

离子注入技术——宝石优化处理的新技术

程佑法, 朱红伟, 李建军, 范春丽

(国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 山东 济南 250014)

摘要: 选取蓝宝石、钻石、翡翠、岫玉等宝石材料进行 Be、Ti、Cr、H 离子的注入实验, 并对注入后的部分样品进行了热处理实验。采用能量色散型 X 射线荧光能谱仪、紫外-可见分光光度计、红外光谱仪对样品进行了测试。结果表明, 样品经过离子注入处理后, 表面光泽普遍明显增强; Be 离子不是致色元素, 也可影响宝石颜色; 钻石注入 H 离子后颜色显著变成黄褐色; 山东蓝宝石注入 Ti 离子后颜色变鲜艳, 说明其颜色深是由富 Fe 贫 Ti 所致; 不同温度热处理后, 样品的外观没有出现较明显的变化, 稳定性较好。激光烧蚀等离子体质谱技术(ICP-MS)、能量色散型 X 射线荧光能谱仪(EDXRF)是离子注入检测的重要手段。

关键词: 离子注入; 山东蓝宝石; 钻石; 优化处理

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2014)02-0065-06

A New Enhancement Method of Gemstone: Ion Implantation Technique

CHENG Youfa, ZHU Hongwei, LI Jianjun, FAN Chunli

(National Gold & Diamond Testing Center, Jinan 250014, China)

Abstract: The ion implantation technique has gained compelling results in fields of technology, except in jewelry industry. In order to discuss the application of ion implantation technique in jewelry industry and the colouring mechanism of gemstone, the authors selected sapphire, diamond, topaz, jadeite, serpentine as the testing samples, which were implanted by Be, Ti, Cr and H ions. The testing samples before and after ion implantation treatment were observed and tested by EDXRF, UV-Vis, FTIR, as well as heat treatment at different temperature. The results show that the luster of the samples after ion implantation treatment is improved obviously. The colour of the samples could be changed by Be ion implantation treatment. The colour of diamond sample becomes yellowish-brown after H ion implantation treatment. Ti^{4+} is implanted in the sapphire samples from Shandong Province, so the colours become gorgeous and brighter, which indicates that the dark colour is due to high content of Fe ion and low content of Ti ion. After heat treatment at different temperature, the external appearance of samples does not change obviously. ICP-MS and EDXRF are important methods for testing ion implantation of gemstones.

Key words: ion implantation; sapphire from Shandong Province; diamond; enhancement

收稿日期: 2013-04-24

作者简介: 程佑法(1972—), 研究员, CGC, 材料学硕士, 长期从事珠宝首饰检测与教学工作。

离子注入技术是近年来国际上蓬勃发展和广泛应用的一种材料表面改性高新技术。它的基本原理是:通过离子注入机把要求掺杂的离子加速成具有足够能量的载能束注入固体材料的表面层。离子注入可以引起材料表层成分和结构的变化,材料中原子环境和电子组态等微观状态的扰动,导致材料的各种物理、化学或力学性能的变化,达到优化和增加材料性能的目的^[1]。

离子注入技术在许多技术领域取得了令人瞩目的成就,但在珠宝行业的应用还少有报道。因此,笔者分别选取蓝宝石、钻石、托帕石、翡翠、岫玉等多种宝玉石作为原料,使用中国科学院半导体研究所、北京师范大学的离子注入机进行实验。注入离子分别选择 Be、Ti、H、Cr 元素,对离子注入前后的样品进行观察和测试,并结合不同温度的热处理工艺。

1 注入实验

1.1 Be 离子注入实验

Be 离子扩散技术在近两年的蓝宝石优化处

理中常有报道。由于 Be 元素为轻元素,常规的检测仪器和手段无法判别,必须采用激光烧蚀等离子体质谱仪(ICP-MS)方可检测^①,这也是目前该行业中最新的优化处理方法检测手段之一。

1.1.1 样品和实验条件

样品选取蓝色、黄色薄片状的蓝宝石样品,采用中国科学院半导体研究所的 LC-4 型高能离子注入装置,测试条件:电压 300 keV,金属 Be 作为钨源,测试时间 6.5 h,离子剂量强度为 1.6×10^{16} ions/cm²。为了加强可比性,将样品分别遮挡住一半实验。

1.1.2 实验结果

经过 Be 离子注入处理后,样品的外观特征如图 1、图 2 所示。从图中可见,样品颜色较以前变得更深了,这说明 Be 离子对样品的颜色有较明显影响,表现为对可见光产生普遍的吸收。样品表面光泽明显增强,甚至出现半金属光泽;表面光洁度很好,较实验前几乎没有任何变化。

1.2 Ti 离子注入实验

人们普遍认为山东蓝宝石的蓝色调是 Fe 和 Ti 共同致色。为进一步了解这点,笔者选择 Ti



图 1 经过 Be 离子注入处理的山东蓝宝石样品(右侧区域经 Be 离子注入处理)
Fig. 1 Sapphire samples from Shandong Province treated by Be (right: treated)

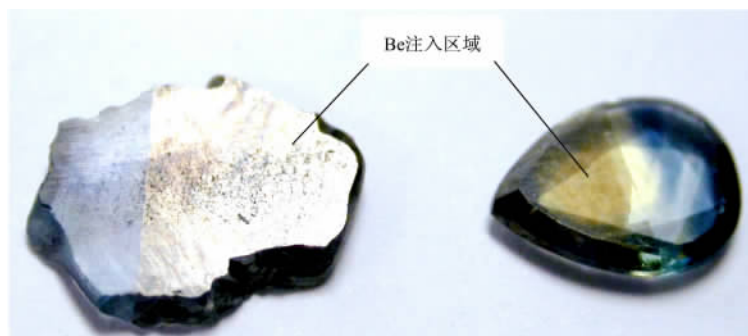


图 2 Be 离子注入后的蓝宝石表面特征(样品 1# 和 2#)

Fig. 2 Exterior characteristics of sapphire sample 1# and 2# treated by Be

① 元利剑. 铍扩散处理橙色蓝宝石. 国家注册珠宝质检师继续教育培训资料, 2005.

离子注入山东蓝宝石,观察其效果。

1.2.1 样品与实验条件

选取了 2 件蓝宝石薄片状样品,厚度为 1.5 mm,表面抛光,其中一件为垂直于 *c* 轴切片(图 3 中样品 3[#]);另一件为与 *c* 轴斜交的切片,部分区域为黄色调(图 3 中样品 4[#])。实验采用中国科学院半导体研究所的 LC-4 型高能离子注入装置,金属蒸汽真空弧离子源(MEVVA),测试条件:电压为 45 kV,电流为 1 mA,离子剂量强度为 1.6×10^{16} ions/cm²,注入时间 6.5 h。

1.2.2 实验结果

经 Ti 离子注入后的样品如图 3 所示,较注

入前蓝色变鲜艳了,灰色调明显减少,说明 Ti 离子进入蓝宝石后,其中的 Fe 与 Ti 离子间的电荷转移增加了,这与蓝宝石颜色呈色机理相一致^[2]。

1.3 Cr 离子注入实验

采用中国科学院半导体研究所的 LC-4 型高能离子注入装置,测试条件:金属 Cr 作为靶源,电压为 20 keV,电流为 1 mA,离子剂量强度为 1×10^{17} ions/cm²,测试时间 6 h。实验窗口面积约 80 cm²,选取无色刚玉、翡翠、岫玉进行了注入实验,如表 1 所示。

从实验结果看,样品普遍表面光泽明显增强,

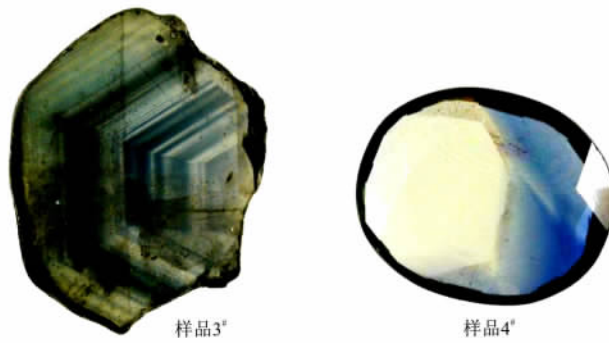


图 3 Ti 离子注入处理的山东蓝宝石样品(右侧区域为 Ti 离子注入处理)

Fig.3 Sapphire samples from Shandong Province treated by Ti (right; treated)

表 1 Cr 离子注入处理前、后的样品

Table 1 Samples treated by Cr

样品编号	样品名	Cr 离子注入前	Cr 离子注入后	备注
5 [#]	无色刚玉			左侧注入
6 [#]	翡翠			整体注入
7 [#]	岫玉			整体注入

甚至出现半金属光泽。表面光洁度很好,较实验前几乎没有变化。无色刚玉变成带有褐色调,没有出现预计的红色调。

1.4 H 离子注入实验

人们普遍认为钻石的颜色是由色心致色的^[3]。

选择 H 为注入离子对钻石、翡翠、岫玉进行了注入实验。采用中国科学院半导体研究所的 LC-4 型高能离子注入装置,测试条件:电压为 190 keV,电流为 1 mA,离子剂量强度为 1×10^{17} ions/cm²,时间 4 h,实验窗口面积约 80 cm²。

表 2 H 离子注入处理前、后样品

Table 2 Samples treated by H

样品编号	样品名	注入前	注入后	备注
8#	翡翠			整体注入
9#	岫玉			整体注入
10#	钻石			整体注入

从上面实验结果(表 2)看,样品注入离子后,表面光泽普遍增强,这对于宝石美观是有利的^[4];样品的表面光洁度很好,较实验前几乎没有任何变化;无色刚玉变成褐色调,没有出现预计的红色调,可能与注入强度低,没有深入晶格内部有关;钻石经注入 H 元素后颜色显著变为深褐色,说明处理后样品中产生了成色色心。

2 测试实验

2.1 Be 离子注入后测试实验

采用美国热电公司生产的 Quanx 型能量色散型 X 射线荧光能谱仪对注入 Be 离子注入后的样品进行了测试分析,测试条件:仪器分辨率为 140 eV,样品仓抽真空。由于 Be 为轻元素,X 射线荧光能谱仪不可直接检测出来,但笔者发现样品经过 Be 离子处理后,X 射线荧光能谱仪测得其

部分元素的质量分数较实验前的减少了,其原因是样品表面 Be 离子富集(相当于增加了一层滤膜)导致了其它元素的荧光强度减少(图 4)。

为了解样品处理前、后颜色的变化,对样品进

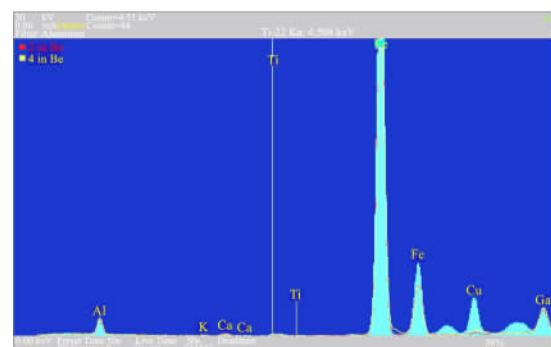


图 4 Be 离子注入处理后蓝宝石的 X 射线荧光能谱图(浅蓝色基底为处理前样品的测试结果)

Fig. 4 EDXRF of sapphire after Be implantation (light blue floor is EDXRF result before treatment)

行了红外吸收光谱和紫外-可见吸收光谱测试。红外光谱测试采用美国热电公司生产的 Nexus 型红外光谱仪,测试条件:透射法,分辨率为 8 cm^{-1} ,扫描次数 16,扫描范围为 $4\ 000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。结果表明,注入 Be 离子蓝宝石样品的红外光谱没有明显变化,吸收强度略有减弱。

紫外-可见吸收光谱测试采用澳大利亚 GBC 公司生产的 Cintra 牌 A20 型紫外-可见分光光度计,测试条件:测量带宽为 2 nm ,速度为 $250\text{ nm}/\text{min}$,结果见图 5。Be 离子注入后,样品 1[#] 在 377 、 384 、 450 nm 处的特征吸收峰没有明显的变化;在 550 nm 至红外区域的宽吸收峰明显较注入前增

强,这一结果与样品处理后颜色明显变深相一致,说明 Be 离子对蓝宝石颜色有一定的作用。蓝宝石对长波可见光的吸收普遍增强,其呈色机理还需要作进一步的探讨。

实验结果表明,Be 离子注入后,山东蓝宝石样品的颜色较以前变得更深,说明 Be 离子虽然不属于致色离子,不直接参与蓝宝石呈色,但进入蓝宝石晶格后对其颜色有明显影响,表现为对可见光普遍吸收;样品表面光泽明显增强,甚至出现半金属光泽(取决于离子注入的数量),这对于宝石来说是有利的;表面光洁度很好,较实验前几乎没有任何变化。

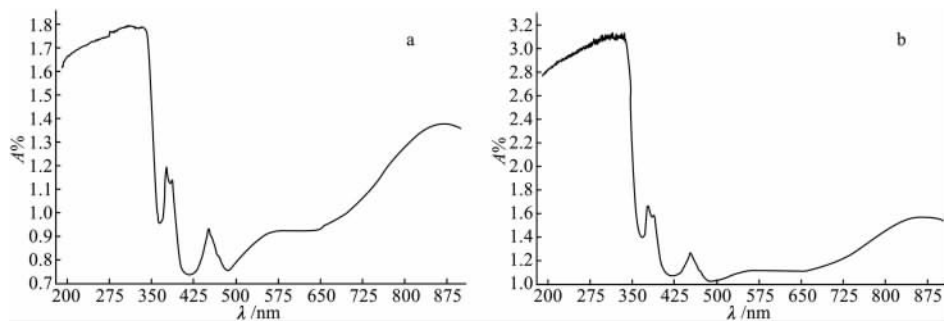


图 5 Be 离子注入处理前、后样品 1[#] 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of sample 1[#] before (a) and after (b) Be ion implantation treatment
a. 注入前; b. 注入后

2. 2 Ti 离子注入后测试实验

对 Ti 离子注入后的样品进行了 X 射线荧光能谱测试分析,结果显示,Ti 元素的质量分数明显增加(图 6)。对此样品进行红外吸收光谱和紫外-可见吸收光谱的测试,红外光谱结果见图 7。

红外光谱测试结果(图 7)显示,Ti 离子注入后,样品 3[#] 的特征吸收峰没有明显变化,但其整体吸收明显减弱,与处理后的样品透明度增强的现象相吻合。分析原因,样品处理前的 Ti 离子质量分数比 Fe 离子的低,注入 Ti 离子后,二者比例

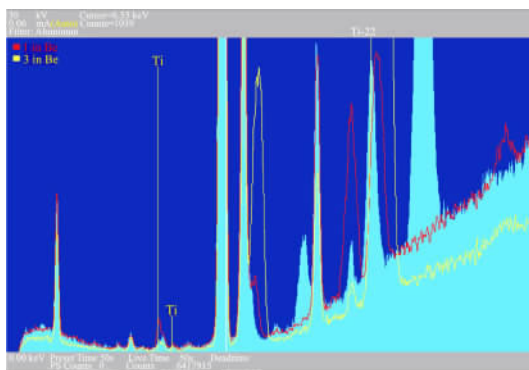


图 6 经 Ti 离子注入处理后蓝宝石的 X 射线荧光能谱图(浅蓝色基底为注入前结果)

Fig. 6 EDXRF of sapphire treated by Ti (light blue floor is EDXRF result before treated)

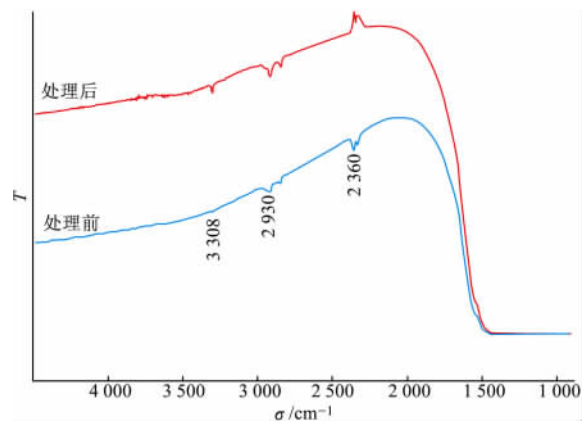


图 7 Ti 离子注入处理前、后样品 3[#] 的红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of sample 3[#] before and after Ti ion implantation treatment

相对平衡,有利于离子价位转换,致使其透明度增加,颜色变鲜艳。样品 4[#] 注入 Ti 离子后整体对红外光的吸收反而增强,这与样品处理后透明度相对减弱、颜色变鲜艳一致。分析原因:近无色的样品处理前其 Fe、Ti 离子质量分数都较低,Ti 离子的更低;注入 Ti 离子后,样品的透明度降低,颜色变鲜艳。图 7 中的 $2\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 为 CO_2 的吸收峰,背景扣除不彻底所致。从样品 3[#] 和样品 4[#] 可见,山东蓝宝石中 Ti 离子的质量分数普遍偏低,Fe 离子的质量分数越高其颜色越深越暗。

紫外-可见吸收光谱的测试结果表明,在 350 nm 以后的可见光区域吸收强度明显减弱,蓝宝石的透明度增加,灰度减弱,说明蓝宝石的灰度与 Fe 离子的相对质量分数有关。

2.3 Cr 离子注入后热处理测试

为了解离子注入后样品颜色是否稳定,笔者采用马弗炉进行热处理,分别在 350℃、500℃、650℃和 750℃,对经过 Cr 离子注入后的无色刚玉样品 5[#]、翡翠样品 6[#]、岫玉样品 7[#] 等进行热处理。为防止样品破损,缓慢升温,达设定温度后恒温 4 h 以上,再缓慢降温。实验结果表明,不同温度处理后,样品的外观没有出现较明显变化。

为了解晶体内部的变化,在每次加热后均对翡翠、无色刚玉、钻石样品进行红外光谱分析。红外光谱测试采用美国热电公司生产的 Nexus 型红外光谱仪,透射法。结果显示,翡翠、无色刚玉、钻石在不同温度热处理后没有明显改变。岫玉的红外光谱有较明显变化(图 8),当温度加热到

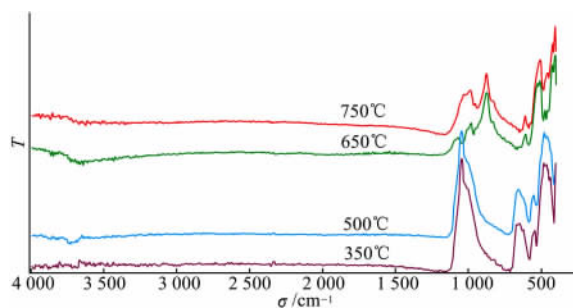


图 8 岫玉样品 7[#] 热处理后的红外光谱

Fig. 8 Infrared spectra of sample 7[#] after heat treatment

650℃时,岫玉发生橄榄石化相变。因此,岫玉等含水玉石的优化处理应控制在 500℃以下。

2.4 H 注入后热处理测试

同样对经过 H 注入的翡翠样品 8[#]、岫玉样品 9[#]、钻石样品 10[#] 等进行了加热处理。为研究其内部结构变化情况,笔者同样做了红外光谱的测试。从红外光谱可以看出,红外吸收光谱在不同的温度热处理后没有明显改变。

由上面的测试结果看,红外光谱和紫外-可见吸收光谱对鉴定离子注入优化处理宝石的作用有限。

3 结论

通过以上实验和测试分析,得到以下几方面的结果:

(1) 宝石经过离子注入处理后,表面光泽明显增强,表面光洁度很好,几乎没有任何变化;

(2) 山东蓝宝石注入 Be 离子后,颜色较以前变深,说明 Be 离子可对其颜色产生明显影响。注入 Ti 离子后,山东蓝宝石的颜色变鲜艳,证明山东蓝宝石的颜色深是由于其 Fe 离子的质量分数高、Ti 离子相对低所致;

(3) 钻石注入 H 离子处理以及热处理后,颜色明显变为黄褐色,其成色机理有待进一步研究确认;

(4) 宝石颜色的优化处理不必局限于仅改变致色元素,其它元素可通过改变色心而改色;

(5) 激光烧蚀技术、EDXRF 是检测离子注入处理的重要方法。

参考文献:

- [1] 王贻华,胡正琼. 离子注入与分析基础[M]. 北京:航空工业出版社,1992.
- [2] 程佑法. 山东蓝宝石的杂质元素对颜色的影响[D]. 山东:山东大学,2006:52-61.
- [3] 张蓓莉. 系统宝石学[M]. 2 版. 北京:地质出版社,2006.
- [4] 程佑法,王继扬,田亮光,等. 离子注入技术在山东宝石优化处理中的应用[J]. 人工晶体学报,2009,38(6):1 472-1 476.