

04,10,09

Рамановское рассеяние кристаллами гексаборидов редких земель с различными изотопами бора

© Ю.Ф. Марков¹, В.Н. Гурин¹, К.В. Понкратов²

¹ Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² ООО „Ренишоу“, Москва, Россия

E-mail: Yu.marhov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 октября 2017 г.)

Раствор-расплавным методом получены монокристаллы гексаборида лантана LaB_6 , содержащие как природный бор, так и его изотопы ^{10}B и ^{11}B . Впервые выращены полиэлементные гексабориды редких земель и синтезированы соответствующие керамики. Все эти кристаллы изучены при помощи различных методик, главным образом, при помощи рамановского рассеяния. Получены и интерпретированы рамановские спектры с приписанием различных линий спектра соответствующим неприводимым представлениям. Получены частоты и полуширины линий спектра, обнаружено индуцированное дефектами, главным образом, присутствием различных изотопов бора, снятие вырождения и проявление соответствующих расщеплений вырожденных колебаний. Определено влияние дефектов на рамановские спектры.

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45681.282

1. Введение

Из-за необычных физических и химических свойств гексабориды MB_6 имеют важные практические приложения. Они обладают высокой твердостью, химически инертны и являются огнеупорными материалами. Гексабориды, содержащие трехвалентные элементы ($M = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), обычно являются металлическими проводниками, а содержащие двухвалентные элементы ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$) — полупроводниками [1,2]. Соединения лантана LaB_n ($n = 2, 4, 6 \dots$) являются сверхпроводниками при низких температурах [3] и используются в технике в качестве термоэлектронных эмиттеров (при $n = 6$).

Гексабориды кристаллизуются в простой кубической структуре типа CsCl (пространственная группа $Pm\bar{3}m = O_h^1$ [4]). Катион занимает центр куба, а октаэдрические B_6 находятся в углах куба (рис. 1).

Изучению колебательных спектров гексаборидов ранее уделялось относительно мало внимания, прежде всего, из-за проблем, связанных с подготовкой образцов. Спектры инфракрасного излучения трудно изучать, поскольку образцы для измерений не могут быть легко приготовлены как в виде мелкодисперсных порошков, так и в виде подходящих и очень тонких ориентированных монокристаллических пластин. Монокристаллы гексаборидов имеют обычно темный цвет, от фиолетового до черного, что делает их плохими и трудоемкими объектами для изучения рамановских спектров. Тем не менее как инфракрасные, так и рамановские спектры этих соединений были успешно получены с помощью современных Фурье- и многоканальных спектрометров [5,6].

В настоящей работе были впервые выращены монокристаллы гексаборидов лантана LaB_6 , синтезированные

как на природном боре (^{11}B 80.2%, ^{10}B 19.8%), так и на его изотопах ^{10}B и ^{11}B , а также полиэлементные кристаллы гексаборидов $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{B}_6$, содержащих одновременно 6 редкоземельных элементов, и соответствующие керамики этих полиэлементных гексаборидов. Последние соединения были впервые получены с целью изучения и расширения практического использования гексаборидов редких земель.

Полиэлементная керамика (те же 6 элементов, что и в монокристаллах) была синтезирована в Технологическом институте-университете (СПбГТУ) для напыления

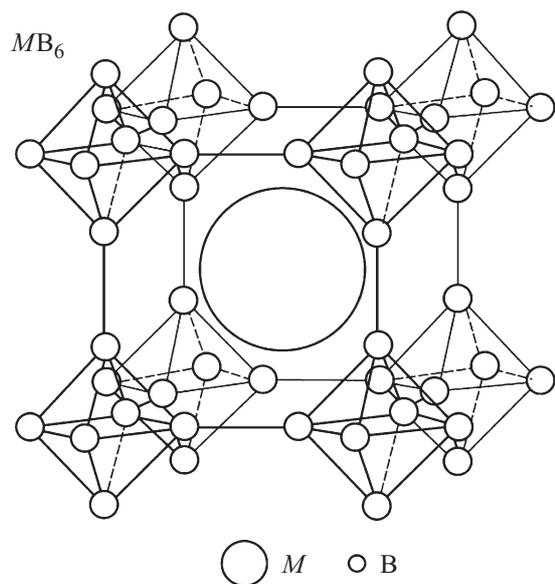


Рис. 1. Кубическая элементарная ячейка гексаборидов MB_6 (M — редкие земли).

Частоты полуширины (cm^{-1}) и интерпретация основных линий рамановских спектров кристаллов гексаборидов лантана

Симметрия	Гексабориды		
	$\text{La}^{10,81}\text{B}_6$ (естественное содержание изотопов бора)	La^{10}B_6	La^{11}B_6
Рамановские спектры второго порядка	207 (18)	207 (20)	207 (22)
T_{2g}	674 (20). На самом деле, это дублет: 672 (13), 683 (29)	695 (25). На самом деле, это дублет: 691 (18), 699 (27)	588 675 (45) — идеальная симметрия (Гаусс) 986
E_g	1116, 1155 — дублет	1157, 1197 — дублет	1095, 1153 — дублет
A_{1g}	1244 (22) линия с максимальной интенсивностью	1280 (19)	1230 (32)
Рамановские спектры второго порядка	1383 (150)	1430 (85)	1376 (120)

Примечание. В скобках приводятся полуширины линий рамановских спектров.

пленок с целью выбора материала для термоэлектрического тестера рентгеновского и ультрафиолетового излучения в однофотонном приближении. Керамика и монокристаллы имеют одинаковый период решетки, в этом составе она получена впервые.

Существовала необходимость сопровождения наших технологических экспериментов обнаружением и изучением изотопов ^{10}B и ^{11}B . В этом случае весьма подходящей методикой служит рамановская спектроскопия, позволяющая фиксировать весьма тонкие изменения состава и структуры объектов исследования, а также получать информацию о качестве и степени дефектности синтезированных соединений.

В настоящей работе были получены, изучены и интерпретированы рамановские спектры этих гексаборидов, в том числе и полиэлементных, с целью диагностики и получения информации о динамике кристаллических решеток, симметрии и микроструктуре синтезированных образцов.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы вышеуказанных соединений получали из раствора-расплава алюминия по методике [7,8]: навески редкоземельного металла и бора помещали в расплав алюминия, нагревали 2–3 h до 1400°C , выдерживали 4 h и охлаждали с „ускорением“ до 600°C 6–12 h. Полученные слитки растворяли в разбавленной соляной кислоте (1:2–1:4). Из образовавшегося осадка отбирали кристаллы и подвергали их рентгеноструктурной диагностике, а затем прецизионным спектроскопическим исследованиям (рамановское рассеяние). Способ получения монокристаллов с различными изотопами бора ничем не отличался от такового с природным бором.

Спектры рамановского рассеяния в области $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ регистрировались на спектрометре Renishaw, оборудованном охлаждаемой жидким азотом 2DCCD-камерой. В качестве источника возбуждения

использовали вторую гармонику непрерывного Nd:YAG-лазера с длиной волны излучения 532 nm. Для фокусировки и сбора рассеянного излучения применяли микроскоп с объективом $50\times$, размер пятна на образце не превышал 1–2 mm. Время интегрирования сигнала $\sim 0.3\text{--}10\text{ s}$ в зависимости от размеров и качества образцов и интенсивности рамановских спектров.

В случае кристаллов гексаборидов металлов, в том числе и редких земель, теоретико-групповой анализ [5,6] дает следующий набор оптических колебаний

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}.$$

В рамановских спектрах должны быть активны четные колебания симметрии A_{1g} , E_g и T_{2g} , а в инфракрасных (в отражении или в поглощении) — нечетные колебания симметрии T_{1u} ; колебания T_{1g} и T_{2u} запрещены в обоих спектрах. В рассматриваемых центросимметричных кристаллах должно иметь место правило альтернативного запрета — четные фононы наблюдаются только в рамановских спектрах и не проявляются в ИК спектрах, и наоборот, нечетные — только в ИК спектрах и запрещены в рамановских спектрах. В принципе, эти правила могут быть частично нарушены различными дефектами, локально понижающими симметрию кристаллов и индуцирующими проявление в спектрах запрещенных по симметрии малоинтенсивных фононов.

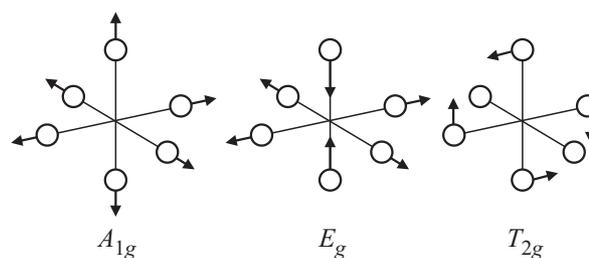


Рис. 2. Собственные вектора (нормальные колебания), соответствующие раман-активным фононам в кристаллах LaB_6 .

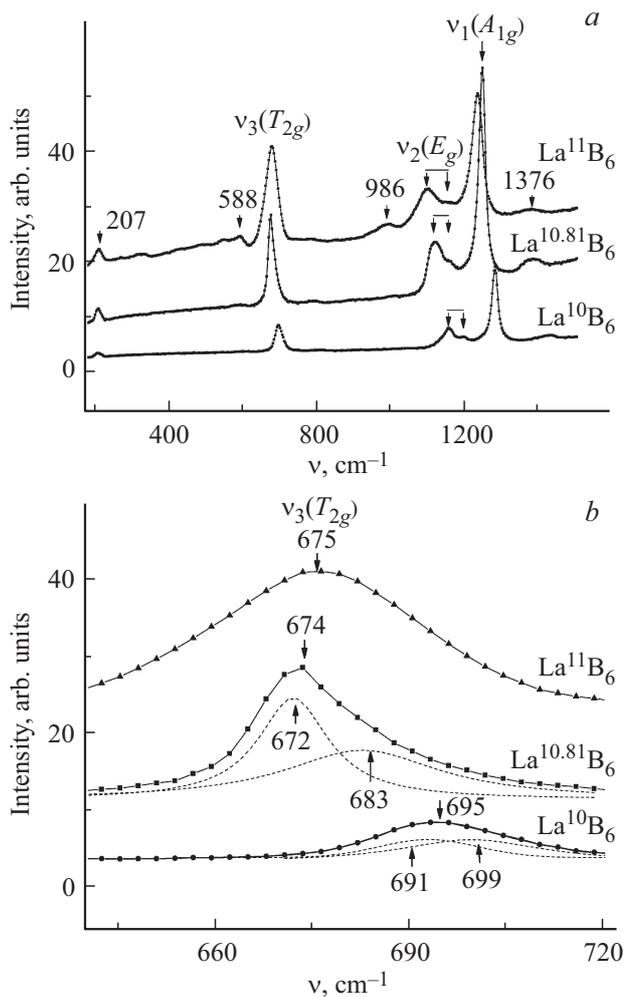


Рис. 3. Рамановские спектры кристаллов гексаборидов лантана, содержащие различные изотопы бора (а) и кристаллов LaB_6 в области трижды вырожденных колебаний T_{2g} с разложением на исходные лоренцианы (штриховые линии) (b).

Собственные вектора (нормальные колебания), соответствующие раман-активным фононам, приведены на рис. 2. Можно видеть, что все смещения атомов бора симметричны относительно центра инверсии кристалла, что и должно иметь место.

На рис. 3, а приведены рамановские спектры кристаллов чистых гексаборидов LaB_6 , содержащих различные изотопы бора, в том числе естественный природный бор, являющийся смесью ^{11}B и ^{10}B с атомным весом 10.81, а также спектры гексаборидов, содержащих только ^{10}B или ^{11}B . Основные характеристики (параметры) этих спектров (частоты фононов, полуширины линий и интерпретация) приведены в таблице.

В этих спектрах присутствуют несколько интенсивных линий, соответствующих полностью симметричным колебаниям (фононам) A_{1g} , дважды вырожденным колебаниям симметрии E_g и трижды вырожденным колебаниям симметрии T_{2g} . Интерпретация наиболее интенсивных линий спектра вполне очевидна и основана на

совпадении численных расчетов и экспериментальных спектров [9,10]. Полуширины этих линий достаточно большие, так как, например, в случае вырожденных колебаний в естественных гексаборидах $\text{La}^{10.81}\text{B}_6$ они обременены также частичным снятием вырождения в спектрах из-за наличия в каждом „боровском“ октаэдре по крайней мере одного ^{10}B из шести. В этом случае автоматически в октаэдрах реализуется понижение симметрии от кубической до тетрагональной, ромбической или до более низкой — моноклинной.

Из рис. 3, а можно видеть эти понижения симметрии, когда каждое дважды вырожденное колебание (симметрии E_g) расщепляется на дублет (обозначен квадратной скобкой). Трижды вырожденное колебание T_{2g} также, по крайней мере, состоит из двух компонент (см. разложение асимметричного контура на два Лоренциана — штриховые линии на рис. 3, b). В спектре гексаборида La^{10}B_6 также надежно наблюдаются расщепления вырожденных колебаний, но индуцированные как присутствием небольшого количества других изотопов бора, так и достаточно большим количеством неконтролируемых дефектов.

В случае гексаборида La^{11}B_6 в явном виде аналогичные расщепления трижды вырожденного колебания T_{2g} надежно наблюдать не удается (рис. 3, b), что, возможно, скрыто в большей полуширине линий спектра по сравнению с другими гексаборидами (рис. 3, а, b).

Остальные менее интенсивные линии спектра можно приписать, но достаточно неоднозначно, спектрам второго порядка, т.е. комбинациям четных ($g \times g = g$) или нечетных ($u \times u = g$) фононов, что дает четный фон, активный в рамановских спектрах. Достаточно узкая и малоинтенсивная линия с частотой 207 cm^{-1} может быть приписана проявлению разностных фононов [9], хотя этот наблюдаемый и значительно более узкий максимум напоминает проявление какого-то локального (квазилокального) колебания, возможно, связанного с образованием каких-либо кластеров. Из-за понижения локальной симметрии (в том числе из-за потери центра инверсии) мог бы проявиться и ИК активный фон в области 1100 cm^{-1} [5], который, возможно, и присутствует в этой области частот рамановского спектра. Линия 1385 cm^{-1} также в ряде работ интерпретирована (спектры II порядка), что, по-видимому, соответствует действительности [9].

Все приведенные на рис. 3, а, b рамановские спектры гексаборидов лантана, содержащих различные изотопы бора $^{10.81}\text{B}$, ^{10}B и ^{11}B , в основных чертах похожи, но есть и принципиальные отличия: в последовательности La^{11}B_6 , $\text{La}^{10.81}\text{B}_6$, La^{10}B_6 имеет место убедительный сдвиг частот фундаментальных колебаний A_{1g} , E_g и T_{2g} в сторону более высоких значений, на $30\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$ для колебаний различных симметрий, чего, в принципе, и следовало ожидать, так как изотоп бора с массой 11 замещается на более легкий изотоп с массой 10. При учете только этого дефекта масс в случае чисто валентных колебаний атомов бора эти смещения могли бы

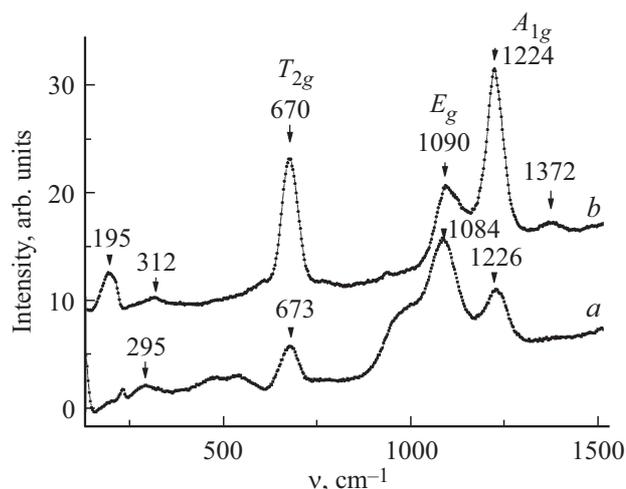


Рис. 4. Рамановские спектры кристаллов полиэлементных гексаборидов редких земель $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{B}_6$ (а) соответствующих керамик (б).

достигать $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$, исходя лишь из простой оценки сдвига частот по формуле $\nu \sim \sqrt{k/\mu}$, где k — силовая константа, μ — приведенная масса колеблющихся атомов. Как видно, эксперимент и теоретические оценки не противоречат друг другу.

Обсуждая полуширины основных линий спектра, можно отметить, что минимальные полуширины линий проявляются в случае кристаллов с природным бором и изотопом бора ^{10}B , что может указывать на достаточно высокое качество этих гексаборидов. Образцы La^{11}B_6 демонстрируют в спектрах несколько размытую картину с проявлением большего количества малоинтенсивных линий. Возникает предположение, что последние кристаллы более дефектны, однако снятие вырождения для колебаний T_{2g} явно в них не наблюдается, хотя оно, по-видимому, „спрятано“ в большой полуширине линии этого колебания. Этот вывод достаточно аргументирован, так как в этих кристаллах La^{11}B_6 убедительно проявляется расщепление дважды вырожденных колебаний симметрии E_g .

На рис. 4, а, б приведены типичные (характерные) рамановские спектры смешанных кристаллов полиэлементных гексаборидов редких земель $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{B}_6$, а также спектры соответствующих керамик. В первом случае мы имеем дело с редкоземельными твердыми растворами гексаборидов, а во втором — с керамиками этих соединений, приготовленными по специальной технологии и имеющими тот же самый химический состав и тот же период кристаллической решетки. Видно, что имеется удовлетворительное соответствие спектров твердых растворов и спектров монокристаллов чистого LaB_6 . Отметим также большую полуширину линий фононов симметрии A_{1g} , E_g и T_{2g} относительно этих линий в спектре соответствующих керамик. Значительно меньшую полуширину линий в последнем случае можно связать лишь с достаточно

длительной термообработкой, главным образом, с высокотемпературным отжигом керамических образцов.

Все изученные гексабориды несколько неоднородны по структуре, составу и локальной симметрии. Каждый образец (монокристалл) гексаборидов, использованный в настоящей работе, изучали в нескольких различных точках, когда имела место удовлетворительная воспроизводимость спектров, однако наблюдались и некоторые различия в рамановских спектрах как по интенсивности, так и по частоте и полуширине линий фононов. Разброс значений частот в соседних точках одного и того же образца достигал $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$. Как указывалось в работе [10], гексабориды содержат большое количество дефектов, в том числе значительное количество катионных (анионных) вакансий (до $2\text{--}3\%$), наличие которых понижает локальную симметрию кристаллов от кубической до тетрагональной, ромбической и т.д., а также может приводить к нарушению центросимметричности этих кристаллов и соответственно к нарушению альтернативных правил отбора, когда в рамановских спектрах могут проявляться и нечетные ИК активные фононы (в частности, в области 1100 cm^{-1} [5]), но этот эффект однозначно в наших экспериментах наблюдать не удалось.

Авторы выражают признательность участникам технологических экспериментов по получению монокристаллов гексаборидов редкоземельных металлов (М.М. Корсукова) и полиэлементной керамики (С.С. Орданьян).

Список литературы

- [1] Редкоземельные металлы и их соединения. Наук. думка, Киев (1970).
- [2] Редкоземельные полупроводники. Наука, Л. (1977).
- [3] B.T. Matthias, T.H. Geballe, K. Address, E. Gorenzweit, G.W. Hull, J.P. Maita. *Science* **159**, 530 (1968).
- [4] I. Morke, V. Dvorak, P. Wachter. *Solid State Commun.* **40**, 331 (1981).
- [5] Z. Yahia, S. Turrell, G. Turrell, J.P. Mercurio. *J. Mol. Struct.* **224**, 303 (1990).
- [6] T.M. Mattox, S. Chockkalingam, I. Roh, J.J. Urban. *J. Phys. Chem. C* **20**, 9, 5188 (2016).
- [7] V.N. Gurin, M.M. Korsukova. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **6**, 59 (1983).
- [8] В.Н. Гурин, М.М. Корсукова, *ЖВХО* **26**, 6, 79 (1981).
- [9] N. Ogito, S. Nagai, N. Okamoto, M. Odagava, F. Iga, M. Sera, J. Akimitsu, S. Kunii. *Phys. Rev. B* **68**, 224305 (2003).
- [10] Z. Yahia, S. Turrell, J.P. Mercurio, G. Turrell. *J. Raman Spectroscopy* **24**, 207 (1993).