

УДК 535.37, 535.343.2

## ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ПРИРОДНЫХ САПФИРОВ

В.А. Асеев, Я.А. Некрасова, К.В. Хомченко

Проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств ограненных кристаллов природных сапфиров. В ходе работы образцы подвергались различным методам технологической обработки, которые позволили селективно изменять оптическую плотность сапфиров в определенных спектральных областях. На основе полученных данных были определены наиболее эффективные методики обесцвечивания сапфиров.

**Ключевые слова:** природный сапфир, облагораживание, спектрально-люминесцентные свойства.

## Введение

Окраска является визуально самой заметной характеристикой драгоценных камней и во многом определяет их стоимость. Среди сапфиров наиболее дорогими являются кристаллы василькового цвета и кашмирского синего, а темно-синие камни не представляют большой ценности в ювелирной промышленности. Сегодня внимание разработчиков технологий облагораживания драгоценных камней концентрируется в основном на «улучшении» цвета и повышении прозрачности, что непосредственно связано с изменением оптической плотности кристаллов в определенных спектральных областях. Существует ряд методов облагораживания камней, например, термообработка или воздействие излучения различного спектрального состава и интенсивности, а также их комбинации для получения более значимого результата. Традиционно в ювелирной промышленности определение насыщенности окраски кристалла осуществляется визуально, что зачастую осложняется большим количеством и малыми размерами образцов. Подобная методика приносит значительную субъективность в оценку окраски сапфиров и не дает точной информации о ее изменении. Более объективным для экспресс-оценки является спектрально-люминесцентный анализ, так как окраска, как известно, однозначно связана с положением и интенсивностью полос поглощения в видимой области спектра. И поэтому контроль изменения окраски кристаллов осуществлялся на основе измерения и анализа спектров поглощения.

Также важную роль для эффективности процесса обесцвечивания сапфиров играет определение наличия следовых количеств примесей переходных металлов в составе образца, которые могут привести к получению обратного результата, т.е. потемнению сапфира и как следствие, снижению его стоимости. Традиционные методы неразрушающего контроля примесей, например, рентгенофлуоресцентный анализ, не способны оперативно осуществлять контроль примесей, а также не дают информацию о валентном состоянии переходных металлов. Наиболее чувствительным для таких измерений является люминесцентный метод, который и использовался в данной работе.

## Описание эксперимента

В работе исследовались ограненные кристаллы природного сапфира, представляющие собой корунд  $Al_2O_3$ , активированный ионами титана и железа, а также содержащий примесь хрома. Примеси в образцах сапфиров перед данными исследованиями были определены при помощи рентгенофлуоресцентного метода. Данный метод имеет ограничения по чувствительности порядка 0,01% вес. По полученным данным все образцы содержат Cr, V менее 0,01%, титана 0,01–0,02 % вес.

Измерение спектров поглощения проводилось на спектрофотометре Lambda 900 (Perkin Elmer) с интегрирующей сферой PELA-1000 в диапазоне 350–800 нм с шагом 0,2 нм. Интегрирующая сфера позволяет учитывать как проходящий через сапфир свет, так и отраженный от его граней. Образец был закреплен в диафрагме для унификации измерений. По изменению формы и интенсивности полос поглощения в определенных областях видимой области спектра можно судить об изменении окраски сапфиров.

Синяя окраска кристаллов обусловлена высокой оптической плотностью в зеленой и красной областях спектра. Типичный график поглощения природного сапфира представлен на рис. 1. Сильное поглощение у синих сапфиров в области 700–800 нм характерно для ионов титана, полосы на 380 и 450 нм – полосы поглощения ионов  $Fe^{3+}$ . Широкие полосы в области 580 нм и 750 нм могут соответствовать поглощению не только титана, но и ионов  $Fe^{2+}$  [1, 2]. В рамках поставленной задачи важным является уменьшение поглощения в синей области спектра, т.е. уменьшение содержания трехвалентного железа в составе образца.

Основными методами обесцвечивания природных сапфиров являются термообработка («внутренняя диффузия»), облучение УФ излучением и лазерным излучением при малой мощности.

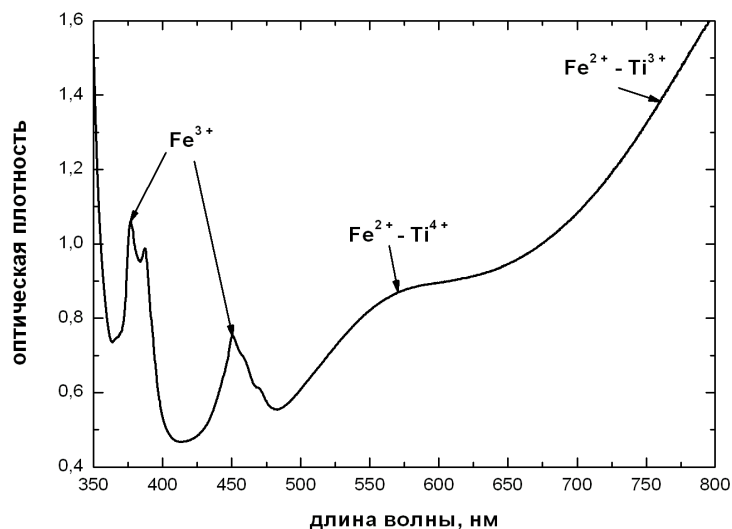


Рис. 1. Спектр поглощения темно-синего сапфира

### Результаты и обсуждения

В основе обесцвечивающей термообработки лежит преобразование центров окраски в минералах под действием повышенных температур, а именно изменение их валентности, что приводит к изменению окраски кристаллов. Варьируя параметры отжига, можно разрушать одни и сохранять другие центры окраски. Обычно, чем дольше воздействие рабочей температуры, тем эффективнее облагораживание, что обусловлено диффузионным характером процессов изменения состояния примесей (валентность, комплексы), для прохождения которых необходима достаточная временная выдержка.

В данной работе температурная обработка проводилась при 450°C в течение 18 ч и 900°C в течение 15 ч. В результате отжига изменилась разность пиков, соответствующих длинам волн 380 и 450 нм, что вызвано диффузионными процессами внутри сапфиров (рис. 2).

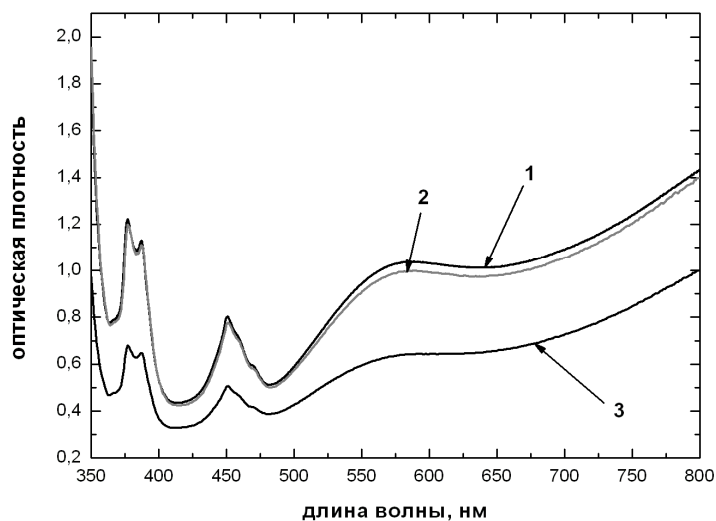


Рис. 2. Спектры поглощения сапфира до и после термообработки: 1 – исходный образец; 2 – термообработка 450°C, 18 ч; 3 – термообработка 900°C, 15 ч

Из графика видно, что при температуре 450°C особых изменений не наблюдается. Однако термообработка при 900°C привела к уменьшению интенсивности поглощения во всем диапазоне измерений. Были выбраны относительно низкие температуры для того, чтобы наличие температурной обработки нельзя было идентифицировать с помощью известных методов диагностики. Для перестройки внутренних структур сапфира, а именно кристаллической структуры, температур 450°C и 900°C недостаточно. Использование отжига при больших температурах позволяет добиться более сильного эффекта, но о проведении термообработок такого типа должно быть указано в паспорте камня, что значительно (в 2–3 раза) снижает стоимость камня.

В случае использования УФ излучения накачка осуществлялась в области полосы поглощения 450 нм, связанной с трехвалентным железом. При воздействии излучением в этой области длин волн

предполагалось добиться уменьшения оптической плотности кристалла за счет различных процессов, например, фотоионизации, которая может вызвать изменение валентности ионов переходных металлов (Fe и Ti), что приводит к смещению спектров поглощения в УФ или ИК диапазон. На рис. 3 представлены спектры изменения оптической плотности в результате воздействия на образец УФ излучения.

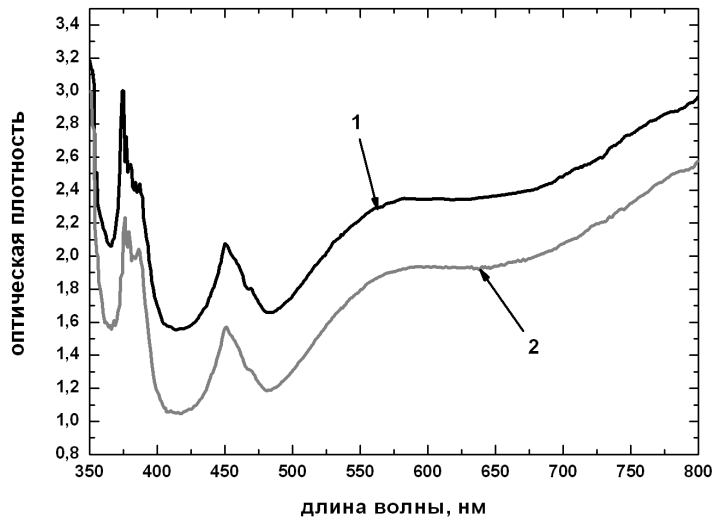


Рис. 3. Спектры поглощения сапфира: 1 – в исходном состоянии; 2 – после облучения УФ

Образец подвергался облучению ртутной лампой, у которой была выделена полоса с максимумом на 365 нм, в течение 40 мин и получил дозу облучения 40 кДж, что привело к увеличению интегрального пропускания по всему диапазону измерений 350–800 нм в результате возможного перехода  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ . Дальнейшее облучение ультрафиолетовым светом не дало существенных изменений в видимой области спектра.

Также для воздействия на полосу поглощения трехвалентного железа в области 450 нм может применяться облучение когерентным излучением малой мощности. В этом случае на изменение интенсивности поглощения могут влиять эффект выжигания спектральных дыр и явление резонанса Фано.

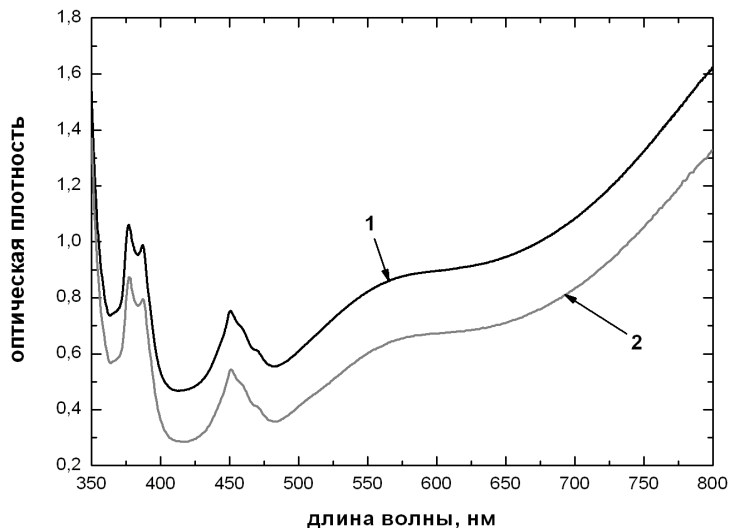


Рис. 4. Спектры поглощения образца: 1 – в исходном состоянии; 2 – после обработки He-Cd лазером (442 нм)

После воздействия излучением He-Cd лазера ( $\lambda=442$  нм; 3 мВт) в течение 18 ч произошло увеличение пропускания света в области 380 и 450 нм (рис. 4). Неравномерное изменение спектра по всему диапазону измерений, в частности, в области 350–500 нм предположительно может объясниться частичной перезарядкой ионов железа в ходе облучения.

Для получения наилучшего результата при обесцвечивании сапфиров важно иметь сведения о наличии или отсутствии примесей в составе данного кристалла, которые могут повлиять на процесс облагораживания и привести к потемнению образца, а также об их валентном состоянии. Данная информация может быть получена по результатам люминесцентного метода, который в идеале способен определить наличие единичных атомов, например хрома. Однако существенным ограничением является то, что оп-

ределить концентрацию таких частиц очень сложно, поскольку не все ионы хрома могут люминесцировать. Также спектры люминесценции ионов переходных металлов (их положение и вид контура) зависят от валентности металлов.

В данной работе для определения присутствия следовых количеств примесей, а также изменения их валентного состояния были измерены спектры люминесценции образцов при возбуждении второй гармоникой неодимового лазера (532 нм) в диапазоне 600–1600 нм.

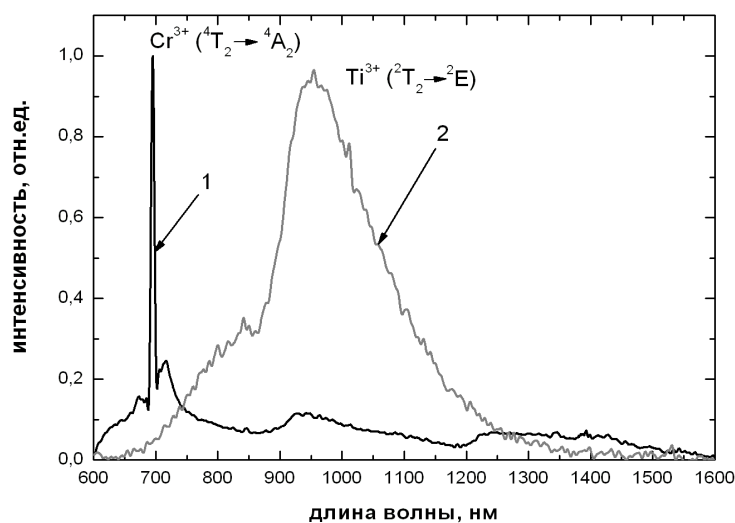


Рис. 5. Спектры люминесценции образца при возбуждении на длине волны 532 нм: 1 – в исходном состоянии; 2 – после облучения He-Cd лазером

На рис. 5 представлены графики люминесценции кристалла сапфира до и после облучения He-Cd лазером. Видно, что в исходном состоянии в основном люминесцируют ионы  $\text{Cr}^{3+}$  695 нм ( ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ ), также присутствуют полосы, характерные для ионов  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ . Можно предположить, что в процессе облучения происходит перезарядка ионов хрома и титана, в результате чего спектр обработанного образца представляет собой типичную широкую полосу люминесценции титана с максимумом в области 950 нм ( ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ ).

### Заключение

В ходе исследования были применены различные технологические методы обработки ограненных кристаллов природных сапфиров, которые привели к уменьшению поглощения в видимой области. Наиболее значимый результат дала обработка при температуре 900°C в течение 15 ч: оптическая плотность уменьшилась в среднем на 0,6 в области 380 нм и на 0,2–0,4 в остальном диапазоне измерений. Было показано, что при использовании люминесцентного метода анализа природных сапфиров возможно определение наличия следовых количеств примесей переходных металлов (Fe, Ti, Cr) в составе кристалла, которые влияют на эффективность процесса просветления. Также возможно определение изменения их валентного состояния в ходе обработки. Рассмотренные методики оптического облагораживания позволяют существенно изменять окраску природных сапфиров, повышая их потребительскую ценность.

Работа выполнена на базе Научно-исследовательского института нанофотоники и оптоинформатики при СПбГУ ИТМО.

### Литература

1. Путилин Ю.М., Белякова Ю.А., Голенко В.П., Давыдченко А.Г. Синтез минералов. Т. 2. – М.: Недра, 1987. – С. 231–236.
2. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. – М.: Недра, 1984. – С. 28–42.
3. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. – Springer, 2005. – P. 35.

*Асеев Владимир Анатольевич*

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, ассистент, Aseev@oi.ifmo.ru

*Некрасова Яна Андреевна*

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Nekrasova@oi.ifmo.ru

*Хомченко Константин Витальевич*

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Delibash69@mail.ru