УДК 535.347;535.56

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ЛАНГАСИТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. В. И. Бурков^{1, *}, Л. Н. Алябьева¹

¹Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия *e-mail: optikcentr@mail.mipt.ru

> Поступила в редакцию 07.10.2019 г. После доработки 22.12.2019 г. Принята к публикации 24.01.2020 г.

В настоящем обзоре представлен анализ спектров поглощения и кругового дихроизма разупорядоченных кристаллов лангаситов со структурой кальций-галлиевого германата, в структурах которых отсутствует винтовая ось. Приводятся результаты, полученные авторами в оригинальных работах, в которых исследовались спектроскопические характеристики как чистых, так и легированных ионами переходных металлов кристаллов лангаситов. Разупорядочение структуры позиции приводит к дисбалансу заряда в этой позиции и образованию дефекта. Электронные переходы в состояния "дефектов" дают вклад и в спектры поглощения, и в спектры кругового дихроизма. В этой ситуации ион переходного металла может встраиваться в "дефектную" позицию в разных степенях окисления в зависимости от типа позиции и от примесного иона. Показано, что электронные переходы примесных ионов *d*-элементов, запрещенные в электрическом дипольном, но разрешенные в магнитном дипольном приближении, в спектрах кругового дихроизма легированных кристаллов проявляются с наибольшей интенсивностью.

Ключевые слова: лангаситы, оптическая спектроскопия, круговой дихроизм, спектры поглощения, люминесценция, *d*-элементы

DOI: 10.31857/S0002337X20070039

введение

За последние 50 лет список оптически активных кристаллов заметно пополнился. Выполнены исследования оптического вращения одноосных оптически активных кристаллов для направлений, отличных от направления оптической оси, и оптического вращения двуосных кристаллов в произвольных направлениях. Увеличилось число работ по исследованию спектров кругового дихроизма (КД) в области полос поглощения гиротропных кристаллов. Особый интерес представляют соединения, оптическая активность которых появляется только в кристаллическом состоянии. В работах по исследованию гиротропии этих кристаллов установлены причины появления оптической активности и ее связь с понижением симметрии иона или группы атомов, входяших при кристаллизации в позиции решетки [1]. Оказалось, что в ряде случаев оптические кристаллы выполняют роль матрицы, структурно включающей в свою решетку как катионные, так и анионные примеси других *d*- и *f*-элементов. В результате при изоструктурном внедрении примеси в позицию решетки с локальной симметрией, которая допускает оптическую активность на электронных переходах примеси, наблюдается индуцирование, или наведение, оптической активности. Таким образом, метод индуцирования, или наведения, оптической активности позволяет получить дополнительную спектроскопическую информацию – спектры наведенного КД внедренной в решетку примеси, которые в совокупности с результатами обычной спектроскопии и спектроскопии в линейно поляризованном свете являются основой анализа электронных состояний примесного иона. В этом обзоре мы покажем возможность метода индуцированного КД при исследовании спектров КД сравнительно новых кристаллов лангаситов, легированных некоторыми ионами переходных металлов.

Оптические свойства некоторых кристаллов семейства лангасита с разупорядоченной структурой – нового класса пьезоэлектриков [2–4], составы которых использовались в качестве кристаллических матриц, даны в табл. 1. Согласно результатам анализа рентгеноструктурных данных [2, 3], лангаситы, основные оптические свойства которых приведены в [2, 3], кристаллизуются в решетке с пр. гр. $P321(D_3^2)$, т.е. среди элементов этой группы отсутствует винтовая ось, которая

Кристалл	Распределение катионов по позициям				
	3 <i>e</i> (2)	1 <i>a</i> (32)	2 <i>d</i> (3)	3 <i>f</i> (2)	
$Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ (CGG)	Ca	Ga: Ge = 1:4	Ge	Ga : Ge = 3 : 2	
$Sr_{3}Ga_{2}Ge_{4}O_{14}$ (SGG)	Sr	Ga: Ge = 2:3	Ge	Ga: Ge = 8:7	
La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄ (LGS)	La	Ga	Ga: Si = 1:1	Ga	
La ₃ Ga ₅ GeO ₁₄ (LGG)	La	Ga	Ga: Ge = 1:1	Ga	
La ₃ Ga _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄ (LNG)	La	Ga: Nb = 1:1	Ga	Ga	
La ₃ Ga _{5.5} Ta _{0.5} O ₁₄ (LTG)	La	Ga: Ta = 1:1	Ga	Ga	

Таблица 1. Симметрия позиций, по которым распределены катионы в кристаллах типа Са-галлогерманата [2, 3]

обычно имеется в структурах оптически активных кристаллов [1]. Кристаллы с указанной группой симметрии кристаллической решетки являются одноосными и оптически активными, т.е. при распространении линейно поляризованного света вдоль оптической оси наблюдается вращение плоскости поляризации, а в области полос поглощения регистрируется КД. Катионы в структуре лангаситов занимают позиции, симметрия которых допускает появление оптической активности на электронных переходах катиона и примесного иона при изоструктурном вхождении последнего в любую из 4 позиций структуры.

В данной работе рассмотрены результаты спектроскопических исследований: спектров аксиального поглощения и спектров КД лангаситов (табл. 1).

Кристаллическая оптически активная матрица лангаситов, легированных примесями *d*-элементов, использовалась для исследования поглощения и наведенного кристаллическим полем КД в области электронных переходов примесных ионов.

Параметры элементарной ячейки LGS: a = 8.162, c = 5.087, Z = 1. Кристаллическая структура La₃Ga₅SiO₁₄ относится к типу структуры кальциего галлогерманата (Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄) с четырьмя типами катионных позиций (табл. 1), которая представляет псевдокаркас из чередующихся слоев двух типов. Для справки на рис. 1 приведена структура LGS. Один слой образован кислородными октаэдрами (позиция 1*a*, симметрия 32) и искаженными томсоновскими кубами (позиция 3е, симметрия 2). В центрах октаэдров располагаются ионы трехвалентного галлия, кубы представляют собой кислородное окружение крупных ионов La³⁺. Другой слой составляют чередующиеся кислородные тетраэдры двух типов. Тетраэдры 2d (симметрия 3), оси С₃ которых параллельны оптической оси кристалла, статистически заселены ионами Ga³⁺ и Si⁴⁺ в соотношении 1 : 1. При этом любые два соседних тетраэдра ориентированы антипараллельно друг другу относительно главной оптической оси. Более крупные тетраэдры (позиция 3f, симметрия 2) заняты ионами Ga³⁺. Атомы кислорода в структуре занимают позиции с симметрией C_1 , которая допускает появление оптической активности на электронных переходах иона кислорода.

Из табл. 1 видно, что в приведенных соединениях одну и ту же позицию в структуре занимают разные атомы. Если это одна позиция, то кристалл разупорядочен по одной позиции, если две — то по двум.

Кривые дисперсии оптического вращения (ДОВ) кристаллов лангаситов исследовались в ряде работ, обобщение дано в [3, 5]. Спектры аксиального поглощения и КД некоторых беспримесных кристаллов (см. табл. 1) и легированных ионами переходных металлов приведены в [5], согласно ранним результатам авторов. Эти же кристаллы использовались как кристаллические матрицы при их легировании ионами *d*-элементов.

ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НЕЛЕГИРОВАННЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ

Прежде чем рассматривать спектры поглощения и КД кристаллов лангаситов с примесью ионов переходных металлов и проводить отождествление полос в этих спектрах, полезно привести результаты исследования спектров нелегированных кристаллов. Согласно [6], в спектрах поглошения кристаллов, указанных в табл. 1. в области 250-400 нм заметны слабые полосы в виде перегибов на кривых пропускания (рис. 2). Заметим, что спектры пропускания кристаллов лангаситов с упорядоченной структурой, например $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ [7], также имеют на краю пропускания слабые полосы, подобные наблюдаемым в [6]. Эти переходы, обладающие крайне малой интенсивностью в спектрах пропускания, отчетливо проявляются в спектрах КД разупорядоченных лангаситов [6]. Во всей исследованной спектральной области КД кристаллов LGS и LGG



Рис. 1. Структура кристалла La₃Ga₅SiO₁₄ (LGS).

имеет положительный знак (рис. 3). Для остальных кристаллов знак КД меняется при переходе в коротковолновую область спектра. В спектрах КД кристаллов CGG, SGG и LTG смена знака имеет место при $\lambda = 255$ нм, а в спектрах КД кристаллов LNG и LGS : Ті – при $\lambda = 315$ и $\lambda = 325$ нм соответственно. Смена знака КД указывает на присутствие в коротковолновой области спектра при $\lambda < 250$ нм за краем поглощения интенсивной полосы КД отрицательного знака. Возможно, эти интенсивные полосы – проявление в спектрах КД кристаллов переходов с переносом заряда в кислородных комплексах ионов металлов [8].

Согласно сведениям по структуре, ионы металлов в кристаллах координируют шесть атомов кислорода в позиции 1а (симметрия 32; заметим, что данный тип симметрии допускает оптическую активность). Следовательно, все электронные переходы ионов, занимающих позицию 1а, могут проявляться в спектрах КД. Это позволяет утверждать, что в спектрах КД указанных кристаллов появление отрицательного КД вблизи края поглощения связано с переходами с переносом заряда в квазиоктаэдрических комплексах металлов. Соответствующие этим переходам полосы в спектре КД лежат в области интенсивного поглощения, поэтому измерить их интенсивность и определить положение в шкале длин волн не удалось даже на образцах толщиной ~7 мкм. Эти полосы КД дают отрицательный вклад в дисперсию оптического вращения. Но так как оптическое вращение всех кристаллов, согласно [2, 4], положительное в области 250-700 нм, то в ультрафиолетовой области ($\lambda < 230-210$ нм) должна лежать еще одна очень интенсивная полоса КД, дающая положительный вклад в дисперсию оптического вращения, который по абсолютной величине много больше отрицательного вклада пере-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 7 2020

ходов с переносом заряда атомов металлов. Тогда сумма вкладов в ДОВ положительна, что объясняет положительное оптическое вращение в области 250–700 нм.

Что касается полос слабой интенсивности в спектрах поглощения и КД, в литературе на сегодняшний день утверждается, что оптически активным дефектом является кислородная вакансия вблизи Ge⁴⁺ или Si⁴⁺ в тетраэдрических *d*-позициях.



Рис. 2. Спектры пропускания кристаллов CGG (*1*), SGG (*2*), LGS (*3*), LGG (*4*), LNG (*5*), LTG (*6*), LGS-Ti (*7*) [6].



Рис. 3. Спектры КД кристаллов СGG (1), SGG (2), LGS (3), LGG (4), LNG (5), LTG (6), LGS-Ti (7) [6].

Переходы этой вакансии и дают вклад в спектры поглощения и КД (рис. 2 и 3). В то же время, в упорядоченном кристалле $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ [7] на краю поглощения также наблюдается, подобная результатам [6], структура малоинтенсивных полос, хотя в кристалле $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ каждая позиция занята атомами одного типа и причины появления вышеуказанной вакансии непонятны. Поэтому о причинах появления в спектрах поглощения и КД структуры вблизи края фундаментального поглощения высказываются лишь предположения, которые требуют экспериментальных доказательств.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Спектроскопические характеристики кристаллов семейства лангасита с примесью ионов хрома. Ионы хрома Cr³⁺ были первыми ионами из *d*-элементов, которые использовались для легирования кристаллов лангаситов и исследования их спектров поглощения и люминесценции. Спектры поглощения и люминесценции кристаллов Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄:Cr и Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄:Cr исследовались в [9]. В данной работе утверждается, что происхожление ряда полос в спектрах легированных кристаллов можно объяснить присутствием в них, помимо ионов Cr^{3+} , также и ионов Cr^{4+} . Справедливость такого утверждения подтверждалась тем, что в момент выхода статьи [9] в результате спектроскопических исследований [10–15] в спектрах поглощения были обнаружены полосы, характерные для Cr⁴⁺. Впоследствии в [4, 5, 16–18] в спектрах поглощения и КД кристалла Саз-Ga₂Ge₄O₁₄ (CGG) были зарегистрированы полосы, связанные с присутствием тетраэдрически координированного Cr⁴⁺.

Степень окисления хрома 4+ в растворах некоторых соединений нестабильна [8], однако в [10, 11] приводятся сведения о синтезе соединений, в которых присутствуют комплексы тетраэдрически координированного Cr^{4+} . В работах [13, 14, 19] сообщается об обнаружении в спектрах поглощения кристаллов форстерита и ортогерманата кальция, легированных хромом, переходов, характерных для тетраэдрически координированных ионов Cr⁴⁺. Ионы хрома Cr⁴⁺ в кристаллах гранатов могут встраиваться в тетраэдрические позиции [20-29]. Анализ спектров поглощения и КД легированного хромом кристалла LaBGeO₅, выращенного без добавления компенсаторов заряла. показал. что ионы хрома встраиваются в сильно искаженные тетраэдрические позиции в степени окисления 4+ [18].

В то же время, большинство работ, посвященных изучению комплексов, содержащих Cr^{4+} [20– 27, 30–32], имели прикладную направленность, а именно: в [20, 23, 24, 27] указано, что кристаллы со структурой граната, легированные незначительным количеством ионов хрома в степени окисления 4+ (0.05–0.1 ат. %) (например, $Y_3Al_5O_{12}$: Cr^{4+}), можно использовать как пассивные модуляторы добротности для лазеров на $Y_3Al_5O_{12}$: Nd^{3+} . Для зарядовой компенсации при выращивании кристаллов типа граната, для получения Cr^{4+} , в шихту вводились ионы Mg^{2+} или Ca^{2+} (0.01–0.9 ат. %). В настоящее время пассивные модуляторы на основе кристаллов $Y_3Al_5O_{12}$: Cr^{4+} предлагаются как коммерческий продукт [27].

В работе [17] подробно исследовались спектры поглощения и КД кристаллов лангаситов составов: La₃Ga₅SiO₁₄ (LGS), La₃Ga₅GeO₁₄ (LGG), Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ (CGG), Sr₃Ga₂Ge₄O₁₄ (кристалл красной окраски SGGr и кристалл зеленой окраски SGGg), La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ (LNG), La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ (LTG), легированных хромом (0.1 ат. %) (рис. 4 и 5), в спектрах поглощения и КД которых обнаруже-



Рис. 4. Спектры поглощения кристаллов семейства лангасита с примесью ионов хрома при T = 8 К [33].



Рис. 5. Спектры КД кристаллов семейства лангасита с примесью ионов хрома при T = 8 К [33].

ны полосы, характерные для октаэдрически координированных ионов Cr^{3+} и тетраэдрически координированных Cr^{4+} .

В спектрах поглощения кристаллов, легированных ионами хрома, в области 250—370 нм переходы на "дефектах" незаметны на фоне более интенсивного поглощения примесных ионов, хотя в спектре КД эти "дефектные" переходы четко проявляются. В области 370—800 нм полосы в спектрах поглощения и КД связаны с присутствием в кристаллах примесных ионов хрома. Указанную область спектра мы и будем рассматривать. В табл. 2 приводятся данные о положении полос в спектрах поглощения и КД кристаллов и

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 7 2020

704

Таблица 2. Положение полос в спектрах поглощения (СП) и КД кристаллов семейства лангасита, легированных ионами хрома, и отнесение их к переходам ионов Cr³⁺ и Cr⁴⁺, согласно диаграммам Танабе–Сугано

Кристаллы	λ,	, HM	Переходы	
	СП	КД	Cr ³⁺	Cr ⁴⁺
LGS	415	415	${}^{4}A_2 \rightarrow {}^{4}T_1({}^{4}F)$	
	520	520		${}^{3}A_2 \rightarrow {}^{3}T_1({}^{3}P)$
		620	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	
		710	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	
LGG	420	430	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$	
	520	520		${}^{3}A_2 \rightarrow {}^{3}T_1({}^{3}P)$
	620	640	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	
CGG	420	420	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$	
	490	525		${}^{3}A_2 \rightarrow {}^{3}T_1({}^{3}P)$
	635	640	${}^{4}\!A_2 \!\rightarrow {}^{4}T_2$	
		695	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	
SGGr	430	440	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$	
	520	520		${}^{3}A_2 \rightarrow {}^{3}T_1({}^{3}P)$
	635	620	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	
		690	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	
SGGg	430	435	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$	
	505	510		${}^{3}A_2 \rightarrow {}^{3}T_1({}^{3}P)$
		630	${}^{4}A_2 \rightarrow {}^{4}T_2$	
		690	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	
LNG	415	420	${}^4\!A_2 \!\rightarrow {}^4T_1({}^4F)$	
	500	500		${}^{3}A_2 \rightarrow {}^{3}T_1({}^{3}P)$
	650	635	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	
		710	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	
LTG	430	440	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$	
	520	525		${}^{3}A_2 \rightarrow {}^{3}T_1({}^{3}P)$
	675	670	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	
		690	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E_{2}$	

их отнесении к соответствующим переходам. Отнесение некоторых полос к переходам Cr³⁺ и Cr⁴⁺ основано на приведенной выше литературной информации по спектроскопии данного иона.

В то же время, как видно из рис. 5, интенсивные полосы КД лежат в области слабого по интенсивности поглощения. Такая ситуация имеет

место в том случае, когда полосы в спектре поглощения связаны с проявлением переходов, разрешенных в магнитном дипольном приближении. В случае Cr^{3+} (электронная конфигурация d^3) это переход ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ ($\lambda = 630$ нм), интенсивность которого в спектре поглощения очень мала, но максимальна в спектре КД по сравнению с интенсивно-



Рис. 6. Диаграмма Танабе–Сугано для конфигурации *d*³.



Рис. 7. Диаграмма Танабе–Сугано для конфигурации d^2 в тетраэдрическом окружении.

стями других *d*-*d*-переходов иона Cr³⁺ (рис. 4 и 5) в видимой области спектра.

В спектрах поглощения интенсивность полос в случае перехода, разрешенного в магнитном дипольном приближении, незначительна по сравнению с интенсивностью полос, обусловленных переходами, разрешенными в электрическом дипольном приближении.

В спектрах поглощения интенсивность полос определяется величиной $\sim |\langle p \rangle|^2$, где $\langle p \rangle$ есть матричный элемент электрического дипольного момента перехода, а в спектрах КД – величиной псевдоскалярного произведения $\langle pm \rangle$, где $\langle m \rangle$ есть матричный элемент магнитного момента, связанного с переходом. По этой причине разрешенные в электрическом дипольном приближении переходы, определяющие значительную интенсивность полос в спектрах поглощения, в некоторых случаях могут иметь чрезвычайно малую интенсивность в спектрах КД. В свою очередь переходы, разрешенные в магнитном дипольном приближении, интенсивность которых в спектрах поглощения очень мала, в спектрах КД могут иметь максимальную интенсивность. В случае Cr^{3+} таковым является переход ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}({}^{4}F)$ (630– 670 нм) (см. рис. 6), интенсивность которого в спектрах поглощения очень мала, в то время как в спектре КД полоса, соответствующая этому переходу, для всех изученных в [17] кристаллов имеет наибольшую интенсивность. В то же время в спектре КД кристаллов LGS, LGG, LNG регистрируется полоса при $\lambda = 520$ нм, отсутствующая или имеющая очень слабую интенсивность в спектрах LTG, SGGr и SGGg.

Согласно диаграмме Танабе–Сугано (рис. 7), положение уровней для конфигурации $3d^2$ (Cr⁴⁺) в рамках симметрии T_d зависит от значения параметра Δ_0/B (показывающего интенсивность кристаллического поля). При $\Delta_0/B < 18$ имеем следующую последовательность возбужденных состояний: ${}^{3}T_2$, ${}^{1}E(t_2^2)$, ${}^{1}A_1(t_2^2)$, ${}^{3}T_1(t_2^2)$, ${}^{3}T_1$. При $\Delta_0/B > 18$ первые два уровня меняются местами. Переходы из основного состояния ${}^{3}A_2$ в синглетные возбужденные состояния запрещены по спину.

В то же время в рамках симметрии T_d переход ${}^{3}A_2 \rightarrow {}^{3}T_2$ разрешен в магнитном дипольном приближении и интенсивность такого перехода в поглощении должна быть незначительной. Напротив, переход ${}^{3}A_2 \rightarrow {}^{3}T_1$ должен иметь значительно бо́льшую интенсивность как разрешенный по симметрии в электрическом дипольном приближении. Так как ионы хрома находятся в позициях с симметрией 3, то любой переход будет разрешен в электрическом дипольном и магнитном дипольном приближениях. Все вышеуказанные переходы наблюдаются в спектрах КД, что свидетельствует о том, что все данные переходы разрешены и в элек-



Рис. 8. Положение линий Cr^{3+} и Cr^{4+} в спектре люминесценции кристалла LGS [33].

трическом, и в магнитном дипольных приближениях. Тогда один из возможных вариантов интерпретации экспериментальных данных представлен следующим образом: полосы в спектрах поглощения с максимумом при ~490–520 нм и в спектрах КД с максимумом при ~520–525 нм обусловлены переходом ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{2}$ (${}^{3}P$), а полоса в спектре КД при ~800–900 нм связана с переходом ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{2}$ (${}^{3}F$) тетраэдрически координированного Cr⁴⁺. В спектре люминесценции [33] полоса в области 800–1000 нм отнесена к переходам ${}^{3}T_{2}({}^{3}F) \rightarrow {}^{3}A_{2}, {}^{1}A_{1} \rightarrow {}^{3}A_{2}$ иона Cr^{4+} , а полоса в области 650 нм — к переходам Cr^{3+} [33] (рис. 8). Остальные полосы в спектрах поглощения и КД связаны с электронными переходами октаэдрически координированного Cr^{3+} в позиции 1*a*. В спектре люминесценции кристалла LGS:Сг проявляются переходы как иона Cr^{3+} , так и иона Cr^{4+} в тетраэдрической 2*d*-позиции (рис. 8) [33].

Спектроскопические характеристики кристаллов La₃Ga₅SiO₁₄:Мп и Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄:Мп. В аксиальном спектре поглощения кристалла LGS:Мп при T = 8 K (рис. 9), согласно [34], отмечаются: полоса при 500 нм, перегиб при 400–410 нм и очень слабая полоса в виде перегиба при 350 нм.

В спектре КД наблюдаются: полоса при 500 нм, широкая полоса 375–440 нм положительного знака и полоса отрицательного знака при 355 нм. Кроме того, в области 600–800 нм видны две отрицательные полосы сложной структуры и очень малой интенсивности. В спектре люминесценции зарегистрирована асимметричная полоса с максимумом при 673 нм и перегибом при 700 нм. Положения максимума и перегиба в спектре люминесценции совпадают по длинам волн с первыми максимумами второй полосы малой интенсивности в спектре КД в области 650–800 нм.

При интерпретации результатов, как и в предыдущей главе, необходимо выяснить валентное состояние марганца и его позицию в кристаллической решетке. Как известно, ионы марганца встречаются в степенях окисления от двух до семи [8]. Из результатов сравнения ионных радиусов



Рис. 9. Спектры поглощения (1, 2), люминесценции (3) и КД (4, 5) кристалла LGS:Mn при T = 8 К [34].

La, Ga и Si с радиусами ионов марганца в различных степенях окисления и с различными координационными числами [35] следует, что из возможных замещений наиболее вероятны следующие: Mn³⁺ и Mn⁴⁺ могут встраиваться в октаэдрические позиции 1a, $a Mn^{4+}$ – в тетраэдрические позиции 2d, замещая ионы Ga³⁺. Анализ работ, в которых исследовались спектры кристаллов, легированных атомами марганца [36-41], показал, что в исследованном кристалле LGS:Мп ионы Mn²⁺ и Мп⁵⁺ отсутствуют. При сопоставлении полученных результатов с результатами [36-40] полосу поглощения при 500 нм можно отнести как к электронному переходу ${}^{5}E_{g} \rightarrow {}^{5}T_{2g}$ (Mn³⁺), так и к переходу ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ (Mn⁴⁺). Если полоса при 500 нм в спектре LGS:Mn обусловлена переходом ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ (Mn⁴⁺), то полосу в спектрах поглощения (350 нм) и КД (355 нм) естественно приписать второму разрешенному по спину переходу ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$ (Mn⁴⁺), xaрактерному для электронной конфигурации d³. В спектре КД проявление полос отрицательного знака в области запрещенных по спину переходов ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}T_{2}$ и ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$ и наличие полосы люминесценции при 673 нм в области перехода ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$ также свидетельствуют о справедливости приведенной интерпретации. Тогда полосу поглощения при 400-410 нм, согласно диаграмме Танабе-Сугано для конфигурации d³, можно отнести к переходу ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}T_{2}$. Таким образом, в случае кристалла LGS:Мп установлено соответствие между наблюдаемыми полосами в спектрах поглощения, КД и люминесценции и переходами, характерными для иона Mn⁴⁺ в октаэдрической координации. Результаты исследования спектра ЭПР подтвердили этот вывод [34].

Следует отметить, что в кристаллах CGG:Cr и LGS:Мп примесные ионы Cr³⁺ в первом кристалле и Mn⁴⁺ во втором имеют одинаковую электронную конфигурацию — d^3 . Первый разрешенный по спину переход для обоих указанных ионов разрешен по симметрии в магнитном дипольном приближении и запрещен в электрическом дипольном в рамках симметрии O_h. В рамках симметрии локальной позиции D_3 магнитный дипольный характер перехода сохраняется, поскольку интенсивности этого перехода в спектрах поглощения обоих кристаллов достаточно малы ($\varepsilon \sim 0.2-0.4 \text{ см}^{-1}$), правда, при относительно малой величине концентрации примеси (0.1 ат. %). Таким образом, понижение симметрии $O_h \rightarrow D_3$ не приводит к заимствованию интенсивности из переходов, разрешенных в электрическом дипольном приближении. По этой причине переход ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ практически не проявляется в спектре поглощения, в то время как в спектре КД легированных кристаллов именно этот переход играет определяющую роль.



Рис. 10. Спектры КД (*1*) и поглощения (*2*) кристалла CGG:Mn при *T* = 8 K [42].



Рис. 11. Спектры люминесценции кристалла Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄: Мп при различных температурах [42].

Полученный результат интересно сопоставить с выводами работы [42], в которой исследовались низкотемпературные спектры поглощения, КД (рис. 10) и люминесценции (рис. 11) кристалла $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$:Мп, разупорядоченного по двум структурным позициям.

В спектре поглощения кристалла CGG:Mn отмечаются полоса с максимумом при 460 нм и четко выраженная полоса при 400 нм, связанная с переходами "дефектной" структуры по кислороду [6]. Из рис. 10 видно, что максимум полосы в спектре КД заметно сдвинут в красную область относительно полосы в спектре поглощения, на длинноволновом крыле которой проявляется ряд слабо заметных перегибов. В то же время максимум полосы КД лежит именно в области этих перегибов. Из рис. 9 и 10 видно, что спектры погло-



Рис. 12. Трансформация уровней при понижении симметрии $O_h - D_3 - D_2$ электронной конфигурации d^4 иона Mn³⁺ [42].

шения и КЛ кристалла CGG: Mn сушественно отличаются от спектров кристалла LGS:Mn. В результате анализа, приведенного выше, можно утверждать, что ионы Mn²⁺, Mn⁴⁺, Mn⁵⁺ и Mn⁷⁺ отсутствуют в решетке легированного марганцем кристалла Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄. Таким образом, можно утвержлать, что весь марганец при легировании данного кристалла встраивается решетку в степени окисления 3+ (конфигурация d^4). Если обратиться к диаграмме Танабе-Сугано для конфигурации d^4 в октаэдрической координации, то единственным разрешенным по спину переходом для этой конфигурации будет переход ${}^{5}E \rightarrow {}^{5}T_{2o}$ (Mn³⁺), и тогда полосу поглощения при 460 нм трудно приписать какому-либо другому переходу, поскольку в спектре d^4 все остальные переходы запрещены по спину.

Принимая во внимание величины ионных радиусов Mn³⁺ и Ga³⁺ (0.58 и 0.62 Å соответственно), можно допустить, что ионы Mn³⁺ входят в октаэдрическую позицию 1*a*, замещая ионы галлия. Результаты исследования спектров поглощения совпадают с данными [26, 36–40]. Как говорилось выше, максимум полосы КД заметно сдвинут в сторону длинных волн относительно полосы поглощения, на длинноволновом крыле которой при T = 8 К проявляется ряд перегибов. Согласно подробной диаграмме Танабе–Сугано для конфигурации d^4 в рамках симметрии O_h [26], наблюдаемые перегибы относятся к переходам в состояния, разрешенные в магнитном дипольном приближении.

Из данных по структуре лангаситов известно, что позиция 1*a* обладает симметрией 32 (D_3). Поэтому ⁵ T_{2g} -состояние примесного иона расщепляется на ⁵ A_2 - и ⁵E-состояния, а основное состояние ${}^{5}E_{g}$ переходит в состояние ${}^{5}E$ при симметрии D_{3} (рис. 12). Тогда при низкой температуре в спектре поглощения в области перехода ${}^{5}E_{g} \rightarrow {}^{5}T_{2g}$ должны были бы наблюдаться две полосы, а не три.

Так как Mn^{3+} является ян-теллеровским ионом, то симметрия D_3 основного *E*-состояния при взаимодействии последнего с колебанием типа *e* понижается до D_2 , а двукратно вырожденные электронные состояния *E* расщепляются на состояния B_2 и B_3 [43]. Выбор симметрии D_2 локальной позиции среди других возможных определяется условием существования КД на переходах примесного иона. Наличие трех максимумов на полосе поглощения можно объяснить незначительным ян-теллеровским расщеплением возбужденного *E*-состояния. Подобное незначительное ян-теллеровское расщепление возбужденного *E*-состояния Mn³⁺ в кристаллах гранатов наблюдалось в работе [26].

Полосы люминесценции при 610 и 760 нм, разность энергий между которыми составляет ~3200 см⁻¹, можно приписать переходам на янтеллеровские компоненты основного состояния. Согласно [44], полосу при 860 нм (11600 см⁻¹) трудно отнести к переходу между двумя ян-теллеровскими компонентами основного состояния, так как величина расщепления этого состояния (δE ~ 11600 см⁻¹) очень велика. Не исключено также, что слабая полоса при λ = 860 нм обусловлена переходами незначительного количества ионов марганца в других степенях окисления.

Спектроскопические характеристики кристалла La₃Ga₅SiO₁₄:Co. Хорошо известно, что ионы кобальта входят в кристаллы в степенях окисления 2+, 3+ и (реже) 4+, занимая позиции с к. ч. от 4 до 8. Например, в структуре граната ионы Со²⁺ могут занимать позиции с к. ч. 4, 6, 8 [45]. В соединениях со структурой шпинели ион Со²⁺ показывает большее предпочтение к тетраэдрической координации [46-49]. В MgF₂ и некоторых других фторидах [50, 51] примесные ионы Со²⁺ встраиваются в октаэдрические позиции, а в кристаллах ZnO, ZnS, ZnSe и CdS — в тетраэдрические, в соответствии с кристаллической структурой матрицы [52, 53]. Наконец, известны соединения семейства лангасита с ионами Co²⁺ в тетраэдрической координации [54]. Согласно [35], ионные радиусы Со²⁺ и Со³⁺ в тетраэдрической координации заметно больше ионного радиуса Si⁴⁺, находящегося в четверном окружении, однако имеют не столь заметные отличия по сравнению с ионными радиусами тетраэдрически координированных ионов Ga³⁺. В октаэдрической координации ионные радиусы Co²⁺, Co³⁺ и Ga³⁺ имеют примерно одинаковые величины. Поэтому заранее трудно предсказать валентность и тип позиции примесного иона кобальта в решетке LGS.

В данном разделе изложены результаты [55] спектроскопического исследования кристалла $La_3Ga_5SiO_{14}$, легированного ионами кобальта, с целью определения валентности и положения ионов Со в его структуре. Интересно проследить роль переходов, разрешенных в магнитном дипольном приближении, в спектрах КД, как это сделано выше. Переходы примесных ионов Со, лежащие в области 350–850 нм, активны в спектрах КД и проявляются в виде полос положительного знака.

При 8 К в спектре поглощения в области 250– 530 нм наблюдаются две сравнительно интенсивные полосы (рис. 13) с максимумами при ~269 и ~279 нм и слабые полосы при 400 и 730 нм. Справа и слева от максимума последней полосы наблюдаются 2 плеча. В спектре поглощения в длинноволновой области наблюдаются полосы в виде перегибов при 676 и 790 нм. В ИК-спектре отмечены две очень слабые полосы при 1200 и 1452 нм. При 1750–2000 нм в спектре поглощения полосы не обнаружены.

При T = 8 К в спектре КД (рис. 14) при ~730 нм, т.е. в области слабой полосы поглощения, лежит интенсивная полоса с большим фактором диссимметрии $g = \Delta \varepsilon/\varepsilon = 4R/D = 0.38$, где $\Delta \varepsilon \sim R - си$ ле вращения полосы КД, а $\varepsilon \sim D - силе$ диполя полосы поглощения (R и D – параметры в теории оптической активности). В области 330–470 нм, т.е. в области первой интенсивной полосы поглощения, в спектре КД наблюдаются две полосы с максимумами при 334 нм ($\Delta \varepsilon \varepsilon = 8.53 \times 10^{-3}$ см⁻¹) и 397 нм ($\Delta \varepsilon \varepsilon = 10.2 \times 10^{-3}$ см⁻¹), интенсивности которых сопоставимы с интенсивностью полосы КД при ~730 нм.

В спектре люминесценции (рис. 15) при комнатной температуре в области 700—1150 нм лежит широкая полоса с максимумом при ~910 нм и заметным перегибом при ~730 нм (отмечен на рис. 15 стрелкой), совпадающим с положением максимума полосы в спектре КД. На коротковолновом крыле этой полосы ниже ~220 К появляется сравнительно узкая полоса с максимумом при ~676 нм и с фононным крылом.

При сопоставлении полученных данных со спектрами КД нелегированного кристалла LGS [5] отчетливо видно, что некоторые полосы в спектре КД кристалла LGS:Со совпадают с полосами КД в спектрах нелегированного кристалла LGS (табл. 3). Из в табл. 3, отчетливо видно, что ряд полос в спектрах – это проявление электронных переходов дефектов по кислороду [5].

Если сравнить экспериментальные данные, опубликованные в литературе [56—61], со спектрами, полученными нами [55], можно сделать вывод, что спектры LGS:Со характерны для иона Co²⁺ в тетраэдрическом окружении. Поясним этот вывод подробнее.



Рис. 15. Положение полос люминесценции кристалла LGS:Со в шкале длин волн при различных температурах (стрелкой отмечена полоса, соответствующая переходу ${}^{4}T_{1}({}^{4}P) \rightarrow {}^{4}A_{2}$) [55].

	λ	, НМ		
LGS	LGS:Co			Переход
КД (<i>T</i> = 300 K)	СП	КД	Люминесценция	
334		332		
397	400	398		
430		430		
	676		676	${}^{4}A_{2} \leftrightarrow {}^{2}E$
	730 790 (перегиб)	730	730 (перегиб) 911	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}P)$ 0-0-полоса расщепленная компонента фононное крыло
	1190 1450			${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$

Таблица 3. Положение полос в спектрах поглощения (СП), КД и люминесценции кристалла LGS:Со и спектре КД кристалла LGS

Для тетраэдрически координированных ионов Co^{2+} с конфигурацией d^7 основным состоянием является состояние ${}^{4}A_{2}$ (конфигурация $2e^{4}4t_{2}^{3}$ дает состояния ${}^{4}A_{2}$, ${}^{2}E$, ${}^{2}T_{2}$, ${}^{2}T_{1}$). В свою очередь возбужденные конфигурации $t_1^5 2e^4 4t_2^4$, $3t_2^5 t_1^6 2e^4 4t_2^4$, $1e^3...2e^44t_2^4$ дают целый ряд дублетных и квартетных состояний [8]. Из всех возможных d-d-переходов переход ${}^{4}\!A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}P)$ разрешен по симметрии в электрическом дипольном приближении, а переход ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ – в магнитном дипольном приближении. В спектрах поглощения иона [CoO₄]⁶⁻ обычно наблюдаются две интенсивные сложные полосы: в видимой области спектра наблюдается полоса, соответствующая переходу ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}(P)$ (16000-14000 см⁻¹), в ИК-области спектра (6500-7000 см⁻¹) наблюдается более слабая полоса, соответствующая переходу ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$. Интенсивность длинноволновой полосы в области ~4500 см⁻¹ (переход ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$) обычно настолько мала, что в спектрах многих соединений она не наблюлается [8]. Полосы поглошения при 7000 см $^{-1}$ и в видимой области спектров упорядоченных кристаллов имеют сложную структуру. Структура этих широких полос связана с расщеплением состояний ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$ и ${}^{4}T_{1}({}^{4}F)$ низкосимметричной составляюшей кристаллического поля. с проявлением колебательной структуры и спин-орбитальным взаимодействием.

Согласно [52, 56, 57], часть ионов Со²⁺ в кристаллической решетке легированных гранатов (Y₃Al₅O₁₂) занимает тетраэдрические позиции. В спектрах поглощения этого кристалла характеристические переходы Co^{2+} в тетраэдрической координации имеют энергии 4600 см⁻¹ (${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$), 7300 см⁻¹ (${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$) и 16500 см⁻¹ (${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}P)$). Примерно на таких же частотах лежат полосы поглощения тетраэдрически координированных примесных ионов Co²⁺ в кристаллах LiGa₅O₈ [49] и ZnO, ZnS и CdS [52, 53].

В спектрах поглощения кристаллов ZnO:Co, ZnS:Co и CdS:Co при низкой температуре отмечен целый ряд полос с отнесением их к переходам, запрещенным по спину [51–53]. Переходы с переносом заряда в спектрах поглощения тетраэдрических комплексов кобальта лежат в области v > 42000 см⁻¹ [8].

Если сопоставить полученные нами спектры поглощения и КД с диаграммой Танабе–Сугано (рис. 16) и сравнить их с экспериментальными данными для различных кристаллов [47-53, 57-60], то можно заключить, что полоса в спектрах при $\lambda = 730$ нм характерна для тетраэдрически координированного Co²⁺. Если такое отнесение справедливо, то кроме этой наиболее интенсивной *d*-*d*-полосы в спектрах КД, которая обусловлена переходом ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}P)$, в спектре тетраэдрически координированного Co²⁺ в ближней ИК-области (1000-1600 нм) должна наблюдаться полоса поглощения, связанная с переходом ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$. Можно предположить, что две полосы малой интенсивности в области 1000-1500 нм относятся к переходу ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$, расщепленному в кристаллическом поле симметрии 2 (C_2).

Слабую полосу в спектрах поглощения и люминесценции при 676 нм можно отнести только к переходу ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$, запрещенному по спину. Полоса поглощения и КД с максимумом при 400 нм обусловлена переходами на T- и E-уровни от ${}^{2}H$ -и ${}^{2}P$ -термов свободного иона [50]. Более точное соотнесение затруднено в силу перемешивания расщепленных в кристаллическом поле компонент уровней свободного иона.

Интенсивные полосы в коротковолновой области спектров поглощения и КД, которые связаны с переходами с переносом заряда тетраэдрически координированных ионов Co²⁺ [8], наблюдать в спектре не удалось, так как они расположены при $\lambda < 250$ нм, т.е. в области фундаментального поглощения нелегированного кристалла лангасита [6]. Дополнительная информация об отнесении полос была получена из спектров люминесценции (табл. 3, рис. 15).

Коротковолновая полоса люминесценции с максимумом при 676 нм, совпадающая с полосой поглощения малой интенсивности, относится к запрещенному по спину переходу ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$.

Наличие слабого фононного крыла бесфононной полосы в спектре люминесценции свидетельствует о слабой связи электронного и колебательных состояний, что характерно для запрещенных переходов.

При температурах выше 80 К интенсивность бесфононной линии и фононного крыла уменьшается (рис. 17), а при температурах выше 220 К эта полоса полностью исчезает и в спектре наблюдается единственная широкая полоса люминесценции с максимумом при 910 нм — переход ${}^{4}T_{1}({}^{4}P) \rightarrow {}^{4}A_{2}$.

Перегиб при 730 нм на коротковолновом крыле широкой полосы люминесценции (отмечен на рис. 15 стрелкой), совпадающий с максимумом полосы в спектре КД, связан с переходом ${}^{4}T_{1}({}^{4}P) \rightarrow {}^{4}A_{2}$. Интегральная интенсивность полосы излучения перехода ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$ при 8 К на порядок меньше, чем перехода ${}^{4}T_{1}({}^{4}P) \rightarrow {}^{4}A_{2}$. При увеличении температуры вплоть до комнатной интегральная интенсивность этой широкой полосы меняется слабо.

Таким образом, при низких температурах излучение ионов Co²⁺ происходит с двух близко расположенных в шкале энергий уровней (${}^{2}E({}^{2}G)$ и ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$). Согласно диаграмме Танабе–Сугано для конфигурации d^{7} [58], построенной на основе результатов анализа спектров поглощения и люминесценции кристалла ZnAl₂O₄:Co²⁺, в зависимости от силы кристаллического поля *Dq*, ${}^{2}E({}^{2}G)$ - и ${}^{2}T_{1}({}^{2}G)$ -состояния в шкале энергий при *Dq* > 280 см⁻¹ лежат ниже (хоть и не намного), чем состояние ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$ (рис. 16). По этой причине люминесценция происходит с ${}^{2}E({}^{2}G)$ -уровня [57].



Рис. 16. Уровни энергии Co^{2+} в кристаллическом поле симметрии T_d [58].

В работах [47—50] указано на участие в люминесценции только уровня ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$, который при $Dq \sim 280 \text{ см}^{-1}$ лежит по энергии ниже, чем состояние ${}^{2}E({}^{2}G)$. Как показывают результаты работы [55], при низких температурах излучение ионов



Рис. 17. Зависимость интенсивности перехода ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$ от температуры [55].

Со²⁺ в случае кристалла LGS:Со²⁺ происходит с двух близко расположенных в шкале энергий уровней $-{}^{2}E({}^{2}G)$ и ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$.

В спектрах люминесценции кристаллов, в которых примесный ион Co^{2+} подвержен влиянию слабого поля лигандов ($Dq < 280 \text{ см}^{-1}$), люминесценция наблюдается только с ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$ -состояния [47, 48]. Напротив, в сильных кристаллических полях в спектрах люминесценции активно ${}^{2}E({}^{2}G)$ -состояние.

Согласно диаграммам Танабе—Сугано для иона с конфигурацией d^7 в тетраэдрическом окружении, кривые зависимости энергий термов 2E и 4T_1 от величины Dq: $E({}^2E) = F(Dq)$ и $E({}^4T_1) = F(Dq)$ пересекаются в слабых кристаллических полях при Dq = 280-350 см⁻¹ [58]. Таким образом, как дублетное, так и квадруплетное состояния могут быть активны в спектрах люминесценции.

Так как в кристалле LGS симметрия позиций, в которые встраиваются ионы Co^{2+} , равна 2 (C_2), то влияние локального поля низкой симметрии приводит к смешиванию *T*- и *E*-состояний. Спин-орбитальное взаимодействие и наличие дефектов также вызывают уширение уровней примесного иона.

Таким образом, в кристаллах LGS:Со имеют место два канала безызлучательных переходов: на уровень ${}^{2}E$ и на уровень ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$, которые имеют сравнимые энергии. Возбуждение фононов при повышении температуры приводит к более эффективному безызлучательному тушению возбужденного состояния ${}^{2}E$, и при T > 220 К люминесценция ионов кобальта определяется только состоянием ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$. Проведенный анализ спектров позволяет предположить, что значения Dq лежит в пределах 250–300 см⁻¹, однако в силу значительного

расщепления и смешивания уровней более точная оценка затруднительна. Необходимо отметить также роль перехода при ~730 нм (${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}P)$), разрешенного по спину и в магнитном дипольном приближении в рамках симметрии T_{d} . В кристалле LGS:Co, как и в кристаллах лангаситов с примесью ионов Cr и Mn, переходы, разрешенные в магнитном дипольном приближении в рамках групп O_{h} и T_{d} , имеющие слабую интенсивность в спектрах поглощения, при понижении симметрии окружения до D_{3} в спектрах КД дают определяющий вклад.

Спектроскопические характеристики кристалла La₃Ga₅SiO₁₄:Fe. В этом разделе рассмотрим результаты исследования кристалла LGS:Fe, выполненные в [62]. Обычно железо в соединениях встречается в двух- и трехвалентном состояниях [63-79]. При этом ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ в кристаллах встраиваются как в тетраэдрические, так и в октаэдрические позиции. Причем возможны варианты, когда при легировании одного и того же материала примесь железа входит в решетку одновременно как в двух, так и в трехвалентном состоянии или же встраивается как в четырех-, так и в шестикоординационные позиции. К примеру, при легировании шпинели LiAl₅O₈ Fe³⁺ входит в решетку в тетраэдрические позиции [65], в то время как в разупорядоченном аналоге этого кристалла ионы Fe³⁺ занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции [66]. В структуре КТаО₃ октаэдрические позиции делят между собой примесные Fe³⁺ и Fe²⁺ [64]. Таким образом, затруднительно предсказать валентность и позицию, которую ион займет при легировании разупорядоченной кристаллической среды.

Оптические спектры поглощения, КД и люминесценции кристалла LGS с примесью железа при T = 8 К приведены на рис. 18. Спектр поглощения невыразителен, однако при гелиевой температуре видны полосы при 520, 480, 460 нм в виде перегибов.

В спектре КД отчетливо наблюдаются 5 слабых полос положительного знака с максимумами при 520 нм (19100 см⁻¹), 480 нм (20800 см⁻¹), 460 нм (21700 см⁻¹), 394 нм (25540 см⁻¹), 382 нм (26200 см⁻¹), 349 нм (28700 см⁻¹) и положительный КД в области края поглощения. В спектре люминесценции в области 650–750 нм зарегистрирована полоса с максимумом при 676 нм (14900 см⁻¹) и фононным крылом в области 685–760 нм.

Как известно, в различных соединениях ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают различные позиции в кристаллической решетке [8]. В железосодержащих гранатах с вхождением железа в трехвалентном состоянии в октаэдрические позиции в спектре поглощения появляются полосы при 11000 и



Рис. 18. Спектр поглощения (1), КД (2) и люминесценции (3) кристалла LGS:Fe при T = 8 K [62].

16000 см⁻¹ (${}^{6}A_{lg}({}^{6}S) \rightarrow {}^{4}T_{2g}({}^{4}G)$) [67, 68]. В спектрах Y₃(Ga_{0.93}Fe_{0.07})₅O₁₂ и Y₃(Ga_{0.97}Fe_{0.03})₅O₁₂ около полудюжины полос лежат между 20000 и 30000 см⁻¹. При этом дублет в районе 24000 см⁻¹ относят к переходам ${}^{6}A_{lg}({}^{6}S) \rightarrow {}^{4}E_{g}({}^{4}G)$ и ${}^{6}A_{lg} \rightarrow {}^{4}A_{lg}({}^{4}G)$, а полосу при 27 000 см⁻¹ – к переходу ${}^{6}A_{lg}({}^{6}S) \rightarrow {}^{4}T_{2g}({}^{4}D)$. Полосы при 11000 и 16000 см⁻¹ в спектрах α -Fe₂O₃, также относят к переходам шестикоординированного железа. Интенсивные переходы октаэрического Fe³⁺ при 10900 и 14280 см⁻¹, а также переход при 16400 см⁻¹ тетраэдрического Fe³⁺ наблюдали авторы в спектрах поглощения Y₃Fe₅O₁₂ [68].

В спектрах люминесценции легированного железом кристалла форстерита полосы при 12300, 11800 и 11500 см⁻¹ относят к переходам Fe³⁺ в тетраэдрическом окружении. Полосы поглощения при 405 нм (24690 см⁻¹) и 510 нм (19610 см⁻¹) авторы приписывают переходам в возбужденные состояния ${}^{4}E(D)$ и ${}^{4}A_{1}$, ${}^{4}E(G)$ тетраэдрически координированного Fe³⁺ [69].

В спектре поглощения LiNbO₃ с примесью железа полосу при ~20 400 см⁻¹ относят к переходу с переносом заряда Fe²⁺ \rightarrow Nb³⁺, полосу при 9100 см⁻¹ – к переходу ⁵A \rightarrow ⁵E двухвалентного железа, полосы при 20600 и 23500 см⁻¹ авторы соотнесли с d–d-переходами Fe³⁺, запрещенными по спину [63].

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 7 20

Результаты исследования спектров поглощения растворов тетрахлороферата FeCl^{4–} в различных соединениях показывают, что полосы при 14200, 16200 и 18400 см⁻¹ соответствуют переходам в состояния ${}^{4}T_{1}$, ${}^{4}T_{2}$ и ${}^{4}E$ трехвалентного железа в тетраэдрическом окружении [70].

Положения полос в оптических спектрах с отнесением к электронным переходам Fe^{3+} в различных кристаллических матрицах представлено в табл. 4. В природных минералах со структурой, близкой к структуре граната, кроме ионов Fe^{3+} , которые встречаются как в октаэдрической координации, так и в тетраэдрической, обнаружены ионы Fe^{2+} [78]. В кристаллах лангаситов вхождение двухвалентного железа в кристаллографические позиции маловероятно. Как видно из табл. 5, ионный радиус Fe^{2+} значительно больше ионных радиусов Si⁴⁺, Ga³⁺, поэтому присутствие Fe^{2+} в тетраэдрических позициях кристалла LGS исключено.

Вероятность того, что ионы железа будут замещать крупные ионы La³⁺ (r = 1.0 Å) в позициях 3e, крайне низка. Сравнивая ионные радиусы Si⁴⁺, Ga³⁺ с ионными радиусами Fe³⁺(см. табл. 5), можно сделать вывод, что наиболее реалистичным является предположение о замещении Ga³⁺ в тетраэдрах 3fили октаэдрах 1a ионами Fe³⁺, поскольку значения их ионных радиусов сравнительно близки.

Поэтому для корректного соотнесения положения ионов Fe³⁺ в кристаллической решетке

Татродир	$E, c m^{-1}$				
теграздр	${}^{6}A_{1} \leftrightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}G)$	${}^{6}A_1 \leftrightarrow {}^{4}T_2({}^{4}G)$	${}^{6}A_{1} \leftrightarrow {}^{4}A_{1}, {}^{4}E ({}^{4}G)$	${}^{6}A_1 \leftrightarrow {}^{4}T_2({}^{4}D)$	${}^{6}\!A_1 \leftrightarrow {}^{4}E({}^{4}D)$
LiAl ₅ O ₈ [65]	15255	18695	21300	22550	25720
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ [68]	16 400				
Mg ₂ SiO ₄ [69]	13300	17200	19610		24 690
Октаэдр		I	I		I
	${}^{6}A_{1g} \leftrightarrow {}^{4}T_{1g}({}^{4}G)$	${}^{6}A_{1g} \leftrightarrow {}^{4}T_{2g}({}^{4}G)$	${}^{6}A_{1g} \leftrightarrow {}^{4}A_{1g}, {}^{4}E_{g}({}^{4}G)$	${}^{6}A_{1g} \leftrightarrow {}^{4}T_{2g}({}^{4}D)$	${}^{6}A_{1g} \leftrightarrow {}^{4}E_{g}({}^{4}D)$
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ [68]	10900	14280			
CsCl [78]	12755	20408	20833, 22727	23800	25575
Al ₂ O ₃ [8]	9450	14350	22270	25510	26800

Таблица 4. Энергии *d*-*d*-переходов Fe³⁺ в различных кристаллах

лангасита воспользуемся информацией из оптических спектров. Учитывая тот факт, что первые в шкале энергий возбужденные состояния тетраэдрически координированного железа имеют более высокие значения, чем энергии первых возбужденных состояний октаэдрически координированного Fe³⁺ (см. табл. 4) [8], есть основание полагать, что ионы Fe³⁺ входят в тетраэдрическую позицию 3*f* кристалла LGS.

Согласно диаграмме Танабе—Сугано для электронной конфигурации d^5 [80], для ионов Fe³⁺ в тетраэдрическом окружении основное состояние ${}^{6}A_1$ образуется из ${}^{6}S$ -терма свободного иона. Возбужденные состояния являются дублетными либо квадруплетными, поэтому все переходы в оптических спектрах Fe³⁺ запрещены по спину, что объясняет крайне малую интенсивность полос в спектре поглощения LGS:Fe³⁺.

На диаграммах Танабе–Сугано (рис. 19) отчетливо видно, что положение термов ${}^{4}A_{1}$, ${}^{4}E({}^{4}G)$, ${}^{4}E({}^{4}D)$ не зависит от величины кристаллического поля. Согласно данным [8], переход ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}A_{1}$, ${}^{4}E({}^{4}G)$ лежит в области 440–480 нм (20800–22700 см⁻¹), а переход ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}E({}^{4}D)$ – в области 380–395 нм (26300–25300 см⁻¹). Учитывая это, соотнесение полос в спектрах КД и поглощения LGS:Fe именно с этими переходами является единственно возможным. Полоса в спектре люминесценции при 15600 см⁻¹ обусловлена переходом ${}^{4}T_{1}({}^{4}G) \rightarrow {}^{6}A_{1}$ тетраэдрически координированного Fe³⁺.

Таблица 5. Ионные радиусы ионов железа галлия и кремния

Ион	Si ⁴⁺	Ga ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺
<i>г</i> , Å (к. ч. 4)	0.26	0.47	0.49	0.64
<i>r</i> , Å (к. ч. б)	0.40	0.62	0.64	0.78

Согласно Танабе и Сугано [80], значения энергий переходов, не зависящих от величины кристаллического поля Dq, можно выразить через параметры Рака – *B* и *C*, а именно: $E({}^{4}A_{1}, {}^{4}E({}^{4}G)) =$ $= 10B + 5C, E({}^{4}E({}^{4}D)) = 17B + 5C. С учетом экспе$ риментальных значений энергий переходов, были вычислены величины параметров $B \approx 640 \text{ см}^{-1}$, $C \approx 3060 \text{ см}^{-1}$ и $C/B \approx 4.75$. При этом наилучшее соответствие наблюдаемых переходов диаграмме Танабе–Сугано наблюдается для значения $Dq \approx$ ≈ 900 см⁻¹. Согласно нашим расчетам, $10Dq/B \approx$ ≈ 12.4. Это означает, что полоса при 19100 см⁻¹ связана с переходом ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{2}({}^{4}G)$, а слабый перегиб при 20800 см⁻¹ относится к переходу ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{2}T_{2}({}^{2}I)$. Малая интенсивность полосы при 20800 см⁻¹ подтверждает сделанный вывод. Таким образом, все наблюдаемые в спектрах полосы соотнесены с электронными d-d-переходами конфигурации d^5 ионов железа в тетраэдрическом окружении. Результаты представлены в табл. 6.

В результате подробного анализа низкотемпературных оптических спектров поглощения, КД и люминесценции кристалла LGS: Fe определены тип кристаллической позиции и степень окисления примесных ионов железа. В силу разупорядоченности структуры кристалла LGS все линии в спектрах уширены. Оценены параметры кристаллического поля: $B \approx 640$ см⁻¹, $C \approx 3060$ см⁻¹, $C/B \approx 4.75$, $Dq \approx 900$ см⁻¹.

Дополнительно к наблюдаемым полосам поглощения также удалось зарегистрировать чрезвычайно слабую полосу в области 900–1000 нм. По положению данная полоса характерна для перехода ${}^{6}A_{1g}({}^{6}S) \rightarrow {}^{4}T_{1g}({}^{4}G)$ октаэдрически координированного Fe³⁺. Возможно, что малая доля железа занимает октаэдрические позиции, в то время как основная часть встраивается в тетраэдрические позиции кристалла.



Рис. 19. Диаграмма Танабе-Сугано для конфигурации d^5 при C/B = 4.75 [80].

Переход	E, cm ⁻¹	λ, нм				
${}^{6}A_{1} \leftrightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}G)$	15600	640				
${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{2}({}^{4}G)$	19100	520				
${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{2}T_{2}({}^{2}I)$	20800	480				
${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}A_{1}, {}^{4}E({}^{4}G)$	21700	460				
${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{2}({}^{4}D)$	25400	394				
${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}E({}^{4}D)$	26200	382				

Таблица 6. d-d-переходы Fe³⁺ в LGS

Вышеизложенное позволяет сделать вывод, что при легировании кристалла LGS ионы железа входят в тетраэдрические позиции 3f в степени окисления 3+, замещая ионы Ga³⁺.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приведенном обзоре работ по индуцированному кристаллическим полем КД оптически ак-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 7 2020

тивные кристаллы лангаситов использовались в качестве матриц, в кристаллографические позиции кристаллической решетки которых встраивались примесные ионы. Стоит заметить, что симметрия всех катионных позиций разная (см. табл. 1), однако каждая из них допускает появление оптической активности на электронных переходах любого иона в этой позиции. Стоит отметить, что в структуре РЗ21 отсутствует винтовая ось, и в данном случае источником гиротропного возмушения электронных переходов ионов, занимающих локальные позиции кристалла, служит хиральное поле этих позиций [81, 82]. В работах [81, 82] рассмотрен случай оптической активности ориентированных спиральных молекул. В нашем случае оптическую активность кристаллов и ионов примеси в каждой позиции определяют оптически активные одинаково ориентированные катионы, занимающие эти позиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кизель В.А., Бурков В.И.* Гиротропия кристаллов. М.: Наука. 1980. 304 с.

- 2. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. Langasite-Type Materials: From Discovery to Present State // Proc. of the IEEE/EIA Int. Frequency Control Symp. and Exhibition. Kansas City, 2000. P. 133-144. https://doi.org/10.1109/FREQ.2000.887343
- 3. Каминский А.А., Милль Б.В., Саркисов С.Е. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Под ред. Каминского А.А. М.: Наука, 1986. 272 с.
- 4. Сильвестрова И.М., Писаревский Ю.В., Милль Б.В., Каминский А.А. Акустические и электромеханические свойства пьезоэлектрических кристаллов со структурой тригонального Са-галлогерманата // Докл. Академии наук. 1985. Т. 282. № 3. С. 575-578.
- 5. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглошающих кристаллов. М.: Изд. Института социально-экономических и производственно-экологических проблем инвестирования, 2000. 300 с.
- 6. Бурков В.И., Передерей Е.П., Федотов Е.В., Миль Б.В., Писаревский Ю.В. Спектры кругового дихроизма кристаллов семейства лангаситов в области электронных переходов дефектов структуры // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 892-895.
- 7. Buzanov O.A., Kozlova N.S., Kozlova A.P., Zabelina E.V., Blagov A.E., Eliovich I.A., Kulikov A.G., Targonskiy A.G. Crystal Growth and Optical Properties of Ca₃TaGa₃-Si₂O₁₄ Single Crystals // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. P. 11UD08. https://doi.org/10.7567/JJAP.57.11UD08

- 8. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy (second edition) Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1984. 295 p.
- 9. Macfarlane P.I., Han T.P.J., Henderson B., Kaminskii A.A. Cr³⁺ Luminescence in Calcium and Strontium Gallogermanate // Opt. Mater. 1994. V. 3. № 1. P. 15-24. https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90024-8
- 10. Alvea E.C., Basi J.S., Bradlev D.C., Chisholm V.H. Covalent Compounds of Quadrivalent Transition Metals. Part II. Chromium(IV) Tertiary Alkoxides and Triethylsilyloxide // J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor. 1971. P. 772-776.

https://doi.org/10.1039/J19710000772

- 11. Bochmann M., Wilkinson G., Brent G. Young, Hursthouse M.B., Abdul Malik K.M. Synthesis and Properties of Bis(t-butyl)methoxides of Chromium(III, IV), Manganese(II), Iron(III), Cobalt(II), and Copper(I). The Crystal and Molecular Structures of Lithium Tetrakis[bis(t-butyl)methoxo] Chromate(III)-Tetrahydrofuran(1/1), Tetrakis[bis(t-butyl)methoxo] Chromium(IV), and Lithium Tetrakis[bis(t-butyl)methoxo]ferrate(III)-bis(t-butyl)-methanol(1/1) // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. V. 10. P. 1863-1871. https://doi.org/10.1039/DT9800001863
- 12. Andrauskas D.M., Kennedy C. Tetravalent Chromium Solid-State Passive O-Switch for Nd:YAG Laser Systems // OSA Proc. Lasers. 1991. V. 10. P. 393-397. https://doi.org/10.1364/ASSL.1991.MT12
- 13. *Jia W., Liu H., Jaffe S., Yen W.M., Denker B.* Spectroscopy of Cr³⁺ and Cr⁴⁺ Ions in Forsterite // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 7. P. 5234–5242. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.5234

14. Miller I.J., Alcock A.J., Bernard J.E. Experimental Investigation of Cr⁴⁺ in YAG as a Passive Q-switch // Advanced Solid State Lasers. Santa Fe, 1992. V. 13. P. LM13.

https://doi.org/10.1364/ASSL.1992.LM13

- 15. Zverev G.M., Shestakov A.V. Tunable Near-Infrared Oxide Crystal Lasers // Advanced Solid State Lasers. Cape Cod, 1989. V. 5. P. BB5. https://doi.org/10.1364/ASSL.1989.BB5
- 16. Перекалина З.Б., Веремейчик Т.Ф., Калдыбаев К.А., Тынаев А.Д. Спектроскопические исследования беспримесных и активированных ионами хрома кристаллов галлогерманата кальция Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 337-339.
- 17. Бурков В.И., Константинова А.Ф., Милль и др. Спектры поглощения и кругового дихроизма кристаллов семейства лангасита, активированных ионами хрома // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. C. 652-657.
- 18. Burkov V.I., Lysenko O. Absorption and Circular-Dichroism Spectra of LaBGeO₅-Cr⁴⁺ Single Crystal // Opt. Mater. 2010. V. 33. № 1. P. 63-65. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.08.003
- 19. Hazenkamp M.F., Güdel H.U., Atanasov M.U., Kesper U., Reinen D. Optical Spectroscopy of Cr⁴⁺-Doped Ca_2GeO_4 and Mg_2SiO_4 // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 5. P. 2367-2377. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.2367\
- 20. Yankov P. Cr4+: YAG Q-Switching of Nd: Host Laser Oscillators // J. Phys. D: Appl. Phys. 1994. V. 27. № 6. P. 1118-1120. https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/6/006

21. Klimov I.V., Nikol'skii M.Yu., Tsvetkov V.B., Shcherbakov I.A. Passive Q-Switching of Pulsed Nd³⁺ Lasers

- Using YSGG:Cr⁴⁺ Crystal Switches Exhibiting Phototropic Properties // Quantum Electron. 1992. V. 22. № 7. P. 603–605. https://doi.org/10.1070/QE1992v022n07ABEH003552
- 22. Lipavsky B., Kalisky Y., Burshtein Z., Shimony Y., Rotman S. Some Optical Properties of Cr⁴⁺-Doped Crystals //Opt. Mater. 1999. V. 13. № 1. P. 117-127. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00020-8
- 23. Shimony Y., Kalisky Y., Chai B.T.H. Quantitative Studies of Cr⁴⁺:YAG as a Saturable Absorber for Nd:YAG Laser // Opt. Mater. 1995. V. 4. № 4. P. 547–551. https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)00127-8
- 24. Shimony Y., Burstein Z., Kalisky Y. Cr⁴⁺:YAG as Passive O-Switch and Brewster Plate in a Pulsed Nd:YAG Laser // IEEE J. Quantum Electron. 1995. V. 31. № 10. P. 1738-1741. https://doi.org/10.1109/3.466043
- 25. Okhrimchuk A.G., Shestakov A.V. Performance of YAG:Cr⁴⁺ Laser Crystal // Opt. Mater. 1994. V. 3. № 1. P. 1-13. https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)90023-X
- 26. Kück S., Petermann K., Pohlmann U., Huber G. Near-Infrared Emission of Cr⁴⁺-Doped Garnets: Lifetimes, Quantum Efficiencies, and Emission Cross Sections // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 24. P. 17323–17331. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.17323
- 27. Cr⁴⁺:YAG Passive Q-Switch NORTHROP _ GRUMMAN / электронный ресурс / URL:

https://www.northropgrumman.com/BusinessVentures/SYNOPTICS/Products/SpecialtyCrystals/Documents/pageDocs/Cr4 data.pdf

28. Seas A., Petričević V., Alfano R.R. Generation of Sub-100-fs Pulses from a CW Mode-Locked Chromium-Doped Forsterite Laser // Opt. Lett. 1992. V. 1. № 13. P. 937-939.

https://doi.org/10.1364/OL.17.000937

- 29. Alcock J. The Cr⁴⁺:YAG Laser at 25 Years: A Review of the Promise, Progress, and Limitations of This Broad Gain Bandwidth 1.5 µm Laser Medium // IEEE Photonics Soc. Newslett. 2013. V. 27. № 3. P. 14-17.
- 30. Ivanov A.A., Kamalov V.F., Lifanov A.P., Lucassen J., Minkov B.I., Slobodchikov E.V. Generation of 85-fs Pulses in a Self-Mode-Locked Cr: Mg₂SiO₄ (Forsterite) Laser // Quantum Electron. 1993. V. 23. № 10. P. 907.

https://doi.org/10.1070/QE1993v023n10ABEH003192

- 31. Demos S.G., Petricevic V., Alfano R.R. Up-Converted Luminescence and Excited-State Excitation Spectroscopy of Cr⁴⁺ Ions in Forsterite // Phys. Rev. B. 1955. V. 52. № 3. P. 1544–1548. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.1544
- 32. Verdun H.R., Thomas L.M., Andrauskas D.M., McCollum T., Pinto A. Chromium-Doped Forsterite Laser Pumped with 1.06 µm Radiation // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 26. P. 2593–2594. https://doi.org/10.1063/1.100537
- 33. Алябьева Л.Н., Бурков В.И., Котов В.А. Люминесценция кристаллов с разупорядоченной структурой // Радиотехника и электроника. 2017. Т. 62. № 2. C. 175-178.
- 34. Бурков В.И., Гуденко С.В., Алябьева Л.Н. Оптическая и ЭПР-спектроскопия кристалла La₃Ga₅SiO₁₄:Mn // ЖЭТФ. 2014. Т. 146. № 4. С. 820-834.
- 35. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751-767.

https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

36. Geschwind S., Kisliuk P., Klein M.P., Remeika J.P., Wood D.L. Sharp-Line Fluorescence, Electron Paramagnetic Resonance, and Thermoluminescence of Mn⁴⁺ in a-Al₂O₃ // Phys. Rev. B. 1962. V. 126. № 5. P. 1684-1686. https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.1684

- 37. Riseberg L.A., Weber M.J. Solid State Communication, Spectrum and Anomalous Temperature Dependence of the ${}^{2}E \rightarrow {}^{4}A_{2}$ Emission of Y₃Al₅O₁₂:Mn⁴⁺ // Solid State Commun. 1971. V. 9. № 11. P. 791–794. https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90565-5
- 38. Capobianco J.A., Cormier G., Moncorge R., Manaa H., Bettinelli M. Gain Measurements of Mn⁵⁺ (3d²) Doped Sr₅(PO₄)₃Cl and Ca₂PO₄Cl // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. № 2. P. 163–165. https://doi.org/10.1063/1.107002

39. Suchocki A., Allen J.D., Powell R.C., Loiacono G.M. Spectroscopy and Four-Wave Mixing in $Li_4Ge_5O_{12}$:Mn⁴⁺ Crystals // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 13. P. 6729-6733.

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.6729

40. Brenier A., Suchocki A., Pedrini S., Boulon G., Madej C. Spectroscopy of Mn⁴⁺-Doped Ca-Substituted Gado-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ № 7 том 56

linium Gallium Garnet // Phys. Rev. B. 1992-II. V. 46. № 6. P. 3219-322. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.3219

- 41. Noginov M.A., Loutts G.D. Spectroscopic Studies of Mn^{4+} Ion in Yttrium Orthoaluminate // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. V. 16. № 1. P. 3–11. https://doi.org/10.1364/JOSAB.16.000003
- 42. Burkov V., Alyabyeva L., Mill B., Kotov V. Optical Spectroscopy of Disordered Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ Crystal Doped with Manganese // Opt. Mater. 2018. V. 79. P. 317-321. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.03.057
- 43. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. С. 704.
- 44. Davis T.S., Fackler J.P., Weeks M.J. Spectra of Manganese(III) Complexes. Origin of the Low-Energy Band // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 10. P. 1994–2002. https://doi.org/10.1021/ic50068a007
- 45. Blasse G. Crystal Chemistry and Some Magnetic Properties of Mixed Metal Oxides with Spinel Structures // Phillips Res. Rep. Suppl. 1964. V. P. 1–139.
- 46. *Deren P.J., Strek W., Oetliker U., Gudel H.U.* Spectro-scopic Properties of Co²⁺ Ions in MgAl₂O₄ // Phys. Status Solidi B. 1994. V. 182. № 1. P. 241–251. https://doi.org/10.1002/pssb.2221820125
- 47. Orera V.M., Merino R., Cases R., Alcala R. Lumines-cence of Tetrahedrally Coordinated Co²⁺ in Zirconia // J. Phys. Condens. Matter. 1993. V. 5. № 22. P. 3717–3726. https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/22/023
- 48. *Donegan J.F., Glynn T.J., Imbusch G.F.* FLN Study of LiGa₅O₈:Co²⁺ // J. Lumin. 1990. V. 23. № 1. P. 23–25. https://doi.org/10.1016/0022-2313(90)90095-S
- 49. Donegan J.F., Anderson F.G., Bergin F.J., Glyn T.J., Imbusch G.F. Optical and Magnetic-Circular-Dichroism-Optically-Detected-Magnetic-Resonance Study of the Co^{2+} Ion in LiGa₅O₈//Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 2. P. 563–573. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.563
- 50. Ferguson J., Wood D.L., Knox K. Crystal-Field Spectra of d^3 , d^7 Ions II. KCoF₃, CoCl₂, CoBr₂, and CoWO₄ // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. No 4. P. 881–889. https://doi.org/10.1063/1.1734387
- 51. Johnson L.F., Dietz R.E., Guggenheim H.J. Spontaneous and Stimulated Emission from Co^{2+} ions in MgF₂ and ZnF₂ // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. № 2. P. 21–22. https://doi.org/10.1063/1.1754029
- 52. Weakliem H.A. Optical Spectra of Ni2+, Co2+, and Cu²⁺ in Tetrahedral Sites in Crystals // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 4. P. 2117–2139. https://doi.org/10.1063/1.1732840
- 53. Koidl P. Optical Absorption of Co²⁺ in ZnO // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 5. P. 2493-2499. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2493
- 54. Милль Б.В. Синтез дугганита Pb₃TeZn₃As₂O₁₄ и его аналогов // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 8. С. 1270–1274.
- Burkov V.I., Alyabyeva L.N., Denisov Yu.V., Mill B.V. Optical Spectroscopy of a La₃Ga₅SiO₁₄:Co²⁺ Crystal // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 11. P. 1119–1124. https://doi.org/10.1134/S0020168514110041
- 56. McClure D.S. Optical Spectra of Transition Metal Ions in Corundum // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 10. P. 2757-2779. https://doi.org/10.1063/1.1732364

- 57. *Wood D.L., Remeika J.P.* Optical Absorption of Tetrahedral Co³⁺ and Co²⁺ in Garnets // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 9. P. 3595–3602. https://doi.org/10.1063/1.1841263
- Ferguson J., Wood D.L., Van Uitert L.G. Crystal-Field Spectra of d^{3, 7} Ions. V. Tetrahedral Co²⁺ in ZnAl₂O₄ Spinel // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 7. P. 2904–2910. https://doi.org/10.1063/1.1672431
- 59. Pappalardo R., Dietz R.E. Absorption Spectra of Transition Ions in CdS Crystals // Phys. Rev. 1961. V. 123. № 4. P. 1188–1203. https://doi.org/10.1103/PhysRev.123.1188
- 60. Pappalardo R., Wood D.L., Linares R.C., Jr. Optical Absorption Study of Co-Doped Oxide Systems II // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 6. P. 2041–2058. https://doi.org/10.1063/1.1732208
- 61. Ferguson J. Crystal-Field Spectra of d^{3,7} Ions. I. Electronic Absorption Spectrum of CoCl₄ in Three Crystalline Environments // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 1. P. 116-128.

https://doi.org/10.1063/1.1733987

- 62. Alyabyeva L.N., Burkov V.I., Mill B.V. Optical Spectroscopy of La₃Ga₅SiO₁₄ Disordered Crystal Doped with Ions // Opt. Mater. 2015. V. 43. P. 55-58. Fe³⁺ https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.02.023
- 63. Basun S.A., Evans D.R., Bunning T.J., Guha S., Barnes J.O., Cook G., Meltzer R.S. Optical Absorption Spectroscopy of Fe^{2+} and Fe^{3+} Ions in LiNbO₃ // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 12. P. 7051–7055. https://doi.org/10.1063/1.1519951
- 64. Reyher H.J., Hausfeld N., Pape M. A Magnetic Circular Dichroism and Optically Detected Magnetic Resonance Investigation of Fe^{2+} and Fe^{3+} Centres in KTaO₃ // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V. 12. № 50. P. 10599-10610. https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/50/320
- 65. Pott G.T., McNicol B.D. Zero-Phonon Transition and Fine Structure in the Phosphorescence of Fe³⁺ Ions in Ordered and Disordered LiAl₅O₈ // Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5246-5254. https://doi.org/10.1063/1.1677027
- 66. Melamed N.T., Neto J.M., Abritta T., de Souza Barros F. A Comparison of the Luminescence of LiAl₅O₈:Fe and LiGa₅O₈:Fe II. Fe³⁺ in Octahedral Sites // J. Lumin. 1981. V. 24/25. \mathbb{N} 3. P. 249–252. https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90264-7
- 67. Wickersheim K.A., Lefever R.A. Absorption Spectra of Ferric Iron-Containing Oxides // Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 844-850. https://doi.org/10.1063/1.1732620
- 68. Wood D.L., Remeika J.P. Effect of Impurities on the Optical Properties of Yttrium Iron Garnet // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 1038-1045. https://doi.org/10.1063/1.1709476
- 69. Walker G., Glynn T.J. Infra-Red Luminescence of Iron-Doped Synthetic Forsterite // J. Lumin. 1992. V. 54. P. 131–137. https://doi.org/10.1016/0022-2313(92)90256-9

70. Vala M.T. Jr., Mccarthy P.J. Tetrahedral Transition Metal Complex Spectra: the Tetrachloroferrate(III) Anion // Spectrochim. Acta. 1970. V. 26. № 11. P. 2183-2195.

https://doi.org/10.1016/0584-8539(70)80161-1

- 71. Sanamyan T., Dubinskii M., Trivedi S. Fluorescence Properties of Fe^{2+} and Co^{2+} Doped Hosts of CdMnTe Compositions as Potential Mid-Infrared Laser Materials Adelphi: Army Research Laboratory, 2011. 20783-21197, ARL-TR-5770.
- 72. Misra M.G., Kripal R. EPR, Optical Absorption and Superposition Model Studies of Fe³⁺-Doped Cesium Chloride Single Crystals: a Case of Substitutional as Well as Interstitial Sites // Mol. Phys. 2012. V. 110. № 24. P. 3001-3013. https://doi.org/10.1080/00268976.2012.692823
- 73. Kripal R., Pandey Sh.D., Misra M.G. EPR, Optical Absorption and Superposition Model Studies of Fe³⁺-Doped Diammonium Hexaaqua Magnesium Sulfate: a Case of Hyperfine Structure // Appl. Magn. Reson. 2013. V. 44. № 11. P. 1295-1310. https://doi.org/10.1007/S00723-013-0483-5
- 74. Pathak N., Gupta S. K., Sanval K., Kumar M., Kadam R.M., Natarajan V. Photoluminescence and EPR Studies on Fe³⁺ Doped Znal₂o₄: an Evidence for Local Site Swapping of Fe³⁺ and Formation of Inverse and Normal Phase // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 9313–9323. https://doi.org/10.1039/c4dt00741g
- 75. Melamed N.T., Barros F.De S., Viccaro P.J., Artman J.O. Optical Properties of Fe³⁺ in Ordered and Disordered LiAl₅O₈ // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 9. P. 3377-3387.

https://doi.org/10.1103/physrevb.5.3377

- 76. White W.B., Matsumura M., Linnehan D.G., Furukawa T., Chandrasekhar B.K. Absorption and Luminescence of Fe³⁺ in Single-Crystal Orthoclase // Am. Mineral. 1986. V. 71. P. 1415–1419. https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/71/11-12/1415/ 104913
- 77. Heitz R., Hoffmann A., Broser I. Fe³⁺ Center in ZnO // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 16. P. 8977–8988. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.8977
- 78. Manning P.G. Optical Absorption Spectra of Fe^{3+} in Tetrahedral and Octahedral Sites in Natural Garnets // Can. Mineral. 1972. V. 11. P. 826-839. https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-abstract/11/4/826/10874
- 79. Krebs J.J., Maisch W.G. Exchange Effects in the Optical-Absorption Spectrum of Fe³⁺ in Al₂O₃ // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. № 3. P. 757-769. https://doi.org/10.1103/physrevb.4.757
- 80. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals. N.Y.: Academic. P. 1970.
- 81. Snir J., Shellman J. Optical Activity of Oriented Helixes. Quadrupole Contribution // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 13. P. 1653-1661. https://doi.org/10.1021/j100632a012
- 82. Shellman J. Circular Dichroism and Optical Rotation // Chem. Rev. 1976. V. 75. № 23. P. 323-331. https://doi.org/10.1021/cr60295a004

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ № 7 2020 том 56