

СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.375.5:543.424.2:546.273:546.34:546.42:546.817

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ, СТЕКЛООБРАЗНОМ И РАСПЛАВЛЕННОМ
СОСТОЯНИЯХ ДИБОРАТА СВИНЦА

© 2016 г. А. А. Соболев*, В. Е. Шукшин*, А. И. Зайцев**

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

**Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

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

Поступила в редакцию 24.03.2016 г.

Детально изучены поляризованные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в монокристаллах дибората свинца PbV_4O_7 (РВО) при 300 К. Идентифицированы линии TO -, LO - и IO -фононов симметрии A_1 , A_2 , B_1 и B_2 в спектрах КРС этого соединения. Изучено изменение спектров КРС внутренних колебаний бор-кислородных комплексов при переходе из кристаллического в стеклообразное и расплавленное состояние РВО. На основе полученных результатов анализируются закономерности формирования бор-кислородных комплексов в стеклах, расплавах и кристаллах диборатных составов $PbO \cdot 2V_2O_3$, $SrO \cdot 2V_2O_3$ и $Li_2O \cdot 2V_2O_3$.

DOI: 10.7868/S0030403416120242

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы дибората свинца PbV_4O_7 (РВО) ранее были синтезированы в [1]. Интерес к этим монокристаллам возник в последнее время из-за возможности их применения в нелинейной оптике [2]. Кристаллохимический аналог дибората свинца — монокристаллы дибората стронция α - SrV_4O_7 (SBO) привлекают внимание благодаря сочетанию уникальных свойств: рекордным среди оксидных материалов краем фундаментального оптического поглощения (~ 130 нм) и высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов [3–5].

Структура кристаллов РВО и SBO относится к ромбической сингонии с пространственной группой Pnm_2 и имеет ряд особенностей. В ее основе лежит трехмерная сетка, образованная только из бор-кислородных тетраэдров [6, 7]. Кристаллическая решетка большинства боратных кристаллов сформирована либо из бор-кислородных треугольников, либо из сочлененных $[VO_3]$ -треугольников и $[VO_4]$ -тетраэдров [8]. Кристаллы РВО и SBO являются единственными структурами, в которых присутствует трехкоординированный по бору кислород [8].

Такое своеобразие структуры соединений РВО и SBO вызывает интерес к исследованию их спектров комбинационного рассеяния света, что позволяет получить информацию о необычном строении бор-кислородных фрагментов в этих диборатах. Кроме того, с помощью спектроскопии

КРС можно исследовать влияние сорта катиона (в данном случае Sr и Pb) на строение бор-кислородных комплексов в диборатных соединениях в кристаллическом, стеклообразном и расплавленном состояниях.

Ранее детальное исследование поляризованных спектров КРС при 300 К и идентификацию симметрии колебательных мод в диборате стронция в вышеупомянутых агрегатных состояниях было приведено в [9, 10]. Для дибората свинца также известны исследования спектров КРС в монокристаллах при 300 К [11, 12]. Однако результаты этих работ требуют уточнения, поскольку в них отсутствует полная информация о колебательных спектрах из-за применения ограниченного числа геометрий рассеяния. Также результаты работ [11, 12] противоречат друг другу не только по идентификации колебательных мод, но и по виду представленных поляризованных спектров КРС. В этой связи в настоящей работе были проведены детальные исследования спектров КРС монокристаллов PbV_4O_7 при 300 К и идентифицирована симметрия почти всех поперечных и продольных колебательных мод, что отсутствовало в предыдущих публикациях. Целью настоящей работы являлось также использование спектроскопии КРС для изучения процессов трансформации структуры бор-кислородных фрагментов в процессах плавления-кристаллизации диборатных соединений, включая PbV_4O_7 и

SrB_4O_7 , что является полезным для объяснения существующих проблем их синтеза из расплава.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Монокристалл PbB_4O_7 выращивали из расплава со стехиометрическим соотношением компонент методом Чохральского. Детали процесса синтеза приведены в [13]. Образец для исследования спектров КРС был изготовлен в виде параллелепипеда с ориентацией граней по осям a , b и c рентген-дифракционным методом. Диборат свинца имеет ромбическую структуру $Pnm2_1 (C_{2v}^7)$ [7] с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Такая симметрия подразумевает наличие 72 TO -колебаний: $19A_1 + 17A_2 + 17B_1 + 19B_2$, соответствующих волновому вектору с $k = 0$ [11], из них $A_1 + B_1 + B_2$ являются акустическими колебаниями. Осцилляции с симметрией A_1 , B_1 , B_2 активны как в спектрах КРС, так и в ИК спектрах, в то время как колебание с A_2 -симметрией активно только в спектрах КРС. Помимо поперечных 69 TO -колебаний $18A_1 + 17A_2 + 16B_1 + 18B_2$ в спектрах КРС можно регистрировать также и продольные LO -колебания A_1 -, B_1 -, B_2 -симметрии, когда вектор \mathbf{k} распространения рассеянных фононов совпадает с соответствующими осями a , b и c кристалла. Кроме линий чистых TO - и LO -фононов в спектрах КРС должны наблюдаться частоты смешанных (IO -) фононов, когда вектор \mathbf{k} составляет некоторый угол с кристаллографическими осями. Такое явление характерно при использовании так называемых нормальных геометрий рассеяния, когда направления распространения падающего и рассеянного света перпендикулярны. Регистрацию спектров КРС при 300 К проводили с помощью монохроматора Спекс–Рамалог 1403 (Spex-Ramalog 1403) при спектральной ширине щелей 1 см^{-1} . Возбуждение спектров КРС осуществляли непрерывным излучением аргонового лазера с длинами волн 488.0 и 514.5 нм и средней мощностью 0.6 Вт. Спектры КРС, зарегистрированные при возбуждении разными лазерными линиями, показали отсутствие люминесценции посторонних примесей в исследованном спектральном диапазоне длин волн.

Для изучения спектров КРС при температурах до 1400 К применяли специально разработанную аппаратуру [14]. В качестве источника возбуждения использовали лазер на парах меди с длиной волны 578.2 нм, работающий в импульсно-периодическом режиме с частотой 15 кГц и средней мощностью 5 Вт. Исследование спектров КРС при нагревании и плавлении образцов проводили на воздухе в платиновых тиглях в вертикальной трубчатой печи сопротивления из Pt-30%Rh проволоки. Температуру измеряли термопарой Pt-

6%Rh–Pt-30%Rh с точностью 1 К при непосредственном контакте с контейнером. При исследовании расплава регистрацию и возбуждение спектров КРС проводили через его верхнюю границу. Спектры КРС при высоких температурах регистрировали с разрешением $3\text{--}4 \text{ см}^{-1}$.

Образцы диборатных составов $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ готовили также путем плавления соответствующих компонент. При медленной кристаллизации расплава синтезировали поликристаллические α - SrB_4O_7 и PbB_4O_7 . Стекла с такими же составами получали путем выливания расплава на медную полосу. Таким же образом готовили поликристаллический образец с составом $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — как модель дибората с таким же соотношением основного и кислотного оксидов, как и у диборатов стронция и свинца, но с другими кристаллической структурой и строением бор-кислородных фрагментов.

Стекло с составом $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ получали при быстрой закалке расплава между двумя охлаждаемыми медными пластинами.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОЛЕБАНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ PbB_4O_7 ПРИ 300 К

Для поляризационных исследований использовались 12 геометрий рассеяния как под 90° , так и под 180° , все они приведены в табл. 1. Это позволило надежно идентифицировать TO -колебания, а также LO - и IO -колебания симметрии A_1 , B_1 , B_2 , что отсутствовало в работах [11, 12]. Спектры КРС монокристалла PbB_4O_7 при 300 К, которые иллюстрируют колебательные спектры TO -, LO - и IO -фононов с симметрией A_1 , B_1 , B_2 и A_2 при 300 К, показаны на рис. 1. Более детально на рис. 2 приведены поляризованные спектры КРС при 300 К в низкочастотной (до 300 см^{-1}) и высокочастотной ($800\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$) областях спектра. Таблица 2 содержит частоты идентифицированных нами фононов. Регистрировались линии $15A_2 + 16B_1 + 17B_2$ TO -колебаний, что близко к результатам теоретико-группового анализа колебательного спектра для структуры РВО: $17A_2 + 16B_1 + 18B_2$. В то же время поляризованные спектры КРС для регистрации TO -мод A_1 -симметрии содержали 19 линий вместо 18, что должно было следовать из теории. Это противоречие не может быть связано с регистрацией линий КРС, запрещенных в данной геометрии рассеяния для A_1 TO -колебаний, которые из-за большой интенсивности в других геометриях рассеяния могли проявиться в виде слабых следов. Такой вариант детально исследовался нами при анализе спектров КРС в разных геометриях рассеяния и в табл. 2

Таблица 1. Геометрии рассеяния, использованные для идентификации фононов в ромбической структуре PbV_4O_7 при 300 К. (Направления X , Y и Z соответствовали кристаллографическим осям кристалла $[100]$, $[010]$ и $[001]$)

Геометрия рассеяния	Симметрия колебания	Наблюдаемая компонента тензора рассеяния
$X(ZZ)\bar{X}$	$A_1(TO)$	α_{zz}
$X(ZZ)Y$	$A_1(TO)$	α_{zz}
$Y(XX)\bar{Y}$	$A_1(TO)$	α_{xx}
$X(YY)\bar{X}$	$A_1(TO)$	α_{yy}
$Z(XX)\bar{Z}$	$A_1(LO)$	α_{xx}
$Z(YY)\bar{Z}$	$A_1(LO)$	α_{yy}
$Z(XY)\bar{Z}$	A_2	α_{xy}
$Y(XY)Z$	A_2	α_{xy}
$Z(XZ)Y$	$B_1(TO)$	α_{xz}
$X(ZX)Y$	$B_1(IO)$	α_{zx}
$Z(YZ)X$	$B_2(TO)$	α_{yz}
$Y(ZY)X$	$B_2(IO)$	α_{zy}

исключалась ошибочная приписка одной частоты одновременно линиям КРС разной симметрии. Более вероятно, что наличие “лишней” A_1 TO -линии связано с эффектами ангармонизма или изотопического сдвига, которые регистрировали ранее в спектрах КРС боратных соединений [15, 16].

При анализе спектров LO - и IO -колебаний был обнаружен ряд интересных явлений. Сдвиг частот этих колебаний относительно соответствующих TO -мод в области низких и средних частот спектра отсутствовал или не превышал $10\text{--}50\text{ см}^{-1}$, тогда как в высокочастотной области спектра этот сдвиг достигал $90\text{--}130\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 2, табл. 2). Такое же явление ранее регистрировали в спектрах КРС дибората стронция, изоструктурного PbO [10].

В спектрах КРС кристалла PbV_4O_7 наблюдали влияние электрооптического эффекта на изменение интенсивностей линий при переходе от геометрий рассеяния для TO -фононов к геометриям рассеяния для LO - и IO -фононов. Ранее это явление наблюдали в кристаллах α -кварца [17], ниобата лития [18], LiV_3O_5 [19] и SrV_4O_7 [10]. В спектрах КРС PbO регистрировали увеличение в $10\text{--}15$ раз интенсивности ряда линий в геометриях рассеяния для LO - и IO -фононов по сравнению с интенсивностью TO -компонент этих линий (рис. 1 и 2).

Такое увеличение интенсивности линий КРС LO - и IO -колебаний определенной симметрии позволило обратить внимание на существование крайне слабых линий в спектрах КРС для TO -фононов. Благодаря этому в настоящей работе в высокочастотной и низкочастотной областях спектра кристаллов PbO был идентифицирован ряд линий КРС для TO -фононов, не зарегистрированных в [11, 12]. Кроме того, детальный анализ спектров КРС в 12 геометриях рассеяния, соответствующих не только TO -, но и LO - и IO -фононам, позволил также исключить ошибочную приписку одной частоты одновременно колебательным модам разной симметрии, что характерно для [12].

Приведенная в табл. 2 идентификация колебательных мод определенной симметрии в спектрах КРС монокристаллов PbV_4O_7 близка к такой же идентификации для монокристаллов SrV_4O_7 , проведенной в [10], что подтверждает изоструктурность этих двух соединений. В то же время наблюдается различие спектров КРС для PbO и SbO , которое обусловлено как разной массой, так и характером частично ковалентной связи Sg и Pb катионов. Влияние массы катионов хорошо регистрируется в низкочастотной области спектра КРС, граница которой заметно сдвигается со 104 см^{-1} в SrV_4O_7 до 48 см^{-1} в PbV_4O_7 , что позволяет приписать эту область внешним колебаниям, которые затрагивают движения катионов относительно бор-кислородного анионного мотива. Высокочастотная граница спектра КРС при переходе от SrV_4O_7 к PbV_4O_7 сдвигается в низкочастотную область незначительно (не более чем на 2%), что свидетельствует о слабом влиянии катионов на спектр внутренних колебаний бор-кислородного мотива.

Различие спектров КРС SrV_4O_7 и PbV_4O_7 проявляется также в перераспределении относительной интенсивности линий КРС в различных областях спектра. Это видно из сравнения неполяризованных спектров КРС поликристаллов SrV_4O_7 и PbV_4O_7 , представленных на рис. 3б, 3в (кривая 1). В спектре КРС SrV_4O_7 наиболее интенсивны линии в области среднего частотного диапазона, тогда как в спектре PbV_4O_7 доминируют линии в низкочастотном (менее 200 см^{-1}) интервале. Своеобразное влияние катионов на интенсивность спектров КРС в структурах, подрешетка которых образована из ионов Pb^{2+} , ранее было обнаружено при исследовании спектров КРС соединений со структурой шеелита. Это явление объяснялось возможностью образования частично ковалентной связи катионов Pb^{2+} и кислорода, входящего в структуру анионного мотива ряда оксидных соединений [20].

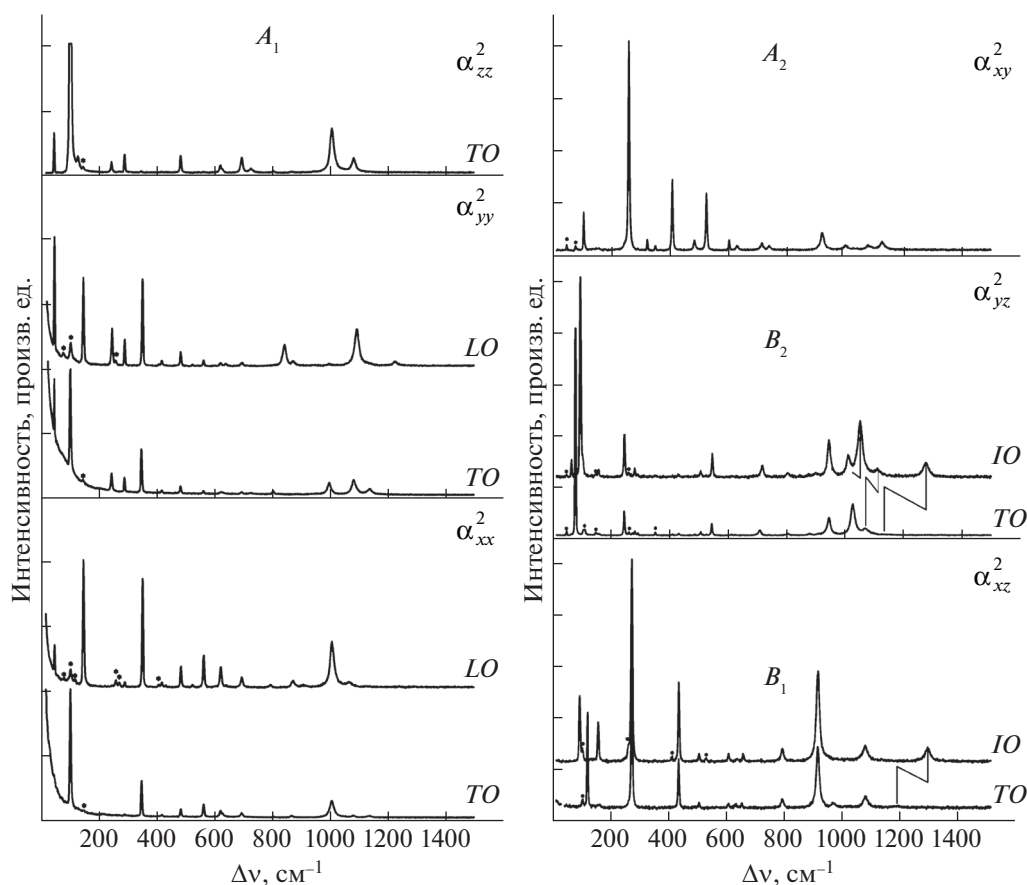


Рис. 1. Поляризованные спектры КРС при 300 К в монокристаллах PbV_4O_7 , соответствующие геометриям рассеяния в табл. 1, для идентификации линий TO -, LO - и IO -фононов с симметрией A_1 , A_2 , B_1 и B_2 (α_{ij}^2 – компоненты тензоров рассеяния из табл. 1); “*” – обозначение линий, запрещенных в данной геометрии рассеяния.

СПЕКТРЫ КРС ДИБОРАТОВ СТРОНЦИЯ, СВИНЦА И ЛИТИЯ В СТЕКЛОБРАЗНОМ И РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

Ранее проведенные исследования стекол [15, 21] и расплавов [22–24] боратов щелочных и щелочно-земельных металлов с различным соотношением концентраций основного и кислотного оксидов показали, что линейчатые спектры КРС в этих стеклообразных и расплавленных боратах соответствуют внутренним колебаниям бор-кислородных фрагментов с сильной ковалентной связью. Изменение строения этих фрагментов зависело от концентрации основного оксида, его типа и температуры. Спектры внутренних колебаний бор-кислородных комплексов также выделяли и в кристаллических боратах. При анализе спектров КРС было удобно рассматривать линии характеристических колебаний бор-кислородных связей: таких как концевых (В–О) и мостиковых (В–О–В), а также метаборатных и бороксольных колец для фрагментов, состоящих из изолированных или сочлененных $[\text{VO}_3]$ -треугольников [15,

16, 21–24]. Для структур, в которых существовали фрагменты из сочлененных $[\text{VO}_3]$ -треугольников и $[\text{VO}_4]$ -тетраэдров, также были выделены характеристические колебания колец, состоящих из этих фрагментов (шестичленные кольца) [15, 25]. Наличие или отсутствие линий таких характеристических колебаний в спектрах КРС стекол и расплавов позволяло в первом приближении судить о существовании в них бор-кислородных фрагментов со структурой, подобной строению ряда таких же фрагментов в кристаллических боратах [15, 16, 22–25]. В этой связи представлялось интересным проанализировать особенности спектров КРС стекол и расплавов диборатов стронция и свинца с учетом ранее проведенных детальных исследований спектров КРС других диборатов, в частности дибората лития [21, 22, 25–27]. На рис. 3 (нижняя тройка изображений, номера с 1 по 3) показаны оригинальные спектры КРС поликристаллов, стекол и расплавов для диборатов лития, стронция и свинца. Верхняя пара изображений (4 и 5) иллюстрирует также редуцированные спектры КРС стекол и расплавов этих

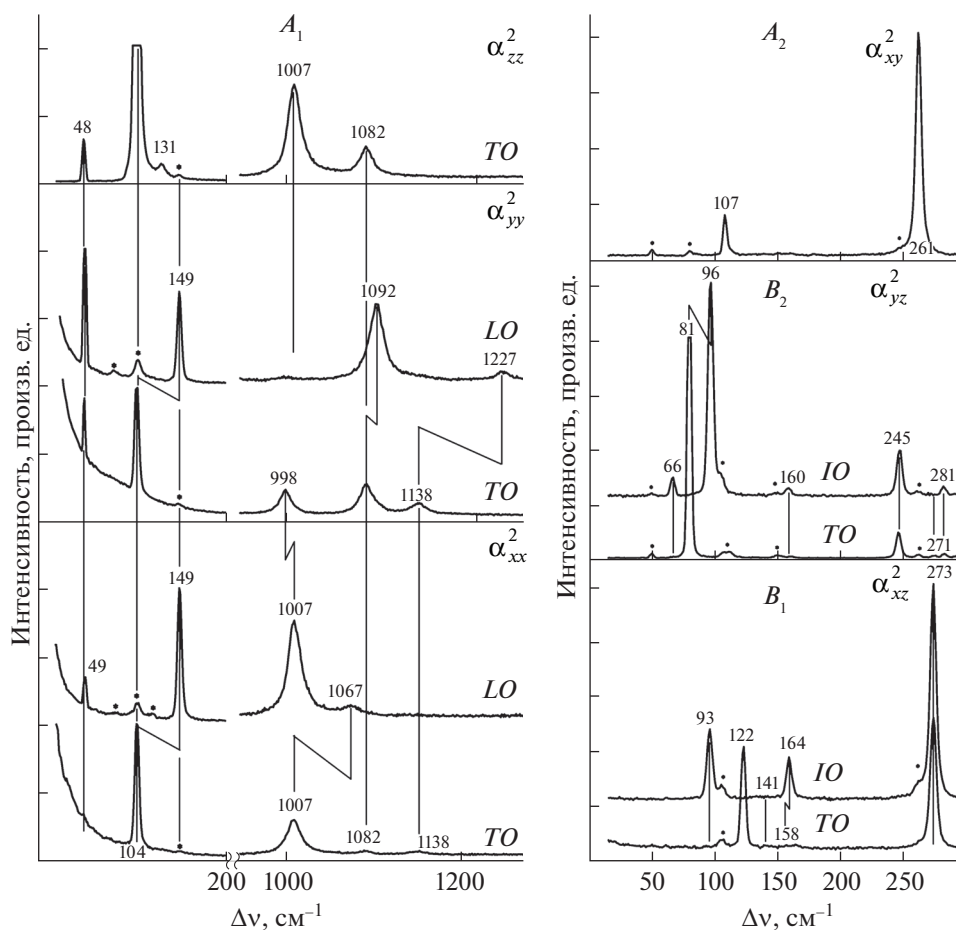


Рис. 2. Детальные поляризованные спектры КРС при 300 К в монокристаллах PbV_4O_7 , приведенных на рис. 1, в низкочастотном и высокочастотном интервалах. “*” — обозначение линий, запрещенных в данной геометрии рассеяния. Цифрами указаны частоты линий в см^{-1} . Прямыми и ломаными линиями указаны интервалы смещения линий $TO-LO$ и $TO-IO$ фононов.

же диборатов с учетом бозе-фактора для более детальной демонстрации их особенностей, обусловленных разным построением отдельных бор-кислородных фрагментов в разных агрегатных состояниях.

Рассмотрим особенности спектров КРС на рис. 3а, которые были выявлены ранее [21, 22, 25, 26] при исследовании кристаллического, стеклообразного и расплавленного диборатов лития.

В высокочастотной области спектров КРС стекла и расплава дибората лития $1300-1500 \text{ см}^{-1}$ регистрируется широкая поляризованная полоса A (2–5, рис. 3а). Эту полосу в спектрах КРС расплава и стекла приписывали колебанию концевой $\text{B}-\text{O}$ -связи в $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, формирующих либо цепи разной длины, либо каркас. Полоса A является индикатором присутствия $[\text{BO}_3]$ -треугольников, одна из вершин которых не имеет контакта с другими бор-кислородными фрагментами, образующими сложный анионный мотив. В

кристаллической структуре $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ нет $[\text{BO}_3]$ -треугольников с концевой $\text{B}-\text{O}$ -связью, в результате чего высокочастотная граница спектра КРС кристаллов литиевого дибората существенно ниже (1200 см^{-1}), чем в спектрах его стекла и расплава (2–5, рис. 3а). Таким образом, появление A -полосы в спектрах КРС в стекле и расплаве дибората лития свидетельствует о перестройке части его анионного мотива при плавлении.

Другой особенностью спектров КРС расплава и стекла дибората лития являются полосы B и C в области $500-770 \text{ см}^{-1}$, причем следует обратить внимание на сильно поляризованную интенсивную линию B с частотой 770 см^{-1} . Эта линия, согласно проведенным исследованиям спектров КРС стекол [15, 25] и расплава [22, 26] щелочных и щелочно-земельных боратов, является характеристическим колебанием шестичленного кольца из сочлененных $[\text{BO}_3]$ -треугольников и $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров. Такие фрагменты должны иметь

Таблица 2. Частоты колебаний (см^{-1}), соответствующих *TO*-, *LO*- и *IO*-фононам в спектрах КРС монокристалла PbV_4O_7 при 300 К

A_1		A_2		B_1		B_2			
α_{xx}		α_{yy}		α_{zz}	α_{xy}/α_{yx}	α_{xz}/α_{zx}		α_{yz}/α_{zy}	
<i>TO</i>	<i>LO</i>	<i>TO</i>	<i>LO</i>	<i>TO</i>	–	<i>TO</i>	<i>IO</i>	<i>TO</i>	<i>IO</i>
48	49	48	49	48				66	66
104	149	104	149	104	107	92	93	81	96
–	–	–	–	131		122	–		
–	–	246	248	246	261	141	141	160	160
292	292	291	292	292	324	158	164	245	245
350	353	350	353	350	352	273	273	271	271
420	421	420	420	420	410			281	281
486	486	484	485	486	484	433	433	431	–
564	564	564	564	564	526	501	502	506	507
623	623	623	623	623	604	602	603	544	546
627	641	–	641	627	630	627	631	613	–
696	696	696	696	696	714	649	654		
–	–	–	–	727	740			708	718
806	–	806	844	806		786	786	803	805
868	874	–	874	868		907	909	874	904
–	–	998	1007	–	922	961	–	944	944
1007	1067	–	–	1007	1002	1013	–	–	1010
1082	–	1082	1092	1082	1079	1071	1071	1026	1051
1138	–	1138	1227	–	1125	1179	1284	1070	1110
								1142	1272

α_{ij} – обозначение компонент тензоров рассеяния, определяющих интенсивность линий КРС для исследованных геометрий рассеяния.

жесткое строение с достаточно фиксированными углами В–О–В-связи, которые существуют в стекле и могут сохраняться в расплаве, что видно из рис. 3а (2–5). В кристаллическом $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ существуют кольцеобразные фрагменты из двух сочлененных $[\text{VO}_3]$ -треугольников и двух $[\text{VO}_4]$ -тетраэдров, которым приписывали линии КРС в области 500–770 см^{-1} . Это позволяет рассматривать *B*- и *C*-линии как индикаторы присутствия таких кольцеобразных $[\text{BC}]$ -фрагментов в стеклообразных и расплавленных боратах.

Помимо кольцеобразных $[\text{BC}]$ -фрагментов в стеклообразном диборате лития существуют также другие комплексы – $[\text{DF}]$, которым приписывают полосы *D* и *F* в области 900–1150 см^{-1} (2–5 на рис. 3а) [15, 21, 25]. Полосы *D* и *F* полностью исчезают в спектрах КРС при переходе дибората лития из стеклообразного при 300 К в расплавленное состояние (2–5 на рис. 3а). В то же время линии кольцеобразных $[\text{BC}]$ -фрагментов сохраняются в спектрах расплава при температуре плавления дибората лития, но их интенсивность

перераспределяется в сторону роста полосы *A* при перегреве расплава на 150–200 К [22, 26].

Такое температурное поведение линий $[\text{BC}]$ - и $[\text{DF}]$ -фрагментов подтверждает, что в их состав наряду с $[\text{VO}_3]$ -треугольниками входят $[\text{VO}_4]$ -тетраэдры, которые при высоких температурах трансформируются в бор-кислородные треугольники. Неустойчивость тетраэдрических группировок при нагревании различных боратов и их превращение в $[\text{VO}_3]$ -фрагменты были, помимо метода спектроскопии КРС, доказаны и другими физическими методами исследования [28, 29]. Если присутствие полосы *B* как характеристического колебания шестичленного кольца является общепризнанным фактом, то вопрос о структуре фрагментов, которым соответствуют линии *D* и *F* в спектрах КРС, является дискуссионным. Учитывая факт исчезновения этих линий в спектрах КРС расплавов боратов при сравнительно низких температурах, можно считать, что в состав $[\text{DF}]$ -комплексов входят смешанные фрагменты из $[\text{VO}_4]$ - и $[\text{VO}_3]$ -группировки, но со строением, отличным от кольцеобразных $[\text{BC}]$ -фрагментов.

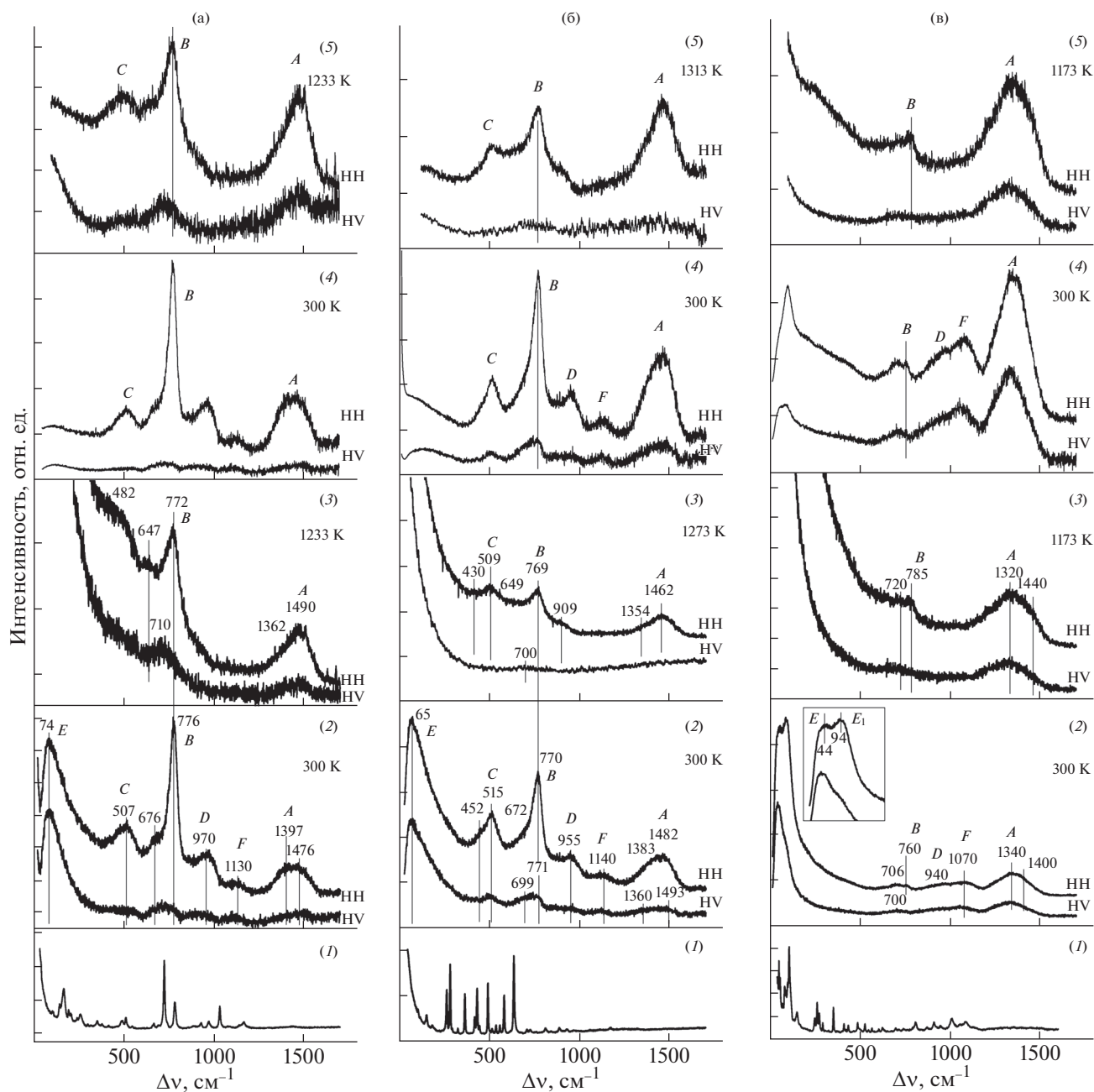


Рис. 3. Спектры КРС поликристаллов 300 К, а также стекол и расплавов для диборатов лития (а), стронция (б) и свинца (в). 1 – оригинальные неполяризованные спектры КРС поликристаллов, 2, 3 – оригинальные поляризованные спектры КРС стекол и расплавов, 4, 5 – редуцированные с учетом бозе-фактора поляризованные спектры КРС изображений 2, 3 соответственно. Цифрами указаны частоты линий в см^{-1} . А, В, С, D, E, E_1 – обозначения линий КРС, принадлежащих фрагментам, природа которых обсуждается в тексте.

В низкочастотной области спектра КРС ($65\text{--}75\text{ см}^{-1}$) в стеклообразном диборате лития регистрировали широкую интенсивную полосу E (2, рис. 3а), которая является отличительной особенностью спектров КРС стеклообразного состояния (бозоновский пик [30]).

Сравнение спектров КРС стеклообразных и расплавленных диборатов лития и стронция на рис. 3а, 3б (2–5) демонстрирует их полное подобие по числу наблюдаемых полос и их частот, по соотношению интенсивностей этих полос, характеру их поляризации и температурному изменению спектров КРС при переходе от стеклообраз-

ного к расплавленному состоянию. Это позволяет сделать вывод, что анионный мотив в стеклах и расплавах $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ содержит одинаковый набор бор-кислородных фрагментов с определенной структурой и соотношением их концентраций.

В кристаллической структуре $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$ отсутствуют как $[\text{BO}_3]$ -треугольники, так и смешанные фрагменты из $[\text{BO}_3]$ -треугольников и $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров, тогда как линии КРС этих группировок идентифицируются в спектрах КРС стекла и расплава дибората стронция (рис. 3б). Этот факт показывает, что своеобразное построение анионного мотива, состоящего только из $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров в кристалле $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$, полностью трансформируется при его плавлении.

На первый взгляд формирование бор-кислородного мотива в стекле и расплаве дибората свинца должно было бы быть таким же, как и в случае диборатов лития и стронция. Однако спектры КРС стекла и расплава состава $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (2–5 на рис. 3в) существенно отличаются от спектров стеклообразных и расплавленных диборатов лития и стронция (2–5 на рис. 3а, 3б). В низкочастотной области спектра КРС стекла $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ помимо бозоновского пика E регистрируется сильно поляризованная полоса E_1 (2 на рис. 3в). В спектрах КРС стекла и расплава дибората свинца можно выделить те же линии характеристических колебаний бор-кислородных фрагментов, что и в спектрах $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, а именно A -, B -, D - и F -полосы, учитывая такие их особенности, как частоты, характер поляризации и температурное изменение интенсивностей. В то же время, если в спектрах стекла и расплава диборатов лития и стронция узкая и сильно поляризованная полоса B является доминирующей, то интенсивность этой линии в стеклообразном и расплавленном диборате свинца крайне мала (спектры 2–5 на рис. 3б, 3в). Наоборот, A -полоса, менее интенсивная в спектрах КРС стекол и расплавов диборатов лития и стронция, становится наиболее заметной в спектрах $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Кроме того, в спектре стеклообразного $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ также велика относительная интенсивность D - и F -полос по сравнению со стеклами $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (спектры 2 на рис. 3в, 3а, 3б).

Таким образом, анализ спектров КРС в стеклообразных и расплавленных диборатах составов $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ обнаруживает в них в первом приближении одинаковый набор бор-кислородных фрагментов. В то же время регистрируется сильное перераспределение соотношений количеств таких фрагментов при замене типа катиона с Li^+ , Sr^{2+} на Pb^{2+} . Так, в стеклообразном и расплавленном диборате свинца крайне мала доля кольцеобразных фрагментов

типа $[BC]$ и велико количество $[\text{BO}_3]$ -треугольников, одна из вершин которых не образует мостиковых $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ связей (A -фрагменты). Причиной такого явления может быть относительно высокая величина частично ковалентной связи Pb с кислородом, входящим в состав бор-кислородных фрагментов, что приводит к сдвигу равновесия в сторону преимущественного образования в расплаве комплексов, содержащих трехкоординированный бор. Большая степень частично ковалентной связи $\text{Pb}-\text{O}$, вероятно, объясняет появление низкочастотной полосы E_1 в спектре КРС стеклообразного дибората свинца (2 на рис. 3в). В этом случае окружение Pb , образованное за счет его связей с “немостиковым” кислородом в $\text{B}-\text{O}$ группах, будет иметь частично упорядоченную структуру, что обусловит появление локализованных колебаний $\text{Pb}-\text{O}$ в узком низкочастотном интервале.

Структура PbB_4O_7 является кристаллохимическим аналогом $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$ и содержит только полимеризованные фрагменты из сочлененных вершинами $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров, которые, как следует из анализа спектров КРС, полностью трансформируются в расплаве во фрагменты из сочлененных $[\text{BO}_3]$ -треугольников. Соответственно кристаллизация такого расплава должна сопровождаться обратной трансформацией строения анионного мотива. Учитывая сильное отличие структуры отдельных фрагментов расплава и кристаллической решетки PbO , такая трансформация оказывается затрудненной как в процессах гомогенного, так и гетерогенного зародышеобразования. Это объясняет высокую склонность к стеклованию расплава $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ даже при его сравнительно медленном охлаждении и при наличии контакта с поверхностью монокристалла PbB_4O_7 . Это явление иллюстрируется на рис. 4.

На этом рисунке показаны фотография монокристалла PbB_4O_7 с застывшей на нем после его отрыва от расплава в процессе окончания роста прозрачной каплей расплава $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, а также спектры КРС при 300 К, зарегистрированные на поверхности этой капли и на поверхности монокристалла. Из анализа спектров КРС следует, что застывшая капля представляет собой стекло, в котором прошел процесс частичной кристаллизации в виде беспорядочно ориентированных нанокристаллов PbB_4O_7 . Именно по этой причине вид спектра КРС таких кристаллитов в стеклообразной капле существенно отличается от спектра, зарегистрированного на ориентированной грани монокристалла. Таким образом, поверхность монокристалла, с которой контактирует эта капля, не играет роли затравки для роста кристаллитов с такой же ориентацией, как и грань монокристалла.

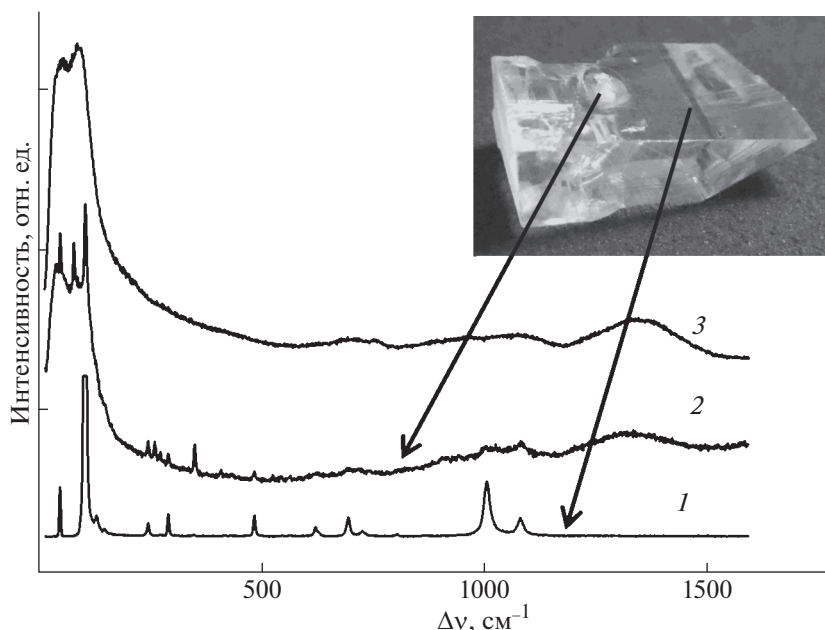


Рис. 4. Спектры КРС при 300 К монокристаллической поверхности образца PbV_4O_7 (1), капли расплава на этой поверхности (2) и стеклообразного дибората свинца (3). Стрелками указаны области регистрации спектров КРС на фотографии во врезке рисунка.

ВЫВОДЫ

В поляризованных спектрах КРС в различных геометриях рассеяния монокристалла PbV_4O_7 идентифицированы $15A_2 + 16B_1 + 17B_2$ линий, что близко расчетному спектру TO -колебаний, предсказанному теорией для структуры $Pnm2_1$ ($17A_2 + 16B_1 + 18B_2$). В то же время зарегистрировано 19 линий вместо 18, предсказанных теорией для TO -колебаний симметрии A_1 .

Замена Sr на Pb в структуре $Pnm2_1$ существенно сдвигает спектр внешних решеточных колебаний в область низких частот, в то время как спектр внутренних колебаний бор-кислородного мотива практически не меняется от такой замены.

Подобно спектрам КРС $\alpha\text{-SrV}_4\text{O}_7$ в спектрах PbV_4O_7 зарегистрированы значительное смещение частот LO - и IO -колебаний (до 130 cm^{-1}) и рост интенсивностей линий этих колебаний по сравнению со спектрами КРС для TO -фононов.

Исследование спектров КРС показало, что своеобразное построение бор-кислородных комплексов в структуре кристаллов PbV_4O_7 и SrV_4O_7 полностью трансформируется при их плавлении. В то же время процесс формирования новых комплексов в расплаве и стекле дибората свинца существенно отличается от такого же процесса в расплавленных и стеклообразных диборатах стронция и лития.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-00707 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nicholls J.F.H., Chai B.H.T., Russell D., Henderson B. // Optical Mater. 1997. V. 8. P. 185.
2. Kaminskii A.A., Bohaty L., Becker P., Liebertz J., Bayarjargal L., Hanuza J., Eichler H.J., Rhee H., Dong J. // Laser Phys. Lett. 2007. V. 4. P. 660.
3. Block S., Perloff A., Weir C.E. // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. № 3. P. 314.
4. Machida K., Hata H., Okuno K., Adachi G., Shiokawa J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 41. P. 1425–1430.
5. Huppertz H. // Z. Naturforsch. 2003. B. 58b. S. 257.
6. Trabs P., Noack F., Aleksandrovsky A.S., Zaitsev A.I., Petrov V. // Optics Lett. 2016. V. 41. № 3. P. 618–621.
7. Corker D.L., Glazer A.M. // Acta Cryst. B. 1996. V. 52. P. 260–265.
8. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983, 216 с.
9. Зинченко В.И., Павловский М.С., Зайцев А.И., Крылов А.С., Шинкаренко А.С. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. С. 511.
10. Соболев А.А., Шукин В.Е., Зайцев А.И. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. С. 28–35.
11. Wang Y., Feng M., Wang H., Fu P., Wang J., Cao X., Lan G. // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 436207.
12. Kaminskii A.A., Bohaty L., Becker P., Liebertz J., Bayarjargal L., Hanuza J., Eichler H.J., Rhee H., Dong J. // J. Raman Spectr. 2008. V. 39. P. 409.
13. Zaitsev A.I., Aleksandrovsky A.S., Kozhukhov A.S., Pokrovsky L.D., Atuchin V.V. // Optical Mater. 37. 2014. V. P. 298.

14. Воронько Ю.К., Кудрявцев А.Б., Осико В.В., Соболев А.А. // Рост кристаллов / Под ред. Багдасарова Х.С., Лубэ Э.Л. М.: Наука, 1988. Т. 16. С. 178–195; *Voron'ko Yu.K., Kudryavtsev A.B., Osiko V.V., Sobol' A.A.* // Growth of Crystals / Ed. by Bagdasarov Kh.S., Lube E.B. NY: Consultant Bureau, 1991. V. 16. P. 199–216.
15. *Bril T.W.* // Philips Research Report Suppl. 1976. № 2. 144 p.
16. *Voronko Yu.K., Gorbachov A.V., Osiko V.V., Sobol A.A., Feigelson R.S., Route R.K.* // J. Phys. Chem. Sol. 1993. V. 54. № 11. P. 1579.
17. *Masso J.D., She C.A., Edwards D.F.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 4179.
18. *Barker A.S. Jr., Loudon R.* // Phys. Rev. 1967. V. 158. P. 433.
19. Воронько Ю.К., Соболев А.А., Шукишин В.Е. // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 6. С. 967.
20. Басиев Т.Т., Зверев П.Г., Карасик А.Я., Осико В.В., Соболев А.А., Чунаев Д.С. // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. С. 1071.
21. *Kamitsos E.I., Karakassides M.A., Chryssikos G.D.* // Phys. Chem. Glasses. 1987. V. 28. № 5. P. 203.
22. Воронько Ю.К., Горбачев А.В., Кудрявцев А.Б., Соболев А.А. // Неорган. матер. 1992. Т. 28. № 8. С. 1707.
23. Воронько Ю.К., Горбачев А.В., Кудрявцев А.Б., Соболев А.А. // Неорган. матер. 1992. Т. 28. № 8. С. 1699.
24. *Voron'ko Yu.K., Sobol' A.A., Shukshin V.E.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1008. P. 69.
25. *Konijnendijk W.L.* // Philips Research Report Suppl. 1975. № 1. 243 p.
26. Воронько Ю.К., Соболев А.А., Шукишин В.Е. // Неорган. матер. 2013. Т. 49. № 9. С. 991.
27. Соболев А.А., Шукишин В.Е., Моисеева Л.В. // Опт. и спектр. 2016 (в печати).
28. *Sen S.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 253. P. 84.
29. *Majerus O., Cormier L., Calas G., Beuneu B.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 024210.
30. *Malinovski V.K., Socolov A.P.* // Sol. Stat. Commun. 1986. V. 57. № 9. P. 757.