

der Tl-Komplexionenlösungen vom Assoziationsgrad der Komplexe ergeben hat.

Wie nun die aus der Annahme gleicher Zentren in Lösung und Kristall folgende Unterbringung solcher komplexer Moleküle im Gitter vorstellbar ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Es wäre lediglich denkbar, daß eine Einlagerung des Aktivators in Versetzungen oder anderen Mikrostörgebieten des Kristalls etwa unter Mitwirkung von Gitterlücken erfolgt, und dadurch auch die Möglichkeit zur Bildung verschiedener Komplexe gegeben ist. In diesem Zusammenhang sei auch auf die formelle Analogie zur Lumineszenz von Uranylionen enthaltenden Halogenidleuchtstoffen verwiesen<sup>37</sup>, bei denen ja Ab-

sorptions- und Lumineszenzeigenschaften durch die in Halogenid eingebauten Uranylionen oder andere O-haltige Komplexgruppen mit  $U^{6+}$  bestimmt sind.

Abschließend sei unter Berücksichtigung der analogen optischen Eigenschaften von Komplexsalzlösungen und Halogenidphosphoren bemerkt, daß zum weiteren Verständnis der Lumineszenz der Halogenidleuchtstoffe sicherlich die Klärung der Frage des Absorptionsmechanismus in Komplexionen und die Ermittlung des Zusammenhanges von Absorption und Komplexkonstitution wesentlich beitragen wird.

Für viele wertvolle Diskussionen und Hinweise möchte ich Herrn Prof. A. SCHLEEDER meinen besonderen Dank sagen. Ebenso sei Herrn Prof. E. KRAUTZ bestens gedankt für fördernde Diskussionen bei der Durchführung dieser Arbeit.

<sup>37</sup> J. E. A. LYS u. W. A. RUNCIMAN, Proc. Phys. Soc., Lond. **76**, 158 [1960].

## Das Infrarotspektrum des Rubins

Von H. G. HÄFELE

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg

(Z. Naturforschg. **18 a**, 331—335 [1963]; eingegangen am 28. November 1962)

Das Infrarotspektrum von ungefärbtem  $\alpha$ -Korund und von Rubinen mit bis zu 0,5%  $Cr_2O_3$  wurde im Wellenzahlbereich von 300 bis 3000  $cm^{-1}$  mit polarisiertem Licht untersucht. Aus Reflexionsmessungen bei verschiedenen Einfallswinkeln sowie Absorptionsmessungen wurden die optischen Konstanten  $n$  und  $\kappa$  und daraus der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon''$  ermittelt. Das Schwingungsspektrum ist im untersuchten Konzentrationsbereich unabhängig von der Chromkonzentration. Es ist charakterisiert durch drei starke Banden mit Polarisation parallel zur optischen Achse und fünf Banden senkrecht dazu, die jeweils einem auffallend breiten, kontinuierlichen Untergrund überlagert sind.

Im Zusammenhang mit der Verstärkung elektromagnetischer Wellen durch erzwungene Emission (Maser, Laser) hat der Rubin in letzter Zeit sehr großes Interesse gefunden. Bekanntlich handelt es sich dabei um Einkristalle aus  $\alpha$ -Korund  $Al_2O_3$  (Kristallsymmetrie  $D_{3d}^6$ ), in welche dreiwertige Chrom-Ionen  $Cr^{3+}$  isomorph eingelagert sind. In allen Fällen werden synthetische Kristalle verwendet, die bisher vorwiegend nach dem VERNEUIL-Verfahren hergestellt werden. Die von den  $Cr^{3+}$ -Ionen herrührende Absorption liegt im sichtbaren und

ultravioletten Bereich und ist ausführlich untersucht worden<sup>1, 2</sup>. Die optischen Eigenschaften des Grundgitters, d. h. des ungefärbten  $\alpha$ -Korunds, sind für verschiedene Wellenlängengebiete bekannt. Die Durchlässigkeit wurde von der UV-Absorptionskante<sup>3, 4</sup> bis ins nahe Infrarot<sup>5, 6</sup> gemessen. Ebenso wurden Brechungsindex<sup>7, 8</sup> und Doppelbrechung<sup>8</sup> in diesem Bereich untersucht. Im langwelligen Infrarot liegen ältere Reststrahlungsmessungen<sup>9</sup> sowie ganz neue Dispersionsmessungen bei Wellenzahlen zwischen 10 und 100  $cm^{-1}$ <sup>10</sup> bzw. zwischen 30 und 250  $cm^{-1}$ <sup>11</sup> vor.

<sup>1</sup> S. SUGANO u. I. TSUJIKAWA, J. Phys. Soc., Japan **13**, 880, 899 [1958]; dort weitere Literatur.

<sup>2</sup> T. H. MAIMAN u. Mitarb., Phys. Rev. **123**, 1151 [1961]; dort weitere Literatur.

<sup>3</sup> A. LINZ JR. u. R. E. NEWNHAM, Phys. Rev. **123**, 500 [1961].

<sup>4</sup> R. BAUPLE, A. GILLES, J. RAMOND u. B. VODAR, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 788 [1950].

<sup>5</sup> R. W. KEBLER, nach Handb. d. Physik, Verlag Springer, Berlin 1958, Bd. 26, S. 793.

<sup>6</sup> U. P. OPPENHEIM u. U. EVEN, J. Opt. Soc. Amer. **52**, 1078 [1962].

<sup>7</sup> I. H. MALTISON, F. V. MURPHY u. W. S. RODNEY, J. Opt. Soc. Amer. **48**, 72 [1958].

<sup>8</sup> M. A. JEPPESEN, J. Opt. Soc. Amer. **48**, 629 [1958].

<sup>9</sup> M. PARODI, C. R. Acad. Sci., Paris **205**, 906 [1937].

<sup>10</sup> E. V. LOEWENSTEIN, J. Opt. Soc. Amer. **51**, 108 [1961].

<sup>11</sup> S. ROBERTS u. D. D. COON, J. Opt. Soc. Amer. **52**, 1023 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Da die Kenntnis der Gitterschwingungen u. a. für die Energieübertragung im System der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen von Bedeutung ist, wurde ergänzend das Schwingungsspektrum des Rubins im infraroten Spektralbereich von 300 bis  $3000\text{ cm}^{-1}$  (entsprechend etwa 33 bis  $3,3\text{ }\mu$  Wellenlänge) untersucht.

## Experimentelle Angaben

### a) Optische Messungen

Im einzelnen wurden Brechungsindex  $n$  und Absorptionsindex  $\kappa$  der optisch einachsigen Kristalle für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl bestimmt. In Gebieten schwacher Absorption wurden dazu die Durchlässigkeit planparalleler Platten bzw. Plättchen sowie die Reflexion bei nahezu senkrechtem Einfall gemessen, während in den Spektralbereichen mit starker Absorption die gesuchten Größen aus Reflexionsmessungen von linear polarisiertem Licht bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln ermittelt wurden. Einzelheiten über diese Methode sowie über das dafür entwickelte graphische Auswertverfahren sind in einer früheren Arbeit<sup>12</sup> ausführlich angegeben worden.

Für die Messungen wurde ein Leitz-Infrarotspektrograph mit NaCl-, KBr- und CsBr-Prismen verwendet, der durch die Mikro-Absorptionseinrichtung und ein Zusatzgerät für Reflexionsmessungen bei variablen Einfallswinkeln<sup>12</sup> ergänzt wurde.

### b) Präparation der Proben

Die Untersuchungen wurden an mehreren Rubinen verschiedener Herkunft mit 0,04% und 0,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sowie an ungefärbtem Korund durchgeführt. Zum Vergleich wurde außerdem die Reflexion an der planpolierten Fläche eines guten Laser-Rubins mit  $3/8''$  Durchmesser registriert.

Aus den Schmelzbirnen wurden planparallele Platten geschnitten, bei denen jeweils eine Kante parallel zur optischen c-Achse lag. Zu ihrer Bestimmung mit polarisiertem Licht diente eine Methode, die speziell für Rubin-Birnen entwickelt worden ist<sup>13</sup>. Die beschriebene Anordnung haben wir insofern modifiziert, als der Kristall in derselben Halterung geschliffen werden kann, in welcher auch die Richtung der optischen Achse bestimmt wird. Der Rubin wird dazu von Anfang an in die drehbar gelagerte Fassung fest eingekittet. Diese kann nach Bestimmung der Winkel in dem massiv ausgeführten quaderförmigen Lagerbock festgeschraubt werden und mit diesem in einen schwenkbaren Maschinenschraubstock eingespannt werden. Mittels einer Horizontalschleifmaschine wird dann eine Fläche senkrecht zur optischen Achse angeschliffen. Fehler, die sonst beim Übertragen der gemessenen Winkel auf den Kristall und beim Einrichten der unregelmäßig geform-

ten Stücke auf der Schleifmaschine entstehen können, treten auf diese Weise nicht mehr auf.

Die Platten bzw. Plättchen für die Absorptionsmessungen hatten Dicken von 6 mm bis  $35\text{ }\mu$ . Für die Reflexionsmessungen dienten Platten von ca.  $16\text{ mm} \times 23\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ , die sowohl im frisch polierten Zustand als auch nach Temperung bei Temperaturen bis  $1500^\circ\text{C}$  gemessen wurden.

## Meßergebnisse

### a) Einflüsse von Konzentration und Bearbeitung

Es zeigte sich, daß zwischen den Rubinen verschiedener Herkunft hinsichtlich ihres IR-Spektrums kein meßbarer Unterschied bestand. Ebenso fanden wir im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit von der Chrom-Konzentration. Das heißt das IR-Spektrum von Rubin mit bis zu 0,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist dasselbe wie das des ungefärbten Korunds. Die nachfolgenden Meßergebnisse, die zum größten Teil an Proben mit 0,04%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gewonnen wurden, gelten daher für den ganzen genannten Konzentrationsbereich.

Einen beträchtlichen Einfluß auf die Reflexion einer Rubinoberfläche ergab dagegen das Schleifen und Polieren mit Diamantpulver. Die Reflexion einer polierten Oberfläche verändert sich im Wellenzahlenbereich von  $500 - 700\text{ cm}^{-1}$ , wenn man die Probe nach dem Polieren mehrere Stunden temperiert (Abb. 1 a u. 1 b). Durch Vergleichsmessungen ist sichergestellt, daß die Erniedrigung der Reflexion nicht durch zurückgebliebene Reste von Schleifmittel oder von abpoliertem Rubin-Pulver verursacht wird.

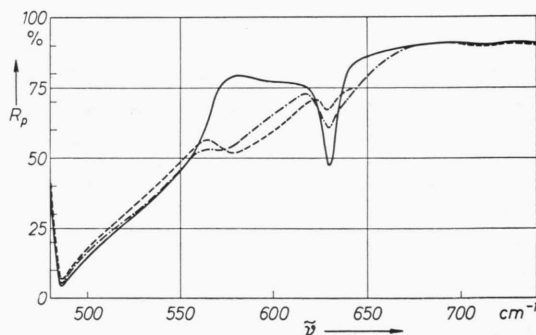


Abb. 1 a. Reflexionsfaktor  $R_p$  von Rubin nach 12stündiger Temperung. Einfallswinkel  $20^\circ$ , Polarisation parallel zur Einfallsebene,  $\mathcal{E} \perp c$ . — ungetempert, - - - getempert bei  $500^\circ\text{C}$ , — · — getempert bei  $1200^\circ\text{C}$ .

<sup>12</sup> H. G. HÄFELE, Z. Phys. **168**, 530 [1962].

<sup>13</sup> R. D. MATTUCK u. W. M. P. STRANDBERG, Rev. Sci. Instrum. **30**, 195 [1959].

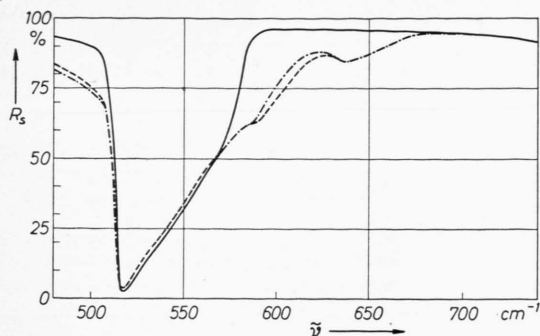


Abb. 1 b. Reflexionsfaktor  $R_s$  von Rubin nach 12stündiger Temperung. Einfallswinkel  $20^\circ$ , Polarisation senkrecht zur Einfallsebene,  $\mathcal{E} \perp c$ . — — — ungetempert, — · — · — getempert bei  $500^\circ\text{C}$ , — — — getempert bei  $1200^\circ\text{C}$ .

Man muß daher annehmen, daß beim Bearbeiten der Kristalle der Ordnungszustand des massiven Materials an der Oberfläche gestört wird und daß diese Fehler erst beim Tempern wieder ausgeheilt werden. Eine ähnliche Beobachtung hatten wir schon früher an polierten Oberflächen von MgO-Einkristallen gemacht<sup>14</sup>, deren IR-Reflexion erst nach einer Temperung derjenigen frischer Spaltflächen entspricht.

#### b) Optische Konstanten

Als Ergebnis der Messungen sind in den folgenden Abbildungen die optischen Konstanten dargestellt. Abb. 2 zeigt den Absorptionsindex  $\kappa$  im Ge-

biet der kurzwelligen Ausläuferabsorption für beide Polarisationsrichtungen.  $\kappa$  fällt zwischen  $2000$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  steil ab, weshalb Rubinplatten von einigen mm Dicke im nahen Infrarot bis etwa  $5\text{ }\mu$  Wellenlänge durchlässig sind. Nach längeren Wellen zu steigt der Absorptionsindex stetig an, bis er im

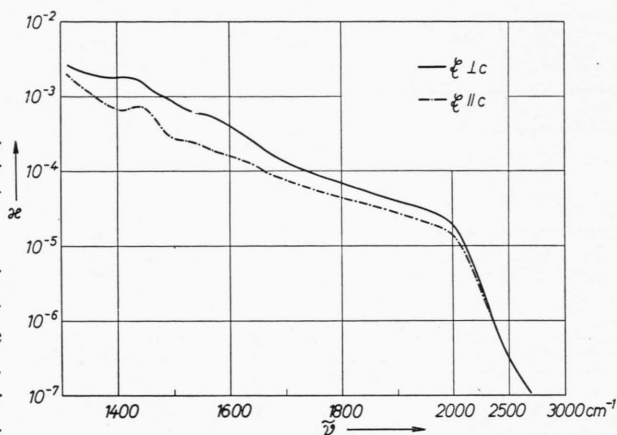


Abb. 2. Absorptionsindex  $\kappa$  von Rubin im Gebiet der kurzwelligen Ausläuferabsorption. —  $\mathcal{E} \perp c$ , — · —  $\mathcal{E} \parallel c$ . Der Abszissenmaßstab ist von  $2000\text{ cm}^{-1}$  an verkürzt.

Bereich der infraroten Grundschrwingungen die üblichen Werte von der Größenordnung 10 erreicht. Dieser Spektralbereich ist in den Abb. 3 a und 3 b dargestellt, wo neben  $\kappa$  auch der Brechungsindex  $n$

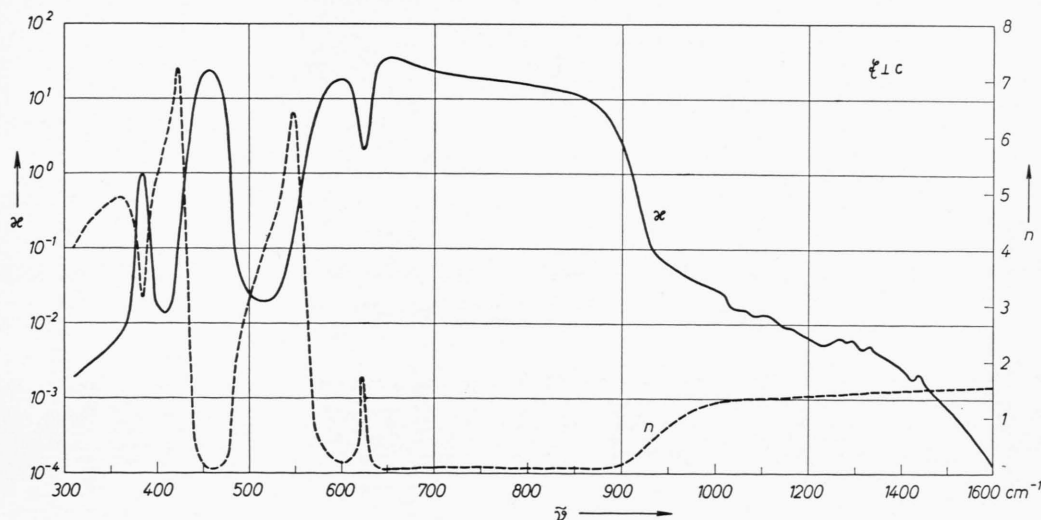


Abb. 3 a. Absorptionsindex  $\kappa$  und Brechungsindex  $n$  für Rubin ( $0,04\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ). Polarisation  $\mathcal{E} \perp c$ , ordentlicher Strahl. Der Abszissenmaßstab ist von  $1000\text{ cm}^{-1}$  an verkürzt.

<sup>14</sup> H. G. HÄFELE, Ann. Phys., Lpz., z. Zt. im Druck.

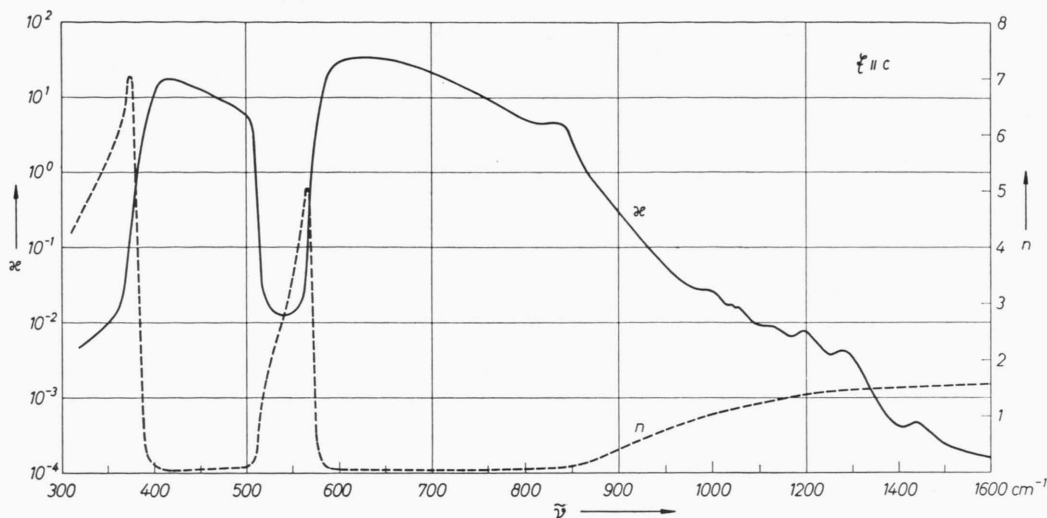


Abb. 3 b. Absorptionsindex  $\kappa$  und Brechungsindex  $n$  für Rubin (0,04%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Polarisation  $\mathcal{E} \parallel c$ , außerordentlicher Strahl. Der Abszissenmaßstab ist von  $1000 \text{ cm}^{-1}$  an verkürzt.

aufgetragen ist. In der Verschiedenheit der beiden senkrecht zueinander polarisierten Spektren tritt die optische Anisotropie des Rubins deutlich hervor.

Die Frequenzen der Eigenschwingungen werden bekanntlich in erster Näherung durch die Maxima des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten, d. h. der Größe  $\epsilon'' = 2 n^2 \kappa$  geliefert. Diese Funktion ist für die beiden Spektren in Abb. 4 angegeben und aus ihr wurden schließlich die Schwingungsfrequenzen in Tab. 1 gewonnen.

### Diskussion der Meßergebnisse

Es ist anzunehmen, daß durch den isomorphen Einbau von Chromoxyd in das Korundgitter dessen Spektrum prinzipiell in zweifacher Weise verändert wird. Einmal können neue Banden auftreten, die den Eigenschwingungen der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gruppen (modifiziert durch das umgebende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitter) entsprechen. Zum anderen können die Schwingungsfrequenzen des Korundgitters etwas erniedrigt werden. Denn

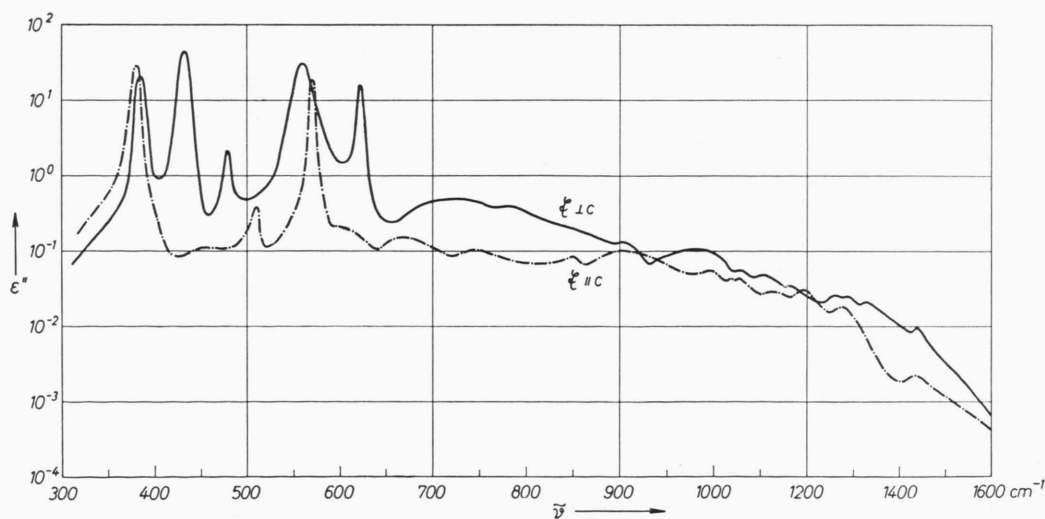


Abb. 4. Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon'' = 2 n^2 \kappa$  für den ordentlichen Strahl ( $\mathcal{E} \perp c$ ) und für den außerordentlichen Strahl ( $\mathcal{E} \parallel c$ ). Der Abszissenmaßstab ist von  $1000 \text{ cm}^{-1}$  an verkürzt.



Schwingung parallel zur optischen Achse		Schwingung senkrecht zur optischen Achse	
Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Wellenlänge $\lambda$ [ $\mu$ ]	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Wellenlänge $\lambda$ [ $\mu$ ]
1970	5,08	1970	5,08
1550	6,45	1610	6,21
1446	6,92	1446	6,92
1331	7,51	1435	6,97
1290	7,75	1282	7,8
1255	7,96	1196	8,36
1161	8,61	1163	8,6
1105	9,05	1130	8,85
1065	9,39	1061	9,42
980	10,20	1040	9,62
903	11,07	1000	10,0
785	12,74	903	11,07
730	13,7	850	11,76
622 S	16,08	745	13,42
560 S	17,86	670	14,93
479 S	20,88	610	16,39
432 S	23,15	570 S	17,54
385 S	25,97	510 S	19,61
		455	21,98
		380 S	26,32

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen des Rubins.  
S=starke Bande, Grundschiwingung.

es ist aus röntgenographischen Untersuchungen der Mischkristallreihe  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  bekannt<sup>3, 15, 16</sup>, daß die Gitterkonstante des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit steigendem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt zunimmt, weil der Ionenradius des Cr größer ist als der des Al. Beide Einflüsse sind aber nach den vorliegenden Messungen bei der geringen Chromkonzentration noch nicht zu beobachten.

Etwas auffallend ist die Tatsache, daß in den gemessenen Spektren zum Teil recht breite, strukturelose Banden auftreten, insbesondere in den Gebieten von 650 bis 950 cm<sup>-1</sup> im Spektrum des ordentlichen Strahls (Abb. 3 a) und von 600–900 cm<sup>-1</sup> für den außerordentlichen Strahl (Abb. 3 b). Auch im Bereich der Ober- und Kombinationsschwingun-

gen (in beiden Spektren für  $\tilde{\nu} > 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigt  $\kappa$  einen ziemlich monotonen Verlauf mit nur schwach ausgeprägten Maxima. In der Darstellung von  $\epsilon''$  (Abb. 4) wird dies noch deutlicher. Die charakteristischen, diskreten Banden der Grundschiwingungen sind einem breiten Untergrund von praktisch kontinuierlich verteilten Gitterschwingungen überlagert.

Es erhebt sich die Frage, ob diese Eigenschaft für das Korundgitter charakteristisch ist, oder ob sie durch einen unvollkommenen Kristallbau der synthetischen Rubine bedingt ist. Bei dem relativ groben Herstellungsverfahren ist letzteres nicht von vornherein auszuschließen. Wir nehmen jedoch an, daß der kontinuierliche Untergrund des Schwingungsspektrums in der Kristallstruktur des Korund mit seiner hexagonal dichtesten Kugelpackung<sup>17</sup> begründet ist. Dafür spricht, daß die diskreten Banden, die sich über den Untergrund erheben, relativ schmal sind und daß das Spektrum des sehr homogenen Laser-Rubins mit dem eines Lagerstein-Rubins übereinstimmt.

Schließlich sollen die vorliegenden Ergebnisse noch mit denen bei längeren Wellen in Zusammenhang gebracht werden. Die von ROBERTS und COON<sup>11</sup> bestimmte Durchlässigkeit einer ca. 1 mm dicken Korund-Platte nimmt von 200 cm<sup>-1</sup> an nach kleinen Wellenzahlen zu monoton zu. Vergleicht man die Werte von  $n$  und  $\kappa$  mit den von uns oberhalb 300 cm<sup>-1</sup> ermittelten, so findet man, daß sie nahezu stetig ineinander übergehen. Es bedarf daher einer zusätzlichen Untersuchung, um zu klären, ob in dem Zwischengebiet von 200–300 cm<sup>-1</sup> noch zwei Grundschiwingungen liegen, wie sie auf Grund der Reststrahlungsmessungen<sup>9</sup> (Reflexionsmaxima bei 244 und 194 cm<sup>-1</sup>) vorliegen sollten.

<sup>15</sup> J. GRAHAM, Phys. Chem. Solids **17**, 18 [1960].

<sup>16</sup> G. SCHULTZ, Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore, Akademie-Verlag, Berlin 1960, S. 219–222.

<sup>17</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, I. Band, 4. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1955.