

---

---

**ФИЗИКА  
МИНЕРАЛОВ**

---

---

**ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
КВАРЦА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ВАНАДИЯ**

© 2023 г. Д. чл. А. В. Мухаметшин<sup>1, \*</sup>, И. Р. Вахитов<sup>1</sup>, д. чл. А. И. Бахтин<sup>1</sup>,  
д. чл. О. Н. Лопатин<sup>1</sup>, В. И. Нуждин<sup>2</sup>, В. Ф. Валеев<sup>2</sup>, Р. И. Хайбуллин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
ул. Кремлевская, 18-1, Казань, 420008 Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,  
ФИЦ Казанский научный центр РАН,  
Сибирский Тракт, 10/7, Казань, 420029 Россия

\*e-mail: adib.mv@gmail.com

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Объектами исследования послужили природные бесцветные монокристаллы кварца с общим количеством примесных элементов менее 1% в соответствии с данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Имплантация ионов ванадия в структуру кварца проводилась параллельно оси симметрии *C*. Дозы облучения изменялись в пределах от  $0.75 \times 10^{17}$  до  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. С целью отжига радиационных дефектов и перераспределения имплантированной примеси ванадия, была проведена пост-имплантационная термическая обработка в атмосфере воздуха, в диапазоне температур 200–1000 °С. Решался вопрос ионно-лучевой модификации колориметрических свойств кварцевой матрицы с одновременным контролем изменения природы окраски кварцевого минерального пьезосырья. Методом абсорбционной оптической спектроскопии наиболее подробно были изучены образцы с температурами отжига 383 и 585 °С. Образец кварца с температурой отжига 383 °С приобрел оливково-зеленую окраску, что стало следствием образования оксидных нанопреципитатов ионов ванадия с различной валентностью ( $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ). Образец кварца с температурой отжига 585 °С обесцветился в результате окисления ионов ванадия и его перехода в пентавалентное состояние ( $V^{5+}$ ).

*Ключевые слова:* кварц, имплантация ионов ванадия, оптические спектры оксидов ванадия, глубина распределения примеси ванадия

DOI: 10.31857/S086960552302003X, EDN: TBIDIK

**ВВЕДЕНИЕ**

Кварц представляет собой важнейший минерал земной коры, на долю которого приходится примерно 12% литосферы. Он широко используется в промышленности. Много патентов и изобретений связано как с синтезом, так и с модификацией кварца природного и искусственного происхождения (Townsend et al., 1994; Лопатин, 2011; Лопатин и др., 2013).

Одним из основных методов модификации кристаллической структуры твердых тел является ионно-лучевое облучение. Методика ионной имплантации позволяет внедрять определенное количество примеси в поверхностный слой любой твердотельной матрицы. Как правило, для рекристаллизации структуры и разгона внедренной при-

меси по объему предполагается термическая обработка. Известно большое количество работ по высокодозной (более чем  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) имплантации ионов переходных химических элементов в кристаллические матрицы диэлектриков, в том числе кварца. 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 (Ryssel, Ruge, 1986; Townsend et al., 1994; Лопатин, 2011; Лопатин и др., 2013).

Важным следствием структурного внедрения имплантированных элементов в кристаллические матрицы минералов является существенное изменение их первичной окраски, что имеет прикладное значение в практике облагораживания ювелирно-поделочного сырья. В ряде работ (Saito et al., 1985, 1991; Marques et al., 2002) показана возможность получения наведенной окраски в кристаллах кварца и других минералов путем имплантации в них ионов различных переходных металлов. Авторы цитируемых работ добились изменения окраски бесцветных кристаллов синтетического кварца на коричневую (железо), розовую (медь) и голубую (ниобий). Однако, исследователи ограничились лишь констатацией факта окрашивания кристаллов кварца, не определив структурного положения и валентного состояния примеси.

В последнее время большое количество работ посвящено исследованиям наноструктурных оксидов ванадия и их применению в различных областях науки (Konvalova et al., 1999; Rozen et al., 2006; Niklaus et al., 2009; Gupta et al., 2009; Briggs et al., 2010; Currie et al., 2018; Ali et al., 2019). В настоящей работе описаны эксперименты по высокодозной имплантации ионов ванадия в кристаллическую структуру природного кварца (горного хрусталя) и последующему отжигу. Целью исследований было изучение оптических свойств, прежде всего окраски, исходных, бесцветных кристаллов кварцевого пьезосырья, а также, определение фазово-структурного состояния ионов ванадия, внедренных в кварц.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцами послужили кристаллы кварца Светлинского месторождения Южного Урала. По результатам исследований методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, суммарное количество примесных элементов в исходном образце кварца составило менее 1%. При подготовке кристаллов, 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 ванадия 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  $0.75 \times 10^{17}$  до  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> при постоянной плотности ионного тока, равной 10 мкА/см<sup>2</sup>. С целью отжига радиационных дефектов и перераспределения примеси ванадия по объему кристалла проводилась последующая термическая обработка образцов в камерной электропечи ПВК 1.6–5 при температурах 383 и 585 °С в течение 30 мин в атмосфере воздуха.

Контроль над изменением окраски и колориметрических параметров образцов производился визуально, а также методами абсорбционной оптической спектроскопии в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Оптические спектры поглощения записывались в интервале длин волн 200–1000 нм на спектрофотометре SHIMADZU UV 3600, с тремя детекторами для работы в УФ, видимом и ближнем ИК-диапазоне. Источником света в УФ и видимом диапазоне служили дей-

териевая и галогеновая лампы. В качестве оптического детектора применялся ФЭУ R928. При переходе к ближней инфракрасной области спектра сигнал регистрировал InGaAs детектор. Запись производилась с накоплением сигнала 3 с, при температуре 25 °С и окружающей влажности 35%. В этих условиях погрешность прибора составляла  $\pm 0.2$  нм в УФ/видимой области и  $\pm 0.8$  нм в ближней ИК области длин волн. Уровень шума соответствовал 0.00005 Abs на 500 нм, при размере щели 2 мм.

Валентное состояние примеси ванадия и ее концентрация на различной глубине в кварцевой матрице были определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением процедуры послойного распыления поверхности образца. Регистрация спектров РФЭС на различных глубинах проводилась в сверхвысоковакуумной камере (остаточное давление  $\sim 5 \times 10^{-10}$  мбар), оборудованной источником рентгеновского Mg  $K_{\alpha}$  излучения с энергией фотонов 1253.6 эВ и полусферическим анализатором энергии Phoibos 150 (SPECS GmbH). Подробные спектры высокого разрешения записывались с энергией 20 эВ (шаг = 0.1 эВ). Энергетические шкалы спектров были откалиброваны относительно пика углерода C 1s (284.8 эВ). Все спектры исследуемых образцов были обработаны с использованием программного пакета Casa XPS (Casa Software Ltd., FairleyN). Фон спектров был вычтен методом Shirley. Для определения относительной концентрации обнаруженных элементов на поверхности образца использовались экспериментальные данные о площади пика и фактора элементной чувствительности. Распыление ионов на поверхности образцов на каждом этапе ионного травления проводилось ионами  $Ag^{+}$  с энергией 2 эВ. Средняя скорость травления поверхности образца была определена путем измерения ступенек между распыленной и не распыленной частью на профилометре BrukerDektak XT и составляла  $\sim 0.2$  нм/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Имплантация ионов ванадия и постимплантационная термическая обработка образцов бесцветного кварца привели к существенному изменению колориметрических параметров. В частности, окраска изменилась на оливково-зеленую, сравнимую с таковой по геммологической классификации с окраской синтетического ювелирно-поделочного празеолита (рис. 1). Сам факт изменения окраски бесцветного и прозрачного кварца на зеленую, примечателен, т.к. в природных условиях зеленый кристаллический кварц встречается редко.

**Оптические спектры поглощения.** Общая конфигурация спектров поглощения изображена на рис. 2. Оптические спектры кварца, подвергнутого ионно-лучевому воздействию и термической обработке (кривые *B* и *C*), принципиально отличаются от спектра исходного, бесцветного образца (кривая *A*), и характеризуются интенсивным поглощением в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Исходя из литературных данных, мы полагаем, что подобного рода поглощение определяется переносом заряда лиганд  $\rightarrow$  металл, от анионов кислорода к катионам элементов переходных групп (в минеральных матрицах, как правило, элементы группы железа) (Платонов, 1976; Свиридов и др., 1996). В данном случае в качестве катионов выступают имплантированные ионы ванадия.

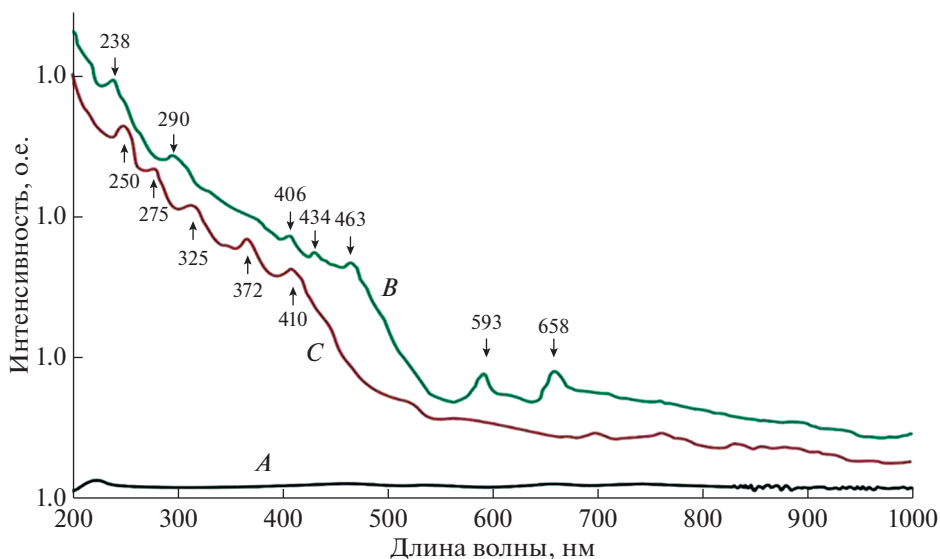
На рис. 2 представлен спектр поглощения для образца имплантированного ионами ванадия и отожженного при 383 °С (кривая *B*). Положение в нем полос поглощения и их сравнение со спектрами ионов  $V^{3+}$  в других минералах (табл. 1) позволяют предположить, что наблюдаемые полосы поглощения 406, 434, 463, 593, 658 нм принадлежат ионам  $V^{3+}$ , находящимся в шестерной координации анионов кислорода. В тригональной структуре кварца возможно нахождение моноклинно-искаженных октаэдров в позициях 3(*b*) с симметрией  $C_2$  в интерстициях, между кремнекислородными тетраэдр-



**Рис. 1.** Слева исходный ограненный горный хрусталь, справа имплантированный ионами ванадия с дозой  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и отожженный при температуре 383 °С, 30 мин.

**Fig. 1.** On the left is the original faceted rock crystal, on the right is implanted with vanadium ions at a dose of  $1.5 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> and annealed at a temperature of 383 °C for 30 min.

рами структуры. Моноклинная симметрия данных позиций вызывает полное снятие орбитального вырождения всех энергетических состояний ионов  $V^{3+}$ . Это приводит к расщеплению полос поглощения электронных переходов из основного состояния  ${}^3T_1(F)$  иона  $V^{3+}$  на триплетные уровни  ${}^3T_1(P)$ ,  ${}^3T_2(F)$  (рис. 2, табл. 2). Ион  $V^{3+}$  в спектре В, порождая в видимой области две широкие спин-разрешенные полосы поглощения [в фиолетовой части спектра (переход  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ ) и в желто-красной переход  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$ ], формирует максимум пропускания в зеленой области. С учетом интерпретации оптических спектров, изученных ранее ванадийсодержащих минералов (Платонов, 1976; Свиридов и др., 1996) был проведен расчет энергии уровней иона  $V^{3+}$  в приближении кубического октаэдрического поля и найдено положение полос поглощения, отвечающих электронным переходам между этими уровнями (табл. 2). Стартовые значения  $D_q$  1850 см<sup>-1</sup>,  $B$  540 см<sup>-1</sup> для расчета найдены из спектра поглощения, приведенного на рис. 2 (кривая В). С использованием итерационного метода и с учетом минимизации суммы квадратов отклонения теоретических и экспериментальных значений энергии всех триплетных по спине электронных переходов, окончательными значениями кристаллического поля являются:  $D_q$  1770 см<sup>-1</sup>,  $B$  520 см<sup>-1</sup>. Данные значения параметров корректно отвечают аналогичным параметрам ионов  $V^{3+}$  в шестерной координации ионов кислорода (табл. 2).



**Рис. 2.** Оптические спектры поглощения образцов кварца. Кривая *A* – исходный бесцветный кварц; кривая *B* – кварц, имплантированный ионами ванадия с дозой  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и отожженный при температуре 383 °С; кривая *C* – кварц, имплантированный ионами ванадия с той же дозой и отожженный при температуре 585 °С.

**Fig. 2.** Optical absorption spectra of quartz samples. Curve *A*, original colorless quartz; curve *B*, quartz implanted with vanadium ions at a dose of  $1.5 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> and annealed at temperature of 383 °С; curve *C*, is quartz implanted with vanadium ions at the same dose and annealed at temperature of 585 °С.

На длинноволновом крыле УФ оптического поглощения наблюдается ряд полос, связанных с разновалентными изолированными ионами ванадия. Полосу поглощения с максимумом при 238 нм, следует отнести к поглощению, вызванному переносом заряда лиганд → металл, где лигандами выступают анионы кислорода, а катионами выступают изолированные ионы  $V^{4+}$  в тетраэдрической координации (Murgia et al.,

**Таблица 1.** Положение полос поглощения в спектре кварца (нм), имплантированного ионами ванадия и отожженного при 383 °С, и положение соответственных полос поглощения ионов  $V^{3+}$  в спектрах изумруда, гидденита, роскоэлит, берилла, корунда

**Table 1.** Position of absorption bands in the spectrum of quartz (nm) implanted with vanadium ions and annealed at 383 °С, and position of the corresponding absorption bands of  $V^{3+}$  ions in the spectra of emerald, hiddenite, roscoelite, beryl, and corundum

Кварц	Изумруд	Гидденит	Роскоэлит	Берилл	Корунд
238					
290					290
406 434 (433 ср.) 463	425	425	415	431	401
593 (624 ср.) 658	625  667	667	645	595	573

**Таблица 2.** Уровни энергии, отвечающие электронным переходам в ионах  $V^{3+}$  из основного состояния  ${}^3T_1(F)$  на возбужденные уровни в спектре поглощения кварца  
**Table 2.** Energy levels corresponding to electronic transitions in  $V^{3+}$  ions from the  ${}^3T_1(F)$  ground state to excited levels in the absorption spectrum of quartz

Уровни октаэдрического поля	Экспериментальные		Теоретические при $D_q$ 1770 $\text{см}^{-1}$ , $B$ 520 $\text{см}^{-1}$	
	нм	$\text{См}^{-1}$	нм	$\text{см}^{-1}$
$L \rightarrow M$	238	42000		
${}^3A_2(F)$	290	34480	292	34246
${}^3T_1(P)$	406 434 463	23 100	430	23256
${}^3T_2(F)$	593 658	15974	604	16556

2006; Derkaoui et al., 2015). Также в полосу поглощения, расположенную в интервале 270–340 нм, свой вклад вносят изолированные тетраэдрические комплексы  $V_{O_4}^{5+}$  (Murgia et al., 2006). Аналогично, определенный вклад в полосу поглощения с максимумом при 463 нм вносит соединение  $V_2O_5$  (Liu et al., 2010).

Оптический спектр поглощения кварца, имплантированного ионами ванадия и отожженного на воздухе в течение 30 мин при температуре 585 °С, имеет иную конфигурацию (рис. 2, кривая С). В частности, в нем практически отсутствуют полосы поглощения в видимой области спектра. Это является свидетельством того, что в данном образце практически отсутствуют ионы  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ , порождающие  $d-d$  электронные переходы. Это позволяет предположить, что имплантированные в кварц ионы ванадия при температуре отжига фазового полиморфного перехода претерпели окисление (за счет взаимодействия с кислородом находящимся в камере печи) и перешли в пятивалентную форму  $V^{5+}$  с электронной конфигурацией  $3d^0$  в которой электронные  $d$ -орбитали оказываются пустыми и соответственно не фиксируются в адсорбционных оптических спектрах.

Присутствие ионов  $V^{5+}$  в данном образце имплантированного кварца подтверждается наличием двух групп полос поглощения: 250, 275 нм и 325, 372, 410 нм (рис. 2, кривая С). Формирование полос поглощения с максимумами 250, 275 нм можно объяснить электронными переходами типа лиганд  $\rightarrow$  металл, т.е. переходами с внешних  $p$ -орбиталей кислорода на вакантные  $d$ -орбитали иона  $V^{5+}$  (Murgia et al., 2006). Данные пустые пять  $d$ -орбиталей под воздействием электростатического потенциала расщепляются на две группы  $t_2$  и  $e$ , положение которых относительно друг друга определяется типом координационного полиэдра, в котором находится ион  $V^{5+}$ . В октаэдрической координации нижним по энергии оказывается набор  $t_2$  из трех орбиталей, а верхним – набор  $e$  из двух орбиталей (табл. 3). В тетраэдрической координации, наоборот, нижним будет набор орбиталей  $e$ , а верхним –  $t_2$ . Разница энергий данных двух наборов  $t_2$  и  $e$  составляет  $10Dq$ . При этом,  $Dq_{\text{тетраэдр}} = (4/9)Dq_{\text{октаэдр}}$ , т.е. величина расщепления пяти  $d$ -орбиталей иона  $V^{5+}$  на два набора в тетраэдре оказывается более чем вдвое меньше, чем в октаэдре. По расчетам, в описываемых оптических спектрах (рис. 2, кривая С) величина расщепления наборов  $t_2$  и  $e$  составляет 1083  $\text{см}^{-1}$  (табл. 3), что соответствует октаэдрическому полю координации. Более того, рассматриваемые полосы поглощения лиганд  $\rightarrow$  металл в спектре кварца проявляют тонкую структуру.

**Таблица 3.** Уровни энергии, отвечающие электронным переходам лиганд → металл в полиэдрах ионов  $V^{5+}$  в спектре поглощения кварца  
**Table 3.** Energy levels corresponding to ligand → metal electronic transitions in polyhedra of  $V^{5+}$  ions in the absorption spectrum of quartz

Уровни $d$ -орбиталей	Энергия			$D_q, \text{см}^{-1}$
	нм	$\text{см}^{-1}$	средние значения $\text{см}^{-1}$	
$e$	250	40000	38 180	1083
	275	36363		
$t_2$	325	30769	27 346	
	372	26881		
	410	24390		

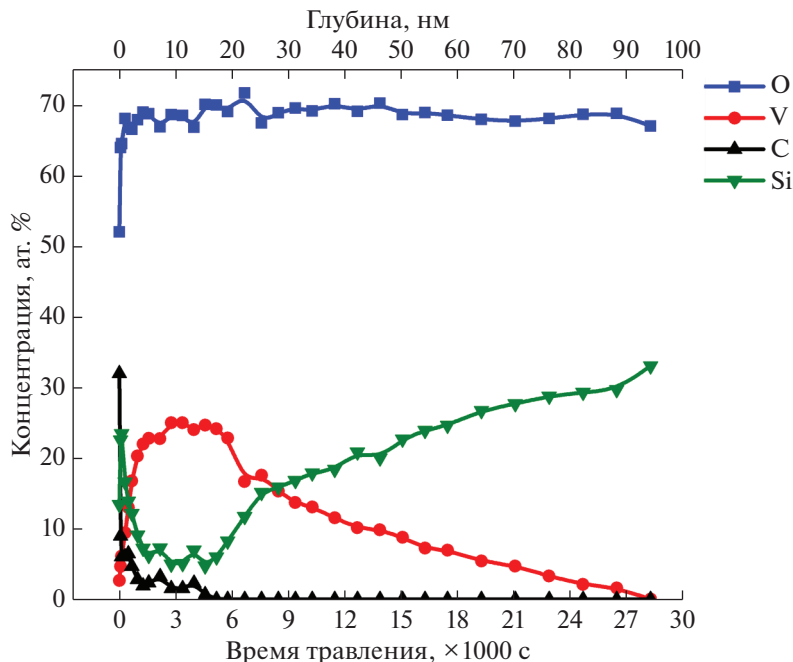
Широкую полосу поглощения с максимумами 250 и 275 нм следует отнести к ионам  $V^{5+}$  в тетраэдрической координации, тогда как другую широкую полосу поглощения с максимумами 325, 372 и 410 нм — к ионам  $V^{5+}$  в октаэдрической координации (Murgia et al., 2006; Liu et al., 2010). В коротковолновой полосе поглощения отмечаются две компоненты, 250 и 275 нм, а в длинноволновой полосе — три компоненты, 325, 372 и 410 нм (табл. 3). Это означает, что верхним является набор  $e$ , а нижним —  $t_2$ , что подтверждает нахождение в имплантированном кварце ионов  $V^{5+}$  в шестерной координации ионов кислорода.

Таким образом, образование наноструктурированных оксидов ванадия оказывает значительное влияние на оптические свойства и интенсивное поглощение в УФ-диапазоне длин волн для обоих имплантированных и отожженных образцов (Derkaoui et al., 2015; Lamsal et al., 2013).

### ГЛУБИННЫЕ ПРОФИЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСИ ВАНАДИЯ

С целью выявления природы оливково-зеленой окраски кварца, наведенной имплантацией примеси ванадия в структуру кристалла с последующим отжигом при температуре 383 °С были проведены исследования данного образца методом РФЭС. На рис. 3 приведены полученные из количественного анализа спектров РФЭС значения атомарной концентрации примеси ванадия и структурообразующих элементов (кремния и кислорода) на различной глубине для образца кварца, окрашенного в оливково-зеленый цвет. Концентрация примеси ванадия по глубине имеет гауссово-подобную форму с максимумом распределения имплантированной примеси в интервале 10–15 нм. Также наблюдается распределение ванадия вглубь образца вплоть до 100 нм. В глубинном распределении кремния в области максимального содержания примеси ванадия наблюдается “провал” концентрации, что указывает на более высокое содержание атомов примеси ванадия в этой области по сравнению со структурообразующими атомами кремния. Происходит изоморфное замещение атомов кремния атомами ванадия. При этом атомарное содержание кислорода сохраняется по всей исследуемой области на уровне 67–68 ат. %.

На рис. 4, а представлены обзорные спектры РФЭС для различных глубин. Из анализа положений линий в обзорных спектрах следует, что в образце присутствуют сигналы от внедренной примеси ванадия и структурообразующих элементов — кремния и кислорода. Стоит отметить, что на поверхности образца присутствуют сигналы от углерода и азота, что связано с загрязнением поверхности образца. Также в спектрах на-



**Рис. 3.** Глубинные профили распределения элементов в образце, имплантированном ионами ванадия с дозой  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и отожженный при температуре 383 °С.

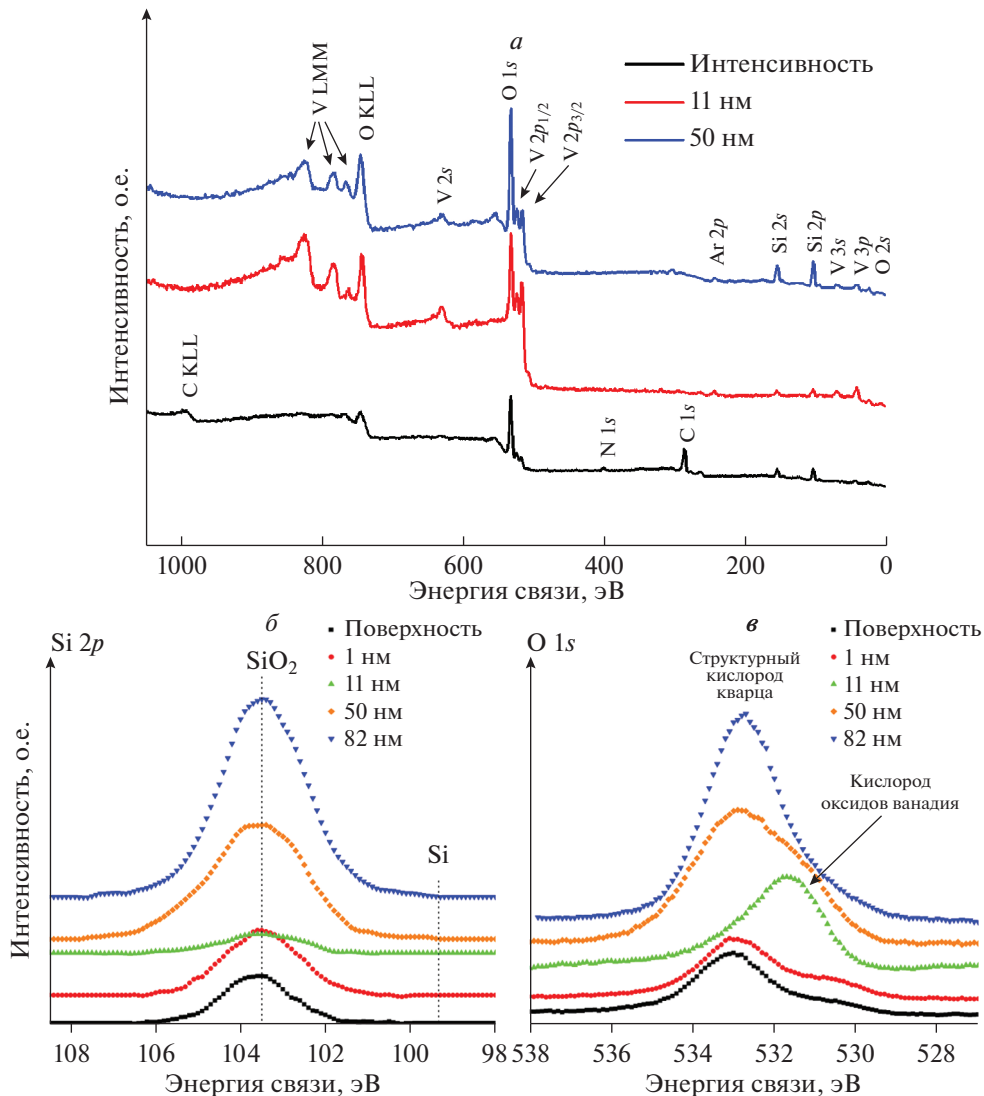
**Fig. 3.** Depth profiles of the distribution of elements in the sample implanted with vanadium ions at a dose of  $1.5 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> and annealed at 383 °С.

блюдается линия от аргона, что является следствием травления образца ионами аргона. Анализ энергетических сдвигов линий кремния Si 2*p* (рис. 4, б), говорит о том, что кремний находится в окисленном состоянии (103.5 эВ), а именно в виде SiO<sub>2</sub> по всей глубине образца. РФЭС спектры кислорода представлены на рис. 4, в, а энергетические положения линий соответствуют табличным значениям для структурного кислорода в матрице SiO<sub>2</sub> (532.8 эВ) и положению линии кислорода для оксидов металлов, а именно оксида ванадия (~531.6 эВ) (Wagner et al., 1979; Naumkin., 2012). Следует отметить, что в максимуме распределения внедренной примеси, практически весь кислород связан с ванадием.

Валентное состояние ванадия на различной глубине локализации примеси было определено из анализа формы линий спектров РФЭС высокого разрешения для энергетических областей O 1*s* и V 2*p* (рис. 5). Имеет место наложение линий ванадия 2*p*<sub>1/2</sub> с сателлитом линии O 1*s* в интервале энергий 519–527 эВ, что является результатом использования немонахроматического рентгеновского источника. Энергетическое положение линий в образце соответствуют химическим соединениям ванадия с различной валентностью, а именно: V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 515.3 эВ, VO<sub>2</sub> 516.6 эВ, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 517.7 эВ, согласно данным из опубликованных работ (Wagner et al., 1979; Silversmit et al., 2004; Naumkin., 2012; Biesinger et al., 2010).

На рис. 5 видно, что в приповерхностной зоне глубиной в несколько нм количество частиц V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> больше, чем VO<sub>2</sub>, тогда как глубже, наоборот количество частиц VO<sub>2</sub> преобладает. Хромофорная функция комплекса V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> желтого цвета, известная по иным,





**Рис. 4.** Обзорные спектры РФЭС на различной глубине элементов в образце имплантированном ионами ванадия с дозой  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и отожженный при температуре 383 °С (а); спектры РФЭС высокого разрешения для энергетических областей Si 2p (б) и O 1s (в).

**Fig. 4.** XPS survey spectra at different depths in the sample implanted with vanadium ions at a dose of  $1.5 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> and annealed at 383 °C; high-resolution XPS spectra for energy regions Si 2p (b) and O 1s (c).

описанным выше минеральным матрицам, совместно с синими колориметрическими параметрами комплекса VO<sub>2</sub>, приводят к совокупной комбинации окраски и к формированию конечного оливково-зеленого цвета имплантированных образцов.

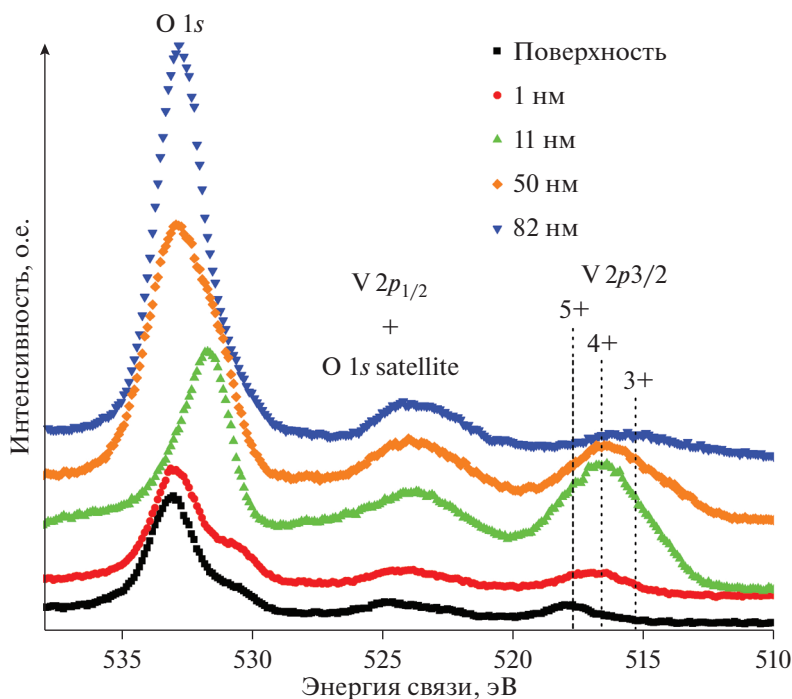


Рис. 5. РФЭС спектры ванадия, регистрируемые на различных глубинах в образце, имплантированном ионами ванадия с дозой  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и отожженный при температуре 383 °С.

Fig. 5. XPS spectra of vanadium recorded at various depths in the sample implanted with vanadium ions at a dose of  $1.5 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> and annealed at 383 °C.

## ВЫВОДЫ

Проведенные оптические и РФЭС исследования позволили определить структурное положение и валентное состояние имплантированной примеси ванадия в кристаллической структуре кварца. Формой нахождения имплантированных ионов являются оксидные наночастицы ванадия, находящегося в трех-, четырех- и пятивалентном зарядовом состоянии. Структурное нахождение имплантированных и находящихся в кластерной форме ионов ванадия укладывается в интервал глубин проникновения 0–100 нм.

Имплантация монокристаллов горного хрусталя ионами ванадия с дозой  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> является определяющей для получения оливково-зеленого цвета кристаллов. Оптимальным режимом постимплантационного отжига для получения оливково-зеленого цвета в кварце оказался узкий диапазон температур 375–385 °С. При нагревании до более высокой температуры (>385 °С) кристаллы кварца в эксперименте обесцвечивались.

Таким образом, нанокластеры оксидов ванадия ( $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) были успешно синтезированы в кристаллической структуре кварца. Анализ оптических спектров и спектры РФЭС подтверждают образование вышеуказанных наночастиц.

Проделанная экспериментальная работа позволяет считать ионную имплантацию и постимплантационный отжиг продуктивными способами модификации кварца в области изменения его колориметрических параметров, и, следовательно, в области облагораживания натурального ювелирно-поделочного минерального сырья. Метод ион-

ной имплантации позволяет с прецизионной точностью на глубине до 100 нм синтезировать наноструктуры оксидов ванадия, разного валентного состояния.

Благодарности. Авторы из КФТИ проводили исследования в рамках выполнения темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Лопатин О.Н.* Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов. LAMBERT Acad. Publ.: Saarbrücken, **2011**. С. 206.

*Лопатин О.Н., Николаев А.Г., Хайбуллин Р.И.* Ионно-лучевая модификация свойств природных алмазов. LAMBERT Acad. Publ.: Saarbrücken, **2013**. С. 132.

*Платонов А.Н.* Природа окраски минералов. Киев: Наукова Думка, **1976**. С. 254.

*Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов. М.: Наука, **1976**. С. 132.

### Optical Spectra and Crystal Chemical Features of Quartz Implanted with Vanadium Ions

A. V. Mukhametshin<sup>a, \*</sup>, I. R. Vakhitov<sup>a</sup>, A. I. Bakhtin<sup>a</sup>, O. N. Lopatin<sup>a</sup>, V. I. Nuzhdin<sup>b</sup>, V. F. Valeev<sup>b</sup>, and R. I. Khaibullin<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Kazan Federal University, Kazan, Russia

<sup>b</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center RAS, Kazan, Russia

\*e-mail: adib.mv@gmail.com

Objects of the study were colorless single crystals of quartz with a total amount of impurities lesser than 1%. Implantation of vanadium ions into the quartz structure was carried out parallel to the symmetry axis *C*. Irradiation doses varied from  $0.75 \times 10^{17}$  to  $1.5 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. With the purpose to anneal radiation defects and to redistribute the implanted vanadium admixture, the post-implanting heat treatment was carried out in the air atmosphere, within the range 200–1000 °C. There was solved issue of ion-beam modification of the colorimetric properties of the quartz matrix with simultaneous control of change in the nature of color of the piezo quartz raw material. In result of the study, samples with annealing temperatures of 383 and 585 °C were investigated most thoroughly by methods of adsorption optical spectroscopy. The quartz sample with annealing temperature 383 °C has acquired an olive-green color due to formation of oxide nanoprecipitates of vanadium ions with different valences: V<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>4+</sup>. The quartz sample with annealing temperature 585 °C become discolored in result of oxidation of vanadium ions and their transition in the pentavalent state V<sup>5+</sup>.

**Keywords:** quartz, vanadium ion implantation, optical spectra of vanadium oxides, depth of implant distribution

## REFERENCES

*Ali H.S., Alghamdi A.S., Murtaza G., Arif H.S., Naem W., Farid G., Sharif S., Ashiq M.G.B., Shabbir S.A.* Facile microemulsion synthesis of vanadium-doped ZnO nanoparticles to analyze the compositional, optical, and electronic properties. *Mat. Photo. Appl.* **2019**. Vol. 12. N 5. P. 821.

*Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**. Vol. 257. N 3. P. 887–898.

*Briggs R.M., Pryce I.M., Atwater H.A.* Compact silicon photonic waveguide modulator based on the vanadium dioxide metal-insulator phase transition. *Optics express.* **2010**. Vol. 18. N 11. P. 11192–11201.

*Currie M., Mastro M.A., Wheeler V.D.* Atomic layer deposition of vanadium dioxide and a temperature-dependent optical model. *J. Vis. Exp.* **2018**. Vol. e57103. N 135. P. 1–9.

*Derkaoui I., Khenfouch M., Elmokri I., Mothudi B.M., Dhlamini M.S., Moloi S.J., Zorkani I., Jorio A., Maa-za M.* Microwave assisted growth of nanorods vanadium dioxide VO<sub>2</sub> (R): structural and electrical properties. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Engin.* **2015**. Vol. 186. P. 012007–012014.

*Fairley N.* Casa XPS VAMAS processing software. **2022**. URL: <http://www.casaxps.com>.

- Gupta A., Aggarwal R., Gupta P., Dutta T., Narayan R.J., Narayan J. Semiconductor to metal transition characteristics of VO<sub>2</sub> thin films grown epitaxially on Si. *Appl. Phys. Lett.* **2009**. Vol. 95. P. 111915.1–111915.3.
- Konovalova O.P., Sidorov A.I., Shaganov I.I. Interference systems of controllable mirrors based on vanadium dioxide for the spectral range 0.6–10.6 micrometer. *J. Opt. Technol.* **1999**. Vol. 66. N 5. P. 391–398.
- Lamsal C., Ravindra N.M. Optical properties of vanadium oxides-an analysis. *J. Mater. Sci.* **2013**. Vol. 48. P. 6341–6351.
- Liu J., Xue D. Cation-induced coiling of vanadium pentoxide nanobelts. *Nanoscale Research Letters*. **2010**. Vol. 5. P.1619–1626.
- Lopatin O.N. Ionic implantation of minerals and their synthetic analogues. LAMBERT Acad. Publ.: Saarbrucken, **2011**. P. 206 (*in Russian*).
- Lopatin O.N., Nikolaev A.G., Khaibullin R.I. Ion beam modification of the properties of natural diamonds. LAMBERT Acad. Publ.: Saarbrucken, **2013**. P. 132 (*in Russian*).
- Marques C., Falcão A., da Silva R.C., Alves E. Structural and optical characterization of topaz implanted with Fe and Co. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Research B*. **2002**. Vol. 191. P. 312–316.
- Murgia V., Torres E.M.F., Gottifredi J.C., Sham E.L. Sol–gel synthesis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> catalyst in the oxidative dehydrogenation of *n*-butane Appl. Cat. A: G. **2006**. Vol. 312. P. 134–143.
- Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J. NIST Standard Reference Database 20 version 4.1. **2012**. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- Niklaus F., Decharat A., Jansson C., Stemme G. Performance model for uncooled infrared bolometer arrays and performance predictions of bolometers operating at atmospheric pressure. *Infra. Phys. Lett.* **2008**. Vol. 51. P. 168–177.
- Platonov A.N. The nature of the color of minerals. Kiev: Nauk. Dumka, **1976**. P. 254. (*in Russian*).
- Rozen J., Lopez R., Haglund R.F., Jr., Feldman L.C. Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadiumdioxide films. *Appl. Phys. Lett.* **2006**. Vol. 88. P. 081902.1–081902.3.
- Ryssel H., Ruge I. Ion implantation. Chichester: Wiley-Interscience, **1986**. P. 478.
- Saito Y., Kumagai H., Suganomata S. Coloration of quartz by metal-ion implantation. *J. Appl. Phys.*, **1985**. Vol. 24. P. 1115–1116.
- Saito Y., Horie H., Suganomata S. Coloration of sapphire by Co ion implantation. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Research B*. **1991**. Vol. 59. P. 1173–1176.
- Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G.B., De Gryse R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0+</sup>). *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. **2004**. Vol. 135. P. 167–175.
- Sviridov D.T., Sviridova R.K., Smirnov U.F. Optical spectra of transition metal ions in crystals. Moscow: Nauka, **1976**. P. 132 (*in Russian*).
- Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Univ. Press, Cambridge. **1994**. P. 280.
- Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin & Elmer Corp. Minnesota. **1979**. P. 190.