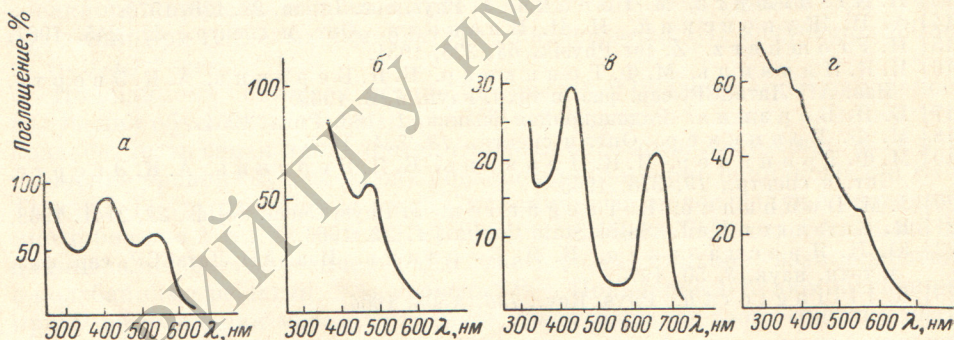


## ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{LiAl}_5\text{O}_8$

М. Н. Баранов и Е. Ф. Кустов

Синтезированы монокристаллы  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , легированные ионами хрома, марганца, кобальта и никеля. Исследованы их спектры поглощения и люминесценция. Установлена координация и валентность примесных ионов.

Методом оптической зонной плавки были синтезированы монокристаллы  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , легированные ионами хрома, марганца, кобальта и никеля. Легированные монокристаллы принимали различную довольно интенсивную окраску и обнаруживали интенсивные полосы поглощения для большинства ионов.



Спектры поглощения примесных ионов в монокристаллах  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ .

а — Cr, б — Mn, в — Co, г — Ni.

**Х р о м.** Монокристаллы  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , легированные ионами хрома, имели красную окраску, спектр поглощения этих монокристаллов представлен на рисунке, а. Как видно из рисунка, спектр поглощения имеет две интенсивные полосы поглощения в синей и зеленой областях спектра с максимумом на длинах волн 410 и 550 нм соответственно. Этот спектр характерен для иона хрома в трехвалентном состоянии, находящемся в октаэдрическом окружении (координационное число 6). Линии поглощения интерпретировались как переходы с основного  ${}^4A_2$ -состояния в возбужденные состояния  ${}^4F_1$  и  ${}^4F_2$ . Ширина полос переходов одинакова для двух полос поглощения и различия в ширинах полос мы не наблюдали, на что указано в работе [1]. Положение полос поглощения удовлетворительно объясняется расчетом энергии соответствующих уровней по матрицам работы [2] при значении параметра электростатического взаимодействия  $B=600 \text{ см}^{-1}$  и значении параметра внутрискристаллического поля  $D_q=1820 \text{ см}^{-1}$ . Положение третьей полосы поглощения для перехода в состояние  ${}^4F_1$  обнаружено не было, ввиду того что эта полоса совпала с краем поглощения решетки.

**Марганец.** Монокристаллы  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , легированные ионами марганца, имеют красноватую окраску. В спектре поглощения, изображенном на рисунке б, имеется одна широкая полоса в видимой области спектра при  $20\,833\text{ см}^{-1}$  (480 нм). Наличие этой полосы можно объяснить, если предположить, что ион марганца входит в  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  в трехвалентном состоянии. В этом случае ион марганца имеет конфигурацию  $d^4$ , из основного состояния которой ( ${}^5E$ ) в поле октаэдрической симметрии возможен только один разрешенный переход в возбужденное состояние  ${}^5F_2$ , чем и обуславливается широкая линия в видимой части спектра поглощения. Отсутствие люминесценции у монокристаллов  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  в видимом диапазоне подтверждает, что ион марганца входит в эту решетку в трехвалентном состоянии.

**Кобальт.** Спектр поглощения иона кобальта в монокристалле  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  изображен на рисунке, в. Полученные монокристаллы имеют зеленую окраску, а спектр поглощения состоит из двух довольно интенсивных бесструктурных полос в видимой части спектра. (В инфракрасной области полос поглощения обнаружено не было). Полосы поглощения расположены в области  $15\,270$  и  $23\,260\text{ см}^{-1}$ . Подобный спектр можно объяснить наличием трехвалентного кобальта в октаэдрической координации. В этом случае ион кобальта имеет конфигурацию  $d^6$ . С основного состояния этой конфигурации  ${}^1A_1$  (случай сильного поля) возможны только два разрешенных перехода на возбужденные состояния  ${}^1F_1$  и  ${}^1F_2$ . Эти переходы и наблюдаются в спектре поглощения. К тому же полученный спектр подобен спектру поглощения иона кобальта в корунде, где, как известно [3, 4], он находится в трехвалентном состоянии и занимает октаэдрические пустоты.

**Никель.** Спектр поглощения никеля в монокристаллах  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  приведен на рисунке, г. В спектре имеются три полосы поглощения, расположенные при  $27\,800$ ,  $24\,390$  и  $17\,500\text{ см}^{-1}$ . Две полосы поглощения можно объяснить наличием двухвалентных ионов никеля в октаэдрических пустотах. В этом случае расчет дает удовлетворительное совпадение с экспериментом при значении параметра внутрискристаллического поля  $Dq = 1100\text{ см}^{-1}$  и значении параметра электростатического взаимодействия  $B = 825\text{ см}^{-1}$ . Третью полосу поглощения при  $24\,390\text{ см}^{-1}$  в этом случае можно отнести к трехвалентному иону никеля в октаэдрической координации. Наличие ионов никеля в различных валентностях подтверждается изменением окраски монокристаллов при изменении концентрации ионов никеля. При малых концентрациях полученные монокристаллы имели голубоватую окраску, что характерно для двухвалентного никеля в октаэдрическом окружении. При больших концентрациях ионов никеля полученные монокристаллы имели ярко-желтую окраску, характерную для трехвалентного никеля в октаэдрическом окружении [3, 5].

Примесный ион	Цвет кристаллов	Положение максимума полос поглощения, $\text{см}^{-1}$	Параметр ВКП, $\text{см}^{-1}$	Параметр электростатического взаимодействия $B$ , $\text{см}^{-1}$	Люминесценция
Хром	Красный	24 400	1 800	600	Узкие линии в красной области спектра
		18 200			
Марганец	Бледно-красный	20 833	2 083	—	—
Кобальт	Зеленый	23 260	—	—	—
		15 270			
Никель	При малых концентрациях голубой, при больших концентрациях ярко-желтый	27 800	1100	825	—
		24 390			
		17 500			

В результате проделанной работы были синтезированы монокристаллы  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ . С полученных монокристаллов сняты и расшифрованы спектры поглощения. На монокристаллах  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ , легированных ионами хрома, наблюдалась люминесценция в красной области спектра. При расшифровке спектров установлена координация и валентность ионов хрома, марганца, кобальта и никеля в этих монокристаллах. Все данные, полученные в результате проделанной работы, сведены в таблицу.

#### Литература

- [1] Р. Вадас, В. Вардзинский, М. П. Петров, Г. Шимчак. Сб. «Парамагнитный резонанс». Изд. «Наука», М., 1971.
- [2] Y. Tanabe, S. Sugano. J. Phys. Soc. Japan., 9, 753, 1954.
- [3] О. Н. Бокша, С. В. Грум-Гржимайло, Л. Б. Пастернак, А. А. Попова, Э. Ф. Смирнова. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 295. Изд. «Наука», М., 1966.
- [4] D. S. McClure. J. Chem. Phys., 36, 2757, 1962.
- [5] О. Н. Бокша, С. В. Грум-Гржимайло, А. А. Попова, Д. Т. Свиридов, Э. Ф. Смирнова. Сб. «Спектроскопия кристаллов», 302. Изд. «Наука», М., 1966.

Поступило в Редакцию 27 марта 1972 г.