[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 14/48 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510053155.2

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100424225C

[22] 申请日 2005.3.4
[21] 申请号 200510053155.2
[30] 优先权
[32] 2004.3.4 [33] KR [31] 10-2004-0014557
[73] 专利权人 韩国原子力研究所
地址 韩国大田市
[72] 发明人 朴在元 李在滢 孙昌源 崔炳虎
[56] 参考文献
CN1340331A 2002.3.20
JP62214173A 1987.9.19
JP56127775A 1981.10.6
JP5576060A 1980.6.7
离子注入的金刚石结构特性的研究. 于洪，苏梅宁，张国良. 人工晶体，第 15 卷第 1 期. 1986
审查员 李 玮
[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 柳春琦

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

通过离子注入和热处理制备有色金刚石的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备有色金刚石的方法，更具体而言，涉及一种通过离子注入和热处理制备有色金刚石的方法。 该制备方法包含通过在真空中加速离子向金刚石的表面注入离子的第一步骤和热处理该注入的金刚石的第二步骤。 通过注入离子引起金刚石的光带隙改变，该制备方法相对于现有技术中的金属离子注入法提供相对低成本的有色金刚石，并且通过热处理得到均匀的颜色。 此外，本发明的制备方法通过控制离子注入和热处理的条件提供具有永久显色效果的各种颜色的金刚石。

1. 一种制备有色金刚石的方法，该方法包括：通过在真空中加速离子向金刚石的表面注入离子的第一步骤，和在惰性气体氛围中热处理该离子注入的金刚石的第二步骤，其中所述离子是 B 或 N 并且所述热处理是在 500°C～650°C 的温度下进行的。

2. 根据权利要求 1 所述的制备有色金刚石的方法，其中所述的惰性气体是氮，氦或氩。

通过离子注入和热处理制备有色金刚石的方法

技术领域

本发明涉及一种制备有色金刚石的方法，更具体而言，涉及一种通过离子注入和热处理制备有色金刚石的方法。

背景技术

通常，在从无色至黑色的大范围内收集到天然金刚石。在这些金刚石中，没有杂质的无色金刚石具有最高的价值且具有稀有颜色的金刚石具有较高的价值。但是，人工合成的用于工业的金刚石含有杂质如用作催化剂的材料，因而具有某种颜色。人造金刚石具有高硬度和耐酸性，然而其作为珠宝的价值很低。因而，已经开发了通过使用本文中描述的技术、人工着色低价值的天然和人造金刚石以解决上面所述的问题的方法。

常规的金刚石着色方法包括：放射性辐射，表面扩散和离子注入。

首先，放射性辐射利用通过向宝石的表面辐射高能粒子来着色该非金属宝石的原理，以引起在亚表面(sub-surface)中的点缺陷从宝石的表面至更深的内部。但是，从非金属宝石连续地发射放射性，且该方法具有一个缺点，即考虑到放射性材料的半衰期，它需要超过 10 年的长时间，直到放射性降低至安全的水平。

据报道，通过与高能粒子如电子、中子、质子、γ-射线和α-粒子的碰撞，金刚石的颜色可以从淡黄色变为色彩夺目的蓝色、绿色、褐色、橙色、很深的绿色和黄色。当金刚石曝露于γ-射线(通常使用 ^{60}Co)时，在具有褐色或褐绿色外观的金刚石中形成蓝或黄色中心。备选地，当由所谓的直线加速器处理的电子束辐照金刚石时，金刚石具有深绿色，并且不需要的残余黄色可以通过后辐照热处理来除去。从中等至暗灰蓝的蓝色可以通过在核能反应器中的高速中子辐照金刚石来得到，并且这种颜色被称为似钢的或墨黑的。据报道，该颜色长期保留，即使没有后辐照热处理。在核能反

应器中着色金刚石的情况下，直线加速器处理和金刚石的商用处理的装置由于放射性需要 NRC 法规的许可。深蓝色可以通过在核能反应器中的复杂处理、直线加速器处理和热扩散处理来得到。通过该方法得到的颜色称为 Electra 蓝、Super 蓝、New 蓝、Swiss 蓝、Max 蓝、American 蓝、或 Super 天蓝。

但是，除了γ-射线和中子辐照外，放射性辐照通常改变靠近金刚石表面的颜色，并且引起伞状颜色分区或不规则着色。

第二，热扩散技术是一种通过加热在炉子中的金刚石而从表面扩散气体成分的方法，其中在粉末或液体形式的金刚石周围可以施用气体金属成分，并且将金刚石加热至特定的温度。该方法是具有经济上的优点，即只需要高温炉，避免了金属渗出物的氧化。但是，该方法具有这样一个问题，即由于表面的不同结晶学方向导致的扩散速率的差别可以引起不规则的颜色变化，并且该颜色变化是如此地细微，以致于即使在细珠宝如金刚石的情况下用肉眼也不能识别。该方法利用涂布然后焙烧的显色法，且如果涂层是非常合理的，该颜色可以精细地变化。但是，该方法具有这样一个缺点，即当涂层磨损或剥离时，珠宝的外观变得难看，并且颜色回到初始状态。

在某些情况下，通过在高压下加热金刚石以除去或减少彩色中心，将金刚石的颜色变为无色，浅桃红或淡蓝色。该方法已由 GE 开发，并且由该方法制备的金刚石由 Pegasus Overseas Limited (POL)以名称“GE POL”出售。

最后，离子注入法是一种在高真空中将加速的金属离子注入金刚石表面的方法，且具有这样一个特性，即根据离子的种类，可以进行各种显色。但是，该方法具有这样的缺点，即需要昂贵的离子注入装置，并且离子注入的深度不低于 1 μm，金刚石的最终的颜色外观低于天然金刚石的，在注入的过程中发生表面损坏。

发明内容

发明概述

本发明的一个目的在于：通过解决在常规离子注入法中的问题，提供

一种具有均匀颜色的有色金刚石的制备方法。可以由一种简单的方法低成本地制备有色金刚石。

为了达到上面所述的目的，根据本发明的有色金刚石的制备方法包含：通过真空中加速离子来向金刚石的表面注入离子的第一步骤和在惰性气体氛围中热处理该离子注入金刚石的第二步骤，其中所述离子是 B 或 N 并且所述热处理是在 500°C～650°C 的温度下进行的。

附图说明

图 1 所示为根据本发明，刚好在注入 10^{17} 氮离子/cm^2 之后的金刚石与后来的于 650°C 真空中热处理 2 小时后的金刚石之间颜色变化的照片。

图 2a 所示为根据本发明，刚好在离子注入后的有色金刚石中的氮的化学态的 X-射线光电子光谱的分析曲线图。

图 2b 所示为根据本发明，在离子注入后，在氩气气氛中，于 650°C 热处理 2 小时的有色金刚石中的氮的化学态的 X-射线光电子光谱的分析曲线图。

图 2c 所示为根据本发明，在离子注入后，在空气中，于 650°C 热处理 2 小时的有色金刚石中的氮的化学态的 X-射线光电子光谱的分析曲线图。

图 3 所示为根据本发明，在离子注入后，在氩气气氛中热处理的有色金刚石与在空气中热处理的有色金刚石之间比较的照片。

优选实施方案详述

现在，将参考附图，更充分地描述本发明的实例实施方案。应当理解的是，本发明可以具体化为许多不同的形式，并且不应当认为限制为其中所规定的具体实施方案。

根据本发明的制备有色金刚石的方法利用通过注入离子以感应金刚石中的光带隙而显色的现象。金刚石的颜色可以通过加入杂质或产生空位来改变。如果将特定的离子注入至由碳组成的金刚石晶体的晶格中，在晶格中感应的该离子分别作为电子供体或受体起作用，由此即使由可见光，也可以将在阶带中的电子跃迁至导带能级，导致所发射的颜色改变。

本发明利用上面所述的原理，并且提供一种两步制备有色金刚石的方

法。

在第一步骤中，真空中加速离子且注入至金刚石的表面。

通过将离子注入至碳晶格中或在金刚石的晶体中形成缺陷晶格，该离子引起金刚石中的光禁带改变，且具有引起显色变化的作用。可以将所有类型的离子应用于形成缺陷晶格。但是，优选使用选自包括下列的组的离子：Be，B，N 和 O，且更优选使用 N 或 B。备选地，可以以单一的离子或多种离子的形式向金刚石的表面注入所述的离子。可以根据离子的种类和颜色的浓度控制离子的注入量，优选注入密度为 5×10^{15} - 5×10^{18} 离子/cm^2 且离子能为 50 - 100 keV。

在此步骤中，使用离子注入机向金刚石的表面注入离子，且可以使用能力低于 100 keV 的离子注入机。现有技术中必须使用昂贵的离子注入机进行离子注入。但是，本发明可以通过使用低能力的离子注入机来解决该经济问题。

在第二步骤中，通过在惰性气体氛围中热处理来处理离子注入的金刚石。所述离子是 B 或 N 并且所述热处理是在 500°C～650°C 的温度下进行的。

在离子注入之后立即进行热处理，以改善金刚石中不规则的显色至均匀的颜色。该热处理使注入的离子扩散，且使离子在金刚石的表面上分布均匀。该热处理是在真空中或隋性气体气氛中进行的，并且可以将氮、氦或氩用作隋性气体。该热处理是在 500°C 以上的温度下进行的。如果温度低于 500°C，不能得到均匀的颜色，因为没有使注入的离子满意地扩散。

此外，通过适宜地控制离子和热处理的条件，可以得到永久的显色效果。

具体实施方式

实施例 1：制备有色金刚石

将约 0.01 克拉的人造和天然金刚石安置在离子注入机的真空工作腔中的辐照夹具处，并且通过用质谱仪，将由离子源供给的离子分离为单价的氮离子，并加速离子，以 10^{17} 离子/cm^2 的离子密度和 70 keV 的能量注入。用氮离子注入的金刚石然后在氩气气氛中于 650°C 热处理 2 小时。

图 1 所示为通过上面所述的方法制备的金刚石的照片。左边和右边的照片分别表示热处理之前和之后的注入金刚石。

当将热处理前的金刚石与热处理后的金刚石进行比较时，热处理前的金刚石具有不规则的显色，其是由金刚石的几何因子引起的。表明，通过在惰性气体气氛中的热处理，将金刚石的颜色改变为均匀的黑色。这表明，注入的氮成分通过扩散而均匀地分布在表面上。离子注入前的金刚石显示淡黄色，其是由在金刚石的制备过程中由杂质如硼引起的。

实验 1：用 X-射线光电子分光镜化学分析注入的氮

通过 X-射线光电子分光镜分析了注入的氮的 N1s 化学态，以发现通过氮离子注入的热处理显色改变的机理。用于分析的 X-射线光电子分光镜是 Physical Electronics 的 Phi 5800 型。通过向样品辐射 X-射线且用光电子分光镜测量氮的 1s 电子的结合能，可以确定氮的化学结合。如果氮与金刚石中的碳结合，可以认为显色是足够稳定的，不受通常使用条件的影响。

图 2a、2b 和 2c 所示分别为离子注入后即刻，离子注入后在氩气气氛中于 650°C 热处理 2 小时和离子注入后在空气中于 650°C 热处理 2 小时的金刚石的光谱曲线图。

如图 2a 中所示，在注入后即刻的金刚石中氮元素的存在是明显的。估计是在金刚石中生成了非化学计量的 C-N 化合物，由此离子注入后即刻的金刚石显示不规则的黑色(在图 1 左侧的照片)。

如图 2b 所示，在注入后的氩气气氛中热处理过的金刚石的密度降低，表明生成化学计量的 C-N (C_3N_4)化合物的趋势。可以识别的是，热处理的金刚石显示均匀的黑色，其不是临时的颜色而是永久性的颜色。

与上面所述的结果相比，图 2c 表明在离子注入后在空气中热处理过的金刚石中未检出氮。

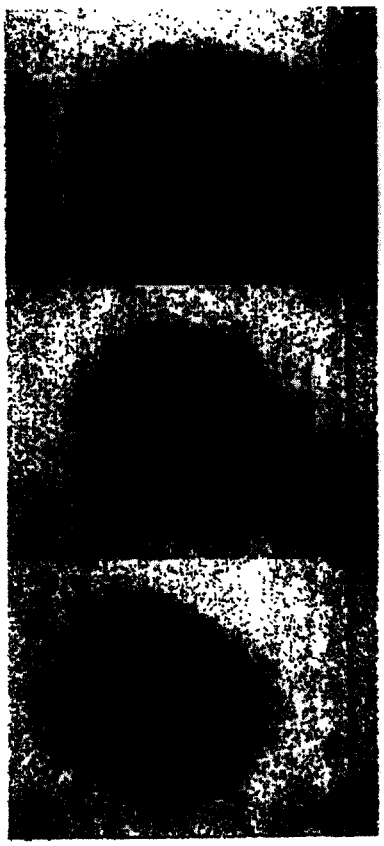
实验 2：测量根据热处理气氛的显色效果

为了确定根据热处理气氛的显色效果，采用与实施例 1 的相同方法制备的金刚石和采用与实施例 1 相同的方法但用空气代替氩气气氛制备的金刚石之间，进行外观的比较。

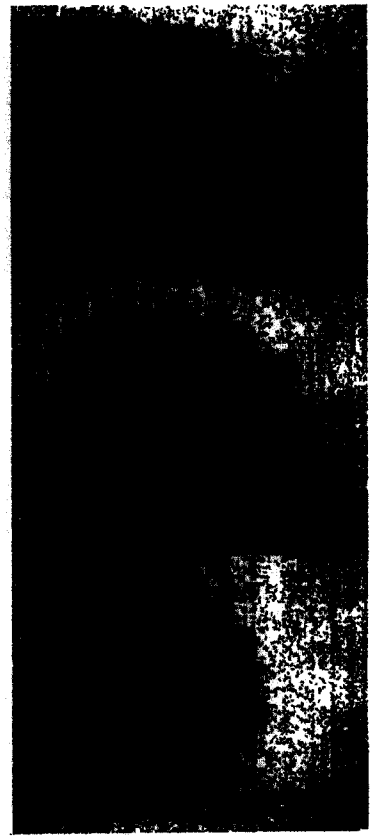
图 3 中，上面的照片表示由实施例 1 制备的金刚石，而下面的照片表示在空气中热处理的金刚石。

如图 3 中所示，确定的是，当氮离子注入后在空气中热处理金刚石时，显色效果消失。这表明热处理条件是重要的，且当用 10^{17} 离子/cm^2 的氮离子浓度进行离子注入且在空气中，于 650°C 进行热处理 2 小时时，由离子注入显示的颜色返回至初始的状态。估计在与碳反应生成稳定化合物之前，注入的元素通过与空气接触而被还原，所述碳是金刚石的构成组分。在照片中的黑色金刚石的中心部分出现不同颜色的原因在于：来自显微镜的光反射。如果用肉眼观察，则没有区别。

如上所述，通过注入离子感应金刚石中的光带隙，根据本发明的有色金刚石的制备方法与现有技术中的金属离子注入法相比，提供相对低成本的有色金刚石，并且通过热处理，得到均匀的颜色。此外，本发明的制备方法通过控制离子注入和热处理的条件提供具有永久显色效果的各种颜色的金刚石。



热处理前



热处理后
(650°C, 氩气中 2 小时)

图 1

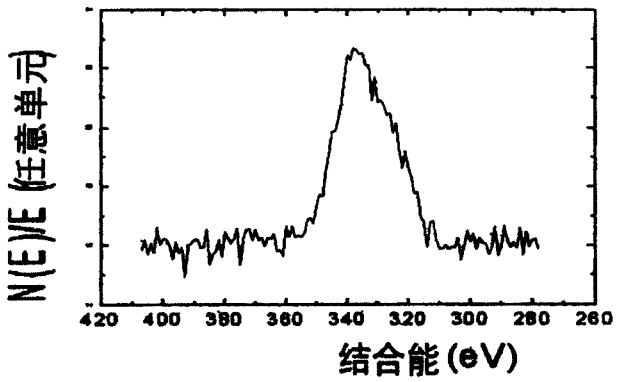

N(E)/E (任意单元)
420 400 380 360 340 320 300 280 260
结合能(eV)

图 2a

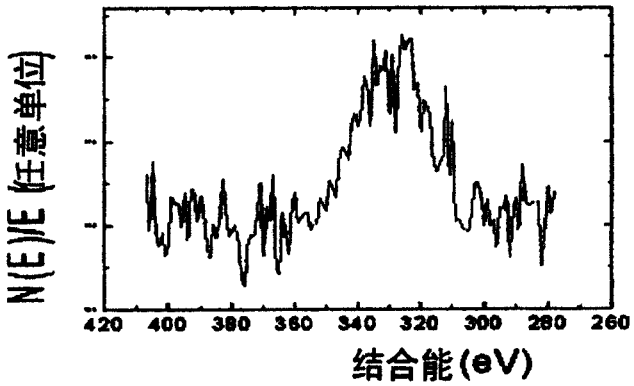

N(E)/E (任意单位)
420 400 380 360 340 320 300 280 260
结合能(eV)

图 2b

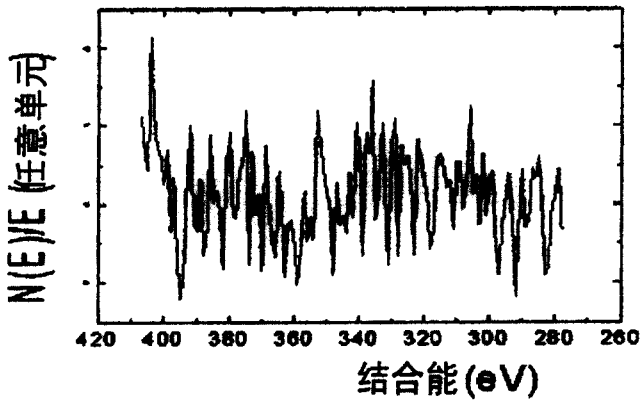

N(E)/E (任意单元)
420 400 380 360 340 320 300 280 260
结合能(eV)

图 2c

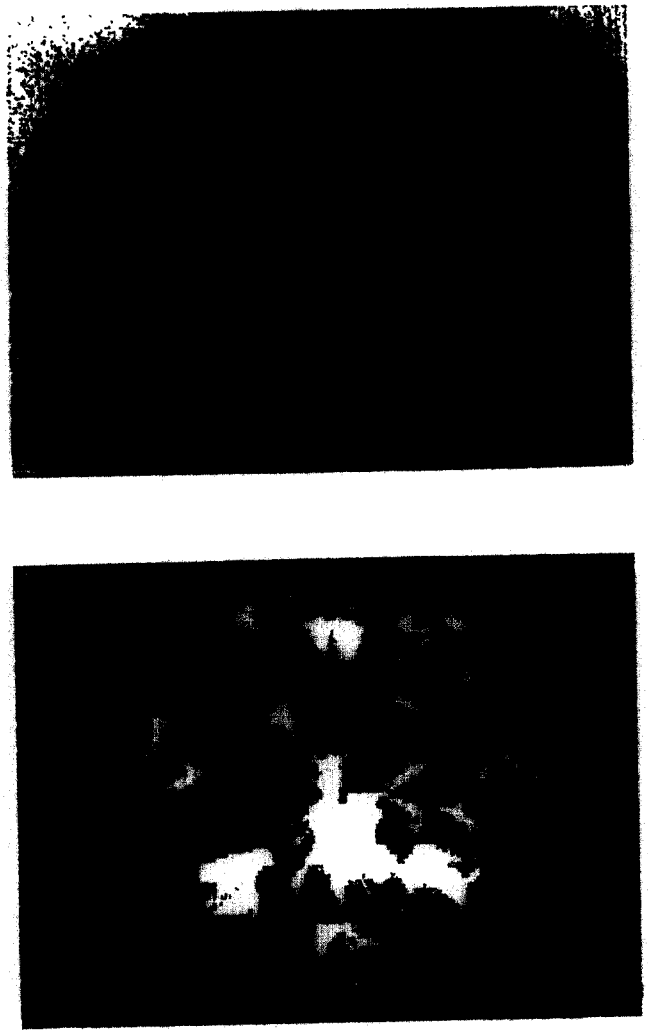


图 3