

УДК 535.34;535.651;548.55

А. С. Кузьян, А. Г. Петросян, Т. И. Бутаева, К. Л. Ованесян

Центры окраски в алюминиевых и скандийсодержащих гранатах с ионами Zr^{3+}

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 1/XI 1985)

Кислородсодержащие материалы с ионами лантаноидов и элементами группы железа занимают одно из центральных мест в физике активированных кристаллов. На основе этих соединений созданы десятки монокристаллов, обнаруживающих эффект стимулированного излучения (СИ) ⁽¹⁾. Среди элементов с электронными конфигурациями d^2s^2 и d^5s в последние годы интенсивно исследуются ионы Ti^{3+} и Cr^{3+} , которые позволяют получать перестраиваемое СИ ⁽²⁻⁴⁾. Ионы Zr^{3+} (d^1) в оксидных монокристаллах изучены в значительно меньшей степени. В ⁽⁵⁾ обнаружено, что введение ионов Zr в иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$) приводит к появлению в кристаллах интенсивных полос поглощения в сине-зеленой области оптического спектра. По данным структурных измерений, спектров оптического поглощения и ЭПР ⁽⁶⁾ обнаружено, что ионы Zr^{3+} замещают в решетке граната узлы с додекаэдрической координацией. Восьмерное по кислороду окружение ионов циркония встречается, например, в цирконе ($ZrSiO_4$) ⁽⁷⁾ и в гранате $\{Ca_{2,5}Zr_{0,5}\}[Zr_2](Ga_3)O_{12}$ ⁽⁸⁾, однако характерным для ионов циркония является шестерное окружение, которое реализуется в большинстве минералов циркония и в соединениях со структурой граната ^(9,10).

В настоящей работе, являющейся продолжением ^(5,6), исследованы свойства ионов Zr^{3+} в алюминиевых и скандийсодержащих редкоземельных гранатах.

Монокристаллы $RE_3Al_5O_{12}$ ($RE=Y, Dy, Ho, Er, Lu$) и $RE_3Sc_2Al_3O_{12}$ ($RE=Y, Gd$) с ионами циркония выращивали из расплава модифицированным методом Бриджмена ⁽¹¹⁾. В ряде случаев в кристаллы вводили компенсаторные ионы Ca^{2+} или Mg^{2+} .

Спектры оптического поглощения снимали при 300°K на спектрофотометре СФ—8 в области 0,2—1 мкм ($d=3-5$ мм).

Цветовые характеристики (цветовые координаты x и y , длины волн преобладающего цветового тона λ , чистота цвета ρ) рассчитывали методом избранных ординат ⁽¹²⁾ на образцах толщиной 1 мм.

Параметры элементарных ячеек (a_0) кристаллов измеряли порошковым методом (ошибка измерения $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ Å).

Во всех исследованных кристаллах, содержащих наряду с цирконием ионы Ca^{2+} или Mg^{2+} , полосы поглощения в видимой области не наблюдались. Оптические спектры кристаллов $Y_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$ ^(5,6)

характеризуются поглощением в области 0,35—0,7 мкм, связанным с полосами на 0,4, 0,5 и 0,69 мкм (рис. 1а). Максимальное поглощение наиболее интенсивной полосы соответствует длине волны $\lambda_{\max} \approx 0,5$ мкм. В интенсивно окрашенных кристаллах полоса поглощения на 0,69 мкм

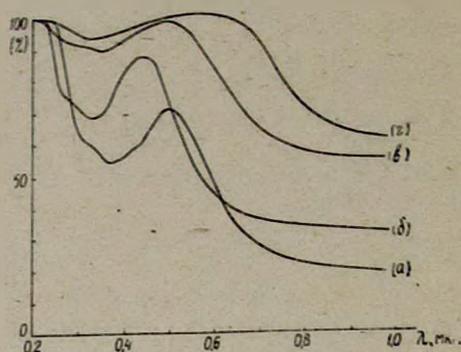


Рис. 1. Спектры оптического поглощения гранатов, активированных цирконием: а— $Y_3Al_5O_{12}$, б— $Lu_3Al_5O_{12}$, в— $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$, г— $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$

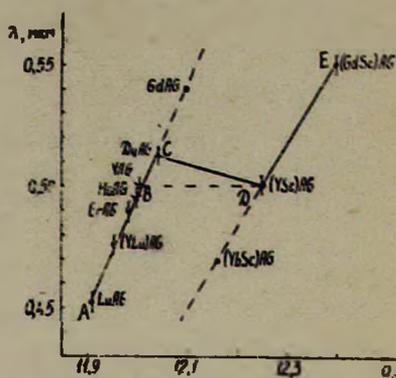


Рис. 2. Зависимость длины волны максимума полосы поглощения λ_{\max} цирконийсодержащих гранатов от параметра элементарной ячейки a_0

не разрешается. Поглощение на 0,32 мкм, наблюдаемое в этих кристаллах, свойственно и гранатам $Y_3Al_5O_{12}-Nd^{3+}$ (12). На рис. 1, б—г показаны спектры поглощения гранатов $Lu_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$ (б), $Y_3Sc_2Al_3O_{12}-Zr^{3+}$ (в) и $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}-Zr^{3+}$ (г). Наиболее интенсивная полоса поглощения в кристаллах $Lu_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$, по сравнению с $Y_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$, смещена в коротковолновую область ($\lambda_{\max} \approx 0,45$ мкм). В скандийсодержащих гранатах по сравнению с алюминиевыми полосы поглощения ионов Yr^{3+} уширены, что по всей видимости связано с неупорядоченными искажениями додекаэдров в этих кристаллах (в кристаллах $Y_3Sc_2Al_3O_{12}$ нами наблюдалось уширение спектральных линий и ионов Er^{3+} и Nd^{3+}). Максимумы полос поглощения расположены на $\lambda_{\max} \approx 0,56$ мкм ($Gd_3Sc_2Al_3O_{12}-Zr^{3+}$) и $\lambda_{\max} \approx 0,5$ мкм ($Y_3Sc_2Al_3O_{12}-Zr^{3+}$). В кристаллах $Dy_3Al_5O_{12}$, $Er_3Al_5O_{12}$ и $Ho_3Al_5O_{12}$ происходит наложение полос ионов Zr^{3+} и полос поглощения, обусловленных ионами Dy^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} .

Рассмотрение спектров поглощения показывает, что смещение полос наиболее существенно при замене ионов RE^{3+} в узлах решетки граната с восьмерным кислородным окружением. На рис. 2 изображена зависимость длины волны наиболее интенсивной полосы поглощения ионов Zr^{3+} для алюминиевых и скандийсодержащих гранатов от параметра элементарной ячейки (a_0). Точки, соответствующие алюминиевым гранатам, в которых меняется редкоземельный элемент (Lu, Er, Y, Dy и Ho) в додекаэдрических узлах „с“, располагаются на прямой АВ, что свидетельствует о равномерном изменении силы кристаллического поля с увеличением размера редкоземельного катиона. При замене ионов Al^{3+} на Sc^{3+} в октаэдрических узлах „а“ кристалла $Y_3Al_5O_{12}$ параметр элементарной ячейки увеличивается на величину $\Delta a_0 = 0,24 \text{ \AA}$, а длина волны максимума поглощения практи-

чески не изменяется (отрезок *ВД*). Увеличение a_0 в скандийсодержащих гранатах при замене ионов Y^{3+} на Gd^{3+} в узлах „с“ приводит к смещению полосы поглощения ионов Zr^{3+} в длинноволновую область спектра (прямая *ДЕ*). Наклон прямых *АС* и *ДЕ* не одинаков, что свидетельствует о некотором влиянии октаэдрического катиона на расположение уровней иона Zr^{3+} , но, очевидно, в изученных рядах двух гранатовых систем решающую роль в сдвиге полосы поглощения Zr^{3+} играет изменение додекаэдрического элемента. Изменения силы кристаллического поля (расчеты проводили в предположении, что ионы Zr^{3+} незначительно изменяют размеры додекаэдра при изоморфном замещении узла „с“) в пределах точности эксперимента соответствуют зависимости $Dq \sim R^{-5}$, определяемой теорией кристаллического поля.

На рис. 2 пунктиром продолжены прямые *АС* и *ЕД*, по которым можно рассчитать ожидаемые сдвиги полосы поглощения Zr^{3+} для других членов соответствующих рядов гранатов. Значения a_0 для гранатов $(Y_3Al_5O_{12})$ и $(Yb_3Sc_2Al_3O_{12})$ взяты из работ (14,15).

Как уже указывалось, кристаллам $Y_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$ свойственно поглощение в сине-зеленой области, обуславливающее окрашивание в красный цвет. Редкоземельно-алюминиевые гранаты с ионами Zr^{3+} также имеют окраску красной гаммы цветов (5). В таблице приведены результаты определения цветовых координат x и y , длин волн преобладающего цветового тона λ и чистоты цвета p некоторых алюминиевых и скандийсодержащих кристаллов. Сюда же для сравнения включены данные по природным гранатам красной гаммы, взятые из (16). Данные таблицы показывают, что окраска кристаллов $Y_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$ в зависимости от концентрации ионов Zr^{3+} меняется от розовой до красной. В кристаллах $Dy_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$, $Ho_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$ и $Er_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$ изменение окраски при сравнении с $Y_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$ обуславливается сдвигом полосы поглощения ионов Zr^{3+} , а также наложением собственных полос поглощения соответствующих матриц, обусловленного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} . В ряде случаев изменение в кристаллах концентрации центров окраски приводит к изменению цвета в достаточно широких пределах. Например, окраска $Lu_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$ меняется от желтой до оранжевой, окраска $Dy_3Al_5O_{12}-Zr^{3+}$ от розовой до красно-оранжевой и т. д.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. В алюминиевых и скандийсодержащих гранатах редкоземельных элементов ионы Zr^{3+} образуют идентичные центры окраски, локализованные в додекаэдрических узлах решетки. Сдвиг полос поглощения ионов Zr^{3+} наблюдается при замене катионов матрицы в восьмерном кислородном окружении. С уменьшением ионного радиуса катиона полосы сдвигаются в коротковолновую область спектра. При замене октаэдрических ионов Al^{3+} на ионы Sc^{3+} сдвиг полос поглощения ионов Zr^{3+} незначителен; в этих кристаллах полосы поглощения уширены предположительно из-за неоднородности кристаллического поля в додекаэдрических узлах.

По своим цветовым характеристикам алюминиевые и скандийсо-

Цветовые характеристики гранатов, активированных ионами циркония

Матрица	Цветовые характеристик				Окраска кристаллов
	x	y	λ	ρ	
$Y_3Al_5O_{12}$	0,34	0,33	590	0,09	Розовая
	0,49	0,35	600	0,52	—
	0,55	0,34	610	0,63	Красная
$Dy_3Al_5O_{12}$	0,47	0,32	625	0,38	Розовая
	0,67	0,33	615	0,95	Красно-оранжевая
$Ho_3Al_5O_{12}$	0,41	0,36	590	0,35	Оранжево-розовая
$Er_3Al_5O_{12}$	0,46	0,35	598	0,48	—
$Lu_3Al_5O_{12}$	0,42	0,43	577	0,61	Желтая
$Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$	0,6	0,39	596	0,97	Оранжевая
$Y_3Sc_2Al_3O_{12}$	0,23	0,09	566	0,71	Синеваго-пурпурная
	0,51	0,32	610	0,55	Розовая
Природные гранаты					
Альмандины	0,35—	0,27—	590—	0,15—	—
	—0,46	—0,35	—700	—0,5	—
Пиропы	0,3—	0,21—	580—	0,1—	Розовая, красная,
	—0,6	—0,4	—700	—0,76	красно-оранжевая,
Гессониты	0,35—	0,33—	580—	0,14—	Желто-оранжевая,
	—0,55	—0,4	—595	—0,83	оранжевая

держателе гранаты, активированные ионами Zr^{3+} , охватывают практически весь диапазон красной гаммы цветов и позволяют достигать соответствия цвету природных гранатов альмандин, пироп и гессонит.

Институт физических исследований
Академии наук Армянской ССР

Ա. Ս. ԿՈՒՋԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Տ. Ի. ԲՈՒՏԱՆԿՎԱ, Կ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Գունավորման կենտրոնները Zr^{3+} իոններով ալյումինային
և սկանդիում պարունակող նոնաֆտերում

Ներկա աշխատանքում հետազոտված են Zr^{3+} իոնի հատկությունները ալյումինային և սկանդիում պարունակող նոնաֆտերում: Այդ միաբյուրեղները աճեցվել են հալույթից Բրիջմենի եղանակով: Հետազոտված են օպտիկական կլանման սպեկտրները 0,2—1 մկմ տիրույթում, որոշված են (α_0) էլեմենտար բջջի շափսերը և բյուրեղների գունային բնութագրերը: Ցույց է տրված, որ ալյումինային և սկանդիում պարունակող հազվագյուտ հողերի նոնաֆտերում Zr^{3+} իոնները ստեղծում են նույնատիպ գունավորման կենտրոններ, որոնք տեղակայված են ցանցի դողեկաէլրիկ հանգույցներում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. А. Каминский, Лазерные кристаллы, Наука, М., 1975. ² P. Moulton, Optics News, Nov/Dec, 1982. ³ Б. К. Севастьянов, Х. С. Багдасаров, Е. А. Федорова и др., Тезисы доклад. XII Всесоюз. конф. по когерентной и нелинейной оптике, Москва, 1985. ⁴ J. C. Wolling, O. G. Peterson, H. P. Janssen, IEEE, J. Quant. Electron, v. QE—16, № 12, p. 1302—1305 (1980). ⁵ Патент США № 4, 525, 460 от 25 июля 1985, с приоритетом от 26 февраля 1982 г., Авторы изобр. А. Г. Петросян, Х. С. Багдасаров, А. С. Кузаян, К. Л. Ованесян, Т. И. Бутаева. ⁶ Г. А. Асатрян, А. С. Куза-

нии, А. Г. Петросян и др., ФТТ, т. 27, № 11 (1985). ⁷ Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 2. Минералы редких элементов, под ред. К. А. Власова, Наука, М., 1964. ⁸ Б. В. Миль, Г. М. Забнепровский, В. В. Бакакин, Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 2, № 10 (1966). ⁹ D. Mateika, R. Laurien, Ch. Rusche, J. of Crystal Growth, v. 56, № 3, 1982. ¹⁰ S. Geller, Z. Kristallogr., Bd. 125, 1-6 (1967). ¹¹ Современная кристаллография (ред. Б. К. Вайнштейн), т. 3, Наука, М., 1980. ¹² Д. Джодд, Г. Вышецкий, Цвет в науке и технике, Мир, М., 1978. ¹³ W. F. Krupke, IEEE, J. Quant. Electron. QE-7, № 4 (1971). ¹⁴ C. D. Brandle, R. L. Barns, J. of Crystal Growth, v. 20, № 1 (1973). ¹⁵ T. Manabe, K. Egashira, Mat. Res. Bull., v. 6, 1971. ¹⁶ А. И. Платонов, М. Н. Таран, В. С. Балицкий, Природа окраски самоцветов. Недра, М., 1984.