ОБЩИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИМПЛАНТАНТОВ

### 4.1. Локализация ионов имплантированных химических элементов в пространстве кристаллических структур минералов и их синтетических аналогов.

Раздел посвящен анализу локализации и распределения ионов имплантированных химических элементов группы железа в пространстве кристаллических структур описываемых минералов. Для теоретического анализа радиационного повреждения облученных имплантацией матриц используют моделирование движения быстрых частиц в твердых телах методом Монте-Карло. Этот подход реализован и широко применяется в ряде компьютерных программ, среди которых наиболее корректной является программа SRIM (The Stopping and Range of Ions in Solids). Различные модификации этой программы позволяют рассчитывать распределение атомов, выбитых со своих структурных позиций, т.е. междоузлий и вакансий, а также с большой долей вероятности оценивать объемное распределение имплантируемых ионов в пространстве структуры облучаемой матрицы. В рамках математического формализма названных программ предполагается, что распределение имплантированной примеси по глубине в твердых телах имеет обычно Гауссову форму, где величина среднего пробега иона ( $R_p$ ) и величина стандартного отклонения от среднего пробега ( $\Delta R_p$ ) определяются как энергией и атомной массой внедряемых ионов, так и структурой самой облучаемой подложки. Рис. 6 и 7 являются примером подобного моделирования.

Несомненным достоинством программных средств SRIM является возможность дискретного компьютерного моделирования по времени, температурному воздействию и т.п. На рис. 8. показано изменение глубины распределения ионов ванадия, имплантированных вдоль

кристаллографической оси С структуры природного бесцветного берилла (гл. 3 диссертации), в зависимости от температуры отжига образцов.

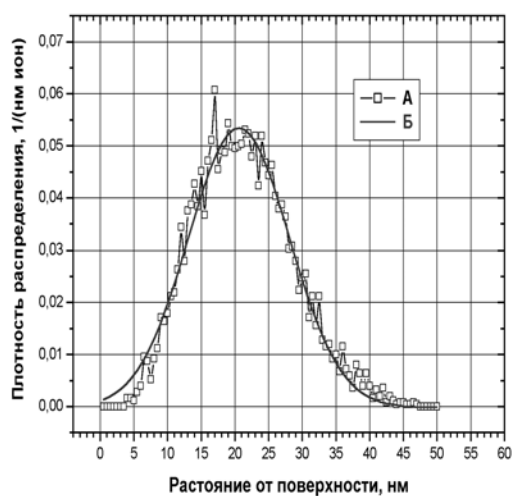


Рис. 6. Профили распределения ионов кобальта с энергией 40 кэВ в образце синтетич. корунда: (А)–профиль, рассчитанный с использованием алгоритма SRIM-2000; (Б)–соответствующий профилю модельный Гауссиан с параметрами  $R_p=21$  нм и  $\Delta R_p=7,5$  нм

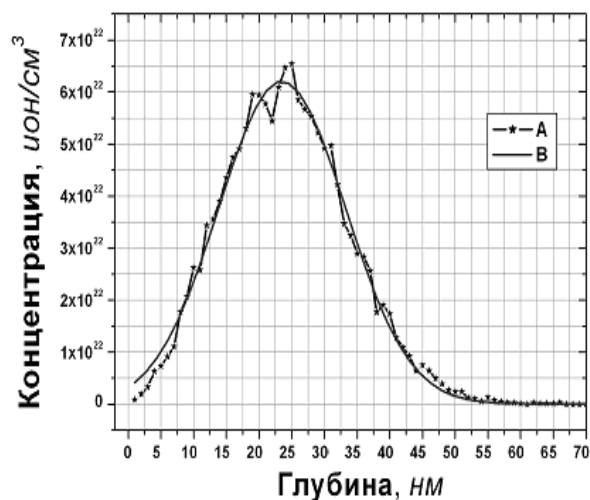


Рис. 7. Профили распределения ионов марганца с энергией 40 кэВ в образце синтетич. рутила: (А)–профиль, рассчитанный с помощью пакета SRIM-2003; (Б)–соответствующий профилю модельный Гауссиан с параметрами  $R_p=23,5$  нм и  $\Delta R_p=9,7$  нм

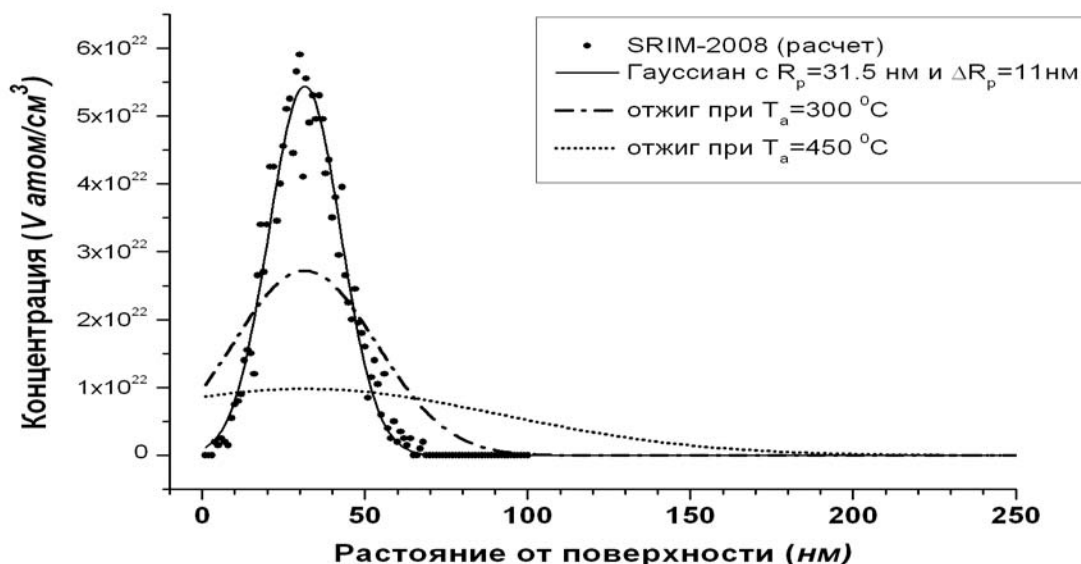


Рис. 8. Глубинные профили концентрации имплантированных ионов ванадия в кристаллическую структуру природного берилла: сплошная линия – после этапа собственно имплантации, до отжига; штрихпунктирная и точечная линии – в динамике температурного воздействия

Теоретические профили распределения имеют определенную погрешность, хотя в целом обнаруживают удовлетворительное совпадение с экспериментальными исследованиями на глубину 100 нм (рис. 9).

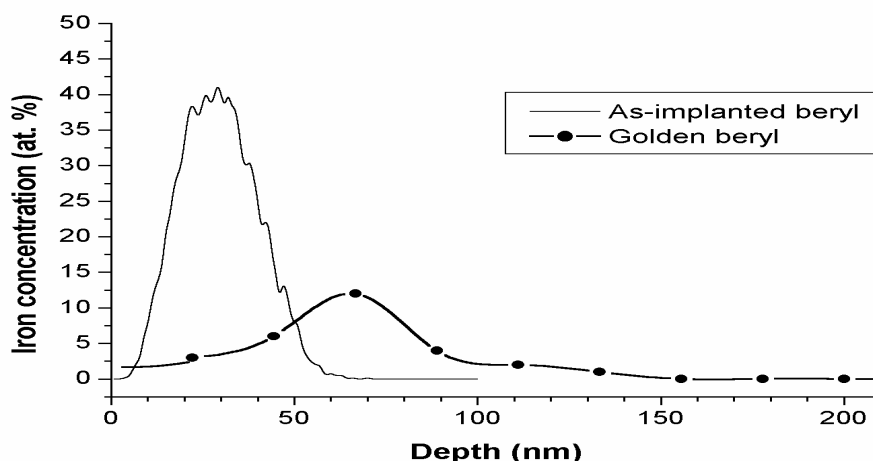


Рис. 9. Глубинные профили распределения ионов железа, имплантированных в берилл с энергией 40 кэВ и дозой  $1,5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>: тонкая линия – теоретический SRIM-профиль, толстая линия с точечными маркерами – экспериментальный RBS-профиль

Таким образом, использование в диссертационном исследовании компьютерного моделирования и контролирующее экспериментальное изучение методами ЭДРА и RBS глубины проникновения имплантированных ионов позволило сформулировать третье защищаемое положение.

В конечном виде механизмы и кинетика вхождения имплантанта могут быть сведены к графической схеме, представленной на рис. 10.

Процесс собственно ионной имплантации (А) заканчивается этапом принудительного внедрения атомов (Б) с частичной аморфизацией и дезинтеграцией приповерхностных зон облучаемой матрицы. Некогерентное состояние имплантанта к структуре мишени отражено интерстициальным расположением атомов первого по отношению к плоским сеткам облученной матрицы. Этот период представляет собой неустойчивую фазу самостоятельного «металлического» состояния имплантированной примеси в структуре исходной матрицы.

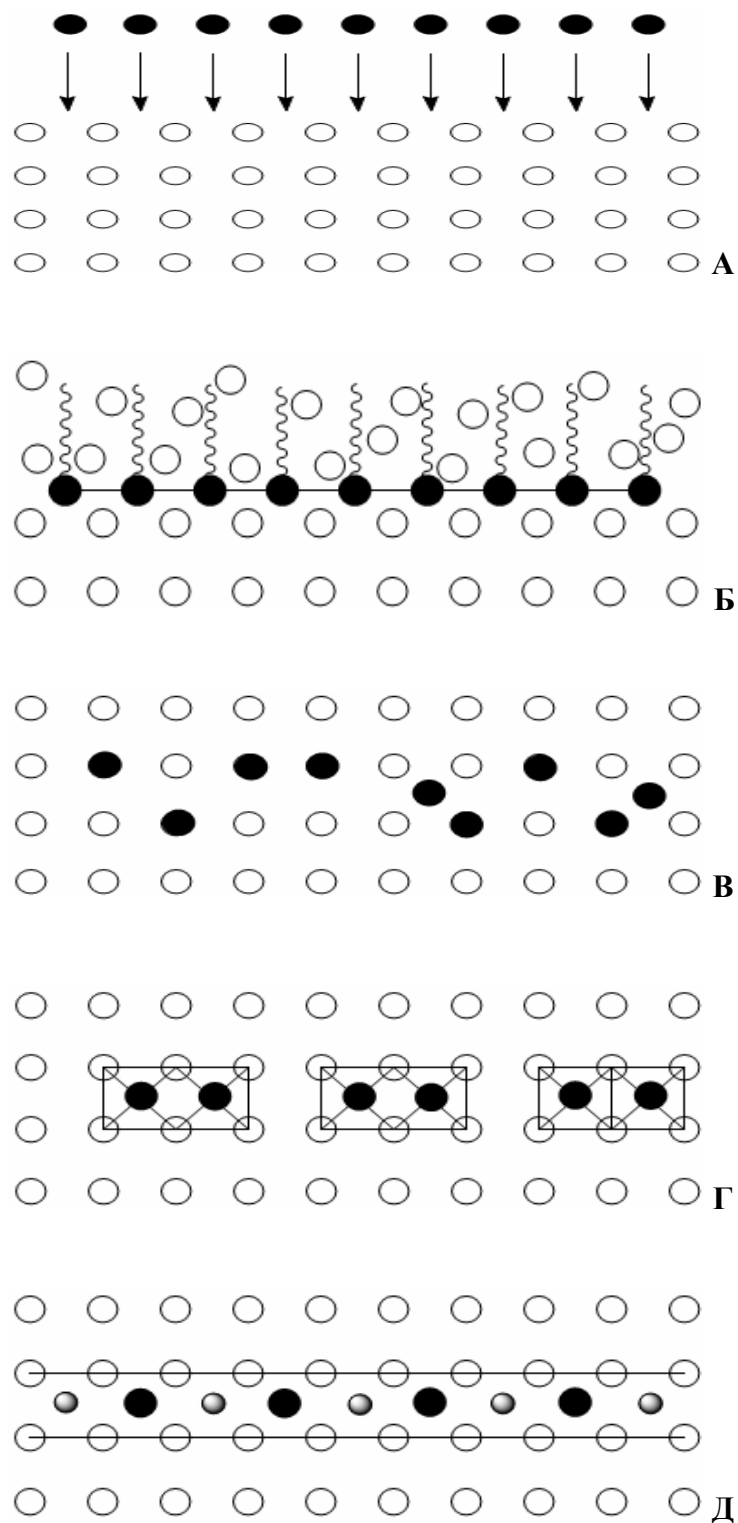


Рис. 10. Схема локализации имплантированных ионов в матрице мишени

Пункт «В» предполагает изоморфные замещения и структурное нахождение имплантированных ионов на месте исходных атомов структуры мишени (твердые растворы замещения), а также вхождение внедряемых

ионов в межузельные, интерстициальные позиции (твердые растворы внедрения). Баланс зарядов облученной кристаллической структуры на данном этапе термической обработки может быть скомпенсирован не полной раскристаллизацией аморфизованного ранее приповерхностного слоя матрицы, и наличием в пределах этого слоя точечных вакантных дефектов (механизм твердых растворов вычитания). Пункт «Г» показывает преципитацию ранее имплантированных ионов с конечным образованием наноразмерных коагулятов, представляющих собой оксидные самостоятельные фазы. Экспериментальными примерами подобного рода являются описанные в диссертации новообразованные фазы гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в кварце, корунде, или фазы курнакит-гаусманита ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) в кварце, оливине и др., Изображение под пунктом «Д» - есть наиболее сложный случай формирования (самопроизвольного синтеза) в пределах кристаллической структуры мишени самостоятельных фаз, в образовании которых кроме атомов-имплантантов и кислорода принимают участие и другие атомы исходной кристаллической матрицы. Данный механизм также проиллюстрирован экспериментально в предлагаемой диссертационной работе на ряде означенных минералов или их синтетических аналогов и касается образования в матрице мишени самостоятельных шпинелеподобных фаз. Наглядными примерами подобного рода может служить кобальтовая или марганцевая шпинель ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  или  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  соответственно) в корунде, кобальт-титановый шпинелид ( $\text{CoTi}_2\text{O}_4$ ) в рутиле и т.п. В данном случае представляется возможным говорить о несомненной закономерности расположения, а следовательно, об определенной когерентности новообразованных, синтезируемых фаз по отношению к кристаллической структуре облучаемой имплантацией матрицы. При всем этом не вызывает сомнения, что в конечном виде могут быть реализованы и зачастую реализуются все вышеописанные механизмы, а конечным результатом является суперпозиция всех описанных схем вхождения имплантанта в

структуру обрабатываемой мишени. В любом из приведенных на рис. 4.13. случаях, локализация имплантированных в структуру минералов ионов осуществляется в приповерхностном слое, в узком интервале, до глубин порядка 100 нм от облучаемой поверхности образца, что подтверждает третье защищаемое положение диссертации.

#### **4.2. Нанотехнологические аспекты ионно-лучевой обработки минеральных веществ.**

В настоящее время наметилась устойчивая тенденция к нанотехнологическим исследованиям в самых различных отраслях, а также к форсированному внедрению микро- и нанотехнологий в производство реальных товаров. На основании фундаментальных работ Н.П.Юшкина, М.И.Самойловича, А.М.Асхабова, В.Л.Таусона и многих других исследователей на сегодняшний день сформулированы основные положения наноминералогии. В этом отношении физика минералов, к области которой относится тематика предлагаемой диссертационной работы, давно определила свое место и предназначение в области нанотехнологических исследований.

С точки зрения нанотехнологической модификации квантово-оптических и колориметрических (окраски) свойств минералов и их синтетических аналогов, высокодозная ионная имплантация и постимплантационный отжиг практически всегда приводят к изменению цветности исходных матриц. Этот тезис подтвержден экспериментально на примере всех обработанных минеральных матриц, описанных в гл. 2 и 3 диссертационной работы. В сводной табл. 2. приведены дозы имплантации и режимы термического отжига, оптимальные для изменения цветности исходных, неокрашенных образцов минералов и (или) их синтетических аналогов.



Таблица 2

Сводная таблица исходных, бесцветных минеральных матриц, имплантированных элементами группы железа с указанием режимов постимплантационной термической обработки и наведенной окраски

Минерал (или синтетич. аналог)	Химический элемент	Доза облучения (ион/см <sup>2</sup> )	Режим термического отжига	Цвет имплантанта
Кварц SiO <sub>2</sub>	Fe <sup>+</sup>	1,0-2,5 x 10 <sup>17</sup>	800 – 1000° С	желтый
	Mn <sup>+</sup>	1,0-2,5 x 10 <sup>17</sup>	800 – 1000° С	розовый
Корунд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sup>+</sup>	1,5 x 10 <sup>17</sup>	900 – 970° С	голубой
	Mn <sup>+</sup>	1,5 x 10 <sup>17</sup>	800 – 950° С	розовый
Рутил TiO <sub>2</sub>	Co <sup>+</sup>	0,1-2,0 x 10 <sup>17</sup>	950° С	зеленый
	Fe <sup>+</sup>		500° С	желтый
	Mn <sup>+</sup>		950° С	оранжевый
Оливин Mg <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	Mn <sup>+</sup>	0,5-2,0 x 10 <sup>17</sup>	500° С	розовый
	Cr <sup>+</sup>	1,5 x 10 <sup>17</sup>	800 – 950° С	бесцветный
Берилл Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]	Fe <sup>+</sup>	0,5-2,0 x 10 <sup>17</sup>	400 – 600° С	желтый
	V <sup>+</sup>	1,5 x 10 <sup>17</sup>	500° С	зеленый
Адуляр (K,Na)[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	Mn <sup>+</sup>	1,0-1,5 x 10 <sup>17</sup>	400 – 500° С	розовый
	V <sup>+</sup>	1,5 x 10 <sup>17</sup>		желтый
	Co <sup>+</sup>	1,0 x 10 <sup>17</sup>		коричневый

Примечание: Время отжига перечисленных в таблице минеральных матриц от 30 до 120 минут

Анализ табл. 2 с учетом экспериментальных результатов, изложенных в предыдущих главах диссертации, позволил сформулировать четвертое защищаемое положение.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что именно термодиффузионные процессы в конечном виде определяют внешние цветовые характеристики результирующего продукта. В зависимости от перечисленных внешних и внутренних причин, интенсивная диффузия атомов сопровождается исчезновением ранее возникших при ионном облучении менее устойчивых наноразмерных минеральных фаз и формированием новых, более устойчивых минеральных фаз. Характер данных новых фаз определяется: 1) качественным набором и количественным соотношением имплантированных атомов и атомов мишени в облучаемой области исходной матрицы; 2) величинами отношений размеров ионных радиусов анион/катион элементов, что определяет в

соответствии с правилом Магнуса – Гольдшмидта характер полиэдров и возможность их структурного сочленения друг с другом; 3) удовлетворительным соотношением структурных метрических параметров исходной фазы и потенциально возможной новообразованной фазы, допускающим эпитаксиальный рост новообразований внутри замкнутого объема рекристаллизующейся исходной матрицы. Направления оптимальных соотношений метрических параметров определяют ориентировку структуры новой фазы в пространстве кристаллической структуры исходной матрицы. Не вызывает сомнения, что на характер образующихся при отжиге минеральных фаз весьма существенно влияет среда отжига: окислительная, восстановительная или нейтральная.

Следует отметить, что избытки внедренной имплантируемой примеси во всех случаях лишь частично диффундируют внутрь пространства кристалла, большая их часть выходит на поверхность и теряется. По современным литературным данным, количество «теряемой» примеси определяется в широких пределах от 20 до 80 %, в отдельных случаях (форсированный отжиг, канальная структура матрицы и т.п.) это количество может достигать 100 %.

С позиций термодинамики всю совокупность физико-химических процессов, связанных с имплантацией и сопутствующие ей явления качественно можно представить следующим образом. В процессе высокодозной ионной имплантации и быстрой аморфизации облучаемого вещества возрастает его внутренняя энергия. С целью ее уменьшения в условиях ограниченной диффузии происходит рост в аморфизованной области новых наноразмерных минеральных фаз (металлы или простые оксиды имплантированных химических элементов). Этому способствуют возникающие при имплантировании локальные восстановительные или окислительные обстановки. Образование данных фаз замедляет рост внутренней энергии имплантируемой матрицы, однако энергия продолжает

повышаться еще и по причине наноразмерности образующихся фаз вследствие большой поверхностной энергии межфазных границ. Постимплантационный отжиг образцов стимулирует существенное понижение внутренней энергии системы. Термическая стимуляция диффузии атомов и интенсивный тепломассоперенос, отжиг дефектов приводят к рекристаллизации аморфизованной части облученной матрицы, появлению и самопроизвольному росту в ней включений новых, более когерентных и более крупных по размерам минеральных фаз с более низкой энергией Гиббса, приведенной к мольному объему исходной матрицы. Менее когерентные наноразмерные минеральные фазы, с большей энергией Гиббса, возникшие в процессе собственно имплантации, рассасываясь по структуре, при этом исчезают. Именно на этой стадии могут возникать более сложные минеральные фазы с малой энергией Гиббса, охватывающие все элементы аморфизованной области мишени, к примеру, описанные в гл. 2 диссертации, кобальтсодержащие шпинелиды в имплантированных кобальтом корундах и рутилах. Все новообразованные при имплантации и последующем отжиге минеральные фазы являются метастабильными. Поэтому варьирование режимов имплантации и отжига открывает определенные перспективы получения с помощью данных методик трудно синтезируемых кристаллов и композитных материалов, сочетающих в себе несовместимые на первый взгляд свойства.

На стадии постимплантационного термического отжига в сравнении со стадией собственно имплантации более интенсивно проявляются изоморфные замещения ионов исходной матрицы имплантированными ионами. Однако, доля изоморфных имплантированных атомов в кристаллической структуре мишени ничтожно мала в сравнении с их количеством, вошедшим в состав новообразованных фаз. По этой причине, возникающая окраска при имплантации и отжиге бесцветных минеральных кристаллических матриц является зачастую аллохроматической, т.е.

обусловленной цветовыми характеристиками чужеродной новообразованной минеральной фазы. Данное явление открывает возможность получения новых ювелирно-поделочных камней с аллохроматической окраской. При всем этом определенную, значительную лепту в колориметрические свойства облученных и отожженных минеральных матриц вносят и хромофорные химические элементы переходных групп (в данном случае – элементы группы железа), имплантированные атомы которых изоморфно занимают в структуре исходной матрицы те или иные позиции. В этом отношении не следует не учитывать идиохроматической составляющей в природе окраски имплантантов. Прогнозируемое комбинирование идиохроматической и аллохроматической компонент расширяет диапазон получения ювелирно-поделочных камней нового класса – имплантантов. Среда отжига имплантированных кристаллов минеральных матриц (окислительная в воздушной атмосфере, восстановительная в атмосфере водорода, нейтральная в атмосфере инертных газов и т.п.), вариации ее термодинамических параметров и длительность временного воздействия могут выступать дополнительными регулирующими факторами принудительного, имплантационного окрашивания минералов и их синтетических аналогов.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Основные результаты проведенных исследований заключаются в следующем.

1. Впервые проведено систематическое имплантирование ионов элементов группы железа (Fe, Mn, Co, Cr, V) в кристаллические матрицы оксидных (кварц, корунд, рутил) и силикатных (оливин, берилл, адуляр) минералов. Всего в процессе работы проведено более 180 циклов ионной имплантации с использованием более двух сотен образцов минералов, либо их

синтетических аналогов. Проведена постимплантационная термическая обработка всех имплантированных объектов.

2. Экспериментально выявлены режимы имплантации (напряжение и плотность ионного тока, дозы облучения) и постимплантационного отжига (температура, время), оптимальные для модификации колориметрических и иных свойств облученных минеральных матриц.

3. С использованием комплекса современных методов физики твердого тела, как то, оптической, гамма-резонансной, RBS- и радиоспектроскопии, рентгендифрактометрического, дифференциального термомагнитного и микронзондового анализа, экспериментально изучены кристаллохимические особенности минералов - имплантантов.

4. Выполнено систематическое экспериментальное исследование кристаллохимической информативности различных оптически-активных центров, проявляющихся в оптических спектрах поглощения минеральных матриц, подвергнутых ионно-лучевой обработке (собственно имплантации) и постимплантационному термическому отжигу.

5. На примере оксидов (кварца, корунда) и силикатов (оливина, адуляра) доказано формирование в процессе имплантации и отжига самостоятельных ультрадисперсных оксидных фаз, относящихся к структурному типу гематит-курнакита, образующихся в процессе ионно-лучевой обработки и отжига, и расположенных в приповерхностных зонах облучаемой матрицы.

6. Впервые на примере имплантационно обработанных корунда и рутила доказано формирование в процессе имплантации и отжига самостоятельных фаз со структурой шпинели, закономерно ориентированных в матрицах облучаемой мишени. Химический состав новообразованных шпинелидов представляет собой комбинацию видообразующих элементов исходной минеральной матрицы и имплантированных ионов элементов группы железа.

7. Экспериментально выявлено изоморфное вхождение ионов имплантированных химических элементов в кристаллическую структуру

всех обработанных образцов минералов и их синтетических аналогов. Изучен изоморфизм, реализуемый как по изо-, так и по гетеровалентному механизму в различных структурных позициях имплантированных минералов. К примеру:  $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}} \rightarrow \text{Si}^{4+}_{\text{IV}}$  в кварце,  $\text{Mn}^{4+}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Ti}^{4+}_{\text{VI}}$  в рутиле,  $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{\text{VI}}$  в оливине,  $\text{V}^{3+}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Al}^{3+}_{\text{VI}}$  в берилле, и т.п.

8. На примере синтетического форстерита, имплантированного ионами хрома, с использованием методики прецизионной люминесцентной спектроскопии низких температур (4,2 К), впервые выявлен факт селективного изоморфного вхождения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в триклинно искаженные ( $\text{C}_i$ ) октаэдрические (M1) позиции кристаллической структуры минерала.

9. Рассчитаны глубинные профили распределения имплантированных ионов в матрицах облучаемых мишеней (SRIM-формализм) оксидных и силикатных минералов, экспериментально уточненные с помощью методик RBS-спектроскопии и ЭДРА-микроанализа. Выявлена преимущественная глубина локализации имплантата в приповерхностных зонах матриц до 100 нм.

10. Предложены и рассмотрены различные механизмы локализации имплантированных ионов группы железа в пространстве кристаллических структур минералов или их синтетических аналогов, включающие изоморфизм, образование простых оксидных нанопреципитатов и сложных шпинелеподобных фаз комбинированного состава.

11. На примере химических элементов группы железа экспериментально доказана возможность использования и применения методик высокодозной ионной имплантации переходных химических элементов в геммологической практике облагораживания ювелирно-поделочного сырья. Получены имплантанты - аналоги рубина (розовый корунд, имплантированный ионами  $\text{Mn}^+$ ), сапфира (голубой корунд, имплантированный ионами  $\text{Co}^+$ ), изумруда (зеленый берилл, имплантированный ионами  $\text{V}^+$ ) и другие окрашенные

имплантацией ювелирные камни. Начаты работы по имплантационной модификации колориметрических и квантово-оптических свойств алмаза.

12. Методами адсорбционной оптической спектроскопии изучена природа окраски всех описанных в диссертации минералов-имплантантов. Доказано совокупное действие на природу окраски как идио-, так и аллохроматической составляющих. Доказана стойкость наведенной окраски, ее устойчивость к внешнему воздействию, высокодекоративные свойства, экологическая чистота.

В целом в результате диссертационного исследования сформулированы, обоснованы и доказаны основные научные положения, в совокупности представляющие собой теоретическое обобщение и решение на новом качественном уровне проблемы познания природы и модификации естественных и искусственных минеральных объектов с помощью нового для геологических изысканий метода – высокодозной ионной имплантации. Применение ионно-лучевых технологий не ограничивается перечисленными в диссертации возможностями и, несомненно, может быть существенно расширено в дальнейшем. Значение проведенных в диссертации работ заключается в расширении использования минералов-имплантантов в различных отраслях промышленности и хозяйства. Представляется возможным надеяться, что в ближайшем обозримом будущем минералы с модифицированными ионно-лучевой обработкой свойствами займут достойное место в практике геолого-минералогических и технологических работ.

### **Основные публикации по теме диссертации**

1. Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Денисов И.Г., Быков А.В. Электронные оптические спектры ионов хрома в синтетическом форстерите //

Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов. - Казань; Изд-во Казанск. Ун-та, - 1990. - С. 62-68.

2. Коноваленко С.И., Бахтин А.И., Лопатин О.Н. Природа окраски цветных и полихромных турмалинов из миароловых пегматитов Юго-западного Памира // Минералогический журнал. - 1991. - Т. 13, № 13. - С. 54-62.

3. Анкинович Е.А., Бахтин А.И., Бекенова Г.К., Компанейцев В.П., Лопатин О.Н., Котельников П.Е. Новая  $V^{4+}$ -Ва разновидность фенгита // ЗВМО. - 1992. - № 6. - С. 63-71.

4. Вотяков С.Л., Чащухин И.С., Быков В.Н., Бахтин А.И., Миронов А.Б., Лопатин О.Н., Пальгужева Г.П. Кристаллохимия ионов железа в минералах ультрабазитов в связи с их серпентинизацией. - Екатеринбург. - 1992. - 64 с.

5. Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Денисов И.Г., Грицков Е.Д., Булыкин Л.Д., Золоев К.К., Попов Б.А. Высокотемпературные преобразования альпинотипных гипербазитов Урала по данным оптико-спектроскопического микронзондирования // Бюлл. МОИП. - 1993. - Т. 68, Вып. 1. - С. 108-115.

6. Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Денисов И.Г., Грицков Е.Д., Булыкин Л.Д., Золоев К.К., Попов Б.А., Алешин Б.М. Зональность оливинов из дунитов в альпинотипных гипербазитах Урала // Геохимия. - 1993. - № 4. - С. 590-595.

7. Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Денисов И.Г. Кристаллохимические особенности природных оливинов по люминесцентным данным // Геохимия. - 1995. - № 7. - С. 967-974.

8. Бахтин А.И., Денисов И.Г., Лопатин О.Н. Фотолюминесценция дырочных центров в кристаллах оливина // Оптика и спектроскопия. - 1995. - Т. 79, № 5. - С. 773-777.

9. Полтавец Ю.А., Бахтин А.И., Полтавец З.И., Лопатин О.Н. Гранаты как индикатор физико-химических условий образования скарново-магнетитовых месторождений // Геология рудных месторождений. - 1996. - Т. 38, № 2. - С. 186-193.



10. Бахтин А.И., Денисов И.Г., Лопатин О.Н. Особенности кристаллохимического строения природных оливинов // Кристаллография. - 1996. - Т. 41, № 6. - С. 1041-1043.
11. Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Денисов И.Г., Золоев К.К., Булыкин Л.Д. Кристаллохимия силикатов альпинотипных гипербазитов Урала и поисковые критерии хромитового оруденения. – Казань; Изд-во Казанск. Ун-та. - 1997. - 100 с.
12. 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.
13. Лопатин О.Н., Бахтин А.И. К вопросу об облагораживании природных сапфиров // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. - Казань; Изд-во Казанск. Ун-та. - 1997. - С. 155-156.
14. Бахтин А.И., Лопатин О.Н., Конев А.А. Природа окраски нефритов Сибири // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. - 1997. - № 6. - С. 145-147.
15. Лопатин О.Н., Бахтин А.И., Байталов А.Ш. Термическое облагораживание демантоида // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. - 1999. - № 4. - С. 166-168.
16. Лопатин О.Н. Геммология – наука о самоцветах // СОЖ. - 1999. - № 5. - С. 74-77.
17. Хайбуллин Р.И., Вагизов Ф.Г., Лопатин О.Н., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Мессбауэровская спектроскопия природных бериллов, имплантированных ионами железа // Тезисы докл. Междунар. Конф. «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика». – Казань. - 2000. - С. 146.
18. Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Vagizov F.G., Bakhtin A.I., Khaibullin I.B. Optical and Mossbauer investigations of iron ion-irradiated natural beryl //

Abstracts I Eurasia Conference on nuclear science and its application. - Ancara, Turkey. - 2000. - P. 210-211.

19. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Ионная имплантация в кристаллические структуры самоцветов // Тезисы докл. V Междунар. Конф. «Новые идеи в науках о Земле». – Москва. - 2001. - С. 112.

20. Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Vagizov F.G., Bakhtin A.I., Khaibullin I.B. Optical and Mossbauer investigations of iron ion-irradiated natural beryl // Proceeding of I Eurasia Conference on nuclear science and its application. – Turkey. - 2001. - P. 999-1005.

21. 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 // ЗВМО. - 2001. - № 4. - С. 122-127.

22. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Кристаллохимия минералов, имплантированных элементами группы железа // Тезисы докл. Междунар. Конф. «Кристаллогенезис и минералогия». - С-Петербург. - 2001. - С. 231.

23. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Ибрагимов Ш.З., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Имплантация ионов железа в кристаллическую структуру природного кварца // Материалы III Междунар. Минералогического Семинара «Новые идеи и концепции в минералогии». – Сыктывкар. - 2002. - С. 73-74.

24. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Ионная имплантация – способ облагораживания самоцветов // Минералогические музеи. - С-Петербург. - 2002. - С. 325-326.

25. Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Rameev B.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.

26. 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 // Abstracts of International Conference Center Kobe IBMM. - Kobe, Japan. - 2002. - P. 74-75.
27. Хайбуллин Р.И., Лопатин О.Н., Вагизов Ф.Г., Базаров В.В., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Окрашивание природных кристаллов берилла путем имплантации ионов железа // Тезисы докл. VI Всероссийск. Семинара «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». - Ниж. Новгород. - 2002. - С. 45.
28. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Рамеев Б.З., Королев Э.А., Базаров В.В., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Структурные, оптические и ЭПР-исследования голубого корунда, окрашенного имплантацией ионов кобальта // Тезисы докл. VI Всероссийск. Семинара «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». - Ниж. Новгород. - 2002. - С. 100.
29. 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.
30. 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 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2003. - В 206. - P. 277-281.
31. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Имплантация элементов группы железа в кристаллические структуры минералов // Материалы IV Всероссийск. Сопещания «Минералогия Урала - 2003». - Т. 2. – Миасс. - 2003. - С. 239-241.
32. Лопатин О.Н., Бахтин А.И., Королев Э.А., Хайбуллин Р.И., Хайбуллин И.Б. Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта //

Материалы XV Междунар. Совещания «Рентгенография и кристаллохимия минералов». - С-Петербург. - 2003. - С. 178-179.

33. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Окрашивание природных самоцветов и их синтетических аналогов методами ионной имплантации // Минералогия, геммология, искусство. - С-Петербург. - 2003. - С. 42-43.

34. Хайбуллин Р.И., Лопатин О.Н., Рамеев Б.З., Королев Э.А., Мустафин Р., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Структурные, оптические и ЭПР-исследования голубого корунда, окрашенного имплантацией ионов кобальта // Материалы V Междунар. Конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». - Минск, Белоруссия. - 2003. - С. 203-206.

35. Khaibullin R.I., Faizrakhmanov I.A., Bazarov V.V., Khaibullin I.B., Tagirov L.R., Ibragimov Sh.Z., Lopatin O.N., Bakhtin A.I., Rameev B.Z., Vildiz F., Okutan M., Aktas B. Magnetic properties of Co-implanted rutile  $TiO_2$  // Proceeding of V International Conference "ION 2004". - Kazimierz Dolny, Poland. - 2004. - P. 104.

36. Щербаков В.Д., Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Лопатин О.Н., Бахтин А.И. Фотолюминесценция природного кварца, имплантированного ионами железа // Материалы Междунар. Семинара «Кварц, кремнезем». – Сыктывкар. - 2004. - С. 35-36.

37. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Ибрагимов Ш.З., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Кристаллохимические особенности кварца, имплантированного ионами марганца // Материалы Междунар. Семинара «Кварц, кремнезем». – Сыктывкар. - 2004. - С. 261-262.

38. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Кристаллохимия минералов, модифицированных высокодозной ионной имплантацией // Материалы X Съезда ВМО. - С-Петербург. - 2004. - С. 95-96.

39. Хайбуллин Р.И., Фаизрахманов И.А., Базаров В.В., Осин Ю.Н., Хайбуллин И.Б., Тагиров Л.Р., Ибрагимов Ш.З., Лопатин О.Н., Бахтин А.И.,

Rameev B.Z., Mustafin R.M., Vildiz F., Okutan M., Aktas B. К вопросу о природе ферромагнетизма в рутиле  $TiO_2$ , легированном примесью кобальта // Материалы VII Всероссийск. Семинара «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». - Ниж. Новгород. - 2004. - С. 36-37.

40. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Ионная имплантация – продуктивный способ облагораживания самоцветов // Материалы Чтений, посвященных 200-летию геологического музея КГУ. – Казань. - 2004. - С. 102-104.

41. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Королев Э.А., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Окрашивание синтетического рутила методом высокодозной ионной имплантации // Материалы VII Междунар. Конф. «Новые идеи в науках о Земле», Т. 2. – Москва. - 2005. - С. 43.

42. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Петрологические аспекты ионной имплантации в кристаллические структуры минералов // Материалы Междунар. Семинара «Петрография XXI века», Т. 4. – Апатиты. - 2005. - С. 158-159.

43. Бахтин А.И., Хайбуллин Р.И., Лопатин О.Н., Хайбуллин И.Б. Ионная имплантация и ее возможности в кристаллохимии и геммологии // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. – Казань. - 2005. - С. 25-28.

44. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Королев Э.А., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. – Казань. - 2005. - С. 136-138.

45. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Высокодозная ионная имплантация в геммологической практике облагораживания ювелирно-поделочного сырья // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. – Казань. - 2005. - С. 139-141.

46. 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.
47. Трошина Ю.И., Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Гатиятов Р.Г., Лопатин О.Н., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Оптические свойства и кристаллохимия рутила ( $\text{TiO}_2$ ), имплантированного ионами кобальта, марганца и железа // Материалы VI Междунар. Конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». - Минск, Белоруссия. - 2005. - С. 267-269.
48. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Королев Э.А., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Кристаллохимия корунда, имплантированного ионами кобальта // Ученые записки Казанского государственного университета. - 2005. - Т. 147, Кн. 3. - С. 65-72.
49. 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 // Ученые записки Казанского государственного университета. - 2006. - Т. 148, Кн. 1. - С. 71-81.
50. Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Bazarov V.V., Troshina J.I., Bahtin A.I., Rameev B.Z., Aktas B., Khaibullin I.B. Coloration of single crystal rutile by implantation with Co, Mn and Fe ions // Abstracts of 15 International Conference «Ion Beam Modification of Materials». - Taormina, Italy. - 2006. - P. 165.
51. Хайбуллин Р.И., Лопатин О.Н., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Геммологические аспекты ионной имплантации в минералы и их синтетические аналоги // Тезисы докладов I Всероссийск. Конфер. «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». - Н. Новгород. - 2006. - С. 59-60.
52. 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.

53. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Возможности ионной имплантации в геммологии // Ученые записки Казанского государственного университета. - 2006. - Т. 148, Кн. 4. - С. 105-112.
54. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Ионная имплантация в кристаллические структуры минералов: возможности и перспективы // Материалы Междунар. Конфер. «Спектроскопия и кристаллохимия минералов 2007». – Екатеринбург. - 2007. - С. 63-64.
55. Лопатин О.Н., Кринари Г.А., Николаев А.Г. Кристаллохимические критерии минералов-спутников алмазов и использование их в поисковой геологии // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Вып. 10. – Пермь. - 2007. - С. 14-21.
56. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Хайбуллин И.Б. Ионная имплантация в геммологии // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Вып. 10. – Пермь. - 2007. - С. 75-79.
57. Лопатин О.Н., Кринари Г.А., Николаев А.Г. Типоморфизм минералов и поисковые признаки на алмазы Сюнгюдинской площади Якутии // Ученые записки Казанского Государственного Университета. - 2007. - Т. 149, Кн. 1. - С. 131-139.
58. 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.
59. 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, N 7. - P. 652-658.
60. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Бахтин А.И., Нуриева Е.М. Основы нанотехнологии облагораживания самоцветов методом высокодозной ионной имплантации // Минералогические музеи. - С-Петербург. - 2008. - С. 117-119.

61. Лопатин О.Н., Бахтин А.И., Хайбуллин Р.И. Кристаллохимические аспекты ионной имплантации // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – Миасс. - 2009. - С. 34-35.
62. Лопатин О.Н. Геммологическое облагораживание природных и синтетических самоцветов методом высокодозной ионной имплантации // Тез. докл. IX Междунар. Конфер. «Новые идеи в науках о Земле». – Москва. - 2009. - С. 33.
63. Лопатин О.Н. Имплантационная нанотехнология облагораживания ювелирно-поделочных камней // Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. - Сыктывкар, Геопринт. - 2009. - Т. III. - С. 364-366.
64. Guller S., Rameev B., Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Aktas B. EPR study of Mn-implanted single crystal  $\text{TiO}_2$  // Journal of Physics. - 2009. - V. 153. - P. 01052-1 – 01052-6.
65. Лопатин О.Н. Ионно-лучевая нанотехнология модификации свойств минералов. Материалы Междунар. Семинара «Минералогическая интервенция в микро- и наномир» // Сыктывкар, Геопринт. - 2009. - С. 381-383.
66. Лопатин О.Н. Методика и результаты ионно-лучевой обработки минералов и их синтетических аналогов // Материалы Конференции «Петрогенезис и рудообразование». Екатеринбург. - 2009. - С. 362-364.
67. Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Верещагин О.С., Лопатин О.Н., Золотарев А.А. Распределение хрома в структуре турмалинов // Тезисы V Национальной кристаллохимической конференции. Казань. - 2009. - С. 97.
68. Guller S., Rameev B., Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Aktas B. EPR-study of Mn-implanted single crystal plates of  $\text{TiO}_2$  rutile // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2010. - V. 322. - P. 113-117.
69. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Николаев А.Г., Нуждин В.И. К вопросу о «черных бриллиантах» // Ученые записки Казанского государственного университета. - 2010. - Т. 152, Кн. 1. - С. 244-252.



70. Лопатин О.Н., Хайбуллин Р.И., Николаев А.Г. Ионно-лучевая модификация колориметрических свойств алмаза // Материалы Всероссийского минералогического семинара «Геоматериалы 2010». - Сыктывкар. - 2010. - С. 93-94.

71. Лопатин О.Н., Николаев А.Г., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И. Способ получения алмазов фантазийного желтого и черного цвета // Заявка о выдаче патента РФ на изобретение. - ФИПС. - Рег. № 2010115317 от 16.04.2010.