

Absorptions- und Emissionsspektrum von V^{2+}/V^{3+} in Beryllen

K. Schmetzer

Mineralogisches Institut der Universität Heidelberg

und

H. H. Eysel

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1458–1460 [1974]; eingegangen am 22. Juli 1974)

Absorption and Emission Spectra of V^{2+}/V^{3+} Doped Beryls

Absorption and emission spectra of beryls doped with a mixture of less than 0.1% V^{2+} and V^{3+} have been measured. The resulting crystal field parameters are:

$$\begin{aligned} V^{2+}: \quad Dq &= 1500 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 750 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 3250 \text{ cm}^{-1}; \\ V^{3+}: \quad Dq &= 1750 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 580 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 2480 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Within the frequency range of our spectrometers the V^{3+} is dominating in absorption while V^{2+} produces the observed emission spectrum by superposition of the ${}^4T_2 - {}^4A_2$ fluorescence and ${}^2E - {}^2T - {}^4A_2$ phosphorescence bands. We were not able to observe emission of V^{3+} .

Über die Absorptions- und Emissionsspektren der d-d-Übergänge des V^{2+} und V^{3+} in Sauerstoffkoordination liegen zahlreiche Untersuchungen an dotiertem Magnesiumoxid, Granat und Korund vor^{1–10}.

Absorptionsspektren von vanadinhaltigen Beryllen wurden bereits von Wood und Nassau¹¹ und Beckwith und Troup¹² untersucht und auf der Basis von V^{3+} in oktaedrischer Sauerstoffkoordination interpretiert.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Farbursachen in der Berylgruppe (Schmetzer, Berdinsky und Bank¹³) wurden hier Absorptionsspektren von zahlreichen vanadinhaltigen Beryllen vermessen. Wenn man auch schwache Absorptionen mitberücksichtigt, können diese Spektren aber nur mit dem gleichzeitigen Vorhandensein von V-II und V-III erklärt werden.

Experimentelles

Die hier ausgeführten Messungen beziehen sich auf Berylle von Arasuai, Bezirk Salinas, Minas Gerais, Brasilien. Es wurden 30 verschiedene, größtenteils noch ungeschliffene Steine untersucht. Die Analyse eines Musters mit der Mikrosonde er gab: 0,47% FeO, 0,18% V_2O_3 .

Zur Messung der Absorptionsspektren diente im Bereich von 50 000 bis 11 500 cm^{-1} ein Spektro-

Sonderdruckanforderungen an K. Schmetzer, Mineralogisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 236.

meter Leitz-Unicam SP 800, von 10 000 bis 5000 cm^{-1} ein Perkin-Elmer-Spektrometer Typ 125.

Als Probe für die Emissionsmessungen diente ein quaderförmig geschliffener Einkristall: 15 mm $\parallel c$, 3 × 10 mm $\perp c$. Das Emissionsspektrum wurde auf einem CODERG PH 1 Raman-Spektrometer registriert. Anregung: He-Ne Laser 6328 Å sowie Ar⁺/Kr⁺ Laser 6764 Å, 6471 Å, 5682 Å und 5145 Å. Bei Belichtung mit 5145 Å trat eine lokale Zersetzung ein. Die Emissionsspektren wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 80 °K gemessen. Der elektrische Vektor des linear polarisierten Erregerlichts konnte wahlweise \parallel oder \perp zur c-Achse des Kristalls eingestellt werden.

Ergebnisse

Die Absorptionsspektren zeigten jeweils zwei starke Banden im Bereich um 15 000 und 25 000 cm^{-1} . Sie sind den spinelraubten Übergängen des V^{3+} zuzuordnen.

Das Maximum der erstenen Absorptionsbande verschiebt sich, offenbar abhängig vom V^{2+} -Gehalt, zwischen 15 500 und 15 900 cm^{-1} , gleichzeitig tritt bei 15 000 eine Schulter durch den Übergang ${}^4T_2 - {}^4A_2$ des V^{2+} -Ions auf. Die zweite Bande hat ihr Maximum bei 23 500 cm^{-1} und zeigt eine Schulter zwischen 22 000 und 22 300 cm^{-1} . Diese ordnen wir dem Übergang ${}^4T_1 - {}^4A_2$ des V-II zu. Außerdem wurden sehr schwache, aber wegen ihrer häufigen Reproduzierbarkeit zweifelsfrei echte Banden bei 8 700, 8 855, 14 400, 21 650 und 25 500 cm^{-1}



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 digitized 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.

gefunden. Die Zuordnung wurde nach den Termfolgen für d³- bzw. d²-Ionen nach den graphischen Darstellungen von Berkes¹⁴ getroffen und in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Absorptionsspektrum vanadinhaltiger Beryle.

Absorptionsmaximum [cm ⁻¹]	Zuordnung V ²⁺ (3d ³)	V ³⁺ (3d ²)
8 700		³ T ₁ → ¹ T ₂
8 855		→ ¹ E
14 400	⁴ A ₂ → ² E, ² T	
15 000	→ ⁴ T ₂	
16 300		→ ³ T ₃
21 650	→ ² T ₂ oder	→ ¹ A ₁
22 000	→ ⁴ T ₁	
23 500		→ ³ T ₁
25 500		→ ¹ T ₂

Wegen der unregelmäßigen Form der Proben war die optische Schichtdicke nicht zu ermitteln. Es mußte deshalb auf die Angaben von Extinktionskoeffizienten verzichtet werden. Aus den beobachteten Banden ergeben sich die folgenden Ligandenfeldparameter:

$$\begin{aligned} \text{V}^{2+} (\text{d}^3) : \quad Dq &= 1500 \text{ cm}^{-1}, \\ B &= 750 \text{ cm}^{-1}, \\ C &= 3250 \text{ cm}^{-1} (C/B = 4.3); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{V}^{3+} (\text{d}^2) : \quad Dq &= 1720 \text{ cm}^{-1}, \\ B &= 580 \text{ cm}^{-1}, \\ C &= 2480 \text{ cm}^{-1} (C/B = 4.3). \end{aligned}$$

Neben den oben diskutierten Banden treten noch zwei mäßige Absorptionen bei 12 500 und 27 200 cm⁻¹ auf, die mit dem Gehalt an Eisen-II und Eisen-III in oktaedrischer Koordination erklärt werden (Schmetzer et al.¹³).

Emission

Im oktaedrischen Feld sind bei d²- und d³-Systemen im hier zutreffenden Dq-Bereich die energetisch niedrigsten angeregten Zustände von anderer Spinnmultiplizität als der Grundzustand. Bei Cr³⁺-Komplexen (isoelektronisch mit V²⁺) wurde ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Fluoreszenz oder/und Phosphoreszenz und dem relativen Abstand des untersten spinelauften und spinverbotenen

Übergangs gefunden^{15, 16}. Danach sollte für V²⁺ die Fluoreszenz ⁴T₂ → ⁴A₂ neben der Phosphoreszenz ²E, ²T₁ → ⁴A₂ zu beobachten sein, während für V³⁺ nur die Phosphoreszenz des Übergangs ¹E, ¹T₂ → ³T₁ auftreten sollte. Diese Emission liegt außerhalb des Meßbereichs des verwendeten Spektrometers.

Abbildung 1 zeigt das Emissionsspektrum eines vanadinhaltigen Berylleinkristalls. Außer einem Intensitätsunterschied (Polarisation || c stärker als ⊥ c) konnte keine Abhängigkeit von der Polarisa-

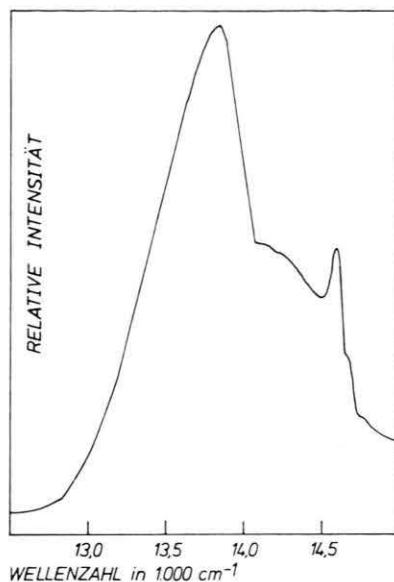


Abb. 1. Emissionsspektrum von V²⁺/V³⁺ in Beryll. Anregung: HeNe Laser; Probe gekühlt auf ~ 80 °K.

tionsrichtung des Erregerlichts festgestellt werden.

Die scharfe Bande bei 14 600 cm⁻¹ wird dem Übergang ²E, ²T → ⁴A₂ des V²⁺ zugeordnet. Die Lage dieser Bande bleibt bei Abkühlung auf 80 cm⁻¹ konstant.

Die starke Bande mit einer Halbwertsbreite von 1800 cm⁻¹ wird als Fluoreszenzbande dem Übergang ⁴T₂ → ⁴A₂ des V²⁺ zugeordnet. Sie liegt bei Raumtemperatur bei 13 450 cm⁻¹ und verschiebt sich bei Abkühlung zu höheren Wellenzahlen (80 °K: 13 850 cm⁻¹).

Wir danken Frl. I. Traub für die Bestimmung des Eisen- und Vanadiumgehalts. Von der Fa. Gebr. Bank, Idar-Oberstein, erhielten wir das gesamte Untersuchungsmaterial. Dafür sei ebenfalls bestens gedankt. Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung.

- ¹ B. Di Bartolo u. R. Peccei, Phys. Rev. **137**, A 6, 1770 [1965].
² E. Feher u. M. D. Sturge, Phys. Rev. **172**, 244 [1968].
³ Z. Goldschmidt, W. Low u. M. Foguel, Phys. Letters **19**, 17 [1965].
⁴ H. U. Rahman u. W. A. Runciman, J. Phys. (L) **4**, 1576 [1971].
⁵ G. E. Stedman, J. Chem. Phys. **51**, 4123 [1969].
⁶ P. J. Stephens u. M. Lowe-Parisean, Phys. Rev. **171**, 322 [1968].
⁷ P. J. Stephens, J. Chem. Phys. **51**, 1995 [1969].
⁸ M. D. Sturge, Phys. Rev. **130**, 639 [1963]; **131**, 1456 [1963].
⁹ F. K. Volgnets u. E. A. Sidorova, Zhur Priklad. Spekt., **14**, 86 [1971] [russ.].
¹⁰ M. G. Weber u. L. A. Riseberg, J. Chem. Phys. **55**, 2032 [1971].
¹¹ D. L. Wood u. K. Nassau, Amer. Min. **53**, 777 [1968].
¹² P. J. Beckwith u. G. J. Troup, Phys. Stat. Sol. (1a) **16**, 181 [1973].
¹³ K. Schmetzer, W. Berdesinski u. H. Bank, Z. dt. Gem. Ges. **23**, 5 [1974].
¹⁴ J. S. Berkes, Mat. res. lab. Monograph No. 2 (1968), Pennsylvania State University.
¹⁵ I. C. Hempel u. F. A. Matsen, J. Phys. Chem. **73**, 2502 [1969].
¹⁶ A. G. Paulusz u. H. L. Burrus, Chem. Phys. Lett. **17**, 527 [1972].