

П.С. ДАНИЛЮК,¹ Г.В. РІЗАК,¹ О.І. ГОМОНАЙ,² П.П. ПУГА,¹ А.О. ФРОЛОВ,¹
Г.М. ГОМОНАЙ,² В.М. РІЗАК¹

¹ Ужгородський національний університет
(Вул. Волошина, 54, Ужгород 88000)

² Інститут електронної фізики НАН України
(Вул. Університетська, 21, Ужгород 88017)

КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА СКЛОПОДІБНИМ ТЕТРАБОРАТОМ ЛІТІЮ, АКТИВОВАНИМ ОКСИДАМИ ЕРБІЮ ТА ТЕРБІЮ

УДК 535; 538.9

Досліджено спектри комбінаційного розсіювання склоподібного тетраборату літію, активованого оксидами ербію та тербію різної концентрації. Встановлено, що основну частину структури спектрів комбінаційного розсіювання досліджених зразків скла $Li_2B_4O_7 : Er_2O_3$ та $Li_2B_4O_7 : Tb_2O_3$ у межах усередненого порядку зумовлено змішаними коливаннями складних бор/літій/ербій/тербій-кисневих структурних комплексів.

Ключові слова: комбінаційне розсіювання, тетраборат літію, оксид ербію, оксид тербію, структурні комплекси, змішані коливання, фонони.

1. Вступ

Сполуки на основі тетраборату літію $Li_2B_4O_7$ (ТБЛ) знаходять широке застосування в різних галузях науки і техніки завдяки своїй високій радіаційній стійкості, прозорості в широкому спектральному діапазоні, високим значенням нелінійних оптичних коефіцієнтів тощо [1–5]. Зокрема, вони використовуються в ролі нелінійних елементів для генерації гармонік і сумарних частот лазерного випромінювання, а також як матеріал для тканино-еквівалентних термолюмінесцентних детекторів радіації. Легування матриці ТБЛ іонами

рідкісноземельних елементів суттєво покращує її люмінесцентні властивості, що дозволяє використовувати такі сполуки як ефективні люмінофори, волоконні лазери та підсилювачі, пристрої оптичної пам'яті, тривимірні дисплеї тощо. ТБЛ також знаходить застосування як суперіонний провідник (твердий електроліт) для твердотільних джерел електроенергії. Для таких електролітів важливою є інформація про зв'язок між їх структурою та іонною провідністю, яка залежить від природи взаємодії суперіонних комплексів у системі $B_2O_3-Li_2O$. Зручним інструментом вивчення їхньої структури є спектроскопія комбінаційного розсіювання та ІЧ-спектроскопія.

Як відомо, структура кристалічного ТБЛ описується просторовою групою $I4_1cd(C_{4v}^{12})$ [6, 7]. Елементарна комірка тетрагональної симетрії ($a = b = 9,479 \text{ \AA}$, $c = 10,286 \text{ \AA}$) містить 8 формульних одиниць $Li_2B_4O_7$ (104 атоми). Об'ємні бор-кисневі комплекси $[B_4O_9]^{6-}$ складаються з двох плоских трикутників $[BO_3]$ і двох тетраедрів $[BO_4]$ з сильним ковалентним зв'язком [8], які об'єднані спіль-

Цитування: Данилюк П.С., Різак Г.В., Гомонай О.І., Пуга П.П., Фролов А.О., Гомонай Г.М., Різак В.М. Комбінаційне розсіювання світла склоподібним тетраборатом літію, активованим оксидами ербію та тербію. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 6, 373 (2024).

Citation: Danylyuk P.S., Rizak G.V., Gomonaï O.I., Puga P.P., Frolov A.O., Gomonaï A.N., Rizak V.M. Raman scattering in glassy lithium tetraborate activated with erbium and terbium oxides. *Ukr. J. Phys.* **69**, No. 6, 373 (2024). <https://doi.org/10.15407/ujpe69.6.373>.

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2024. Т. 69, № 6

ними для сусідніх комплексів атомами кисню в спіралі з віссю, паралельною осі c , формуючи за допомогою загальних атомів кисню твердий тривимірний каркас. Катіони літію розміщені в каналах цього каркасу вздовж напрямку, паралельного оптичній осі кристала. До першої координаційної сфери атома літію входять чотири найближчі атоми кисню, створюючи сильно деформований тетраедр. Ланцюжки з літій-кисневих тетраедрів навиті на вісь 4_1 .

Враховуючи те, що в межах усередненого порядку [9] монокристали і стекла тетраборату літію є практично ізоструктурними, можна вважати, що склоподібний $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ має аналогічну будову, але з дещо деформованими параметрами елементарної комірки, що вносить деякі зміни до динаміки деформованої структури ТБЛ.

Відомо, що спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) у склоподібних матеріалах містять інформацію про структуру ближнього порядку [10]. При цьому в цих спектрах часто проявляється кореляція зі спектрами кристалів аналогічної будови в межах усередненого порядку, що охоплює декілька координаційних сфер. Крім цього, КРС у стеклах сильніше звичайного комбінаційного розсіювання другого порядку в кристалах [11, 12]. У спектрах КРС стекол можуть спостерігатися порівняно вузькі смуги, що характеризують розсіювання першого порядку кристалів. Оскільки розупорядкування в стеклах приводить до скасування правил відбору при $\mathbf{k} = 0$ [12], всі вібраційні моди можуть давати свій внесок у природу розсіювання [11]. Це вказує на те, що КРС у стеклах є розсіюванням першого порядку і тісно пов'язане з вібраційною щільністю коливальних станів.

Вивченню спектрів КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, легovanого рідкісноземельними елементами, в літературі не приділено належної уваги, і такі дані на сьогодні є вкрай обмеженими. Метою даної роботи було експериментальне вивчення ефектів домішкового КРС склоподібним тетраборатом літію, активованим іонами ербію та тербію, що входять до структури матриці ТБЛ у вигляді тризарядних іонів Er^{3+} та Tb^{3+} . Зазначимо, що Tb_2O_3 , на відміну від інших рідкісноземельних оксидів, утворює сполуки змішаної валентності зі стехіометричною структурою матриці [13–15].

2. Експеримент

Спектри КРС досліджувалися на мікрораманівському спектрометрі XploRA PLUS (HORIBA Jobin Yvon). Збудження спектрів здійснювалося випромінюванням лазера з довжиною хвилі 785 нм. Дослідження проводилися при температурі 300 К у спектральному діапазоні 70–2000 cm^{-1} із роздільною здатністю не гірше 1 cm^{-1} .

Склоподібні зразки $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, що використовувалися в даній роботі, були синтезовані за технологією, описаною в [16]. Їх активація оксидом ербію та тербію здійснювалася у таких вагових відсотках: 0,0005, 0,001, 0,005, 0,01 та 0,05.

3. Результати та їх обговорення

Результати дослідження спектрів КРС склоподібного ТБЛ, активованого оксидами ербію та тербію різної концентрації (0,0005–0,05 ваг.%), наведено на рис. 1, $b-f$ і рис. 2, $b-f$, відповідно.

Для порівняння на рис. 1, a і рис. 2, a наведено також спектр КРС стехіометричного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Зазначимо, що положення семи чітких КРС смуг на частотах 77, 353, 518, 762, 953, 1121 і 1427 cm^{-1} , які спостерігаються в цьому випадку, добре узгоджуються з літературними даними, отриманими іншими авторами в обмеженому спектральному діапазоні (300–1500 cm^{-1}) [9, 17–21]. Що стосується природи коливальних мод склоподібного стехіометричного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, то вона була детально розглянута нами в [22]. Тут тільки нагадаємо, що широкий асиметричний максимум на частоті 77 cm^{-1} , що складається з декількох близько розташованих нерозділених смуг, зумовлений, в основному, нормальними коливаннями каркасів $[\text{LiO}_6]$. Максимуми на частотах 353 cm^{-1} та 518 cm^{-1} пов'язані з суперпозицією коливань каркасних груп $[\text{LiO}_4]$ та тетраедрів $[\text{VO}_4]$. Найінтенсивніший у спектрі максимум на частоті 762 cm^{-1} зумовлений коливанням симетричних деформацій комплексів $[\text{VO}_3]$. Широкий максимум на частоті 953 cm^{-1} пов'язаний з деформацією тетраедрів $[\text{VO}_4]$ та симетричним розтягуванням групи $[\text{VO}_3]$. Максимум малої інтенсивності на частоті 1121 cm^{-1} зумовлений коливаннями, властивими спотвореним тетраедрам [23]. Широкий максимум на частоті 1427 cm^{-1} пов'язаний із симетричним розтягуванням плоских трикутників $[\text{VO}_3]$ та вібраційними коливаннями різних боратних кілець.

3.1. Спектри КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Er}_2\text{O}_3$

При активації $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ домішкою Er_2O_3 у кількості 0,0005 ваг.% структура спектра КРС значно ускладнюється, що проявляється у збільшенні кількості особливостей, що спостерігаються (рис. 1, *b*). Зокрема, у спектральному діапазоні 70–600 cm^{-1} спостерігається 10 інтенсивних смуг на частотах 77, 110, 152, 239, 297, 318, 381, 433, 478 та 529 cm^{-1} . В області частот 600–860 cm^{-1} зафіксовано інтенсивну смугу на частоті 762 cm^{-1} з чітко вираженими особливостями на частотах 694 та 828 cm^{-1} , яка є характерною і для стехіометричного склоподібного ТБЛ (рис. 1, *a*). У спектральному

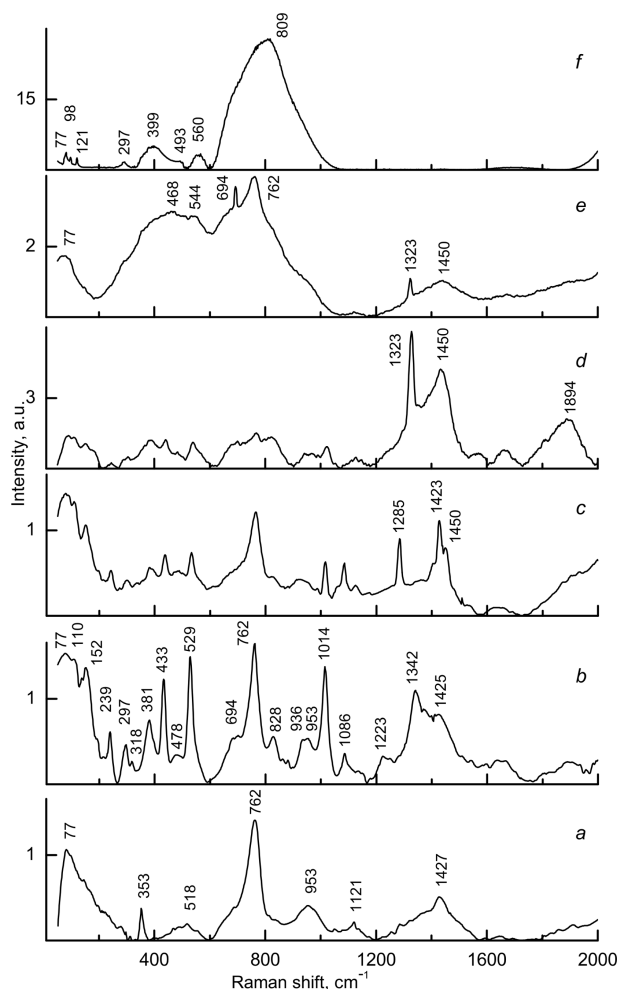


Рис. 1. Спектри КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, активованого 0,0005 ваг.% (*a*), 0,0005 ваг.% (*b*), 0,001 ваг.% (*c*), 0,005 ваг.% (*d*), 0,01 ваг.% (*e*) і 0,05 ваг.% Er_2O_3 (*f*)

діапазоні 860–1050 cm^{-1} для $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 0,0005 ваг.% Er_2O_3 , на відміну від стехіометричного складу (рис. 1, *a*), для якого в цій області спостерігається широка смуга з максимумом на 953 cm^{-1} , проявляється група близько розташованих ліній на частотах 936, 953 і 1014 cm^{-1} . В області 1050–2000 cm^{-1} на тлі спектра КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, для якого спостерігається широка дифузна смуга на частоті 1427 cm^{-1} , при активації Er_2O_3 проявляються додаткові коливальні смуги з частотами 1086, 1223, 1342 і 1425 cm^{-1} .

При введенні 0,001 ваг.% Er_2O_3 в матрицю ТБЛ (рис. 1, *c*) структура спектра КРС істотно не змінюється ні за інтенсивністю, ні за частотним по-

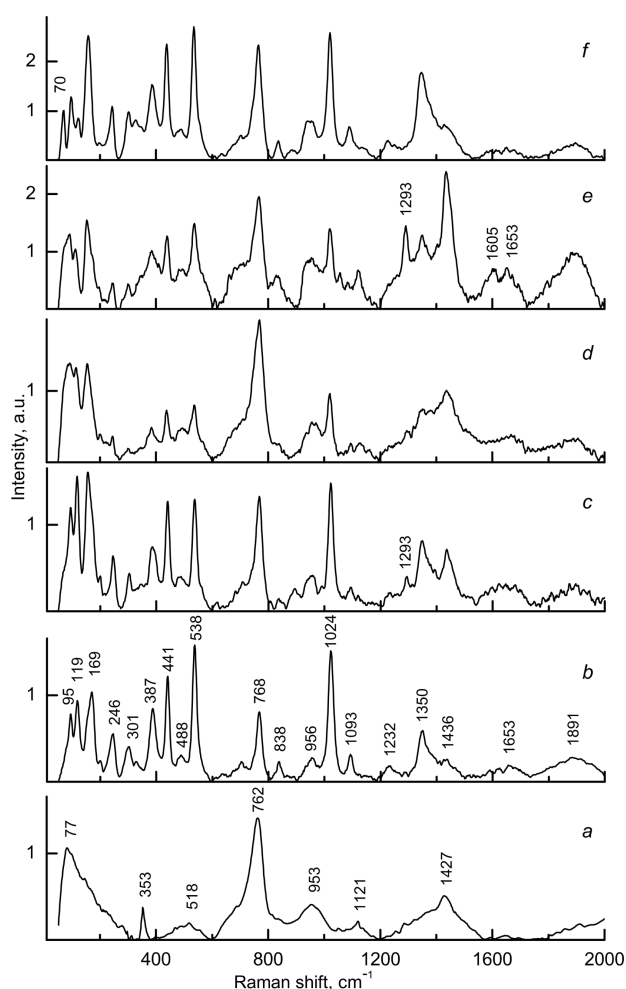


Рис. 2. Спектри КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, активованого 0,0005 ваг.% (*a*), 0,0005 ваг.% (*b*), 0,001 ваг.% (*c*), 0,005 ваг.% (*d*), 0,01 ваг.% (*e*) і 0,05 ваг.% Tb_2O_3 (*f*)

ложенням коливальних смуг, за винятком області 1200–1500 см^{-1} , в якій на тлі широкої смуги чітко проявляються вузькі лінії на частотах 1285, 1423 і 1450 см^{-1} .

Зі збільшенням концентрації Er_2O_3 до 0,005 ваг.% (рис. 1, *d*) інтенсивність КРС смуг у спектральному діапазоні 1200–2000 см^{-1} суттєво зростає, але їхнє положення практично не змінюється (рис. 1, *b-d*). При цьому у всій дослідженій спектральній області спостерігається розширення смуг КРС, а на частоті 1894 см^{-1} проявляється чітка дифузна коливальна смуга.

При подальшому збільшенні концентрації активатора до 0,01 ваг.% (рис. 1, *e*) відбувається суттєва трансформація спектра КРС. Зокрема, в області частот 200–1600 см^{-1} спостерігається перерозподіл інтенсивності КРС, а також суттєве розширення коливальних смуг у всьому частотному інтервалі. У цьому випадку в спектрі КРС спостерігаються 7 смуг на частотах 77, 468, 544, 694, 762, 1323 і 1450 см^{-1} з слабо вираженими особливостями на 297, 380, 828 і 953 см^{-1} .

При концентрації активатора 0,05 ваг.% Er_2O_3 (рис. 1, *f*) в спектрі КРС спостерігаються коливальні моди на частотах 77, 98, 121, 297, 399, 493 і 560 см^{-1} , а також інтенсивна широка несиметрична смуга в області 600–1100 см^{-1} з максимумом на частоті 809 см^{-1} і слабо вираженими особливостями на частотах 694, 762 і 828 см^{-1} .

Відзначимо, що порівняння наших спектрів КРС, одержаних при концентраціях 0,0005–0,005 ваг.% Er_2O_3 , зі спектром КРС монокристалічного ТБЛ, виміряного в неполяризованому світлі [19], свідчить про практично повне співпадіння частот коливальних мод у спектральному діапазоні 80–2000 см^{-1} . Це дозволяє припустити, що при активації склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ іонами Er^{3+} відбуваються процеси кластеризації в розупорядкованій матриці до концентрації 0,005 ваг.% включно, при якій структура склоподібного ТБЛ, очевидно, залишається тетрагональною в межах усередненого порядку. Таке припущення узгоджується з результатами роботи [24].

Розглянемо тепер природу коливальної структури склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Er}_2\text{O}_3$. Для концентрацій 0,0005–0,005 ваг.% Er_2O_3 спектри КРС складаються з окремих груп близько розташованих ліній (рис. 1, *b-d*). Найбільш інтенсивні лінії спостерігаються в області 70–200, 700–800 і 1300–

1500 см^{-1} . При цьому фундаментальні коливання згідно з [25–30] проявляються в області частот 77–1500 см^{-1} . Відсутність коливань з меншими частотами свідчить про збільшення жорсткості склоподібної матриці та відображає особливості деформованої каркасної будови скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Про це свідчить і деяка різниця у частотному положенні нормальних коливань порівняно з модами в спектрі КРС кристалічного ТБЛ.

Широка структурна дифузна смуга з максимумами на 1342 і 1425 см^{-1} , що спостерігається в області частот 1300–1500 см^{-1} , пов'язана, на наш погляд, з проявом двофононних станів ($\nu = 1425 \text{ см}^{-1}$). Найімовірнішою є наявність обертонів і складових тонів коливань в області частот 694–780 см^{-1} . Максимум на частоті 1342 см^{-1} характеризує вібраційні коливання боратних кілець та симетричне розтягнення плоских трикутників BO . Дифузні максимуми на частотах 1648 і 1894 см^{-1} відповідальні за нормальні коливання бор-кисневих зв'язків B-O [20, 31]. За даними авторів [9, 29, 32, 33] область 900–1050 см^{-1} відповідає симетричному розтягуванню групи BO_3 (936, 953 і 1014 см^{-1}), у той час як область 600–900 см^{-1} – асиметричній деформації плоских трикутників BO_3 (694 см^{-1}) і коливань кисневих містків між одним тетраедричним та одним тригональним, а також між одним тетраедричним та двома тригональними атомами бору. Зазначимо, що в цій області частот спостерігаються також коливання, що відповідають за спотворені моди груп BO_4 . Інтенсивний максимум на частоті 762 см^{-1} характеризує симетричну деформацію плоских трикутників BO_3 . Область 400–600 см^{-1} відповідає змішаним трансляційним (433, 478 см^{-1}) та вібраційним (528 см^{-1}) коливанням іонів літію. Крім того, у спектрах боратів літію, до складу яких входять тетраедричні групи $[\text{LiO}_4]$, спостерігаються характерні лінії в області частот 200–400 см^{-1} , що відповідають вібраційним модам каркасів $[\text{LiO}_6]$. До коливань у цьому спектральному інтервалі (200–300 см^{-1}) можуть бути віднесені також вібраційні коливання груп BO_3 та BO_4 у структурі кластера $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ як цілого, що призводить до деформації останнього [34].

Спектральна область 0–200 см^{-1} (71, 110 і 152 см^{-1}) характеризує “зовнішні” моди структурних комплексів, що входять до матриці склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Крім того, в цю область мо-

жуть давати внесок і нормальні коливання лігандів з іонами Er^{3+} у структурних комплексах ТБЛ (рис. 1, *b-d*) [31].

При концентрації 0,01 ваг.% Er_2O_3 (рис. 1, *e*) в спектрі КРС частково зберігаються коливальні моди на частотах 1323, 1329 і 1450 cm^{-1} , що відповідають коливанням кластерів $[\text{LiO}_4]$. У діапазоні 400–600 cm^{-1} згідно з [28] має місце суперпозиція коливань груп $[\text{LiO}_4]$ та тетраедрів $[\text{VO}_4]$. Смуги на частотах 694 і 762 cm^{-1} , як і у випадку інших спектрів (рис. 1, *a-d*), відповідають за коливання кисневих містків між одним тетраедричним та одним тригональним і між одним тетраедричним та двома тригональними атомами бору, а також за симетричну деформацію плоских трикутників груп $[\text{VO}_3]$, відповідно.

У випадку максимальної концентрації домішки 0,05 ваг.% Er_2O_3 (рис. 1, *f*) в спектрі КРС досить чітко проявляються максимуми, які за своїм енергетичним положенням (77, 98, 121, 297, 399, 493 і 560 cm^{-1}) відповідають спектру КРС окису Er_2O_3 кубічної сингонії в спектральному діапазоні 70–600 cm^{-1} і добре узгоджуються з даними авторів [34–39]. У цьому діапазоні частот оптично активних фононів можна виділити дві групи коливань. В одній групі (вище 300 cm^{-1}) переважають внутрішні коливання за рахунок спотворення октаедричних кластерів $[\text{Er}_2\text{O}_6]$, а в іншій (нижче 200 cm^{-1}) домінують є поступальні коливання октаедрів та іонів Er^{3+} ($\text{Er}^{3+}-\text{O}-\text{Er}^{3+}$ або $\text{O}-\text{Er}^{3+}-\text{O}$) в склоподібній структурі $\text{Er}^{3+}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Ці результати узгоджуються з даними авторів [24], які, виходячи із спектрів тонкої структури рентгенівського поглинання (EXAFS) та теоретичних розрахунків, показали, що при активації склоподібного ТБЛ відбувається гібридизація тривалентних іонів рідкісноземельних елементів (у нашому випадку Er^{3+}) з матрицею ТБЛ. Оскільки борати B_4O_7 в матриці $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ зв'язані сильними ковалентними зв'язками, то іони Er^{3+} , швидше за все, займають положення іонів Li^+ , які пов'язані з базовими боратами через іонні зв'язки [40], утворюючи структурні комплекси $[\text{Er}^{3+}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7]$ через зв'язки з атомами кисню з координаційним числом у межах 6–8. Слід зазначити, що атоми ербію значно важчі атомів кисню, тому рух атомів кисню відіграє домінуючу роль у коливальних модах розтягнення зв'язків $\text{Er}-\text{O}$ [41].

Широкий дифузний максимум, який спостерігається в області частот 600–1000 cm^{-1} (рис. 1, *f*), як і у випадку інших спектрів, зумовлений асиметричною деформацією плоских трикутників VO_3 (особливість при 694 cm^{-1}) і суперпозицією коливань кисневих містків між тетрагональними та тригональними атомами бору. Крім того, в цю смугу може вносити внесок і суперпозиція зазначених коливань з коливаннями октаедричних комплексів $[\text{ErO}_6]$.

3.2. Спектри КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tb}_2\text{O}_3$

У досліджених спектрах можна умовно виділити 4 діапазони, які відповідають основним групам спостережуваних максимумів: 70–600 cm^{-1} , 600–850 cm^{-1} , 850–1200 cm^{-1} і 1200–2000 cm^{-1} .

При активації $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ домішкою Tb_2O_3 у кількості 0,0005–0,05 ваг. % структура спектра КРС істотно ускладнюється порівняно зі стехіометричним складом (рис. 2, *b-f*). Так, у спектральному діапазоні 70–600 cm^{-1} , замість трьох смуг (рис. 2, *a*), спостерігається 8 інтенсивних коливальних смуг на частотах 95, 119, 169, 246, 301, 387, 441 та 538 cm^{-1} , а також смуга малої інтенсивності на частоті 488 cm^{-1} , положення яких із збільшенням концентрації Tb_2O_3 практично не змінюється. Винятком є лише смуга, що спостерігається при концентрації 0,0005 ваг. % на частоті 169 cm^{-1} (рис. 2, *b*), і яка з подальшим збільшенням концентрації домішки (рис. 1, *c-f*) зміщується в область менших частот (153 cm^{-1}). При цьому з подальшим збільшенням концентрації Tb_2O_3 з 0,001 до 0,05 ваг. % її положення не змінюється. При максимальній концентрації 0,05 ваг. % Tb_2O_3 у спектрі КРС з'являється смуга на частоті 70 cm^{-1} (рис. 2, *e*), яка відсутня при менших концентраціях активатора (рис. 2, *b-e*). Зі збільшенням концентрації Tb_2O_3 у розглядуваному спектральному діапазоні (70–600 cm^{-1}) спостерігається зміна співвідношення інтенсивності коливальних смуг. При цьому для складів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:0,005$ ваг.% Tb_2O_3 та $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:0,01$ ваг.% Tb_2O_3 (рис. 2, *d, e*) має місце також явне їхнє розширення.

У спектральній області 600–850 cm^{-1} при всіх значеннях концентрації активатора (0,0005–0,05 ваг.%) замість широкої смуги з максимумом на частоті 762 cm^{-1} (рис. 2, *a*) спостерігається вузька смуга з максимумом на частоті 768 cm^{-1} , інтен-

сивність якої зростає зі збільшенням концентрації домішки (рис. 2, *b–e*). Крім цього, в спектральній області, що розглядається, спостерігається також смуга малої інтенсивності на частоті 838 см^{-1} , яка проявляється в спектрах КРС у вигляді досить чіткого максимуму при всіх значеннях концентрації активатора, крім $0,005\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 (рис. 2, *d*).

У частотному інтервалі $850\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, замість двох смуг на частотах 956 см^{-1} та 1121 см^{-1} у випадку стехіометричного складу (рис. 2, *a*), при всіх значеннях концентрації активатора спостерігається інтенсивна смуга з максимумом на частоті 1024 см^{-1} та смуга малої інтенсивності на частоті 956 см^{-1} (рис. 2, *b–f*). Крім цього, при концентраціях активатора $0,0005$, $0,001$ і $0,05\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 (рис. 2, *b, c, f*) у спектрах КРС спостерігається смуга з максимумом на частоті 1093 см^{-1} , а при концентрації $0,01\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 (рис. 1, *e*) – смуга на частоті 1121 см^{-1} . В цій області частот також має місце зміна співвідношення інтенсивності смуг КРС зі збільшенням концентрації активатора. Мінімальна інтенсивність смуг у цій області спектра спостерігається для концентрації $0,005\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 та $0,01\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 .

В області частот $1200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, замість широкого максимуму на частоті 1427 см^{-1} у разі стехіометричного ТБЛ (рис. 2, *a*), у спектрах КРС активованих зразків спостерігається ряд смуг (1232 , 1293 , 1350 і 1436 см^{-1}), чіткий прояв яких змінюється зі зростанням концентрації Tb_2O_3 (рис. 2, *b–f*). При цьому також спостерігається зміна співвідношення їх інтенсивності. Зокрема, зі збільшенням концентрації активатора смуга з максимумом на частоті 1350 см^{-1} починає поступати інтенсивністю сусідній смузі з максимумом на частоті 1436 см^{-1} , яка при концентрації $0,01\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 досягає свого максимуму (рис. 2, *e*). При цій же концентрації у спектрі КРС чітко проявляється смуга з максимумом на частоті 1293 см^{-1} , яка за інших концентрацій активатора проявляється дуже слабо (рис. 2, *b–d, f*). При максимальній концентрації $0,05\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 інтенсивність смуги з максимумом на частоті 1350 см^{-1} знову зростає, тоді як сусідня смуга (1436 см^{-1}) лише слабо проявляється на її фоні (рис. 2, *e*). Щодо смуги на частоті 1232 см^{-1} , то достатньо чітко в спектрах КРС активованого ТБЛ вона проявляється лише при концентраціях $0,0005\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 та $0,05\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 (рис. 2, *b, f*). Відзна-

чимо також, що в цьому спектральному діапазоні в спектрах КРС активованого ТБЛ спостерігаються дифузні коливальні смуги з максимумами на частотах 1653 і 1891 см^{-1} , інтенсивність яких зростає зі збільшенням концентрації активатора, досягаючи максимального значення концентрації $0,01\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 (рис. 2, *e*). З подальшим зростанням концентрації інтенсивність цих смуг суттєво зменшується (рис. 2, *f*). При цьому при концентрації $0,01\text{ ваг.}\%$ Tb_2O_3 (рис. 2, *e*) замість однієї смуги з максимумом на частоті 1653 см^{-1} спостерігаються дві смуги з максимумами на частотах 1605 і 1653 см^{-1} .

Розглянемо тепер природу коливальної структури склоподібного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Tb}_2\text{O}_3$. При інтерпретації спостережуваних максимумів КРС ми виходили з відомих частот коливальних структурних комплексів $[\text{LiO}_4]$, $[\text{LiO}_3]$, $[\text{VO}_4]$ та $[\text{VO}_3]$ різних сполук на основі $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, [9, 18–20, 28, 29, 32–34], а також інфрачервоних спектрів та спектрів КРС монокристалів Tb_2O_3 та Tb_4O_7 [13–15, 34, 39].

Порівняння наших спектрів зі спектрами КРС монокристалічного Tb_2O_3 кубічної сингонії в області частот $70\text{--}600\text{ см}^{-1}$ [15] вказує на хороший, з урахуванням входження Tb_2O_3 в розупорядковану матрицю ТБЛ, збіг частот максимумів 95 , 119 , 169 (153), 301 , 387 , 441 і 538 см^{-1} , що спостерігаються в обох спектрах. Зазначені частоти відповідають одно-, дво- та тривимірним симетричним коливанням структурних комплексів, що входять до матриці $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Tb}_2\text{O}_3$. У діапазоні частот ($70\text{--}600\text{ см}^{-1}$), що розглядається, можна виділити дві групи оптично активних коливальних. У першій групі (понад 200 см^{-1}), на нашу думку, переважають внутрішні коливання, пов'язані зі спотвореннями октаедричних кластерів $[\text{Tb}_2\text{O}_7]$, тоді як у другій (нижче 200 см^{-1}) домінують поступальні коливання цих октаедрів та іонів Tb^{3+} ($\text{Tb}^{3+}\text{--O--Tb}^{3+}$ або $\text{O--Tb}^{3+}\text{--O}$) у склоподібній структурі $\text{Tb}^{3+}\text{--Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Зазначимо, що атоми тербію значно важчі за атоми кисню. Тому домінуючу роль в коливальних модах розтягнення зв'язків Tb--O відіграє рух атомів кисню.

Зазначимо також, що в область частот $70\text{--}450\text{ см}^{-1}$ роблять внесок і нормальні коливання каркасів $[\text{LiO}_6]$ [17, 18, 23, 25, 26, 28–32, 42, 43]. Тому в цьому діапазоні можливі зміщення положення максимумів у спектрах КР в системі $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7\text{--Tb}_2\text{O}_3$ щодо нормальних частот внутрішніх коли-

вань $Tb^{3+}-O-Tb^{3+}$ або $O-Tb^{3+}-O$ за рахунок спотворень октаедричних кластерів $[Tb_2O_7]$ та октаедричних комплексів $[TbO_7]$.

У розглядуваному діапазоні частот (70–600 cm^{-1}) також проявляються змішані трансляційні (441 і 488 cm^{-1}) і вібраційні (538 cm^{-1}) коливання іонів літію [27], а також вібраційні коливання атомів кисню (246 cm^{-1}) [42]. При цьому інтенсивність смуг з максимумами на частотах 441 і 538 cm^{-1} значно вища, ніж у випадку стехіометричного складу (рис. 2, *a*). Причиною цього, на наш погляд, є зміна довжини хімічних зв'язків та кутів між ними у матриці ТБЛ за рахунок входження октаедричних структурних одиниць оксиду Tb_2O_3 .

В область частот 70–600 cm^{-1} потрапляють також частоти “зовнішніх” коливань структурних комплексів, що входять до матриці склоподібного ТБЛ, вібраційних коливань каркасів $[LiO_6]$, а також вібраційних коливань груп $[BO_3]$ та $[BO_4]$ у структурі кластера $[B_4O_7]^{2-}$ як цілого [19, 31, 42]. Однак внесок цих коливань у виявлену структуру спектрів КРС активованого ТБЛ є незначним.

Звернемося тепер до структури спектрів КРС, яка спостерігається в області частот вище 600 cm^{-1} . Відповідно до наявних даних [9, 14, 15, 19, 20, 29, 31–33], а також з урахуванням деформації склоподібної матриці $Li_2B_4O_7$, спостережувані максимуми можна пояснити коливаннями, зумовленими симетричною деформацією (768 cm^{-1}) і симетричним розтягуванням (956 cm^{-1}) груп $[BO_3]$, а також деформацією груп $[BO_4]$ (1024, 1093 і 1121 cm^{-1}). Широка структурна дифузна смуга з максимумами на частотах 1293, 1350 і 1436 cm^{-1} зумовлена суперпозицією вібраційних коливань боратних кілець (1350 cm^{-1}), симетричних розтягувань груп $[BO]$ (1436 cm^{-1}) та коливань структурних комплексів $[TbO_6]$ (1293 cm^{-1}). Крім цього, певний внесок в інтенсивність максимуму на частоті 1293 cm^{-1} також дають нормальні коливання бор-кисневих зв'язків В–О. Зазначимо, що активація склоподібного ТБЛ оксидом тербію призводить до зростання частоти симетричної деформації (з 763 до 768 cm^{-1}) та симетричного розтягування (з 1428 до 1436 cm^{-1}) групи $[BO_3]$.

Коліваннями октаедричних структурних комплексів $[TbO_6]$ зумовлені також максимуми на частотах 1605 та 1653 cm^{-1} (рис. 2, *e*). Що стосу-

ється широкої дифузної смуги з максимумом на 1891 cm^{-1} , то вона, на наш погляд, зумовлена суперпозицією лінійних коливань ланцюжків $Tb^{3+}-O-Tb^{3+}$ або $O-Tb^{3+}-O$ в структурі октаедричних кластерів $[Tb_4O_7]$, $[Tb_2O_3]$ та $[TbO_2]$, а також ланцюжків В–О–В у структурних комплексах $[B_4O_7]$ [13–15].

На жаль, наявних на сьогодні даних [9, 13–15, 18–20, 28, 29, 31–34, 39] недостатньо для того, щоб однозначно пояснити природу різко вираженого максимуму на частоті 70 cm^{-1} , який з'являється у спектрі КРС при максимальній концентрації активатора 0,05 ваг.% (рис. 2, *f*), а також слабоінтенсивних максимумів на частотах 838 і 1232 cm^{-1} .

4. Висновки

Досліджено спектри комбінаційного розсіювання склоподібного тетраборату літію, активованого оксидами ербію та тербію різної концентрації (0,0005–0,05 ваг.%). Показано, що введення в матрицю ТБЛ домішок Er_2O_3 і Tb_2O_3 призводить до суттєвого ускладнення спектрів КРС вже за мінімальної їх концентрації. При цьому у випадку скла $Li_2B_4O_7 : Tb_2O_3$ зі збільшенням концентрації домішки структура спектрів КРС практично не змінюється, в той час як для скла $Li_2B_4O_7 : Er_2O_3$ при великих концентраціях (0,01–0,05 ваг.%) спостерігається якісна зміна в структурі спектрів КРС.

Проведено ідентифікацію одержаних спектрів КРС. Встановлено, що більшість коливальних мод стеклок $Li_2B_4O_7 : Er_2O_3$ і $Li_2B_4O_7 : Tb_2O_3$ зумовлена змішаними коливаннями різного типу, які, в межах усередненого порядку, пов'язані між собою деформованою каркасною структурою з бор-кисневих та ербій/тербій-кисневих комплексів.

Отримані результати свідчать про гібридизацію орбіти тризарядних іонів Er^{3+} і Tb^{3+} у матриці $Li_2B_4O_7$, в результаті чого зі збільшенням концентрації домішок Er_2O_3 і Tb_2O_3 структура склоподібного ТБЛ кластеризується з утворенням кристалітів у системі $Er/Tb-B_4O_7$, внаслідок чого спостерігається часткове включення кубічної симетрії Er_2O_3 і Tb_2O_3 у тетрагональну симетрію $Li_2B_4O_7$.

Виявлені у спектрах КРС склоподібного ТБЛ, активованого оксидами ербію і тербію, зміни можуть дати інформацію про спектроскопічний прояв домішкового розсіювання та можуть бути використані для визначення кристалографічних параметрів різних типів боратів.

1. I. Kindrat, B. Padlyak, R. Lisiecki, V. Adamiv. Spectroscopic and luminescent properties of the lithium tetraborate glass co-doped with Nd and Ag. *J. Alloys and Compounds* **853**, 157321 (2021).
2. I. Kindrat, B. Padlyak, R. Lisiecki, V. Adamiv. Spectroscopic and luminescent properties of the lithium tetraborate glass co-doped with Tm and Ag. *J. Luminescence* **25**, 117357 (2020).
3. I. Kindrat, B. Padlyak, B. Kuklinski, A. Drzewiecki, V.T. Adamiv. Effect of silver Co-doping on enhancement of the Sm³⁺ luminescence in lithium tetraborate glass. *J. Luminescence* **213**, 290 (2019).
4. I. Kindrat, B. Padlyak, R. Lisiecki, A. Drzewiecki, V.T. Adamiv. Effect of silver Co-doping on luminescence of the Pr³⁺-doped lithium tetraborate glass. *J. Luminescence* **241**, 118468 (2022).
5. M.A. Vallejo, S. Romero-Servin, M. Alvarez, J. Angel, C. Gomez-Solis, L. Alvarez-Valtierra, M.A. Sosa. Enhancing the nonlinear optical properties of lithium tetraborate glass using rare earth elements and silver nanoparticles. *Nano* **5** (05), 2050064 (2020).
6. J. Krogh-Moe. Refinement of the crystal structure of lithium diborate Li₂O-2B₂O₃. *Acta Cryst. B* **24** (2), 1791 (1968).
7. A. Senyshyn, B. Schwarz, T. Lorenz, V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, J. Banys, R. Grigalaitis, L. Vasylechko, H. Ehrenberg, H. Fuess. Low-temperature crystal structure, specific heat, and dielectric properties of lithium tetraborate Li₂B₄O₇. *J. Appl. Phys.* **108**(9), 093524 (2010).
8. A.K. Yadav, P. Singh. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Advances* **5**, 67583 (2015).
9. L. Chervinka. Medium-range order in amorphous materials. *J. Non-Cryst. Sol.* **106** (1-3), 291 (1988).
10. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley & Sons, 1991) [ISBN: 978-0-471-74493-2].
11. J. Lorösch, M. Couzi, J. Pelous, R. Vacher, A. Levasseur. Brillouin and Raman scattering study of borate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* **69**, 1 (1984).
12. R. Shuker, R.W. Gammon. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials. *Phys. Rev. Lett.* **25**(4), 2225 (1970).
13. N. Imanaka, T. Masui, W.Y. Kim. First electrochemical growth of Tb₁₆O₃₀ single crystal. *J. Sol. St. Chem.* **177**(10), 38392 (2004).
14. J. Cui, G.A. Hope. Raman and fluorescence spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇. *J. Spectr.* **2015**, 8 (2015).
15. J. Ibanez, O. Blazquez, S. Hernandez, B. Garrido, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, M. Velazquez, P. Veber, F.J. Manjon. Lattice dynamics study of cubic Tb₂O₃. *J. Raman Spectrosc.* **49** (12), 2021 (2018).
16. P.S. Danilyuk, P.P. Puga, A.I. Gomonai, V.N. Krasylynec, P.N. Volovich, V.M. Rizak. X-ray luminescence and spectroscopic characteristics of Er³⁺ ions in a glassy lithium tetraborate matrix. *Opt. Spectr.* **118** (6), 924 (2015).
17. T. Lopez, E. Haro-Poniatowski, P. Bosh, M. Asomoza, R. Gomez, M. Massot, M. Balkanski. Spectroscopic characterization of lithium doped borate glasses. *J. Sol-Gel Science and Technology* **2** (1-3), 8914 (1994).
18. Y. Li, G. Lan. Pressure-induced amorphization study of lithium diborate. *J. Phys. Chem. Solids* **57** (12), 887 (1996).
19. Yu.K. Voronko, A.A. Sobol, V.E. Shukshin. Raman spectroscopy study of the phase transformations of LiB₃O₅ and Li₂B₄O₇ during heating and melting. *Inorganic Materials* **49**(9), 923 (2013).
20. F.H. El Batal, A.A. El Kheshen, M.A. Azooz, S.M. Abo-Naf. Gamma ray interaction with lithium diborate glasses containing transition metals ions. *Optical Materials* **30** (6), 881 (2008).
21. M. Massot, E. Haro, M. Oueslati, M. Balkanski, A. Levasseur, M. Menetrier. Structural investigation of doped lithium borate glasses. *Mater. Sci. Engin. B* **3** (1-2), 57 (1989).
22. P.P. Puga, P.S. Danyliuk, G.V. Rizak, A.I. Gomonai, I.M. Rizak, V.M. Rizak, G.D. Puga, L. Kvetkova, M.M. Byrov, I.I. Chychura, V.N. Zhiharev. Raman scattering in glassy Li₂B₄O₇. *J. Chem. and Techn.* **26** (2), 30 (2018).
23. V.T. Adamiv, T. Berko, A.V. Kityk, Ya.V. Burak, V.I. Dzhala, V.I. Dovgij, I.E. Moroz. On the phonon spectra of borate single crystals. *Ukr. J. Phys.* **37**(3), 368 (1992).
24. T.D. Kelly, J.C. Petrosky, J.W. McClory, V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, B.V. Padlyak, I.M. Teslyuk, N. Lu, L. Wang, W-N. Mei, P.A. Dowben. Rare earth dopant (Nd, Gd, Dy, and Er) hybridization in lithium tetraborate. *Frontiers in Physics (Cond. Matter Phys.)* **2** (31), 1 (2014).
25. G.L. Paul, W. Taylor. Raman spectrum of Li₂B₄O₇. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** (8), 1753 (1982).
26. S. Furusawa, S. Tange, Y. Ishibashi, K. Miwa. Raman scattering study of lithium diborate (Li₂B₄O₇) single crystal. *J. Phys. Soc. Japan* **59** (5), 825 (1990).
27. Ya.V. Burak, V.I. Dovgij, A.V. Kityk. Longitudinal-transverse splitting of phonon modes in the Li₂B₄O₇ crystals. *J. Appl. Spectrosc.* **52** (1), 126 (1990).
28. T. Berko, V.I. Dovgij, A.V. Kityk, Ya.V. Burak, V.I. Dzhala, I.E. Moroz. Raman spectra of lithium tetraborate monocrystals. *Ukr. J. Phys.* **38** (1), 39 (1993).
29. Q. Hu, T. Wang, Y. Chu, X. Wang, Y. Du, J. Ren, X. Yang, G. Yang, X. Kong, P. Wang. Mixed alkali effects in Er³⁺-doped borate glasses: Influence on physical, mechanical, and photoluminescence properties. *J. American Ceramic Society* **102**, 4562 (2019).
30. G. Chandrashekaraiyah, A. Jayasheelan, M. Gowri, N.S. Reddy, C.N. Reddy. Correlation between non-linear optical parameter and structure of Li₂B₄O₇ glasses doped with Er³⁺ ions. *J. Non-Crystalline Solids* **531**, 119843 (2020).
31. A.E. Elalaoui, A. Maillard, M.D. Fontana. Raman scattering and non-linear optical properties in Li₂B₄O₇. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**(46), 7441 (2005).

32. A.V. Vdovin, V.N. Moiseenko, V.S. Gorelik, Ya. Burak. Vibrational spectrum of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals. *Phys. Solid State* **43** (9), 1648 (2001).
33. V.N. Moiseenko, A.V. Vdovin, Ya. Burak. Efficiency of the Raman scattering in the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals. *Opt. Spectr.* **81** (4), 620 (1996).
34. N.T. McDevitt, A.D. Davidson. Infrared lattice spectra of cubic rare earth oxides in the region 700 to 50 cm^{-1} . *J. Opt. Soc. Am.* **56** (5), 636 (1966).
35. G. Schaack, J.A. Koningstein. Phonon and electronic Raman spectra of cubic rare-earth oxides and isomorphous yttrium oxide. *J. Opt. Soc. Am.* **60** (8), 1110 (1970).
36. R. Tomar, P. Kumar, A. Kumar, A. Kumar, P. Kumar, R.P. Pant, K. Asokan. Investigations on structural and magnetic properties of Mn doped Er_2O_3 . *Solid State Sci.* **67**, 8 (2017).
37. A.M. Lejus, D. Michel. Raman spectrum of Er_2O_3 sesquioxide. *Physica Status Solidi (b)* **84** (2), K105 (1977).
38. L.A. Tucker, F.J. Carney, P. McMillan, S.H. Lin, L. Eyring. Raman and resonance Raman spectroscopy of selected rare-earth sesquioxides. *Applied Spectroscopy* **38** (6), 857 (1984).
39. D. Yan, P. Wu, S.P. Zhang, L. Liang, F. Yang, Y.L. Pei, S. Chen. Assignments of the Raman modes of monoclinic erbium oxide. *J. Appl. Phys.* **114** (19), 193502 (2013).
40. A.N. Lazarev, A.P. Mirgorodsky, I.S. Ignatiev. *Vibrational Spectra of Complex Oxides. Silicates and Their Analogues* (Science, 1975).
41. M.V. Abrashev, N.D. Todorov, J. Geshev. Raman spectra of R_2O_3 (R – rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study. *J. Appl. Phys.* **116** (10), 103508 (2014).
42. Ya.V. Burak, V.T. Adamiv, I.M. Teslyuk. To the origin of vibrational modes in Raman spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals. *Func. Mater.* **13** (4), 591 (2006).
43. Ya.V. Burak, I.B. Trach, V.T. Adamiv, I.M. Teslyuk. Isotope effect in the Raman spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals. *Ukr. J. Phys.* **47** (10), 923 (2002).

Received 05.04.24

*P.S. Danylyuk, G.V. Rizak, O.I. Gomonai,
P.P. Puga, A.O. Frolov, A.N. Gomonai, V.M. Rizak*

RAMAN SCATTERING BY GLASSY
LITHIUM TETRABORATE ACTIVATED
WITH ERBIUM AND TERBIUM OXIDES

Spectra of Raman scattering in glassy lithium tetraborate activated with erbium and terbium oxides to various concentrations have been studied. It is found that the main components of the observed structures in the Raman scattering spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Er}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Tb}_2\text{O}_3$ glasses obtained in the framework of a medium-order approximation are induced by mixed vibrations of complicated boron/lithium/erbium/terbium-oxygen structural complexes.

Keywords: Raman scattering, lithium tetraborate, erbium oxide, terbium oxide, structural complexes, mixed vibrations, phonons.