

02

## Комбинационное рассеяние света стекловидным тетраборатом лития, активированным Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© П.П. Пуга<sup>1</sup>, А.И. Гомонай<sup>2</sup>, Г.Д. Пуга<sup>1</sup>, А.Н. Гомонай<sup>2</sup>, П.С. Данилюк<sup>1</sup>, В.М. Ризак<sup>1</sup>,  
Л. Кветкова<sup>3</sup>, Н.Н. Биров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ужгородский национальный университет,  
88000 Ужгород, Украина

<sup>2</sup> Институт электронной физики НАН Украины,  
88017 Ужгород, Украина

<sup>3</sup> Институт материаловедения Словацкой академии наук,  
04001 Кошице, Словакия

e-mail: alekgomonai@gmail.com

Поступила в редакцию 25.11.2019 г.

В окончательной редакции 02.03.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния стекловидного тетрабората лития, активированного оксидом тербия различной концентрации. Большая часть наблюдаемой структуры в спектрах комбинационного рассеяния стекла Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обусловлена смешанными колебаниями сложных бор- и тербий-кислородных комплексов, характерных для суперпозиции тетрагональной Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и кубической Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> структур.

**Ключевые слова:** тетраборат лития, комбинационное рассеяние света, бор- и тербий-кислородные комплексы, колебательные моды, спектр.

DOI: 10.21883/OS.2020.10.50013.317-20

### Введение

Кристаллические и стекловидные соединения на основе тетрабората лития Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (ТБЛ) благодаря своей высокой радиационной стойкости, прозрачности в широком спектральном диапазоне, высоким значениям нелинейных оптических коэффициентов находят широкое применение в различных областях науки и техники [1]. В частности, они используются в качестве нелинейного элемента для генерации гармоник и суммарных частот лазерного излучения, а также в качестве материала для тканезквивалентных термолюминесцентных детекторов радиации. Тетраборат лития является также перспективным материалом для использования в качестве суперионных проводников в твердых электролитах. Для таких электролитов важна информация о связи между структурой и ионной проводимостью, которая во многом зависит от природы взаимодействия суперионных комплексов в системе B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>O. Удобным инструментом изучения их структуры является спектроскопия комбинационного рассеяния и ИК спектроскопия. Легирование матрицы ТБЛ ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) существенно улучшает ее люминесцентные свойства, что позволяет использовать такие соединения в качестве эффективных люминофоров, волоконных лазеров и усилителей, устройств оптической памяти и трехмерных дисплеев.

Исследованию колебательных спектров Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> посвящен ряд работ [2–18], большинство из которых связано с изучением фононных спектров монокристаллов

ТБЛ. Что касается стекловидных боратов на основе Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, то данные об их колебательных спектрах крайне ограничены [6,7,14,19–21].

Структура кристаллического ТБЛ описывается пространственной группой  $I4_1cd$  ( $C_{4v}^{12}$ ) [22–24]. Элементарная ячейка тетрагональной симметрии ( $a = b = 9.479$  Å,  $c = 10.286$  Å) содержит 8 формульных единиц Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (104 атома). Объемные бор-кислородные комплексы [B<sub>4</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6–</sup> состоят из двух плоских треугольников [BO<sub>3</sub>] и двух тетраэдров [BO<sub>4</sub>] с сильной ковалентной связью [16], которые объединены общими для соседних комплексов атомами кислорода в спирали с осью, параллельной оси  $c$ , формируя посредством общих атомов кислорода жесткий трехмерный каркас. Катионы лития размещены в каналах этого каркаса вдоль направления, параллельного оптической оси кристалла. В первую координационную сферу атома лития входят четыре ближайших атома кислорода, создавая сильно деформированный тетраэдр. Цепочки из литий-кислородных тетраэдров навиты на ось  $4_1$ . Поскольку в пределах усредненного порядка [25] монокристаллы и стекла ТБЛ практически изоструктурные, можно считать, что аналогичное строение, но с несколько деформированными параметрами элементарной ячейки, будет иметь и стекловидный Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Как известно [26], спектры комбинационного рассеяния (КР) в стекловидных материалах содержат информацию о структуре ближнего порядка. При этом в этих спектрах часто проявляется корреляция со спектрами

кристаллов аналогичного строения в пределах усредненного порядка, охватывающего несколько координационных сфер. Кроме этого, КР в стеклах сильнее обычного КР второго порядка в кристаллах [17,27]. В спектрах КР стекол могут наблюдаться сравнительно узкие полосы, характеризующие рассеяние первого порядка в кристаллах. Поскольку разупорядочение в стеклах приводит к отмене правил отбора при  $\mathbf{k} = 0$  [27], все вибрационные моды могут вносить свой вклад в природу рассеяния [17]. Это указывает на то, что КР в стеклах является рассеянием первого порядка и тесно связано с вибрационной плотностью колебательных состояний [27].

Данные о спектрах КР стекловидного  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ , активированного РЗЭ, за исключением работ [19,20], на сегодняшний день практически отсутствуют. Целью данной работы было экспериментальное изучение эффектов примесного КР света стекловидным ТБЛ, активированным оксидом тербия. Отметим, что  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в отличие от других оксидов РЗЭ образует соединения смешанной валентности со стехиометрической структурой матрицы [28–30].

## Экспериментальные результаты

Спектры КР исследовались на микрорамановском спектрометре XploRA PLUS (HORIBA Jobin Yvon). Возбуждение спектров осуществлялось излучением лазера с длиной волны  $\lambda = 785 \text{ nm}$ . Исследования проводились при температуре 300 К в спектральном диапазоне  $\nu = 70\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ . Спектральное разрешение было не хуже  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Стекловидные образцы  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ , использовавшиеся в настоящей работе, были синтезированы по технологии, описанной в [31]. Их активация оксидом тербия осуществлялась в таких весовых процентах: 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01 и 0.05.

Результаты исследования спектров КР стекловидного ТБЛ, активированного  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  различной концентрации, приведены на рисунке *b–f*. Для сравнения на рисунке *a* приведен спектр КР ТБЛ стехиометрического состава. В спектре КР стехиометрического  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  (рис. *a*) наблюдаются семь полос (82, 353, 518, 763, 956, 1121 и  $1428 \text{ cm}^{-1}$ ), положение которых хорошо согласуется с данными [6,7,14–16,32], полученными в спектральной области  $300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ . В наблюдаемом спектре можно условно выделить 4 спектральных диапазона, которые соответствуют основным группам наблюдаемых максимумов: 70–600, 600–850, 850–1200 и  $1200\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ .

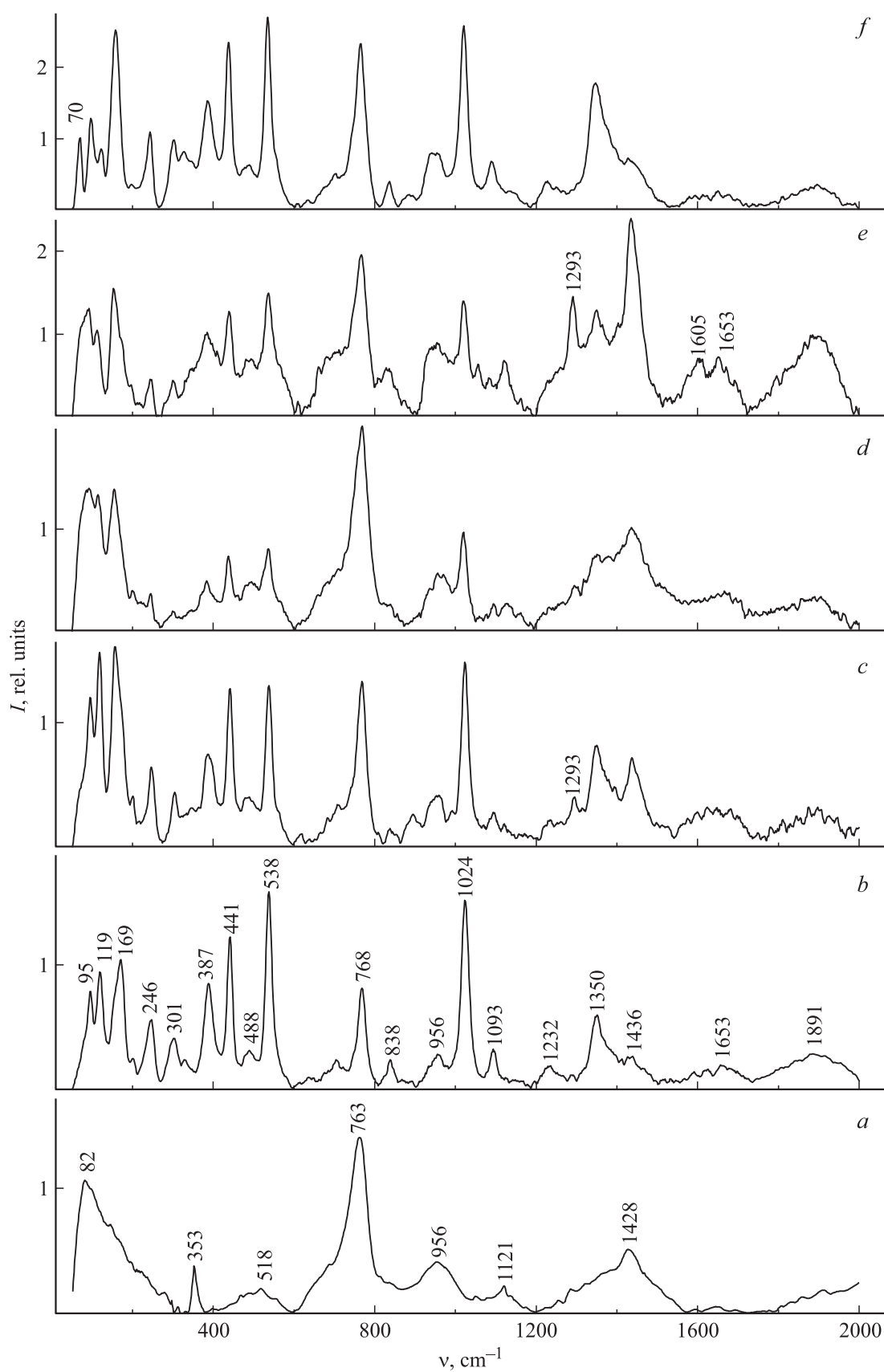
При активации  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  примесью  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в количестве 0.0005–0.05 weight.% структура спектра КР существенно усложняется по сравнению со стехиометрическим составом (рис. *b–f*). Так, в спектральном диапазоне  $70\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  вместо трех полос (рис. *a*) наблюдаются 8 интенсивных колебательных полос на частотах 95, 119, 169, 246, 301, 387, 441 и  $538 \text{ cm}^{-1}$ , а также полоса малой интенсивности на частоте  $488 \text{ cm}^{-1}$ , положение

которых с увеличением концентрации  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  практически не изменяется. Исключением является лишь полоса, наблюдаемая при концентрации 0.0005 weight.% на частоте  $169 \text{ cm}^{-1}$  (рис. *b*), которая с дальнейшим увеличением концентрации примеси (рис. *c–f*) смещается в область меньших частот ( $153 \text{ cm}^{-1}$ ). При этом с увеличением концентрации  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  с 0.001 до 0.05 weight.% положение этой полосы уже не меняется. При максимальной концентрации 0.05 weight.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в спектре КР появляется полоса на частоте  $70 \text{ cm}^{-1}$  (рис. *e*), которая не наблюдается при меньших концентрациях активатора (рис. *b–e*). С увеличением концентрации  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в рассматриваемом спектральном диапазоне ( $70\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ ) наблюдается изменение соотношения интенсивностей колебательных полос. При этом для составов  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ : 0.005 weight.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ : 0.01 weight.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. *d, e*) имеет место также явное их уширение.

В спектральной области  $600\text{--}850 \text{ cm}^{-1}$  при всех значениях концентрации активатора (0.0005–0.05 weight.%) вместо широкой полосы с максимумом на частоте  $763 \text{ cm}^{-1}$  (рис. *a*) наблюдается более узкая полоса с максимумом на частоте  $768 \text{ cm}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации примеси (рис. *b–e*). Кроме этого, в рассматриваемой спектральной области наблюдается также полоса малой интенсивности на частоте  $838 \text{ cm}^{-1}$ , которая проявляется в спектрах КР в виде достаточно четкого максимума при всех значениях концентрации активатора, за исключением состава  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ : 0.005 weight.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. *d*).

В частотном интервале  $850\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  вместо двух полос на частотах 956 и  $1121 \text{ cm}^{-1}$  в случае стехиометрического состава (рис. *a*) при всех значениях концентрации активатора наблюдается интенсивная полоса с максимумом на частоте  $1024 \text{ cm}^{-1}$  и полоса малой интенсивности на частоте  $956 \text{ cm}^{-1}$  (рис. *b–f*). Кроме этого, при концентрациях активатора 0.0005, 0.001 и 0.05 weight.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. *b, c, f*) в спектрах КР наблюдается полоса с максимумом на частоте  $1093 \text{ cm}^{-1}$ , а при концентрации 0.01 weight.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. *e*) — полоса на частоте  $1121 \text{ cm}^{-1}$ . В рассматриваемой области частот также имеет место изменение соотношения интенсивностей КР-полос с увеличением концентрации активатора. Минимальная интенсивность полос в этой области спектра наблюдается для составов с концентрацией 0.005 и 0.01 weight.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

В области частот  $1200\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  вместо широкого максимума на частоте  $1428 \text{ cm}^{-1}$  в случае стехиометрического ТБЛ (рис. *a*) в спектрах КР активированных образцов наблюдается ряд полос (1232, 1293, 1350 и  $1436 \text{ cm}^{-1}$ ), четкое проявление которых изменяется с ростом концентрации  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. *b–f*). При этом также наблюдается изменение соотношения их интенсивностей. В частности, с увеличением концентрации активатора полоса с максимумом на частоте  $1350 \text{ cm}^{-1}$  начинает уступать по интенсивности соседней полосе с максимумом на частоте  $1436 \text{ cm}^{-1}$ , которая при концентрации 0.01 weight.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  достигает своего максимума (рис. *e*).



Спектры КР стекловидного ТБЛ, активированного оксидом тербия различной концентрации (weight. %): 0 (*a*), 0.0005 (*b*), 0.001 (*c*), 0.005 (*d*), 0.01 (*e*) и 0.05 (*f*).

При этой же концентрации в спектре КР четко проявляется полоса с максимумом на частоте  $1293\text{ см}^{-1}$ , которая при других концентрациях активатора проявляется очень слабо (рис. *b-d,f*). При максимальной концентрации  $0.05\text{ weight.}\% \text{ Tb}_2\text{O}_3$  интенсивность полосы с максимумом на частоте  $1350\text{ см}^{-1}$  снова возрастает, в то время как соседняя полоса ( $1436\text{ см}^{-1}$ ) лишь слабо проявляется на ее фоне (рис. *e*). Что касается полосы на частоте  $1232\text{ см}^{-1}$ , то достаточно четко в спектрах КР активированного ТБЛ она проявляется лишь при концентрациях  $0.0005$  и  $0.05\text{ weight.}\% \text{ Tb}_2\text{O}_3$  (рис. *b,f*). Отметим также, что в этом спектральном диапазоне в спектрах КР активированного ТБЛ наблюдаются диффузные колебательные полосы с максимумами на частотах  $1653$  и  $1891\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых возрастает с увеличением концентрации активатора, достигая максимального значения при концентрации  $0.01\text{ weight.}\% \text{ Tb}_2\text{O}_3$  (рис. *e*). С дальнейшим ростом концентрации интенсивность этих полос существенно уменьшается (рис. *f*). При этом при концентрации  $0.01\text{ weight.}\% \text{ Tb}_2\text{O}_3$  (рис. *e*) вместо одной полосы с максимумом на частоте  $1653\text{ см}^{-1}$  наблюдаются две полосы с максимумами на частотах  $1605$  и  $1653\text{ см}^{-1}$ .

## Анализ результатов

В соответствии с типом химических связей в структуре  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  можно выделить ионы лития  $\text{Li}^+$  и боркислородные каркасы, структурной единицей которых являются группы  $\text{V}_4\text{O}_7$ . При этом группы  $\text{V}_4\text{O}_7$  в матрице  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  связаны сильными ковалентными связями [32], в то время как ионы лития связаны с группами  $\text{V}_4\text{O}_7$  посредством ионных связей [21,32,33]. Поэтому при введении примеси  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  ионы  $\text{Tb}^{3+}$  занимают положение ионов  $\text{Li}^+$ , образуя при этом структурные комплексы с ионами бора и кислорода через объемные боркислородные комплексы  $[\text{V}_4\text{O}_9]^{6-}$  с координационным числом в пределах  $7-9$  [21]. При этом также возможно образование каркасных групп  $[\text{TbO}_4]$  и  $[\text{TbO}_6]$  [28–30].

Идентификация максимумов, наблюдаемых в спектрах КР стекловидного ТБЛ, активированного ионами  $\text{Tb}^{3+}$ , а также стехиометрического состава приведена в таблице. При интерпретации наблюдаемых максимумов мы исходили из известных частот колебаний структурных комплексов  $[\text{LiO}_4]$ ,  $[\text{LiO}_3]$ ,  $[\text{VO}_4]$  и  $[\text{VO}_3]$  различных соединений на основе  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ , [5,7–9,12,14,15,18,26], а также инфракрасных спектров и спектров КР монокристаллов  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  [28–30,34,35].

Детально природа колебательных мод стекловидного стехиометрического  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  рассмотрена нами в [20]. Отметим лишь, что широкий асимметричный максимум на частоте  $82\text{ см}^{-1}$ , представляющий собой ряд близко расположенных неразделенных полос, обусловлен в основном нормальными колебаниями каркасов  $[\text{LiO}_6]$ . Максимумы на частотах  $353$  и  $518\text{ см}^{-1}$  связаны с суперпозицией колебаний каркасных групп  $[\text{LiO}_4]$  и

тетраэдров  $[\text{VO}_4]$ . Наиболее интенсивный в спектре максимум с частотой  $763\text{ см}^{-1}$  обусловлен колебанием симметричных деформаций комплексов  $[\text{VO}_3]$ . Широкий максимум на частоте  $956\text{ см}^{-1}$  связан с деформацией тетраэдров  $[\text{VO}_4]$  и симметричным растяжением группы  $[\text{VO}_3]$ . Максимум малой интенсивности на частоте  $1121\text{ см}^{-1}$  обусловлен колебаниями, присущими искаженным тетраэдрам  $[\text{VO}_4]$ . Широкий максимум на частоте  $1428\text{ см}^{-1}$  связан с симметричным растяжением плоских треугольников  $[\text{VO}_3]$  и вибрационными колебаниями различных боратных колец.

Активация стекловидного  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  оксидом  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  приводит, как уже отмечалось, к существенному усложнению структуры спектров КР. При этом для всех исследованных образцов ( $0.0005-0.05\text{ weight.}\% \text{ Tb}_2\text{O}_3$ ) спектры КР имеют схожую структуру (рис. *b-f*). Сравнение полученных спектров со спектрами КР монокристаллического ТБЛ, измеренными в поляризованном [2,5,8-13,17] и неполяризованном [14] свете указывает на практически полное совпадение колебательных мод в диапазоне  $600-2000\text{ см}^{-1}$ . Это позволяет предположить, что при активации ионами  $\text{Tb}^{3+}$  в разупорядоченной матрице  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  происходят процессы частичной кластеризации. При этом структура стекловидного ТБЛ в пределах усредненного порядка, по всей видимости, остается тригональной [36]. Это предположение согласуется с результатами авторов [21,29,30,33,37], которые, исходя из спектров тонкой структуры рентгеновского поглощения и теоретических расчетов, показали, что при активации стекловидного ТБЛ происходит гибридизация трехзарядных ионов РЗЭ (в нашем случае  $\text{Tb}^{3+}$ ) в матрицу ТБЛ.

Обратимся теперь к природе колебаний, наблюдаемых в спектрах КР активированного  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ :  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. *b-f*). Сравнение рассматриваемых спектров со спектрами КР монокристаллического  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  кубической сингонии в области частот  $70-600\text{ см}^{-1}$  [30] указывает на хорошее, с учетом вхождения  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в разупорядоченную матрицу ТБЛ, совпадение частот максимумов  $95$ ,  $119$ ,  $169$  ( $153$ ),  $301$ ,  $387$ ,  $441$  и  $538\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемых в обоих спектрах. Указанные частоты соответствуют одно-, двух- и трехмерным симметричным колебаниям структурных комплексов, входящих в матрицу  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ :  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ . В рассматриваемом диапазоне частот ( $70-600\text{ см}^{-1}$ ) можно выделить две группы оптически активных колебаний. В первой группе (выше  $200\text{ см}^{-1}$ ), по нашему мнению, преобладают внутренние колебания, связанные с искажениями октаэдрических кластеров  $[\text{Tb}_2\text{O}_7]$ , в то время как во второй (ниже  $200\text{ см}^{-1}$ ) доминируют поступательные колебания этих октаэдров и ионов  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+}-\text{O}-\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{O}-\text{Tb}^{3+}-\text{O}$ ) в стекловидной структуре  $\text{Tb}^{3+}-\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ . Отметим, что атомы тербия значительно тяжелее атомов кислорода. Поэтому доминирующую роль в колебательных модах растяжения связей  $\text{Tb}-\text{O}$  играет движение атомов кислорода.

Отметим также, что в область частот  $70-450\text{ см}^{-1}$  вносят вклад и нормальные колебания каркасов

Идентификация структуры спектров КР стекловидного  $Li_2B_4O_7: Tb_2O_3$ 

$\nu, \text{cm}^{-1}$	Идентификация	
70	–	
82	Нормальные колебания каркасов $[LiO_6]$	
95 } 119 } 153 } 169 }	Поступательные колебания октаэдров $[Tb_2O_7]$ и ионов $Tb^{3+}$ ( $Tb^{3+}-O-Tb^{3+}$ или $O-Tb^{3+}-O$ )	
246		Вибрационные колебания атомов кислорода
301 } 378 } 441 }		Деформация октаэдрических кластеров $[Tb_2O_7]$
353 } 518 }		
441 } 488 }	Смешанные трансляционные колебания ионов лития	
538		Вибрационные колебания ионов лития
763 } 768 }	Симметричная деформация групп $[BO_3]$	
838		–
956	Симметричное растяжение групп $[BO_3]$	
956 } 1024 } 1093 }	Деформация тетраэдров $[BO_4]$	
1121		–
1232		–
1293 } 1605 } 1653 }	Колебания структурных комплексов $[TbO_6]$	
1293		Нормальные колебания бор-кислородных связей В–О
1350		Суперпозиция вибрационных колебаний боратных колец
1428 } 1436 }	Симметричное растяжение плоских треугольников групп $[BO_3]$ , вибрационные колебания боратных колец	
1891		Суперпозиция линейных колебаний цепочек $Tb^{3+}-O-Tb^{3+}$ или $O-Tb^{3+}-O$ в структурных комплексах $[Tb_4O_7]$ , $[Tb_2O_3]$ , $[TbO_2]$ и цепочек В–О–В или О–В–О в структурных комплексах $[B_4O_7]$

$[LiO_6]$  [2–13]. Поэтому в этом диапазоне возможны смещения положения максимумов в спектрах КР в системе  $Li_2B_4O_7-Tb_2O_3$  относительно нормальных частот внутренних колебаний  $Tb^{3+}-O-Tb^{3+}$  или  $O-Tb^{3+}-O$  за счет искажений октаэдрических кластеров  $[Tb_2O_7]$  и октаэдрических комплексов  $[TbO_7]$ .

В рассматриваемом диапазоне частот (70–600  $\text{cm}^{-1}$ ) также проявляются смешанные трансляционные (441 и 488  $\text{cm}^{-1}$ ) и вибрационные (538  $\text{cm}^{-1}$ ) колебания ионов лития [38], а также вибрационные колебания атомов кислорода (246  $\text{cm}^{-1}$ ) [13]. При этом интенсивность полос с максимумами на частотах

441 и 538  $\text{cm}^{-1}$  существенно выше, чем в случае стехиометрического состава (рис. а). Причиной этого, на наш взгляд, является изменение длины химических связей и углов между ними в матрице ТБЛ за счет внедрения октаэдрических структурных единиц оксида  $Tb_2O_3$ .

В область частот 70–600  $\text{cm}^{-1}$  попадают также частоты „внешних“ колебаний структурных комплексов, входящих в матрицу стекловидного ТБЛ, вибрационных колебаний каркасов  $[LiO_6]$ , а также вибрационных колебаний групп  $[BO_3]$  и  $[BO_4]$  в структуре кластера  $[B_4O_7]^{2-}$  как целого [12–14]. Однако вклад этих коле-

баний в наблюдаемую структуру спектров КР активированного ТБЛ незначительный.

Обратимся теперь к структуре спектров КР, наблюдаемой в области частот выше  $600\text{ см}^{-1}$ . В соответствии с имеющимися данными [8,9,12,14,15,18,26,29,30], а также с учетом деформации стекловидной матрицы  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  наблюдаемые максимумы можно объяснить колебаниями, обусловленными симметричной деформацией ( $768\text{ см}^{-1}$ ) и симметричным растяжением ( $956\text{ см}^{-1}$ ) групп  $[\text{VO}_3]$ , а также деформацией групп  $[\text{VO}_4]$  ( $1024, 1093$  и  $1121\text{ см}^{-1}$ ). Широкая структурная диффузная полоса с максимумами на частотах  $1293, 1350$  и  $1436\text{ см}^{-1}$  обусловлена суперпозицией вибрационных колебаний боратных колец ( $1350\text{ см}^{-1}$ ), симметричных растяжений групп  $[\text{VO}_3]$  ( $1436\text{ см}^{-1}$ ) и колебаний структурных комплексов  $[\text{TbO}_6]$  ( $1293\text{ см}^{-1}$ ). Кроме этого, определенный вклад в интенсивность максимума на частоте  $1293\text{ см}^{-1}$  также вносят нормальные колебания бор-кислородных связей В–О. Отметим, что активация стекловидного ТБЛ оксидом тербия приводит к возрастанию частоты симметричной деформации (с  $763$  до  $768\text{ см}^{-1}$ ) и симметричного растяжения (с  $1428$  до  $1436\text{ см}^{-1}$ ) группы  $[\text{VO}_3]$ .

Колебаниями октаэдрических структурных комплексов  $[\text{TbO}_6]$  обусловлены также максимумы на частотах  $1605$  и  $1653\text{ см}^{-1}$  (рис. е). Что касается широкой диффузной полосы с максимумом на  $1891\text{ см}^{-1}$ , то она, на наш взгляд, обусловлена суперпозицией линейных колебаний цепочек  $\text{Tb}^{3+}-\text{O}-\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{O}-\text{Tb}^{3+}-\text{O}$  в структуре октаэдрических кластеров  $[\text{Tb}_4\text{O}_7]$ ,  $[\text{Tb}_2\text{O}_3]$  и  $[\text{TbO}_2]$ , а также цепочек В–О–В в структурных комплексах  $[\text{V}_4\text{O}_7]$  [28–30].

Отметим, что, к сожалению, имеющихся на сегодняшний день данных [5,7–9,12,14,15,18,26,28–30,34,35] недостаточно для того, чтобы однозначно объяснить природу резко выраженного максимума на частоте  $70\text{ см}^{-1}$ , который появляется в спектре КР при максимальной концентрации активатора  $0.05\text{ weight.}\%$  (рис. ф), а также слабоинтенсивных максимумов на частотах  $838$  и  $1232\text{ см}^{-1}$ .

## Заключение

Исследованы спектры КР стекловидного ТБЛ  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ , активированного оксидом тербия  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  различной концентрации ( $0.0005$ – $0.05\text{ weight.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ). Показано, что введение в матрицу ТБЛ примеси  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  приводит к существенному усложнению спектров КР уже при минимальной ее концентрации. При этом с увеличением концентрации примеси структура спектров практически не изменяется, что указывает на однородное распределение центров  $\text{Tb}^{3+}$  без их спаривания и кластеризации.

Проведена идентификация наблюдаемых КР-полос. Установлено, что большинство колебательных мод  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ :  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  обусловлено смешанными колебаниями

различного типа, которые в пределах усредненного порядка связаны между собой деформированной каркасной структурой из бор-кислородных и тербий-кислородных комплексов.

Полученные результаты свидетельствуют о гибридизации орбиты трехзарядных ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в матрице  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ , в результате чего с увеличением концентрации  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  структура стекловидного ТБЛ, по нашему мнению, кластеризуется с образованием кристаллитов в системе  $\text{Tb}-\text{V}_4\text{O}_7$ , в результате чего наблюдается частичное включение кубической симметрии  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в тетрагональную  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ .

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Гринев Б.В., Долженкова Е.Ф., Дубовик М.Ф., Коршикова Т.И., Толмачев А.В., Шеховцов А.Н. // Функциональные материалы для науки и техники/ Под ред. Семиноженко В.П. Харьков: Институт монокристаллов, 2001. С. 48.
- [2] Paul G.L., Taylor W. // J. Phys. C. 1982. V. 15. N 8. P. 1753. doi 10.1088/0022-3719/15/8/021
- [3] Furusawa S., Tange S., Ishibashi Y., Miwa K. // J. Phys. Soc. Japan. 1990. V. 59. N 5. P. 1825. doi 10.1143/JPSJ.59.1825
- [4] Адамив В.Т., Берко Т.Й., Китык И.В., Бурак Я.В., Джала В.И., Довгий Я.О., Мороз И.Е. // Укр. физ. журн. 1992. Т. 37. № 3. С. 368.
- [5] Берко Т.Й., Довгий Я.О., Китык И.В., Бурак Я.В., Джала В.И., Мороз И.Е. // Укр. физ. журн. 1993. Т. 38. № 1. С. 39.
- [6] Lopez T., Haro-Poniatowski E., Bosh P., Asomoza M., Gomez R., Massot M., Balkanski M. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994. V. 2. P. 891. doi 10.1007/BF00486371
- [7] Li Y., Lan G. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. N 12. P. 1887. doi 10.1016/S0022-3697(96)00081-9
- [8] Дергачев М.П., Моисеенко В.Н., Бурак Я.В. // Опт. и спектр. 2001. Т. 90. № 4. С. 604; Dergachev M.P., Moiseenko V.N., Burak Ya.V. // Opt. Spectrosc. 2001. V. 90. N 4. P. 534. doi 10.1134/1.1366746
- [9] Вдовин А.В., Моисеенко В.Н., Горелик В.С., Бурак Я.В. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 9. С. 1584; Vdovin A.V., Moiseenko V.N., Gorelik V.S., Burak Ya.V. // Phys. Sol. St. 2001. V. 43. N 9. P. 1648. doi 10.1134/1.1402218
- [10] Бурак Я.В., Трач И.Б., Адамив В.Т., Теслюк И.М. // Укр. физ. журн. 2002. Т. 47. № 10. С. 923.
- [11] Горелик В.С., Вдовин А.В., Моисеенко В.Н. Комбинационное и гиперрелеевское рассеяние света в кристаллах тетрабората лития. // Препринт ФИАН РФ 03–13. 2003.
- [12] Elbelrhiti Elalaoui A., Maillard A., Fontana M.D. // J. Phys. C. 2005. V. 17. P. 7441. doi 10.1088/0953-8984/17/46/027
- [13] Burak Ya.V., Adamiv V.T., Teslyuk I.M. // Func. Mater. 2006. V. 13. N 4. P. 591.
- [14] Voronko Yu.K., Sobol A.A., Shukshin V.E. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. N 9. P. 923. doi 10.1134/S0020168513090203
- [15] El Batal F.H., El Kheshen A.A., Azooz M.A., Abo-Naf S.M. // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 881. doi 10.1016/j.optmat.2007.03.010

- [16] *Yadav A.K., Singh P.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 67583. doi 10.1039/C5RA13043C
- [17] *Lorösch J., Couzi M., Pelous J., Vacher R., Levasseur A.* // J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 69. P. 1. doi 10.1016/0022-3093(84)90119-4
- [18] *Моисеенко В.Н., Вдовин А.В., Бурак Я.В.* // Опт. и спектр. 1996. Т. 81. № 4. С. 620.
- [19] *Puga P.P., Danyliuk P.S., Gomoni A.I., Rizak H.V., Rizak I.M., Rizak V.M., Puga G.D., Kvetkova L., Byrov M.M.* // Ukr. J. Phys. Opt. 2018. V. 19. N 4. P. 211. doi 10.3116/16091833/19/4/211/2018
- [20] *Puga P.P., Danyliuk P.S., Rizak G.V., Gomoni A.I., Rizak I.M., Rizak V.M., Puga G.D., Kvetkova L., Byrov M.M., Chychura I.I., Zhiharev V.N.* // J. Chem. Techn. 2018. V. 26. N 2. P. 30. doi 10.15421/0817260204
- [21] *Padlyak B., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Pieprzyk B., Drzewiecki A., Adamiv V., Burak Y., Teslyuk I.* // Opt. Appl. 2012. V. 42. N 2. P. 365.
- [22] *Krogh-Moe J.* // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 190. doi 10.1107/S0365110X6200050X
- [23] *Krogh-Moe J.* // Acta Cryst. 1968. V. B24. P. 179. doi 10.1107/S0567740868001913
- [24] *Senyshyn A., Schwarz B., Lorenz T., Adamiv V.T., Burak Ya.V., Banys J., Grigalaitis R., Vasylechko L., Ehrenberg H., Fuess H.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. N 9. P. 093524. doi 10.1063/1.3504244
- [25] *Chervinka L.* // J. Non-Cryst. Sol. 1988. V. 106. N 1–3. P. 291. doi 10.1016/0022-3093(88)90277-3
- [26] *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4th Ed. NY: John Wiley & Sons, 1986. 484 p. Перевод: Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
- [27] *Shuker R., Gammon R.W.* // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. N 4. P. 222. doi 10.1103/PhysRevLett.25.222
- [28] *Imanaka N., Masui T., Kim W.Y.* // J. Sol. St. Chem. 2004. V. 177. N 10. P. 3839. doi 10.1016/j.jssc.2004.07.015
- [29] *Cui J., Hope G.A.* // J. Spectr. 2015. V. 2015. P. 8. doi 10.1155/2015/940172
- [30] *Ibanez J., Blazquez O., Hernandez S., Garrido B., Rodriguez-Hernandez P., Munoz A., Velazquez M., Veber P., Manjon F.J.* // J. Raman Spectrosc. 2018. V. 49. N 12. P. 2021. doi 10.1002/jrs.5488
- [31] *Пуга П.П., Пуга Г.Д., Попович К.П., Кельман В.А., Красилинец В.Н., Турок И.И., Примак Н.В., Данилюк П.С.* // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 3. С. 209. doi 10.1134/S1087659612020071
- [32] *Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатъев И.С.* Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. Л.: Наука, 1975. 296 с.
- [33] *Kelly T.D., Petrosky J.C., McClory J.W., Adamiv V.T., Burak Y.V., Padlyak B.V., Teslyuk J.M., Lu N., Wang L., Mei W.N., Dowben P.A.* // Frontiers in Physics (Cond. Matt. Physics). 2014. V. 2. P. 1. doi 10.3389/fphy.2014.00031
- [34] *McDevitt N.T., Davidson A.D.* // J. Opt. Soc. Am. 1966. V. 56. N 5. P. 636. doi 10.1364/JOSA.56.000636
- [35] *Yan D., Wu P., Zhang S.P., Liang L., Yang F., Pei Y.L., Chen S.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. N 19. P. 193502?1. doi 10.1063/1.4831663
- [36] *Massot M., Haro E., Oueslati M., Balkanski M., Levasseur A., Menetrier M.* // Mater. Sci. Engineer. B. 1989. V. 3. N 1–2. P. 57. doi 10.1016/0921-5107(89)90178-5
- [37] *Yadav A.K., Singh P.* // RSC Adv. 2015. V. 5. N 83. P. 67583. doi 10.1039/C5RA13043C
- [38] *Бурак Я.В., Довгий Я.О., Кутык И.В.* // ЖПС. 1990. Т. 52. № 1. С. 126. doi 10.1007/BF00664791