

# Комбінаційне розсіювання світла склоподібного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ , активованого $\text{Er}_2\text{O}_3$

Пуга П.П.<sup>1</sup>, Данилюк П.С.<sup>1</sup>, Гомонай О.І.<sup>2</sup>, Різак І.М.<sup>1</sup>, Різак В.М.<sup>1</sup>, Пуга Г.Д.<sup>1</sup>,  
Lenka Kvetková<sup>3</sup>, Биров М.М.<sup>2</sup>, Турок І.І.<sup>2</sup>, Різак Г.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна

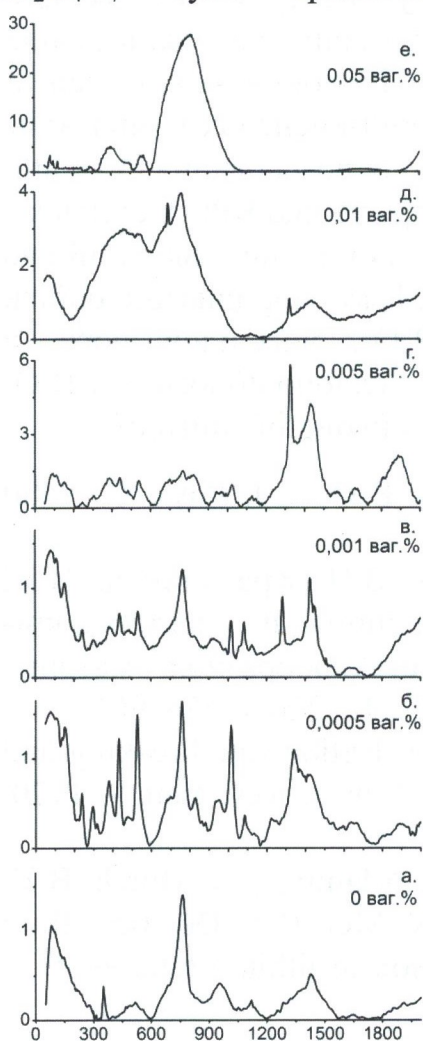
<sup>2</sup> Інститут електронної фізики Національної академії наук України,  
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017, Україна

<sup>3</sup> Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences,  
Kosice, Watsonova 47, 04001

Нами виконано експериментальне вивчення ефектів домішкового розсіювання у спектрах комбінаційного розсіювання світла (КРС) склоподібного тетрабората літію, активованого іонами  $\text{Er}^{3+}$ , оскільки рідкоземельні елементи (РЗЕ) входять у структуру твердих тіл у вигляді тризарядних іонів [1]. Використані для дослідження склоподібні зразки  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  (ТБЛ) були синтезовані за технологією, описаною в [2]. Концентрація активатора змінювалася у межах  $5 \times 10^{-4}$  —  $5 \times 10^{-2}$  ваг.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (рис.) Для ідентифікації структури спектра КРС склоподібного  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  було враховано особливості кристалохімічної будови

тетрабората літію [3]. Спектри мікрораманівського розсіювання досліджувалися при температурі  $T=300$  К у діапазоні  $50$ – $2000$   $\text{cm}^{-1}$  за допомогою комплексу Solar ТП, дифракційного спектрометра MS7504 та системи реєстрації на базі CCD-камери HS101H.

На підставі відомих частот коливань структурних комплексів  $[\text{LiO}_4]$ ,  $[\text{LiO}_3]$ ,  $[\text{VO}_4]$ ,  $[\text{VO}_3]$  проведено ідентифікацію однофононних спектрів склоподібного  $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$  (рис. а). Різко виражена структура в діапазоні  $77$ – $400$   $\text{cm}^{-1}$  для скла ТБЛ відповідає нормальним коливанням каркасів  $[\text{LiO}_6]$ . У спектральній області  $400$ – $600$   $\text{cm}^{-1}$  має місце суперпозиція коливань каркасних груп  $[\text{LiO}_4]$  та тетраедрів  $[\text{VO}_4]$ . Максимуми в діапазоні частот  $600$ – $800$   $\text{cm}^{-1}$  зумовлені коливаннями комплексів  $[\text{LiO}_4]$ . За нормальні коливання цих же комплексів відповідають піки в спектральних інтервалах  $800$ – $1200$   $\text{cm}^{-1}$  і  $1160$ – $1354$   $\text{cm}^{-1}$ . Моді в області широкого максимуму при  $953,3$   $\text{cm}^{-1}$  зумовлені деформацією тетраедрів  $[\text{VO}_4]$ , а



за коливання при  $352,5 \text{ см}^{-1}$  відповідає розтяг тетраедрів  $[\text{VO}_4]$ . Симетричному розтягу групи  $[\text{VO}_3]$  відповідають частоти 828,0 та  $953,3 \text{ см}^{-1}$ . Інтенсивна мода при  $761,8 \text{ см}^{-1}$  характеризує коливання симетричних деформацій комплексів  $[\text{VO}_3]$ .

Цікавим є спектр КРС склоподібного ТБЛ: 0,0005 ваг.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . При порівнянні цієї частотної залежності зі спектром комбінаційного розсіювання світла монокристалічного ТБЛ, зафіксованого у неполяризованому світлі, спостерігається повне співпадання частот коливних мод у спектральному діапазоні  $80\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ . Таке співпадання вказує, що при активації склоподібного  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  іонами  $\text{Er}^{3+}$  відбуваються процеси кластеризації в розупорядкованій матриці до концентрації 0,005 ваг.% включно (рис. б–г), до якої структура склоподібного ТБЛ залишається тетрагональною в межах усередненого порядку. При зміні концентрації активатора від 0,01 до 0,05 ваг.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (рис. д–е) спектр КР  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$  відповідає частотній залежності КРС  $\text{Er}_2\text{O}_3$  у спектральному інтервалі  $70\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ , що вказує на гібридизацію іонів  $\text{Er}^{3+}$  із розупорядкованою матрицею на місце іонів літію [4].

За результатами досліджень спектрів КРС встановлено, що більшість коливних мод, які спостерігалися у спектрах КРС активованого склоподібного  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , належать до змішаних коливань різних типів, які пов'язані деформованою каркасною будовою в межах усередненого порядку зі складних бор-кисневих та ербій-кисневих комплексів. Показано, що окрім вказаних коливань, у природу розсіювання суттєвий внесок роблять і вібраційні моди. Це свідчить про те, що КРС у стеклах є розсіюванням першого порядку, і, згідно з [3], пов'язане з вібраційною щільністю електронних станів. Зафіксовано ефект гібридизації орбіти тризарядових іонів  $\text{Er}^{3+}$  з матрицею  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , внаслідок чого зі збільшенням концентрації  $\text{Er}_2\text{O}_3$  структура склоподібного  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  кластеризується і змінюється з тетраедричної до кубічної сингонії.

1. G.L. Paul, W. Taylor. Raman spectrum of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. V.15. pp.1753–1764.
2. П.С. Данилюк, П.П. Пуга, А.И. Гомонай, В.Н. Красилицев, П.Н. Волович, В.М. Ризак. Рентгенолюминесценция и спектроскопические характеристики ионов  $\text{Er}^{3+}$  в стеклообразной матрице тетрабората лития // Опт. и спектр. – 2015. Т.118. №6. с.956–961.
3. R. Shuker, R.W. Gammon. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials // Phys. Rev. Lett. – 1970. V.25. No.4. pp.222–225.
4. T.D. Kelly, J.C. Petrosky, J.W. McClory, V.T. Adamiv, Y.V. Burak, B.V. Padlyak, J.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. — 2014, V.2. — pp.1–10.