

10,11

## Структурные превращения в кристаллах $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , содержащих изолированные $[\text{SiO}_4]$ -комплексы: исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

© Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин, А.И. Загуменный, Ю.Д. Заварцев, С.А. Кутовой

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: shukshinve@lst.gpi.ru, sobol@lst.gpi.ru

(Поступила в Редакцию 17 января 2012 г.)

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света как при комнатной, так и при высоких температурах исследованы колебательные спектры монокристаллов оксиапатитов  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Разделены спектры внутренних и внешних колебаний в этих структурах. Исследована трансформация строения оксиапатитов  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  в процессах плавления-кристаллизации, а также при быстрой закалке расплава. Обнаружены инконгруэнтный характер плавления  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , а также формирование новых метастабильных разупорядоченных фаз при быстрой закалке расплава  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

Работа выполнена в рамках гранта МК-816.2010.2 президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых.

### 1. Введение

Монокристаллы силикатов, элементами структуры которых являются изолированные группы  $[\text{SiO}_4]$ , привлекают внимание как материалы квантовой электроники, детекторы ионизирующих излучений и элементов медицинской техники [1–4]. Наибольший интерес представляют силикаты редкоземельных и щелочно-земельных металлов, поскольку именно эти соединения можно синтезировать в виде совершенных монокристаллов, пригодных для технического применения [5–8]. Поскольку синтез этих монокристаллов ведется при высоких температурах из расплава (2300 К), представляет интерес изучение поведения их структуры в процессах плавления-кристаллизации. Такая информация полезна не только с практической, но и с научной точки зрения. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет получить такую информацию благодаря тому, что колебательные спектры групп  $[\text{SiO}_4]$  с сильной ковалентной связью являются индикаторами изменения структуры силикатов. Развитие высокотемпературной спектроскопии КРС дает возможность проследить температурные изменения структуры практически вплоть до плавления тугоплавких силикатов [9]. Ранее такие исследования были проведены на монокристаллах  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  [8,10]. Помимо перечисленных выше силикатов с большой концентрацией основного оксида существует малоизученный класс силикатов с апатит-бертолитовой структурой с формулами  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [11]. Эти материалы также являются потенциальными объектами для использования в качестве детекторов ионизирующих излучений и лазерных материалов. Кроме того, с научной точки зрения

спектры КРС позволяют выявить особенности колебательных спектров этого класса островных силикатов. До сих пор такого рода исследования были затруднены из-за отсутствия монокристаллов  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  с размерами, которые позволили бы исследовать поляризованные спектры КРС. Целью настоящей работы является изучение спектров КРС на монокристаллах  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  с последующей идентификацией внутренних колебаний комплексов  $[\text{SiO}_4]$  в этих структурах при комнатной температуре. Кроме того, в задачи настоящей работы входило исследование поведения спектра внутренних колебаний комплексов  $[\text{SiO}_4]$  при нагревании вплоть до температуры плавления изучаемых силикатов, а также при охлаждении их расплавов.

### 2. Образцы и аппаратура для исследования

Монокристаллы  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  выращивались по методу Чохральского из иридиевых тиглей диаметром 40 мм со скоростью вытягивания 3 мм/ч. Из стехиометрического состава расплава монокристаллов получить не удалось. Все кристаллы были выращены из расплавов, обогащенных оксидом гадолиния.

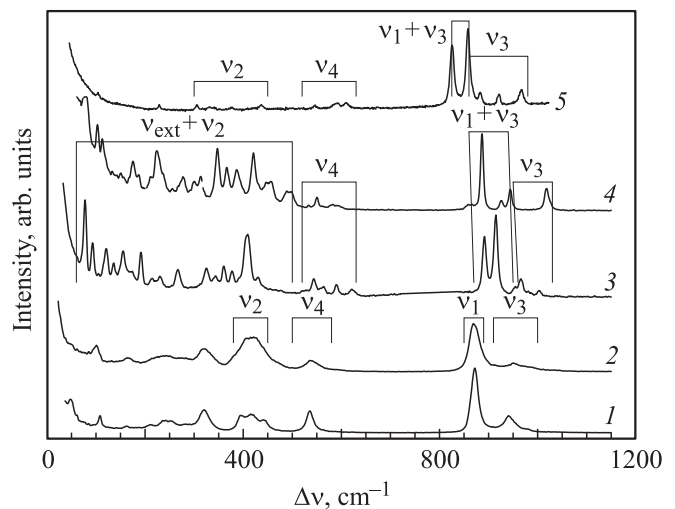
Ориентированные образцы хорошего оптического качества имели размеры  $8 \times 8 \times 3$  мм. При комнатной температуре спектры КРС с разрешением  $2 \text{ cm}^{-1}$  регистрировались на спектрометре Spex-Ramalog 1403 с использованием аргонового лазера (линии 488.0 и 514.5 нм) в качестве источника возбуждения. Для ис-

следования спектров КРС при температурах до 2270 К применялась специально разработанная аппаратура [9]. Спектры регистрировались с разрешением  $3 \text{ cm}^{-1}$ . В этом случае в качестве источника возбуждения использовался лазер на парах меди с длиной волны  $510.6 \text{ nm}$ , работающий в импульсно-периодическом режиме с частотой  $15 \text{ kHz}$  и средней мощностью  $3 \text{ W}$ . В области температур  $300\text{--}1900 \text{ K}$  нагревание образцов проводилось в вертикальной трубчатой печи сопротивления из Pt–30% Rh-проволоки. Температура измерялась термопарой Pt–6% Rh–Pt–30% Rh с точностью  $5 \text{ K}$ . В интервале  $1500\text{--}2180 \text{ K}$  нагревание образца вплоть до плавления проводилось в инертной атмосфере. В качестве нагревателя использовалась Ir-полоса толщиной  $0.1 \text{ mm}$  и размером  $8 \times 35 \text{ mm}$ , через которую пропускался электрический ток. Температура в этом случае измерялась оптическим пирометром с точностью  $50 \text{ K}$ . Образец весом  $5\text{--}7 \text{ mg}$  помещался непосредственно на Ir-полосу, концы которой крепились на водоохлаждаемых контактах. Для экранировки излучения нагревателя применялся цилиндр из вольфрамовой фольги с отверстием диаметром  $5 \text{ mm}$  для возбуждения и регистрации спектров КРС. При исследовании расплава регистрация и возбуждение спектров КРС проводились через его верхнюю границу. Применяемая конструкция позволяла проводить быструю (свыше  $400 \text{ K/s}$  в диапазоне  $2270\text{--}900 \text{ K}$ ) закалку расплава путем отключения источника нагрева иридиевой полосы.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основным представителем структуры апатита-бертолита в классе островных силикатов являются соединения  $Re_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , где  $Re$  — элементы начала лантаноидного ряда, а  $\square$  — катионные вакансии [11]. Состав соответствует соотношению оксидов  $Re_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , равному  $7/9$ . Элементарная ячейка гексагональной симметрии  $P6_3/m (C_{6h}^2)$  содержит одну формульную единицу. Катионы и катионные вакансии располагаются в двух неэквивалентных позициях с симметрией  $C_s (h)$  и  $C_3 (f)$ . Отношение числа позиций  $h$  к числу позиций  $f$  равно  $3/2$ . Особенностью структуры оксиапатита является присутствие дополнительного кислорода, не входящего в состав изолированных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . Эти атомы кислорода  $\text{O}(4)$  образуют цепочки, параллельные гексагональной оси кристалла [11]. Структуры двойных оксиапатитов  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  отличаются отсутствием катионных вакансий, при этом потенциально системы узлов решетки  $h$  и  $f$  могут статистически заполняться двумя типами катионов. Таким образом, перечисленные выше двойные оксиапатиты являются разупорядоченными структурами.

На основе теоретико-группового анализа колебания в структуре апатита с пространственной группой  $C_{6h}^2$  с учетом позиционной симметрии структурных элементов



**Рис. 1.** Спектры КРС при 300 К поликристаллов  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (1) и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (2), оксиортосиликатов  $\text{Lu}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$  (3),  $\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$  (4) и ортосиликата  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (5), структуры которых содержат изолированные комплексы  $[\text{SiO}_4]$ .  $\nu_{\text{ext}}$  — „внешние колебания“ этих комплексов.

можно представить как [12]

$$\Gamma = (12A_g + 8E_{1g} + 13E_{2g})^R + (8A_u + 12E_{1u})^{IR} + (A_u + E_{1u})^{AC} + (9B_g + 8E_{2u} + 12B_u)^S.$$

Колебания симметрии  $A_g$ ,  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$  активны в спектрах КРС (индекс R). Из них  $6A_g + 3E_{1g} + 6E_{2g}$  являются внутренними колебаниями тетраэдрического аниона  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Двадцать антисимметричных колебаний активны в ИК-спектрах (индекс IR). Кроме того, следует выделить две  $(A_u + E_{1u})$  моды акустических колебаний (индекс AC) и 29 колебаний, неактивных как в КРС-, так и в ИК-спектрах (S-моды).

В табл. 1 показана корреляция колебаний свободного аниона  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , катионных позиций  $f$  и  $h$ , а также кислорода  $\text{O}^{2-}$  (4) с учетом позиционной симметрии в решетке оксиапатита и влияния корреляционного поля.

Рис. 1 иллюстрирует спектры КРС при 300 К поликристаллов  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , а также для сравнения спектры оксиортосиликатов  $\text{Lu}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ ,  $\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$  и ортосиликата  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , структуры которых также содержат изолированные комплексы  $[\text{SiO}_4]$ .

Спектры КРС  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  оказались подобными не только по частотам регистрируемых линий, но и по распределению их интенсивностей. Наблюдаемое различие спектров КРС связано с некоторым уширением линий КРС в спектре  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  по сравнению с  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Этот факт свидетельствует о большей степени разупорядочения структуры литий-гадолиниевого оксиапатита по сравнению с кальций-гадолиниевым. Следует отметить, что предыдущие исследования упомянутых соединений методом рентгенофазового анализа, наоборот, предполагали более разупорядоченную структуру для  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,

**Таблица 1.** Корреляция колебательных представлений структурных единиц в  $\text{Gd}_{2/3}\text{Gd}_6[\text{SiO}_4]_6\text{O}_2$

Структурная единица	Симметрия свободного состояния	Позиционная симметрия	Колебательное представление для фактор-группы $C_{6h}$ -структуры
$[\text{SiO}_4]^{4-}$	$T_d$	$C_s$	$A_g + E_{2g} + B_u + E_{1u}$
	$A_1(\nu_1)$	$A'$	$(A_g + E_{2g} + B_u + E_{1u}) + (B_g + E_{1g} + A_u + E_{2u})$
	$E(\nu_2)$	$A' + A''$	$2(A_g + E_{2g} + B_u + E_{1u}) + (B_g + E_{1g} + A_u + E_{2u})$
	$F_2(\nu_3)$	$2A' + A''$	$2(A_g + E_{2g} + B_u + E_{1u}) + (B_g + E_{1g} + A_u + E_{2u})$
	$F_2(\nu_4)$	$2A' + A''$	$2(A_g + E_{2g} + B_u + E_{1u}) + 2(B_g + E_{1g} + A_u + E_{2u})$
	$F_1(\nu_{\text{rot}})$	$A' + 2A''$	$2(A_g + E_{2g} + B_u + E_{1u}) + (B_g + E_{1g} + A_u + E_{2u})$
$F_2(\nu_{\text{tr}})$	$2A' + A''$	$2(A_g + E_{2g} + B_u + E_{1u}) + (B_g + E_{1g} + A_u + E_{2u})$	
$\text{Gd}^{3+}(h)$	–	$2A' + A''$	$2(A_g + E_{2g} + B_u + E_{1u}) + (B_g + E_{1g} + A_u + E_{2u})$
$\text{Gd}^{3+}(f)$	–	$C_3$	
$\text{O}^{2-}(4)$	–	$A + E$	$(A_g + B_g + A_u + B_u) + (E_{2g} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2u})$
		$C_{3h}$	
		$A'' + E'$	$(B_g + A_u) + (E_{2g} + E_{1u})$

Примечание.  $\nu_{\text{rot}}$  и  $\nu_{\text{tr}}$  — вращательные и трансляционные моды внешних колебаний комплекса  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .

чем для  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [11]. Поляризованные спектры КРС в геометриях  $x(zz)\bar{x}$ ,  $x(z\bar{y})\bar{x}$  и  $z(xy)\bar{z}$  позволили разделить линии, соответствующие колебаниям симметрии  $A_g$ ,  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$  в  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

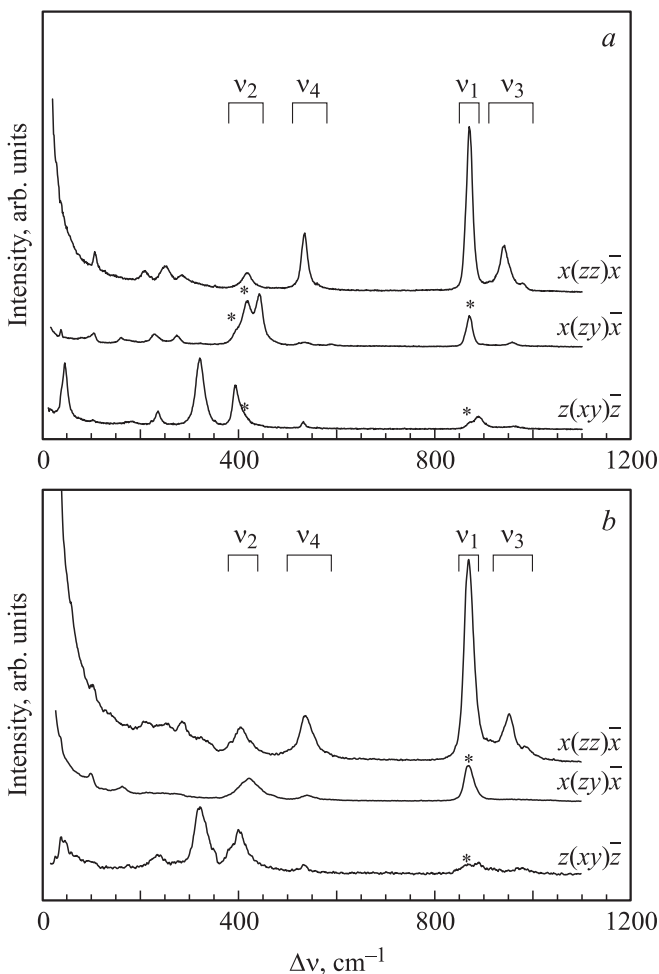
**Таблица 2.** Частоты (в  $\text{cm}^{-1}$ ) и симметрия колебаний в спектрах КРС  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  при 300 К

$\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$			Идентификация	$\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$		
$A_g$	$E_{1g}$	$E_{2g}$		$A_g$	$E_{1g}$	$E_{2g}$
		46			45	
	78			74		
		103			96	
107	–		104	100		
161	178		164	–		
		180			175	
207			205	–		
	228			–	236	
250		236	255			
	277			273		
286			285			
		321			323	
		293			400	
418			406			
	442			423		
		532			535	
535			536			
562			584			
	588			590		
870			870		890	
		889				
940			952			
		957		958		
	962				979	
981			987			
		1031			1036	

(рис. 2). Ось  $z$  соответствовала гексагональной оси структуры апатита. Частоты идентифицированных линий приведены в табл. 2. На основе исследований поляризованных спектров КРС в табл. 2 удалось идентифицировать все компоненты, происхождение которых связано с внутренними колебаниями  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  свободного аниона  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Из пяти компонент колебания  $\nu_4$  не удалось выявить только одну линию из двух предполагаемых линий с симметрией  $E_{2g}$ . Разность частот идентичных колебаний при сравнении спектров КРС  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  варьировалась в пределах от 0 до  $19\text{cm}^{-1}$ . Такое же соответствие наблюдалось в спектре КРС низкочастотных внешних колебаний. Здесь из предсказанных теорией линий шести мод  $A_g$  зарегистрировано пять, а из семи линий колебаний симметрии  $E_{2g}$  отсутствовали две линии. В обоих соединениях из пяти предполагаемых линий с симметрией  $E_{1g}$  наблюдалось по пять. Таким образом, идентификация линий в поляризованных спектрах КРС монокристаллов  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  удовлетворительно соответствует симметрии элементарной ячейки оксиапатита.

Анализ спектра КРС рассмотренных в настоящей работе соединений со структурой оксиапатита в высокочастотной области, принадлежащей внутренним колебаниям аниона  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , обнаружил его отличие от ранее исследованных спектров других силикатов, содержащих островные фрагменты  $[\text{SiO}_4]$ , таких как оксиортосиликаты лютеция и гадолиния и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  [8,13,14].

Из рис. 2 видно, что в спектрах КРС силикатов со структурой оксиапатита интервалы частот, в которых регистрируются группы линий, происхождение которых связано с колебаниями  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  свободного аниона  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , хорошо разделены. В отличие от этого в спектрах КРС кристаллов  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  наблюдалось перекрытие интервалов частот групп линий  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , а также группы  $\nu_2$  с линиями внешних колебаний [8,14]. Это свидетельствовало о



**Рис. 2.** Поляризованные спектры КРС монокристаллических образцов  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (a) и  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (b) при 300 К в геометриях  $x(zz)\bar{x}$  ( $A_g$ ),  $x(zy)\bar{x}$  ( $E_{1g}$ ) и  $z(xy)\bar{z}$  ( $E_{2g}$ ). Звездочкой отмечены колебания, запрещенные в данной геометрии рассеяния.

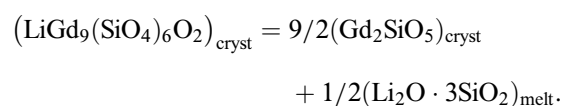
сильном влиянии кристаллического и корреляционных полей на спектр колебания свободного аниона  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  в кристаллах  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , что обусловило смешивание колебаний разного сорта. Как обнаружено в наших исследованиях, эффекты смешивания оказались существенно менее значительными в структурах изученных нами силикатных оксиапатитов, и для них хорошо выполняются условия молекулярного приближения при анализе внутренних колебаний изолированных анионов  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .

При исследовании поведения спектров КРС обеих структур в области от комнатной температуры до температуры плавления были обнаружены интересные закономерности (рис. 3, a и 4, a). При повышении температуры до точки плавления регистрировались сильный сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение наиболее высокочастотной линии  $E_{2g}$  ( $321, 323 \text{ cm}^{-1}$  при 300 К) в семействе внешних колебаний. Другие линии также демонстрировали сдвиг частоты и уширение в значитель-

но меньших пределах, а некоторые не меняли частоту вплоть до точки плавления. Своеобразное поведение линии  $E_{2g}$  можно предположительно объяснить активацией переориентационного движения анионов  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  с ростом температуры, обусловленного уменьшением величины силовой постоянной компоненты  $E_{2g}$  либрационного колебания  $F_1$  свободного кремний-кислородного комплекса.

При достижении температуры плавления интенсивность спектра КРС оксиапатита  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  сильно уменьшилась и он приобрел практически бесструктурную форму, что не позволило получить достоверную информацию о строении кремний-кислородных анионов в расплавленном состоянии (рис. 3, a). Изменение спектра КРС для расплава  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  при снижении температуры демонстрировало процесс его кристаллизации, причем спектр при 300 К содержал только те линии, которые присутствовали в спектре этого оксиапатита до плавления (рис. 3, b). Поскольку до плавления исследовался прозрачный монокристалл  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , а после кристаллизации расплава получился поликристаллический образец, наблюдалось перераспределение интенсивностей линий в спектрах КРС объектов при 300 К до и после плавления (рис. 3, a, b). В процессах плавления-кристаллизации в спектрах КРС  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  нами не были зарегистрированы дополнительные линии, которые принадлежали бы другим кристаллическим структурам, что позволяет сделать вывод о слабом изменении состава материала во время наших исследований.

Изменение характера спектров КРС при нагревании монокристалла  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  было подобно наблюдаемому в спектрах  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  до температур 2053 К. Интенсивность спектра КРС  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  сильно уменьшалась при последующем нагревании до 2073 К, при этом была видна его существенная трансформация по сравнению со спектром при температуре 2053 К (рис. 4, a). Обнаружилось, что спектр КРС этого образца в процессе охлаждения до комнатной температуры полностью отличался от спектра КРС кристалла  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  до его нагревания (рис. 4, b). Сравнение спектра КРС при 300 К образца с первоначальной структурой  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  после его нагрева до 2073 К и последующего охлаждения со спектром КРС поликристаллов оксиортосиликата гадолиния ( $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ) показало их полную тождественность (рис. 4, b). Ранее спектры КРС  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  были детально исследованы нами в работе [8]. Обнаруженное явление может быть объяснено инконгруэнтным характером плавления кристалла  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  согласно реакции



В этом случае основным результатом должно было быть формирование поликристаллического  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  с

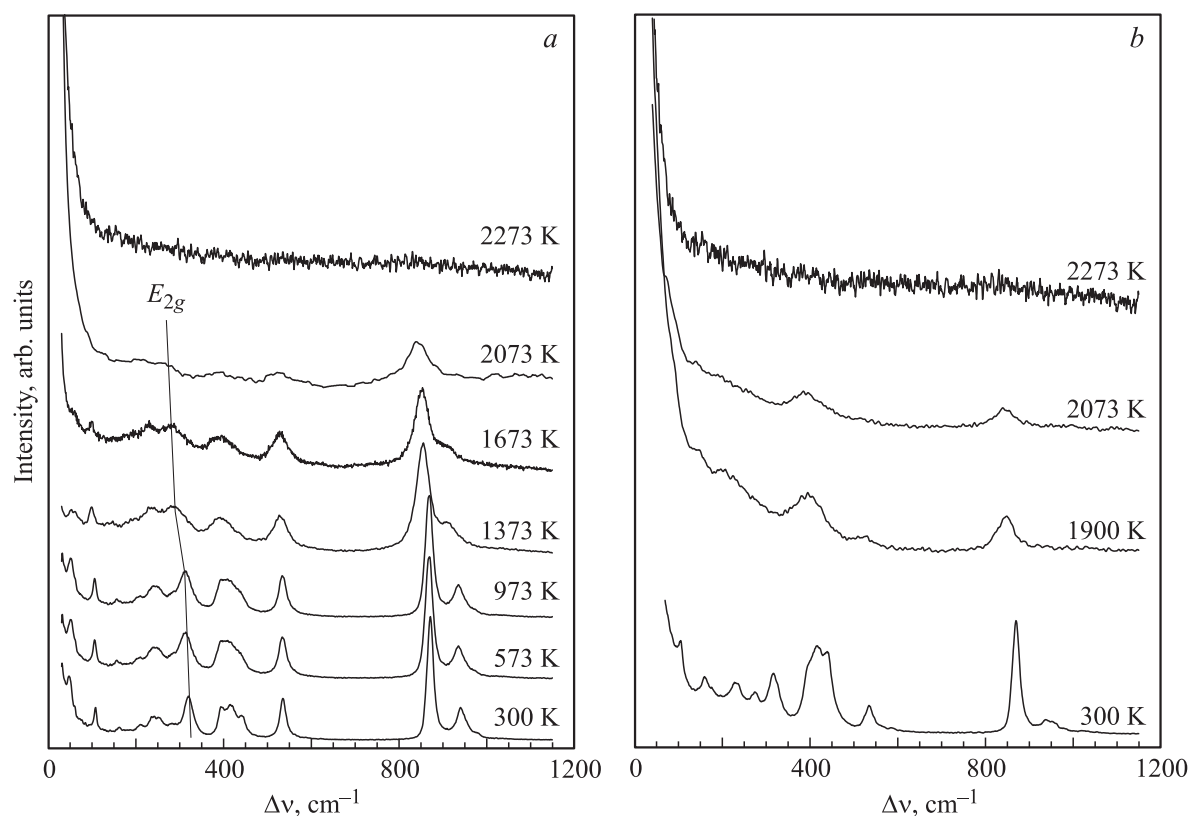


Рис. 3. Изменение спектров КРС  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  при нагреве от 300 К до плавления (а) и в процессе кристаллизации (б).

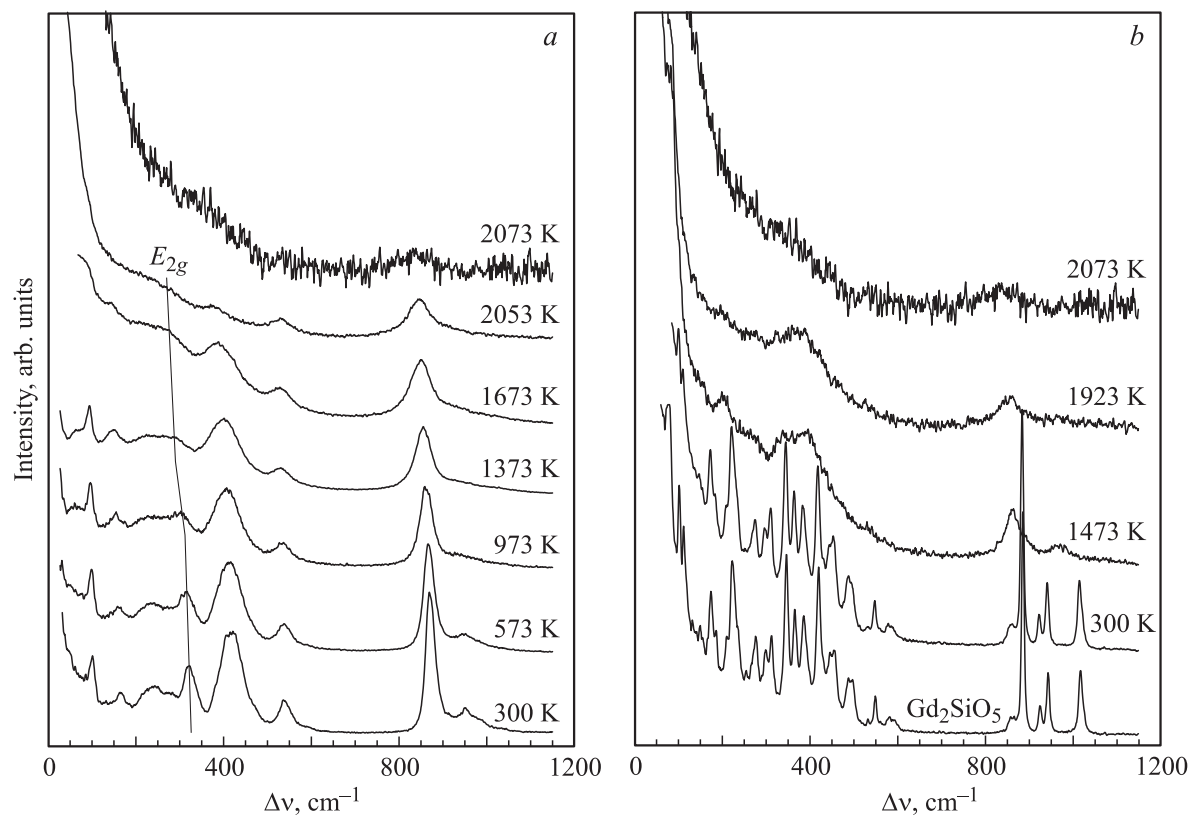
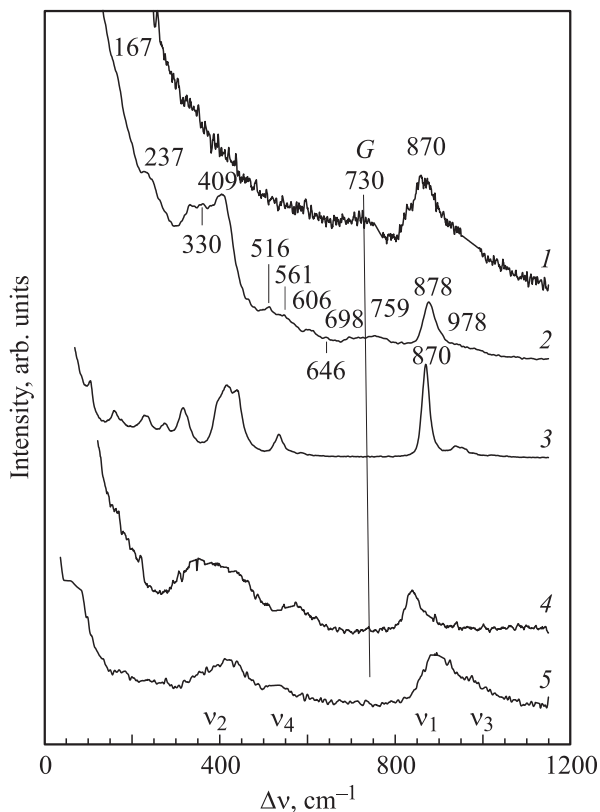


Рис. 4. Изменение спектров КРС  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  при нагреве от 300 К до инконгруэнтного плавления (а) и охлаждении с кристаллизацией оксиортосиликата гадолиния (б). Для сравнения приведен эталонный спектр кристаллического  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  при 300 К (б).



**Рис. 5.** Спектры КРС при 300 К стеклообразного ортосиликата магния (1), образца быстроохлажденного расплава (2) и поликристалла (3)  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , а также стеклообразных оксиортосиликатов гадолиния (4) и лютетия (5). Обозначена полоса *G* мостиковых Si–O–Si-связей в стеклообразных образцах.

появлением незначительной доли расплава с составом  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

Состав  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  при охлаждении должен был при комнатной температуре сформировать силикатное стекло с большим содержанием  $\text{SiO}_2$ . Однако спектр КРС такого стекла нами не был зарегистрирован. Вероятно, это связано с тем, что интенсивный спектр КРС поликристаллического  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  препятствовал регистрации слабого широкополосного спектра КРС стеклообразной фазы. Кроме того, следует принять во внимание, что температура плавления состава  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  не превышает 1300–1500 К [15], тогда как температура инконгруэнтного плавления  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  по нашим оценкам составляет 2073 К. В этом случае состав  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  будет перегрет почти на 600–700 К, что, возможно, обусловило его существенное испарение.

Как упоминалось выше, медленное охлаждение расплава  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  приводит к кристаллизации соединения того же состава и структуры, что и до плавления. В то же время спектр КРС при 300 К образца, полученного быстрой закалкой расплава  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , демонстрировал формирование структуры, отличной от исходного оксиапатита  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Спектры КРС

быстроохлажденного расплава и поликристаллического образца  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  при 300 К показаны на рис. 5 (кривые 2, 3). Расположение полос в спектре КРС этого закаленного расплава при 300 К указывает на присутствие в нем в основном изолированных групп  $[\text{SiO}_4]$ . В то же время появление полос в спектре КРС в области  $700 \text{ cm}^{-1}$  (полоса *G*) свидетельствует в пользу формирования в этом образце полимеризованных кремний-кислородных фрагментов. Именно полоса *G* мостиковых Si–O–Si-связей в области  $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$  является индикатором процессов полимеризации [16,17]. Эта полоса должна отсутствовать в структурах с изолированными фрагментами  $[\text{SiO}_4]$ .

Эффект полимеризации в силикатных расплавах объясняли перестройкой анионного мотива, в результате которой появлялись кремний-кислородные комплексы с большей и меньшей конденсацией тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , чем у первоначально взаимодействующих фрагментов [18]. Для силикатов с изолированными группами  $[\text{SiO}_4]$  это подразумевает появление ионов кислорода, не входящих в состав кремний-кислородных тетраэдров, что обусловлено присутствием катионов, способных связывать кислород благодаря частично ковалентным связям. Экспериментально это явление было доказано при исследовании расплава и стекла с составом кристаллического  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  методами КРС и ЯМР [10,19–21]. Спектр КРС прозрачного стекла, полученного быстрой закалкой расплава  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , показанный на рис. 5 (кривая 1), демонстрирует присутствие полосы *G*. Ре-катионы, которые формируют структуру  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , также обладают способностью образовывать частично ковалентные связи с кислородом подобно катионам  $\text{Mg}^{2+}$  [22]. Это объясняет наличие эффектов полимеризации в образце, полученном быстрой закалкой расплава  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Спектр КРС этого образца при 300 К содержал широкие полосы, характерные для стеклообразных силикатов, полученных быстрой закалкой расплавов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (рис. 5, кривые 1, 4, 5), исследованных в [8,10]. С другой стороны, закаленный расплав  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  не был прозрачным подобно стеклообразному  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Это свидетельствует о том, что результатом быстрой заделки расплава  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  является образование неизвестных одной или нескольких метастабильных кристаллических фаз с сильно разупорядоченной структурой. Основными элементами таких структур являются изолированные тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ . Кроме того, в них присутствует незначительная концентрация полимеризованных кремний-кислородных фрагментов, сформированных в расплаве в результате перестройки анионного мотива при высоких температурах.

#### 4. Заключение

Разделены спектры КРС внутренних и внешних колебаний в монокристаллах  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  и

$\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  со структурой оксиапатита. Показано, что интервалы частот внутренних колебаний  $\nu_1-\nu_4$  изолированных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  не перекрываются, что указывает на слабое влияние кристаллического и корреляционного полей в структуре силикатных оксиапатитов. С помощью высокотемпературной КРС-спектроскопии обнаружено, что кристаллы  $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  плавятся инконгруэнтно при температуре 2073 К с выделением кристаллической фазы оксиортосиликата  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ . При быстрой закалке оксиапатита  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  формируются неизвестные ранее сильно разупорядоченные метастабильные структуры, содержащие как изолированные  $[\text{SiO}_4]$ -анионы, так и полимеризованные кремний-кислородные комплексы.

## Список литературы

- [1] K. Takagi, T. Fukazawa. Appl. Phys. Lett. **42**, 42 (1983).
- [2] C.L. Melcher, J.S. Schweitzer. IEEE Trans. Nucl. Sci. **39**, 502 (1992).
- [3] C.W.E. van Eijk. Phys. Med. Biol. **47**, R85 (2002).
- [4] P.-H. Naumesser, R. Gaume, B. Viana, D. Vivien. J. Opt. Soc. Am. B **19**, 2365 (2002).
- [5] V. Petricevic, A. Seas, R.R. Alfano. Opt. Lett. **16**, 811 (1991).
- [6] S. Campos, A. Denoyer, S. Jandl, B. Viana, D. Vivien, P. Loiseau, B. Ferrand. J. Phys.: Cond. Matter **16**, 4579 (2004).
- [7] A. Denoyer, S. Jandl, F. Thibault, D. Pelenc. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 156 222 (2007).
- [8] Yu.K. Voron'ko, A.A. Sobol', V.E. Shukshin, A.I. Zagumennyi, Y.D. Zavartsev, S.A. Koutovoi. Opt. Mater. **33**, 1331 (2011).
- [9] Ю.К. Воронько, А.Б. Кудрявцев, В.В. Осико, А.А. Соболев. В сб.: Рост кристаллов / Под ред. Х.С. Багдасарова, Э.Л. Лубэ. Наука, М. (1988). Т. 16. С. 178–195.
- [10] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин. Неорган. материалы **42**, 1080 (2006).
- [11] J. Felsche. In: Structure and bonding. Springer, Berlin (1973). P. 99–137.
- [12] Ю.К. Воронько, А.В. Горбачёв, А.А. Зверев, А.А. Соболев, Н.Н. Морозов, Э.Н. Муравьёв, Ш.А. Ниязов, В.П. Орловский. Неорган. материалы **28**, 582 (1992).
- [13] K. Iishi. Am. Mineral. **63**, 1198 (1978).
- [14] Н.О. Зулумян, А.Н. Лазарев. В кн: Колебания окисных решеток. Наука, Л. (1980). С. 7–36.
- [15] Н.А. Торопов, В.П. Борзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. В. 1. Двойные системы. Наука, Л. (1969). 821 с.
- [16] А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатъев. Колебательные спектры сложных окислов. Наука, Л. (1975). 296 с.
- [17] А.Н. Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов. Наука, Л. (1968). 347 с.
- [18] C.R. Masson. J. Am. Ceram. Soc. **5**, 134 (1968).
- [19] D.J. Durben, P.F. McMillan, G.H. Wolf. Am. Mineral. **78**, 1143 (1993).
- [20] A.G. Kalampounias, N.K. Nasikas, G.N. Papatheodorou. J. Chem. Phys. **131**, 114 513 (2009).
- [21] S. Sen, J. Tangeman. Am. Mineral. **93**, 946 (2008).
- [22] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев. Неорган. материалы **41**, 493 (2005).