

Комбинационное рассеяние света в монокристалле $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$

© А.В. Егорышева, В.И. Бурков, В.С. Горелик, Ю.Ф. Каргин, В.В. Колташев, В.Г. Плотниченко

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2001 г.)

Впервые исследованы спектры комбинационного рассеяния монокристаллов $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$. Проведено сравнение со спектрами комбинационного рассеяния кристаллов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Vi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Предложено отнесение наиболее интенсивных линий, наблюдаемых в спектре комбинационного рассеяния $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$. Показана перспективность использования кристаллов $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ как ВКР-преобразователей излучения.

Первые монокристаллы $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ были получены в 1983 г. [1] как потенциальные люминофоры с высокой лучевой прочностью. До настоящего времени свойства этих материалов практически не изучены. Известно [2], что край поглощения $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ соответствует 290 nm. При температуре ниже 150 K в этих кристаллах наблюдается голубая люминесценция, характерная для многих Vi-содержащих кристаллов [3]. Максимум возбуждения люминесценции находится в области 265 nm. Бесструктурная полоса излучения имеет максимум при 460 nm, что указывает на большую величину сдвига Стокса $\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$ [2]. В ИК-спектре $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ в области $300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ при $T = 300 \text{ K}$ насчитывается до 28 перекрывающихся уширенных полос [4]. Однако детальное изучение ИК-спектра этого кристалла не проводилось. Отсутствуют также сведения о спектрах комбинационного рассеяния (КР) $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$.

В настоящей работе поставлена задача получения спектра КР монокристалла $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ и проведения теоретико-группового анализа колебательных возбуждений этого кристалла.

Монокристаллы $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ выращены методом Чохральского. Изучение спектров КР осуществляли с помощью спектрографа T64000 (комбинационного микроскопа), на выходе которого находится многоэлементный приемник, охлаждаемый жидким азотом. Спектры КР регистрировали в диапазоне $20\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$. Спектральное разрешение при регистрации спектров соответствовало 1 cm^{-1} . Возбуждение спектра КР осуществлялось аргоновым лазером ($\lambda = 488.0 \text{ nm}$, мощность 100 mW). Использовалась геометрия обратного рассеяния при апертуре 1:2. При этом время регистрации одного спектра составляло $\sim 1 \text{ min}$. С учетом того, что длина волны возбуждающего излучения лежит в области прозрачности исследованных кристаллов, существенный разогрев образцов не происходил. Исследования проводили на образцах, расколотых по плоскости спайности, соответствующей кристаллографической плоскости (001).

На рис. 1 представлен спектр КР $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ в области $20\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$. Спектр содержит большое число перекрывающихся полос. Исключением являются две узкие (полушириной $\sim 1.5\text{--}2.0 \text{ cm}^{-1}$) линии при 66 и 147 cm^{-1} , интенсивность которых на порядок превышает интенсивности большинства линий в спектре. Третья по интенсивности линия в спектре наблюдается при

683 cm^{-1} в диапазоне, соответствующем слабым линиям. Всего в спектре КР $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ при комнатной температуре удается выделить 38 полос (табл. 1). Однако асимметричная форма полос свидетельствует о присутствии в колебательном спектре существенно большего числа мод. Необходимо отметить, что положения линий в КР- (рис. 1) и ИК-спектрах [4] $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ не совпадают.

Орторомбическая ячейка кристалла $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ содержит четыре формульные единицы и относится к пространственной группе симметрии $D_{2h}^{16}\text{-Pnma}$ [5]. В структуре этого соединения можно выделить две группы атомов: $[\text{OVi}_3]^{7+}$ и $[\text{V}_5\text{O}_{11}]^{7-}$. Симметрия треугольника $[\text{OVi}_3]^{7+}$ (D_{3h}) в решетке $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ понижается до C_s . Сложный анион $[\text{V}_5\text{O}_{11}]^{7-}$ состоит из двух несимметричных колец, лежащих в перпендикулярных плоскостях и образованных двумя $[\text{V}(1)\text{O}_4]$ - и $[\text{V}(2)\text{O}_4]$ -тетраэдрами (позиционная симметрия C_s) и тремя $[\text{VO}_3]$ -группами. Позиционная симметрия атома $\text{V}(3)$ в одном из треугольников C_s , в двух других треугольниках атомы $\text{V}(4)$ занимают общие положения.

Таблица 1. Частота (cm^{-1}) и интенсивность ($1/s^*$) полос в спектрах КР кристаллов $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$

| № | Частота | Интенсивность | № | Частота | Интенсивность |
|----|---------|---------------|----|---------|---------------|
| 1 | 50.0 | 10 | 20 | 393.6 | 18 |
| 2 | 66.5 | 140 | 21 | 412.7 | 5 |
| 3 | 79.5 | 32 | 22 | 439.0 | 17 |
| 4 | 86.4 | 11 | 23 | 452.1 | 6 |
| 5 | 91.6 | 4 | 24 | 469.3 | 4 |
| 6 | 100.7 | 5 | 25 | 495.5 | 10 |
| 7 | 110.6 | 3 | 26 | 553.1 | 4 |
| 8 | 118.9 | 8 | 27 | 584.3 | 10 |
| 9 | 138.3 | 19 | 28 | 615.7 | 4 |
| 10 | 146.4 | 216 | 29 | 628.8 | 9 |
| 11 | 159.9 | 11 | 30 | 637.9 | 4 |
| 12 | 166.9 | 13 | 31 | 683.3 | 35 |
| 13 | 193.3 | 14 | 32 | 699.4 | 14 |
| 14 | 198.5 | 28 | 33 | 733.7 | 5 |
| 15 | 213.2 | 21 | 34 | 766.0 | 8 |
| 16 | 237.4 | 8 | 35 | 822.6 | 8 |
| 17 | 289.3 | 25 | 36 | 837.8 | 6 |
| 18 | 339.1 | 9 | 37 | 849.9 | 5 |
| 19 | 355.2 | 13 | 38 | 892.3 | 7 |

* — число фотонов в секунду.

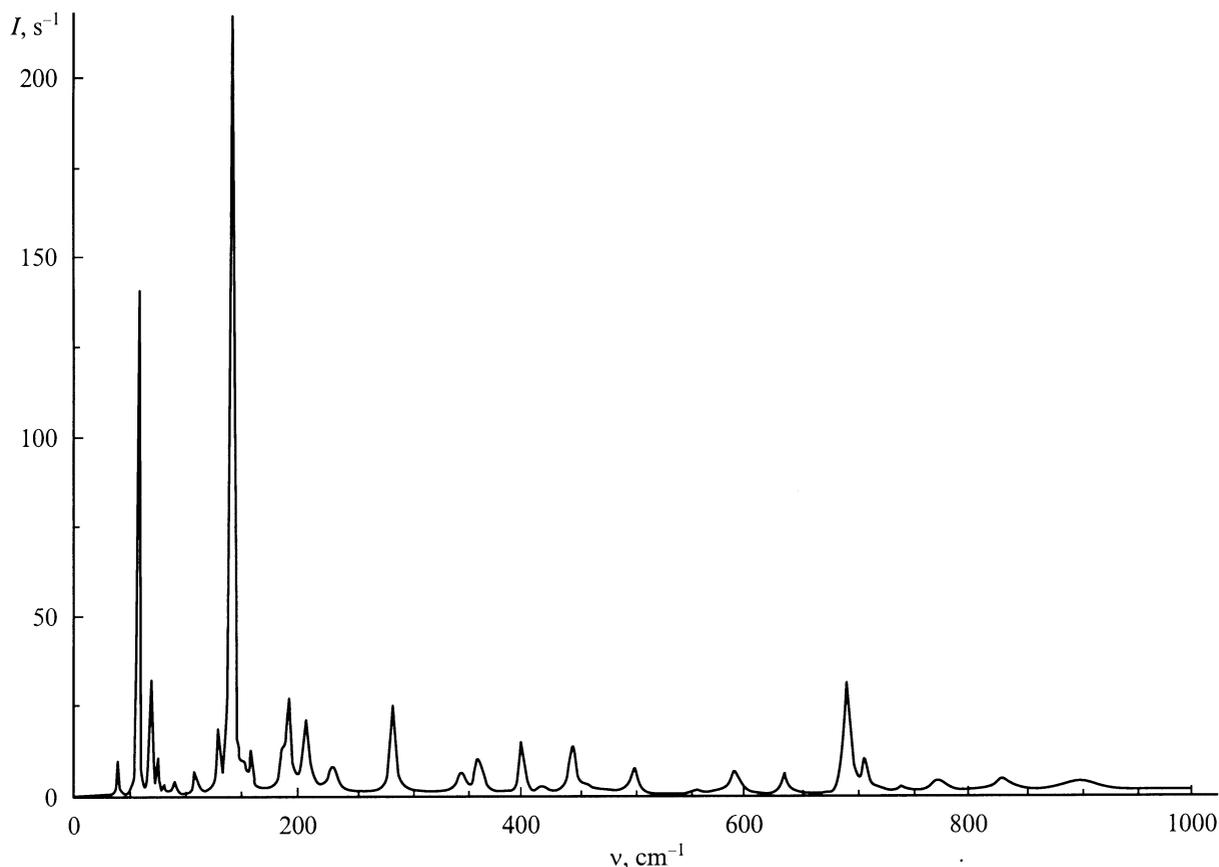


Рис. 1. Спектр КР монокристалла $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$.

С помощью теоретико-группового анализа симметрии нормальных колебаний с волновым вектором $k = 0$ может быть установлена корреляция между колебаниями изолированных групп, образующих структуру $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, и колебаниями кристалла (табл. 2). Для треугольников $[\text{B}(4)\text{O}_3]$, соответствующих общим положениям в решетке $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, каждое из колебаний изолированной группы $[\text{BO}_3]$ комплекса будет порождать все восемь колебаний группы D_{2h} . Пользуясь неприводимыми представлениями групп D_{3h} и T_d можно установить распределение колебаний на внутренние и внешние для комплексов

$[\text{OVi}_3]^{7+}$, $[\text{B}(3)\text{O}_3]^{3-}$ и $[\text{B}(1)\text{O}_4]^{5-}$, $[\text{B}(2)\text{O}_4]^{5-}$ соответственно (табл. 3).

Нетрудно убедиться, что распределение по неприводимым представлениям 237 оптических колебаний кристаллической решетки $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ имеет вид

$$\Gamma_{\text{vibr}}^{\text{opt}} = (34A_g + 26B_{1g} + 26B_{2g} + 34B_{3g}) + (26A_u + 33B_{1u} + 33B_{2u} + 25B_{3u}).$$

Из них 128 — внутренние нормальные колебания, 56 — либрационные и 53 — трансляционные (табл. 4).

Таблица 2. Корреляция между колебаниями изолированных комплексов и колебаниями кристалла

| Учет симметрии изолированного комплекса | Учет группы позиционной симметрии | Учет точечной симметрии кристалла |
|---|-----------------------------------|--|
| $[\text{OVi}_3]^{7+}$, $[\text{B}(3)\text{O}_3]^{3-}$ | | |
| D_{3h} A'_1, A''_2, E', E'' A'_2, E', E'' | C_s A' A'' | D_{2h} $A_g, B_{3g}, B_{1u}, B_{2u}$ $B_{1g}, B_{2g}, A_u, B_{3u}$ |
| $[\text{B}(1)\text{O}_4]^{5-}$, $[\text{B}(2)\text{O}_4]^{5-}$ | | |
| T_d $A_1, E, F_1, 2F_2$ $A_2, E, 2F_1, F_2$ | C_s A' A'' | D_{2h} $A_g, B_{3g}, B_{1u}, B_{2u}$ $B_{1g}, B_{2g}, A_u, B_{3u}$ |

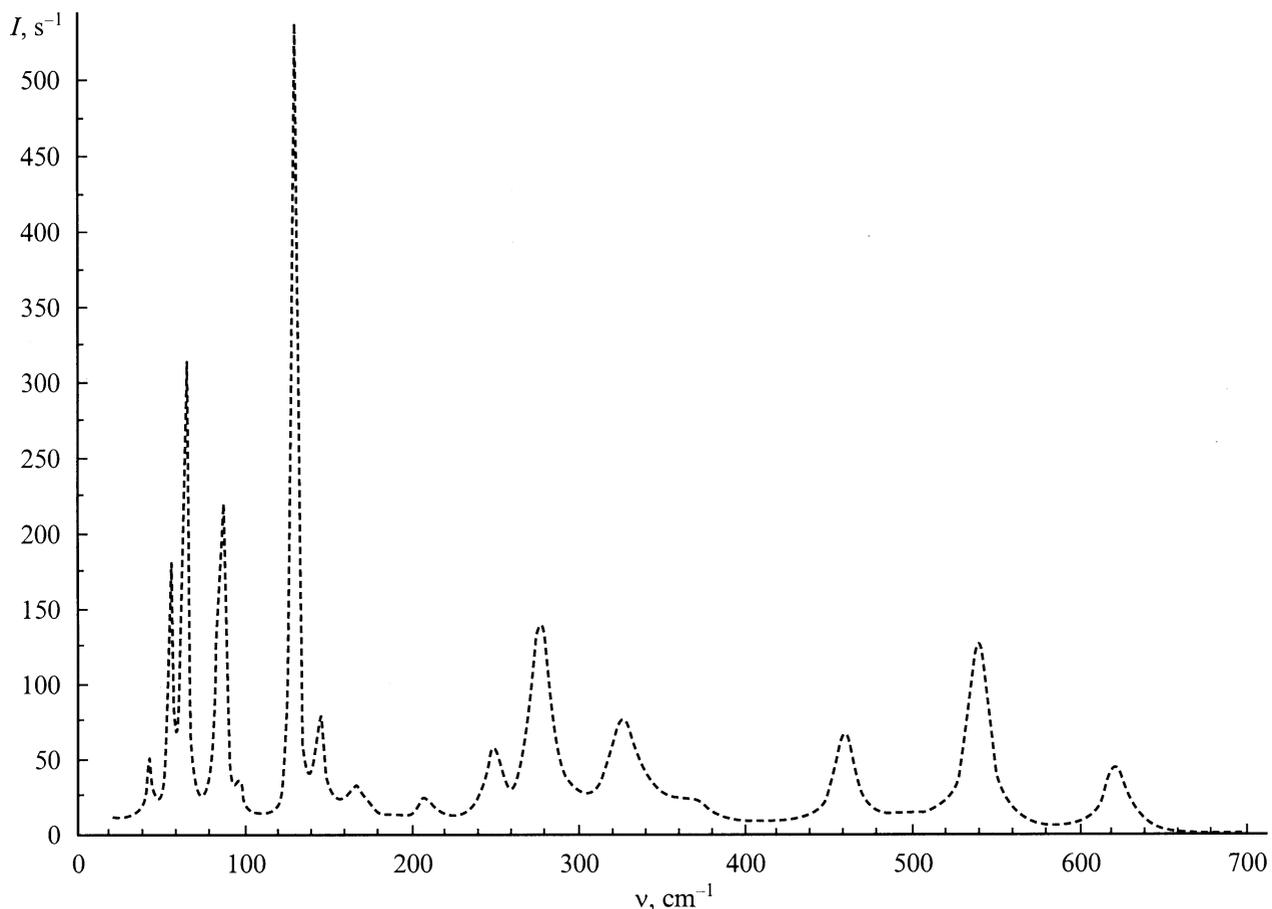


Рис. 2. Спектр КР монокристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, грани образца соответствовали кристаллографическим плоскостям $\{100\}$.

Учитывая центросимметричность кристалла, в спектре КР следует ожидать появления колебаний симметрии A_g, B_{1g}, B_{2g} и B_{3g} , всего 120 колебаний. В ИК-спектре активными будут колебания A_u, B_{1u}, B_{2u} и B_{3u} . Этим объясняются различия в положении и интенсивности линий, наблюдаемых в спектре КР (рис. 1) и ИК-спектре [4].

Таблица 3. Распределение колебаний комплексов $[\text{OBi}_3]^{7+}$, $[\text{VO}_3]^{3-}$ (D_{3h}) и $[\text{VO}_4]^{5-}$ (T_d) на внутренние и внешние

| Группа симметрии | Колебания | | |
|------------------|---------------------|--------------|----------------|
| | внутренние | либрационные | трансляционные |
| D_{3h} | $A'_1 + 2E' + A'_2$ | $A'_2 + E''$ | $E' + A'_2$ |
| T_d | $A_1 + E + 2F_2$ | F_1 | F_2 |

Таблица 4. Распределение по неприводимым представлениям оптических колебаний $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$

| Колебания | A_g | B_{1g} | B_{2g} | B_{3g} | A_u | B_{1u} | B_{2u} | B_{3u} |
|----------------|-------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|
| Внутренние | 20 | 12 | 12 | 20 | 12 | 20 | 20 | 12 |
| Либрационные | 6 | 8 | 8 | 6 | 8 | 6 | 6 | 8 |
| Трансляционные | 8 | 6 | 6 | 8 | 6 | 7 | 7 | 5 |

Низкая симметрия кристаллической решетки $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$, определившая число оптических колебаний, обусловила и вид спектра КР, состоящий из малоинтенсивных уширенных полос. При комнатной температуре разрешить все 120 колебаний, активных в спектре КР, не представляется возможным.

Сравнение спектра КР $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ со спектрами моноклинного кристалла $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($C_{2h}^5\text{-}P2_1/c$) [6–8] и кубического кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ($T^3\text{-}123$) (рис. 2) показывает некоторое сходство этих спектров в области $\nu < 150 \text{ cm}^{-1}$. Среди многочисленных интенсивных линий в спектрах $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ наблюдаются узкие линии, по своему положению с точностью до нескольких cm^{-1} совпадающие с линиями при 66 и 147 cm^{-1} , проявляющимися в спектре КР $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$. Как было показано в [6,7], колебания в диапазоне $0\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ в спектре КР $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ относятся к внешним колебаниям атома Bi. В области $\nu > 150 \text{ cm}^{-1}$ лежат либрационные и трансляционные колебания кислорода. Внутренние моды $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ следует искать в области $200\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ [8]. Таким образом, линии при 66 и 147 cm^{-1} в спектре КР $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ следует отнести к либрационным или трансляционным колебаниям атома Bi, что соответствует интерпретации аналогичных линий в спектре КР $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [7].

Таблица 5. Результаты расчета * частот колебаний по длинам Bi–O связей

| Атомы | Расстояния, Å | Частота, cm^{-1} | Атомы | Расстояния, Å | Частота, cm^{-1} |
|--------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
| Bi(1)–O(5) | 2.12 | 452 | Bi(2)–O(3) _{iii} | 2.11 | 464 |
| O(9) _i | 2.23 | 343 | O(5) _{iii} | 2.22 | 352 |
| O(9) _{xx} | 2.23 | 343 | O(7) _i | 2.27 | 310 |

*Расчет по методу [8].

Метод интерпретации спектров КР сложных висмут-кислородных соединений, основанный на полученной эмпирически зависимости между длиной Bi–O связи, силой связи и частотой колебания, предложен в [8]. Наиболее корректные результаты этот метод дает для длин Bi–O связей $< 2.6 \text{ \AA}$, что соответствует области $200\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$, т.е. в области частот внутренних колебаний. Этот метод расчета дает значения характеристических частот, совпадающие в ряде случаев с экспериментально измеренными. Однако детальное обоснование данного метода отсутствует. Воспользовавшись структурными данными [5] и эмпирически полученной зависимостью [8], мы оценили положение линий в спектре КР $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, соответствующих колебаниям коротких (до 2.6 \AA) Bi–O связей (табл. 5). Сравнение расчетных данных (табл. 5) с полученными экспериментально (табл. 1) показывает, что между ними наблюдается хорошая корреляция.

Значительный вклад в спектр КР $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ вносят колебания низкосимметричного полиборатного аниона $[\text{B}_5\text{O}_{11}]^{7-}$, состоящего из двух тетраэдрических $[\text{BO}_4]$ и трех тригональных $[\text{BO}_3]$ групп. Известно [4], что тетраэдру $[\text{BO}_4]$ соответствует четыре нормальных колебания с частотами $\nu_1 \sim 800\text{--}955$, $\nu_2 \sim 400\text{--}600$, $\nu_3 \sim 1000$ и $\nu_4 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$. Частоты нормальных колебаний групп $[\text{BO}_3]$ лежат в диапазонах $\nu_1 \sim 950$, $\nu_2 \sim 650\text{--}800$, $\nu_3 \sim 1100\text{--}1300$ и $\nu_4 \sim 500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Как было показано (табл. 2), низкая позиционная симметрия групп $[\text{BO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$ в кристаллической решетке $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ приводит к расщеплению этих колебаний. Поэтому в спектре КР (рис. 1) колебания этих групп в области $450\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ проявляются в виде ряда малоинтенсивных широких полос, являющихся суперпозицией различных колебаний В–O подрешетки, неразрешимых при комнатной температуре. Наиболее интенсивные полосы в этой области спектра при 680 и 700 cm^{-1} следует отнести к симметричному деформационному колебанию группы $[\text{BO}_3]$, не активному в спектрах КР в рамках симметрии D_{3h} , но разрешенному в случае $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (табл. 2). Положение, интенсивность и форма этого дублета характерна для ИК-спектров Bi-содержащих кристаллов, в которых атом В находится исключительно в тригональном окружении: $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ [4,9].

Интересной особенностью спектров КР кристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ является присутствие в спектре двух линий при 66 и 147 cm^{-1} , интенсивность которых на порядок превосходит интенсивности остальных полос. Интенсив-

ность линии с частотой 147 cm^{-1} примерно в 2 раза меньше интенсивности соответствующей линии в спектре КР кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (рис. 1, 2), что позволяет оценить порядок величины эффективности КР этой линии: $k \sim 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ ster}^{-1}$ [10]. С учетом высокой прозрачности кристалла в широкой области спектра (край фундаментального поглощения $\sim 290 \text{ nm}$), а также того, что кристалл относится к семейству боратов, обладающих высокой лучевой прочностью ($> 1 \text{ GW/cm}^2$), этот материал можно считать весьма перспективным для использования в качестве преобразователя частоты лазерного излучения на основе явления вынужденного КР.

Таким образом, в работе впервые получен спектр КР монокристалла $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$. На основе теоретико-группового анализа дано объяснение расщепления колебаний в кристаллическом поле. Сравнение спектров КР $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ со спектрами изученных ранее $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ позволило дать отнесение наиболее интенсивных линий в спектре КР $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$. Обнаружение в спектре КР $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ двух узких (полушириной $\sim 1.5\text{--}2.0 \text{ cm}^{-1}$) интенсивных линий (коэффициент КР $\sim 10^7 \text{ cm}^{-1} \text{ ster}^{-1}$) открывает возможности для реализации новых ВКР-преобразователей на основе $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$.

Список литературы

- [1] J. Liebertz. Prog. Crystal Growth & Charact. **6**, 361 (1983).
- [2] G. Blasse, E.W. Oomen, J.L., J. Liebertz. Phys. Stat. Sol. **137B**, k77 (1986).
- [3] C.W.M. Timmermans, G. Blasse. J. Solid State Chem. **52**, 222 (1984).
- [4] C.E. Weir, R.A. Schroeder. J. Research NBS **68A**, 5, 465 (1964).
- [5] A. Vegas, F.H. Cano, S. Garcia-Blanco. J. Solid State Chem. **17**, 151 (1976).
- [6] V.N. Denisov, A.N. Ivlev, A.S. Lipin, B.N. Mavrin, V.G. Orlov. J. Phys.: Condens. Matter. **9**, 4967 (1997).
- [7] S.N. Narang, N.D. Patel, V.B. Kartha. J. Mol. Struct. **327**, 221 (1994).
- [8] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs. J. Solid. State. Chem. **97**, 319 (1992).
- [9] Ю.Ф. Каргин, А.В. Егорышева. Неорган. материалы. **34**, 7, 859 (1998).
- [10] Б.Х. Байрамов, Б.П. Захарченя, Р.В. Писарев, З.М. Хашхожев. ФТТ **13**, 11, 3366 (1971).