

MARIA CZAJA

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF COLOURED, SYNTHETIC CORUNDUMS AND SPINELS PRODUCED IN SKAWINA

The author presents electronic absorption, excitation and luminescence spectra of the α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 and spinel colour varieties, synthesised at Research and Development Laboratories of the Aluminium Plant in Skawina near Kraków. Different crystal growth orientation, concentration of impurity ions and the presence of more than one colouring ion were recognized as main reasons of colour changes. Luminescence spectra of Cr^{3+} ions in strong crystal field were measured in all corundum, γ -aluminium oxide and spinel crystals, and in the samples of cubic symmetry the crystal field has a higher symmetry. All spinel colour varieties are non-stoichiometric, the $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio was found to be 1:2.6. The results indicate tetrahedral coordination of Co^{2+} in the spinels and Mn^{2+} in the γ - Al_2O_3 .

MINERALOGIA POLONICA

Vol. 31, No 1, 2001

MARIA CZAJA

WŁASNOŚCI SPEKTROSKOPOWE KOLOROWYCH SYNTETYCZNYCH KORUNDÓW I SPINELI WYTWORZONYCH W SKAWINIE

Ponad 20 lat temu zbiory okazów mineralogicznych Zakładu Mineralogii Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego dzięki staraniom jego ówczesnego Kierownika, Profesora Witolda Żabińskiego, wzbogaciły się o surowce, półprodukty i produkty końcowe czyli kryształy syntetyczne uzyskiwane w Zakładach Doświadczalnych Huty Aluminium w Skawinie. Jednak dopiero ostatnio postanowiono sprawdzić informacje o tych polskich kamieniach ozdobnych, pojawiające się w literaturze popularnonaukowej. Przedstawiona praca prezentuje widma absorpcji, ekscytacji i luminescencji jonów chromu, manganu, wanadu i kobaltu obecnych w formie domieszek w syntetycznych korundach i spinelach. Charakterystykę tych substancji uzupełniono wynikami badań rentgenowskich i chemicznych.

Syntetyczne korundy i spinele są od wielu lat cenione jako kryształy laserowe. Porównując wyniki własne z danymi literaturowymi przedstawiono następujące wnioski.

1. Syntetyczne korundy ze Skawiny wzrastały w różnych kierunkach krystalograficznych: odmiany rubinowe - prostopadle do osi Z, odmiana żółta (zwana padparadżą) - równoległe do osi Z, natomiast odmiany szaro-fioletowa (znana pod handlową nazwą ametystu) oraz odmiana niebiesko-zielona (określana jako „aleksandryt”) mają kierunki wzrostu tworzące z osią Z kąt 60° .
2. Głównym jonem barwiącym korundy jest Cr^{3+} . Widmo absorpcyjne tego jonu w strukturze korundu, gdzie udział członu trygonalnego w symetrii pola krystalicznego jest znaczny, wykazuje znaczny pleochroizm. Jest on główną przyczyną obserwowanej różnicy barw odmiany żółtej i różowej. Wzrost zawartości jonów chromu nadaje korundom intensywniejszą rubinową barwę. Nieprawdziwe przy tym okazały się postulaty, że żółta barwa korundu spowodowana jest obecnością jonów Cr^{4+} lub Ni^{2+} . Nie zarejestrowano pasm absorpcji od

tych jonów wbudowanych na pozycje oktaedryczne.

3. Wprowadzenie w sieć korundu znacznej liczby jonów V^{3+} powoduje przesunięcie niżej energetycznego pasma absorpcji w stronę dłuższych fal, a przez to otwarcie okna przepuszczalności na zakres barwy zielonej (490 nm na widmie niebieskozielonego korundu-Fig.3a). Natomiast silna absorpcja w zakresie ultrafioletu spowodowana efektem przeniesienia ładunku Fe-O powoduje wzmocnienie odcieni szarości dla „ametystu”.

4. Syntetyczne spinele okazały się być niestechiometrycznymi tlenkami $MgO \cdot Al_2O_3$ 1:2,6.

Jony kobaltu wbudowane w taki spinel zajmują pozycje tetraedryczne i odznaczają się intensywnymi pasmami absorpcyjnymi. Przejście emisyjne między wzbudzonymi wzbronionym a podstawowym poziomem energetycznym jest intensywne tylko w niskich temperaturach.

5. Zielony kryształ ze Skawiny znany jako „szmaragd” to regularna faza $\gamma-Al_2O_3$. Swoje zabarwienie zawdzięcza głównie jonom manganu Mn^{2+} , zajmującym pozycje tetraedryczne. Jony te są również odpowiedzialne za intensywną luminescencję.

6. Jony chromu obecne są także w syntetycznych niebieskich spinelach i w zielonym kryształach $\gamma-Al_2O_3$. Krystaliczne pole ligandów odznacza się jednak w tych kryształach wyższą symetrią, niż w kryształach korundu. Linia emisyjna nie jest rozszczepiona na składowe R_1 i R_2 .

7. Zawartość domieszek t.j. Cr, Co, Mn, V, Ni, Fe, w badanych próbkach była mniejsza od oczekiwanej.