

MEVVA 源注入 Fe, Ti 离子对 Al_2O_3 单晶体表面着色的影响

于杰¹, 陈敬超², 熊大民², 祖恩东¹, 业冬¹, 唐雪莲¹

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: MEVVA 源离子注入机对无色合成刚玉进行一定剂量的 Fe 离子、Ti 离子注入. 改变后期的不同热处理条件, 获得了橙黄色和蓝色蓝宝石, 通过 XPS、紫外可见分光光度计对部分样品的元素价态、吸收谱进行了测试发现: Fe 离子注入呈现橙黄色, 是 d 轨道能级分裂所致; 单独注入 Ti 离子呈现蓝色, 认为是色心或金属与非金属之间电荷转移所致.

关键词: 离子注入; 价态; 单晶体; 蓝宝石; Al_2O_3

中图分类号: TB32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2007)03 - 0009 - 04

Influence of Fe and Ti Ion Implantation in MEVVA Source on Al_2O_3 Single Crystal Staining

YU Jie¹, CHEN Jing-chao², XIONG Da-min², ZU En-dong¹, YE Dong¹, TANG Xue-lian¹

(1. Faculty of Material and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Provincial Key Laboratory for New Material Preparation and Processing, Kunming 650093, China)

Abstract: Orange yellow and blue sapphire can be obtained through implanting certain amount of Fe and Ti ion to crystal on with MEVVA source ion implanter and changing the heat treatment conditions. Through the test on the element valence state and absorption spectrum of some samples with XPS and ultraviolet visible complementary filter, it is found that the color of orange yellow after Fe ion is implanted is caused by d-track level splitting, and the color of blue after Ti ion is implanted is to be caused by the charge transfer between the color centre or metal and non-metal.

Key words: ion implantation; valence state; single crystal; sapphire; Al_2O_3

0 引言

纯刚玉无色透明, 其鲜艳的颜色归因于晶体内含微量元素, Fe^{3+} , Ti^{4+} 离子是致色原因^[1]. 但采用的是天然刚玉, 这带来了分析上的不确定性, 因为天然刚玉本身具有很多不确定性, 不同的地质条件形成的刚玉结构有所差别. 同时, 也会带来微量元素的差异. 这些不确定因素会给天然刚玉致色机理的研究带来某些不确定性^[2]. 人工合成有色刚玉宝石就是将这些致色杂质掺入刚玉晶体中的, 用这种方法形成的有色刚玉, 宝石的杂质分布在整个晶体中结构、元素成分控制准确能够准确得到宝石致色的科学规律. 在宝石致色过程中, 常规的方法很难对无色刚玉在某个区域进行着色. 而通过离子注入的方法, 可以引入任何掺杂元素进入晶体的任何区域, 尽管其注入层较浅, 通过后期的热处理工艺, 可以得到理想的着色效果. 论文通过离子注入和相应的热处理, 研究了 Al_2O_3 单晶体的颜色变化.

收稿日期: 2007 - 01 - 10 基金项目: 云南省自然科学基金青年项目资助项目 (项目编号: 20060029).

第一作者简介: 于杰 (1976 -), 男, 助教. 主要研究方向: 人工晶体、材料表面. E-mail: yujieone@163.com

1 实验

1.1 饱和注入剂量的计算

表 1 Fe离子饱和注入量^[3]

注入电压 /kV	$S_n(E)/eV$	Y	$\phi_0/(\text{ion} \cdot \text{cm}^{-2})$
40	1.254×10^4	11.32	3.15×10^{15}
50	1.481×10^4	13.36	3.33×10^{15}
60	1.676×10^4	15.12	3.23×10^{15}

表 2 Ti离子饱和注入量^[4]

注入电压 /kV	$S_n(E)/eV$	Y	$\phi_0/(\text{ion} \cdot \text{cm}^{-2})$
40	1.304×10^4	12.22	3.76×10^{15}
50	1.513×10^4	14.18	3.99×10^{15}
60	1.704×10^4	15.96	3.81×10^{15}

其中, $S_n(E)$ 为核阻止本领, Y 为溅射系数, ϕ_0 为饱和注入剂量。

LSS理论仅考虑注入时的核阻止本领, 而将电子阻止本领忽略, 而在高能量的离子注入, 电子阻止本领逐渐升高, 因此使得 LSS理论计算出的饱和注入量有所误差, 从上表可以看出, 50 kV 离子注入的饱和量最高, 故将离子注入电压控制在 50 kV 中。

1.2 实验用 MEVVA 源离子注入机的参数选择

加速电压: 50kV; 脉冲离子流强度: 200 ~ 500 mA; 平均束流强度: 5 mA \times 10 mA; 靶室尺寸: $\phi 800 \text{ mm}^2 \times \phi 700 \text{ mm}^2$; 工作真空度: $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 靶盘尺寸: 4 mm \times 230 mm

1.3 离子注入实验现象

样品注入 Fe 离子后再保温, 其颜色由银灰色变为成橙黄色, 通过不同的热处理工艺, 会使颜色发生深浅的变化, 例如在 1100 保温呈现的颜色比 850 和 650 保温的颜色较低, 热处理过的样品通体变为橙黄色, 也说明通过一定温度的热处理可以使注入的离子扩散到样品的晶格中, 从而使样品产生颜色, 如图 1 所示。

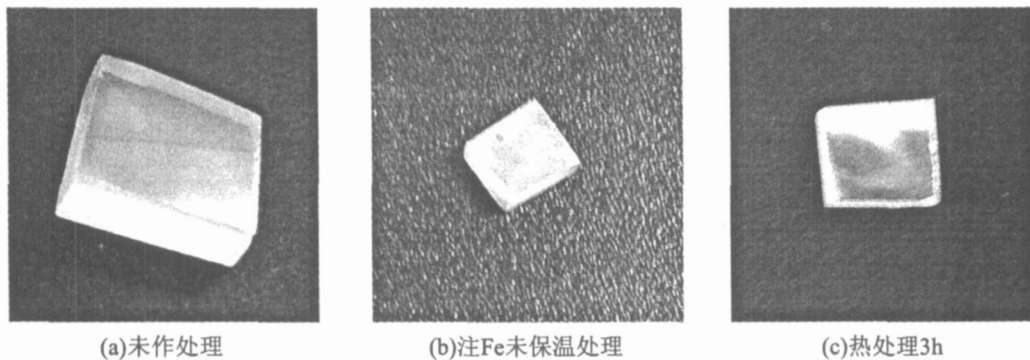


图1 注Fe样品处理前后的表面颜色变化
Fig.1 Color change for Fe ion implantation in heat treatment

如果采用表面饱和注入, 通过扩散处理, 使得离子大多扩散到体内, 则在此基础上再进行注入, 再进行扩散热处理, 一定能改变或加深宝石的颜色。

Fe 的离子半径为 0.063 nm, Al 的离子半径为 0.061 nm^[5], 而且 Fe 与刚玉相互作用的吉布斯自由能比 Fe 与空气中的氧结合的自由能低, 导致 Fe 离子在保温处理过程中更容易进入刚玉晶体内, Fe³⁺ 与 Al³⁺ 可以发生类质同象替代而进入晶格。但是, 由于离子半径及电负性等差异, 这种替代发生后, Al₂O₃ 晶体结构中, 金属阳离子与 O²⁻ 的距离及作用力就会发生变化, 即金属阳离子 (Fe³⁺, Al³⁺) 或 O²⁻ 偏离原来的位置, 这种变化导致了 [AlO₆] 八面体位置对称性的降低, 也导致了晶体场能量的变化, 从而导致了 Fe³⁺ 的轨道分裂, 产生了蓝宝石对光波的选择性吸收。

样品注入 Ti 离子通过一定的热处理工艺, 仅在表层产生一层蓝色, 如图 2 所示, 并没有如注 Fe 离子样品产生的颜色效果好, 这是由于在热处理的过程中, 注 Ti 样品中的 Ti 易于空气中的 O 结合, 由于 Ti 与 O 结合的扩散驱动力远大于 Ti 通过扩散到 Al₂O₃ 内部生成替位式或间隙式固溶体或化合物所需要的能

量,使得 Ti很难向 Al₂O₃ 体内扩散,即使存在很大的浓度梯度. 甚至已经注入到体内一定深度的 Ti也会扩散到表面与 O 结合. 另外一个可能的原因是高温导致致色离子 Ti的挥发.



图2 注Ti样品处理前后表面颜色变化

Fig.2 Color change for Ti ion implantation in heat treatment

2 分析与检测

2.1 XPS检测分析

图 3中注入 Fe离子后,3d轨道的光电子能谱峰分别在 709. 80 eV和 711. 70eV,与标准结合能相对照,可以看出,这两个数据与 Fe的 +2价和 +3价相近,也就是说在热处理过程中,Fe离子的价态并没有全部被氧化成 +3价,而是还有部分为 +2价. 蓝宝石中通常含有 Fe³⁺, Fe³⁺替代 Al³⁺后,引起刚玉结构发生畸变,导致 Fe³⁺的轨道分裂,产生了对可见光波的选择性吸收. Fe³⁺在蓝宝石中可以有几种形式存在,如单一 Fe³⁺、Fe³⁺ - Fe³⁺离子对、Fe²⁺ - Fe³⁺电荷转移、Fe³⁺ - O₂ - 电荷转移等,实验发现,一般观点认为的 Fe²⁺ - Fe³⁺电荷转移会引起蓝色并不充分,因为在实验中是存在 Fe²⁺ - Fe³⁺电荷转移的,但实质上出现的却是橙色调,进一步说明哪种因素引起颜色的变化,主要取决于哪种呈色机理起主导作用、离子的含量、占位.

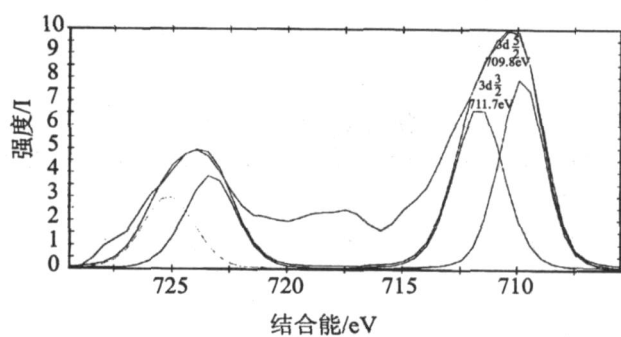


图3 注入Fe离子d轨道结合能曲线

Fig.3 Curve for bonding energy d orbit for Fe ion implantation

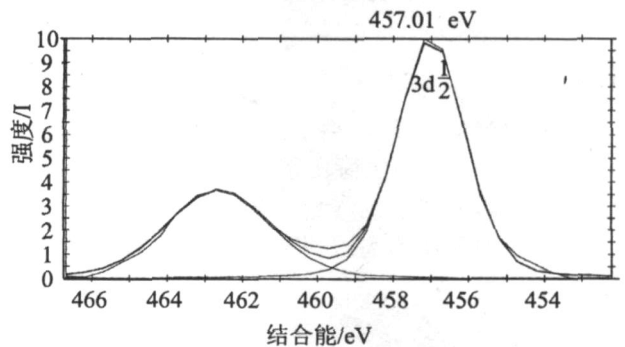
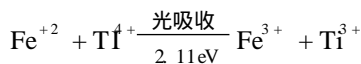


图4 注入Ti离子d轨道结合能曲线

Fig.4 Curve for bonding energy d orbit for Ti ion implantation

对于含 Ti蓝宝石中蓝色调的呈色机理,已经公认^[6]的是:



实验发现,仅仅单独存在 Ti离子,仍然能出现蓝色调. 图 2中注入 Ti离子后,3d轨道的光电子能谱峰为 457. 01 eV,参照标准结合能数据,可以看出数据恰好位于 Ti²⁺和 Ti⁴⁺之间,可见 Ti在刚玉表面的价态为 +2和 +4的中间价态.

由于 Ti的电子排布为 3d²4s²,因此 Ti⁴⁺不存在 d轨道,发生能级分裂, Ti⁴⁺ - Ti²⁺之间的电荷转移而导致蓝色调的可能性很小. 因此出现蓝色调很可能是由色心引起的,由于色心不稳定,加热就会消失,在实验中也存在这样的现象,只有到特定的温度时,才能观察到蓝色调,而超过或低于该温度,则不会呈现蓝

色. 同样的实验经过多次验证, 现象是一致的.

另外一种可能性就是存在 $Ti^{2+} + O_2 - Ti^{4+}$ 之间的电荷转移. 有报道认为^[7]: $Ti^{2+} + O_2 - Ti^{4+}$ 之间的电荷转移引起的吸收峰所在的位置是在紫外区, 根据颜色的混合互补原理, 电荷转移对颜色的影响就很小, 如果按此报道, 实验中发现的蓝色必定不是由电荷转移引起的. 而实验认为, 由于采用离子注入工艺, 强制注入大量的 Ti 离子, 使得 Ti 离子与 O 离子之间发生电荷转移的几率增大. 实验中发现表层呈现蓝色, 而体内却无蓝色调的出现, 也说明注入体内的 Ti 离子和内部的 O 离子量相对表层很少, 因此发生电荷转移的几率远小于表层存在大量 O 和大量 Ti 离子之间的电荷转移, 因此表层存在蓝色而内部没有出现. 以上分析需要进一步的实验验证.

2.3 紫外可见光谱分析

注 Fe 离子的蓝宝石在 320 nm, 650 nm 处有一个吸收带, 这里的吸收是 Fe^{3+} 和 O^{2-} 的荷移产生的谱峰^[8]. 如图 5 所示. 而注 Ti 离子的在 350 nm 左右处产生光谱吸收. 这是在以往实验中尚未发现的. 如图 6 所示.

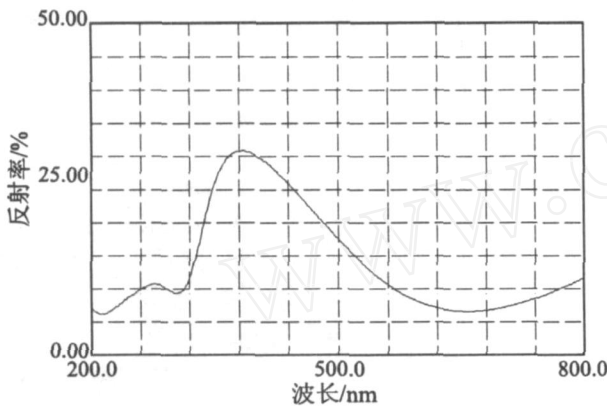


图5 注Fe离子紫外可见光谱图
Fig.5 UV/VIS spectrophotometer for Fe ion

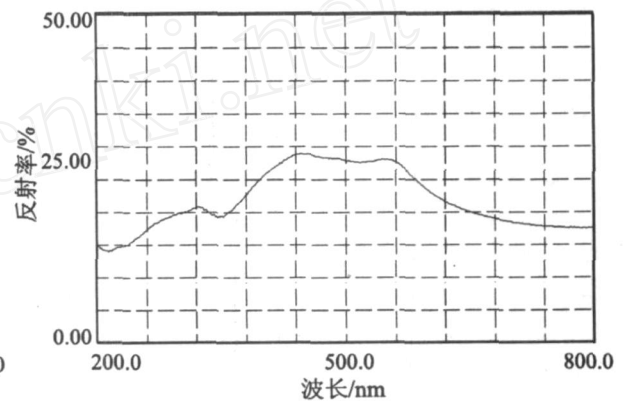


图6 注Ti离子紫外可见光谱图
Fig.6 UV/VIS spectrophotometer for Ti ion

3 结论

- 1) 通过实验发现, 离子注入对于宝石的颜色的改变和对宝石某一部位可实现选区致色.
- 2) $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ 电荷转移能引起橙黄色调的出现, 说明引起颜色的变化因素, 主要取决于哪种呈色机理起主导作用、离子的含量、占位.
- 3) 单独存在 Ti 离子依然能够引起蓝色调的出现, 主要是由于色心引起的, 电荷转移也起到一定的作用.

参考文献:

- [1] Karl Schmetzerl Diemar Schwarz未处理、热处理与扩散处理橙色和粉橙色蓝宝石的颜色成因 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2005, 7 (1): 1 - 9.
- [2] 熊大民, 史庆南. 翡翠热处理温度试验研究 [J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2006, 31 (2): 26 - 28
- [3] 张涛, 候君达. MEVVA 源金属离子注入和金属等离子体浸没注入 [J]. 中国表面工程, 2000, (3): 8 - 12
- [4] 杨如增, 余东华. 离子扩散系数在蓝宝石扩散热处理改色中的作用 [J]. 同济大学学报, 2004, 32 (9): 1145 - 1148
- [5] 杨如增, 程毅. 蓝宝石中 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 离子的扩散系数及其对扩散处理工艺的影响 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2003, 5 (4): 7 - 10
- [6] 元利剑, 袁心强. 高温热处理橙色蓝宝石的赋色机制 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2002, 4 (4): 1 - 5
- [7] 杨吉. 宝石矿物的呈色机理 [J]. 世界地质, 2002, 21 (2): 142 - 144
- [8] 谢意红. 蓝宝石的紫外可见光谱及其致色机理分析 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2004, 6 (1): 9 - 12