

特殊变色蓝宝石的紫外-可见光光谱研究

陈超洋¹, 黄伟志¹, 邵天¹, 沈澈¹, 李志彬², 沈锡田^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083

摘要 坦桑尼亚 Umba 出产颜色丰富的刚玉, 该研究对象是一颗来自 Umba 的具有特殊变色效应的蓝宝石, D65 光源(色温 6 500 K)下呈现淡黄色, A 光源(色温 2 856 K)下呈现淡紫红色。为了研究这颗变色蓝宝石紫外-可见光光谱中的谱峰归属与变色成因, 该研究使用电荷补偿理论来分析此样品紫外-可见光光谱中的谱峰归属。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对这颗变色蓝宝石进行了测试。结果发现, 变色蓝宝石紫外-可见光光谱中存在位于 377, 388 和 450 nm 处的 3 个吸收峰和 1 个以 560 nm 为中心的宽缓吸收带。样品的颜色主要受 450 nm 处吸收峰和以 560 nm 为中心的吸收带影响, 其中以 560 nm 为中心的吸收带造成了这颗蓝宝石的变色效应。根据激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪的测试结果, 样品中主要杂质元素有 Fe, Ti, Cr, V 和 Mg 等。样品紫外-可见光光谱中 377, 388 和 450 nm 处的吸收峰是由 Fe^{3+} 导致。蓝宝石中的 Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} - Ti^{4+} 对都可以在 560 nm 附近产生吸收, 结合电荷补偿理论分析, 刚玉中的 Mg^{2+} 会优先和 Ti^{4+} 进行电荷补偿, 样品中 Mg 含量要稍微高于 Ti, 推测样品中几乎所有 Ti^{4+} 会与 Mg^{2+} 进行电荷补偿, 因此样品中几乎不会存在 Fe^{2+} - Ti^{4+} 对。 Fe^{2+} - Ti^{4+} 对电荷转移产生的吸收特征具有很强的偏振性, 尤其是在 580 nm 以后的吸收特征会随着偏振方向的改变而有明显的变化。偏振紫外-可见光光谱测试发现以 560 nm 为中心的吸收带没有明显的偏振性, 进一步验证了样品中几乎没有 Fe^{2+} - Ti^{4+} 对, 因此以 560 nm 为中心的吸收带主要是由于 Cr^{3+} 和 V^{3+} 造成的。样品的颜色主要是由 Fe^{3+} , Cr^{3+} 和 V^{3+} 引起的, 而变色效应主要是由 Cr^{3+} 和 V^{3+} 导致。结合电荷补偿机制与偏振-紫外可见光光谱来解释这颗变色蓝宝石的紫外-可见光光谱中以 560 nm 为中心的吸收带的归属, 为研究刚玉紫外-可见光光谱中较为常见的位于 560 nm 左右吸收带的归属提供了一种新的研究思路。

关键词 蓝宝石; 变色效应; 紫外-可见光光谱; 谱峰归属

中图分类号: P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2470-04

引言

刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)是一种机械韧性较好的材料, 在工业上有着重要应用, 比如固态激光器^[1-3]。纯净的刚玉仅由 Al 和 O 组成, 没有颜色, 在 160~5 000 nm 波长范围内没有特征吸收^[4]。刚玉具有离子性且带隙很宽, 为 9.25 eV^[5]。纯刚玉掺杂某些杂质阳离子后, 杂质能级引入到能带里, 电子发生跃迁, 吸收的能量恰好在可见光能量范围内, 从而产生颜色^[5]。刚玉的颜色常常是由于一些微量元素取代了晶格中的铝元素造成的, 常见微量元素有 Fe, Mg, Ti, Cr, V 和 Si 等^[6]。简单概括来说, Cr^{3+} 产生了浅桃红色到深红色系列的

颜色, 浓度增加, 颜色也不断变深。 Fe^{3+} 产生了浅黄色。当有价态与 Al^{3+} 不同的阳离子比如 Ti^{4+} 取代 Al^{3+} 时, 为了保持晶体对外显电中性, 会有 Fe^{2+} 这类二价阳离子来进行电荷补偿形成离子对。 Fe^{2+} - Ti^{4+} 对产生了蓝色, Mg^{2+} 捕获空穴对产生了黄色到橙黄色。其他更多颜色是由这些主要致色离子联合叠加导致, 比如绿色是由于 Fe^{3+} 产生的黄色加上 Fe^{2+} - Ti^{4+} 对的蓝色, 橙色是由于 Mg^{2+} 捕获空穴的黄色加上 Cr^{3+} 的粉色等^[4]。

宝石行业将刚玉分为红宝石与蓝宝石, 红宝石以外其他颜色的刚玉都称之为蓝宝石。天然蓝宝石因其高硬度、较高的折射率与漂亮的颜色而具有很高的价值^[6-7]。有些天然蓝宝石具有变色效应。宝石的变色效应是指随着观察光源的光

收稿日期: 2019-03-20, 修订日期: 2019-06-16

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFF0215403)资助

作者简介: 陈超洋, 1995 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: 377651868@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: ahshen@foxmail.com

谱功率分布的改变, 观察者所观察到的宝石颜色也发生变化^[8]。变色效应一般会分别使用 D65 光源(色温 6 500 K)和 A 光源(色温 2 856 K)这两种光谱功率分布不同的光源来观察。很多宝石都可能具有变色效应, 比如变石、石榴石、刚玉、尖晶石等^[8]。常见的变色蓝宝石中在 D65 光源下呈蓝色, A 光源下呈紫色^[8]。本次研究的样品是一颗来自坦桑尼亚 Umba 的有着独特变色效应的蓝宝石, 在 D65 光源下呈淡黄色, A 光源下呈淡紫红色, 具有这种变色效应的蓝宝石非常少见且未见报道, 本文运用电荷补偿理论对其紫外-可见光光谱谱峰的归属与变色成因进行研究分析, 并结合偏振紫外-可见光光谱对谱峰归属进行验证, 为研究这类谱峰归属问题提供了一种新的研究思路。

1 实验部分

1.1 材料

本次研究的样品是一颗来自坦桑尼亚 Umba 的变色蓝宝石, 重量为 8.86 ct, 尺寸为 10.59 mm × 13.82 mm × 6.35 mm, 椭圆形刻面切工, 随着照明光源光谱功率分布的不同, 样品在 D65 光源下呈现出淡黄色[图 1(a)], A 光源下呈现出淡紫红色[图 1(b)]。

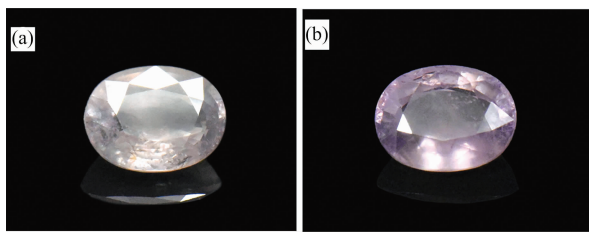


图 1 (a) D65 光源下蓝宝石的颜色;
(b) A 光源下蓝宝石的颜色

Fig. 1 (a) Sapphire color under D65 light source;
(b) Sapphire color under A light source

1.2 测试方法

为研究此样品紫外-可见光光谱中的谱峰归属与变色成因, 使用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)测试其微量元素, 采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis)测试其紫外-可见光区的吸收特征。LA-ICP-MS 测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成, 测试使用的 GeolasPro 激光剥蚀系统由 COMPexPro 102 ArF 193 nm 激光器和 MicroLas 光学系统组成, ICP-MS 型号为 Agilent 7900。载气为氦气, 氦气作补偿气以调节灵敏度。激光束斑直径 44 μm, 激光频率 5 Hz, 能量密度 5.5 J · cm⁻²。使用的玻璃标准物质包括: BHVO-2G, BCR-2G, BIR-1G 和 NIST 610。紫外-可见光光谱测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成, 仪器型号为 PerkinElmer Lambda 650S 紫外-可见分光光度计, 采用透射法, 测试范围 350~800 nm, 数据间隔 1 nm, 扫描速度 267 nm · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 致色微量元素与电荷补偿机制

纯净刚玉中金属阳离子的掺入造成了刚玉晶格中的缺陷, 显著改变了其光学性质, 研究刚玉缺陷结构对于理解其光学性质和对其进行优化至关重要^[9-12]。所以分析这颗变色蓝宝石紫外-可见光光谱中的谱峰归属与变色成因时, 首先对样品的微量元素进行分析。为方便讨论微量元素对可见光光谱的影响和电荷补偿机制, 使用 ppma 为单位。样品的致色微量元素含量情况见表 1。

表 1 变色蓝宝石中的致色微量元素
(据 LA-ICP-MS 测试结果)

Table 1 The trace elements in the color-changed sapphire (obtained by LA-ICP-MS)

元素种类	含量/ppma
Mg	22.1
Ti	20.3
Fe	1 340
V	8.65
Cr	15.9

刚玉中杂质元素复杂多样, 缺陷也较复杂^[9], 为了方便讨论问题, 一般运用较为简单的电荷补偿理论来解释问题^[4]。电荷补偿机制理论的出发点是晶体对外显电中性, 这就意味着所有的相对正电荷和电子空穴等于相对负电荷加上自由电子。因此, 当一个离子的电价高于或者少于 +3 并且取代 Al³⁺ 时, 电荷过剩或者电荷不足必须以某种方式得到补偿, 使得平均正电荷依旧为 +3。电价补偿的方式大体可以分为两种, 第一种是刚玉低温生长时, 一个 +4 价的离子和一个 +2 价的离子相互进行电荷补偿, 这种离子对在晶体中彼此相邻排布。这两个离子总电价为 +6 价, 与它们取代的两个 Al³⁺ 的电价相同, 因此晶体还是显示电中性的。第二种电荷补偿的方式是空位(原子从晶格位置遗失)和间隙离子(原子在晶格位置之间)对微量元素进行电价补偿^[4]。异价离子之间的电荷补偿对刚玉的颜色很重要。当 Ti⁴⁺ 这类的异价阳离子在刚玉生长的过程中掺入的话, 原则上它可以和二价阳离子, 或者铝空位, 或者间隙氧进行电荷补偿。但实际上电荷补偿有一个先后顺序, 和一个二价离子进行组合消耗的能量远小于产生铝空位或是间隙氧的能量^[4]。比如相比于空位缺陷和间隙离子, Ti⁴⁺ 更倾向于和二价阳离子进行电荷补偿。比如最为常见的是 Fe²⁺-Ti⁴⁺ 对位于刚玉中相临近的铝的位置, 产生了明显的蓝色, 导致了 580 和 700 nm 处的强吸收^[4]。

在蓝宝石的晶格中, Ti⁴⁺ 可以由 Fe²⁺ 进行电荷补偿, 也可以由 Mg²⁺ 进行电荷补偿。根据电荷补偿机制, Fe²⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺ 同时存在时, Ti⁴⁺ 会优先补偿 Mg²⁺, 有可能是 Ti⁴⁺ 和 Mg²⁺ 占有两个最邻近的 Al 的位置或者是分别占据晶格中一般的相互等效的位置^[4]。结合此样品的微量元素数

据, Mg 含量为 22.1 ppma, Ti 含量为 20.3 ppma, Mg^{2+} 含量略高于 Ti^{4+} , 那么几乎所有 Ti^{4+} 都会与 Mg^{2+} 优先进行电荷补偿, 而 Ti^{4+} 与 Fe^{2+} 形成 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 对的概率将很小, 进而推测在可见光区不会有明显的 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 对的吸收特征, 所以预测这颗蓝宝石中的致色元素主要为 Cr, V, Fe。

2.2 紫外-可见光光谱分析

样品紫外-可见光光谱如图 2 所示, 吸收特征主要有位于 377, 388 和 450 nm 处的吸收峰, 位于以 560 nm 为中心的宽缓吸收带。样品颜色主要是 450 nm 处的吸收峰和以 560 nm 为中心的宽缓吸收带共同导致。根据宝石变色效应理论, 宝石的变色效应是因为其可见光区中的吸收带造成了吸收带两侧的两个透光区, 由于不同的光源功率分布不同, 所以不同的光源在不同的透光区的透过不同, 从而导致了宝石在不同的光源下看起来有不同的颜色^[8]。如图 2, 此样品可见光区中以 560 nm 为中心的宽缓吸收带导致了两侧产生了透光区 A (Transmission Window A) 和透光区 B (Transmission Window B), D65 光源的光谱功率分布与 A 光源的光谱功率分布不同, 两种光源在透光区 A 和透光区 B 的透过比例不同, 造成了这颗宝石在不同的光源下看起来颜色不同。因此研究这颗蓝宝石的变色原因, 需解释以 560 nm 为中心的宽缓吸收带的归属。

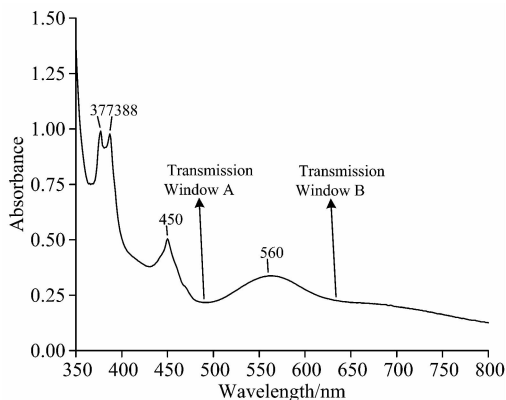


图 2 变色蓝宝石的紫外-可见光光谱

Fig. 2 UV-Vis spectrum of the color-changed sapphire

蓝宝石紫外-可见光光谱中的 377, 388 和 450 nm 处的吸收峰是由 Fe^{3+} 导致的^[13-15]。位于 388 nm 处的吸收峰是由于 Fe^{3+} 的 $d-d$ 电子跃迁导致的^[13-15], Fe^{3+} 在蓝宝石中产生吸收的原理如下: 蓝宝石的八面体晶体场将 2D 态的离子劈裂成两个能级, $2E_g$ 和 $2T_{2g}$ 。[AlO_6]八面体的三角畸变导致了 Jahn-Teller 效应, 会把 2E 能级劈裂成 2 个激发态, Fe^{3+} 有 5 个 3d 电子, 在八面体场下, 处于基态时这五个电子都处于高自旋状态, 所有到激发态的跃迁的概率都是等同的, 而且是自旋禁阻的, 因此 388 nm 处吸收较弱^[7]。位于 377 和 450 nm 处的吸收峰是由于 $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ 对造成的^[13-15]。当 Fe^{3+} 在刚玉晶格中的浓度变得明显时, 可以形成 $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ 对, 这时应用的光谱选律对应的是 $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ 对而不是应用单个 Fe^{3+} 的, $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ 对会使得吸收强度增强^[7]。

对于以 560 nm 为中心的宽缓吸收带的归属, 在刚玉中,

微量的 Cr^{3+} , $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 对, V^{3+} 都可以在这一位置产生吸收^[4]。根据前面的微量元素与电荷补偿机制分析, 这颗蓝宝石中可能几乎不含 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 对。为了进一步验证 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 对是否对以 560 nm 为中心的宽缓吸收带造成影响, 考虑到 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 对电荷转移造成的宽缓吸收带在 580 nm 之后有着非常强的偏振性^[4, 7], 所以可以通过不同偏振方向上测得的紫外-可见光光谱来判断样品中以 560 nm 为中心的宽缓吸收带是否受到 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 间电荷转移造成的影响(偏振紫外-可见光光谱如图 3 所示)。

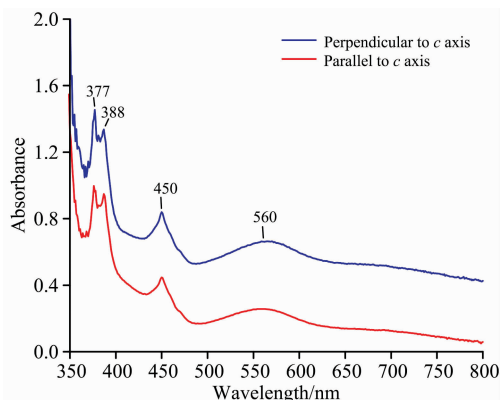


图 3 变色蓝宝石不同偏振方向的紫外-可见光光谱

Fig. 3 UV-Vis spectra of the color-changed sapphire in different polarization directions

从图 3 可以看出, 以 560 nm 为中心的宽缓吸收带没有明显的偏振性, 与存在 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 对的蓝宝石的偏振吸收特征不同, 所以推测这一吸收带几乎没有 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 对的贡献。前人测试了仅含 Cr 元素的合成刚玉与仅含 V 元素的合成刚玉, 发现仅含 Cr 元素的合成刚玉的紫外-可见光光谱中存在位于 560 nm 附近的吸收带, 仅含 V 元素的合成刚玉的紫外-可见光光谱中在位于 560 nm 附近也存在比较弱的吸收带, 与这颗变色蓝宝石的吸收带位置几乎一样。在刚玉中, Cr 和 V 价态通常为 +3 价^[4, 6]。所以这颗变色蓝宝石中的以 560 nm 为中心的宽缓吸收带应为 Cr^{3+} 和 V^{3+} 共同作用产生。

3 结论

(1) 根据这颗蓝宝石紫外-可见光光谱中的吸收特征以及宝石变色理论, 这颗蓝宝石的变色效应是由于可见光区以 560 nm 为中心的宽缓吸收带导致了其两侧产生了两个透光区, 不同照明光源由于光谱功率分布不同, 在不同透光区透过比例不同, 所以这颗蓝宝石在不同的光源下呈现出了不同的颜色。

(2) 根据这颗变色蓝宝石的微量元素数据与电荷补偿理论以及偏振紫外-可见光光谱, 这颗蓝宝石中几乎不含 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 对。对样品颜色有影响的元素主要有 Cr, V 和 Fe。变色蓝宝石紫外-可见光光谱中以 560 nm 为中心的宽缓吸收带是由 Cr^{3+} 和 V^{3+} 共同导致的, 所以这颗蓝宝石的特殊变色效应是由 Cr^{3+} 和 V^{3+} 造成的。

(3) 很多刚玉的紫外-可见光光谱中都有位于 560 nm 位

置附近的吸收带, 结合电荷补偿理论与偏振紫外-可见光谱的归属提供了新的思路。谱解释了这一吸收带的归属, 为之后研究刚玉中这类吸收带

References

- [1] Jin P, Lu H, Wei Y, et al. *Optics Letters*, 2017, 42(1): 143.
- [2] Sung J H, Lee H W, Yoo J Y, et al. *Optics Letters*, 2017, 42(11): 2058.
- [3] Kopylov D A, Esaulkov M N, Kuritsyn I I, et al. *Laser Physics Letters*, 2018, 15(4): 045001.
- [4] Emmett J L, Scarratt K, McClure S F, et al. *Gems & Gemology*, 2003, 39(2): 84.
- [5] Bristow J K, Tiana D, Parker S C, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(17): 6198.
- [6] Emmett J L, Stone-Sundberg J, Guan Y, et al. *Gems & Gemology*, 2017, 53(1): 42.
- [7] Moon A R, Phillips M R. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(2): 356.
- [8] Gubelin E, Schmetzer K. *Gems & Gemology*, 1982, 18(4): 197.
- [9] Jacobs P W M, Kotomin E A. *Philosophical Magazine A*, 1993, 68(4): 695.
- [10] Kitaoka Y, Nakamura K, Akiyama T, et al. *Physical Review B*, 2013, 87(20): 205113.
- [11] Choi M, Janotti A, Van de Walle C G. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(4): 044501.
- [12] Hine N D M, Haynes P D, Mostofi A A, et al. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(11): 114111.
- [13] Lehmann G, Harder H. *American Mineralogist; Journal of Earth and Planetary Materials*, 1970, 55(1-2): 98.
- [14] Nikolskaya L V, Terekhova V M, Samoilovich M I. *Physics & Chemistry of Minerals*, 1978, 3(3): 213.
- [15] Ferguson J, Fielding P E. *Chemical Physics Letters*, 1971, 10(3): 262.

The Study on UV-Vis Spectrum of a Special Color-Changed Sapphire

CHEN Chao-yang¹, HUANG Wei-zhi¹, SHAO Tian¹, SHEN Che¹, LI Zhi-bin², Andy Hsitiesh Shen^{1*}

1. Gemmological Institute, China University of Geoscience (Wuhan), Wuhan 430074, China

2. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract Many colorful corundum crystals were found in Umba, Tanzania. The sample of this study is a sapphire with special color-changed effect from Umba. It shows slight yellow under D65 light source (colour temperature is 6 500 K) and slight purplish red under A light source (colour temperature is 2 856 K). In order to study the UV-Vis spectroscopy and the origin of the color-changed effect of this sapphire, the charge compensation theory was innovatively used to analyze the assignment of absorption characteristic in UV-Vis spectrum. UV-Vis spectrophotometer and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS) were used to test the sample. The result showed that there are three absorption peaks at 377, 388 and 450 nm and a absorption band centered at 560 nm in UV-Vis spectrum of the sample. The color of the sample is mainly affected by the peak at 450 nm and the band centered at 560 nm, which leads to the color-changed effect. According to the results of LA-ICP-MS, the trace elements in this sample are Fe, Ti, Cr, V, Mg, etc. The absorption peaks at 377, 388 and 450 nm in the UV-Vis spectrum of samples are caused by Fe^{3+} . The absorption features near 560 nm may be caused by Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} - Ti^{4+} pairs in sapphire. Combining with charge compensation theory, Mg^{2+} will preferentially compensate with Ti^{4+} in corundum. The content of Mg in sample is slightly higher than that of Ti. So almost all Ti^{4+} will compensate with Mg^{2+} and almost no Fe^{2+} - Ti^{4+} pair exists in the sample. The absorption characteristic of charge transfers between Fe^{2+} and Ti^{4+} has strong polarization. The absorption characteristic caused by Fe^{2+} - Ti^{4+} pairs, especially after 580 nm, will change obviously with the change of polarization direction. Polarized UV-Vis Spectrum of this sapphire shows that there is no obvious polarization feature on the absorption band centered at 560 nm, which could further confirm that there is almost no Fe^{2+} - Ti^{4+} pair in the sample. Thus the absorption band centered at 560 nm is mainly caused by Cr^{3+} and V^{3+} . The color of sample is mainly caused by Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} and the color-changed effect is mainly caused by Cr^{3+} and V^{3+} . This research innovatively combines charge compensation mechanism and polarized UV-Vis spectroscopy to explain the assignment of the absorption band centered at 560 nm in the UV-Vis spectrum of this color-changed sapphire. It provides a new method to study the assignment of the absorption band around 560 nm which is a common absorption characteristic in UV-Vis spectrum of corundum.

Keywords Sapphire; Color-changed effect; UV-Vis spectrum; Assignments of spectral characteristics

* Corresponding author

(Received Mar. 20, 2019; accepted Jun. 16, 2019)