

П.С. ДАНИЛЮК,<sup>1</sup> Г.В. РІЗАК,<sup>1</sup> О.І. ГОМОНАЙ,<sup>2</sup> П.П. ПУГА,<sup>1</sup> А.О. ФРОЛОВ,<sup>1</sup>  
Г.М. ГОМОНАЙ,<sup>2</sup> В.М. РІЗАК<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ужгородський національний університет  
(Вул. Волошина, 54, Ужгород 88000)

<sup>2</sup> 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 0372-400X. *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  $\text{Er}^{3+}$  та  $\text{Tb}^{3+}$ . Зазначимо, що  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{cm}^{-1}$  із роздільною здатністю не гірше 1  $\text{cm}^{-1}$ .

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  $\text{cm}^{-1}$ , які спостерігаються в цьому випадку, добре узгоджуються з літературними даними, отриманими іншими авторами в обмеженому спектральному діапазоні (300–1500  $\text{cm}^{-1}$ ) [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  $\text{cm}^{-1}$ , що складається з декількох близько розташованих нерозділених смуг, зумовлений, в основному, нормальними коливаннями каркасів  $[\text{LiO}_6]$ . Максимуми на частотах 353  $\text{cm}^{-1}$  та 518  $\text{cm}^{-1}$  пов'язані з суперпозицією коливань каркасних груп  $[\text{LiO}_4]$  та тетраедрів  $[\text{VO}_4]$ . Найінтенсивніший у спектрі максимум на частоті 762  $\text{cm}^{-1}$  зумовлений коливанням симетричних деформацій комплексів  $[\text{VO}_3]$ . Широкий максимум на частоті 953  $\text{cm}^{-1}$  пов'язаний з деформацією тетраедрів  $[\text{VO}_4]$  та симетричним розтягуванням групи  $[\text{VO}_3]$ . Максимум малої інтенсивності на частоті 1121  $\text{cm}^{-1}$  зумовлений коливаннями, властивими спотвореним тетраедрам [23]. Широкий максимум на частоті 1427  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{Er}_2\text{O}_3$  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  $\text{cm}^{-1}$  спостерігається 10 інтенсивних смуг на частотах 77, 110, 152, 239, 297, 318, 381, 433, 478 та 529  $\text{cm}^{-1}$ . В області частот 600–860  $\text{cm}^{-1}$  зафіксовано інтенсивну смугу на частоті 762  $\text{cm}^{-1}$  з чітко вираженими особливостями на частотах 694 та 828  $\text{cm}^{-1}$ , яка є характерною і для стехіометричного склоподібного ТБЛ (рис. 1, *a*). У спектральному

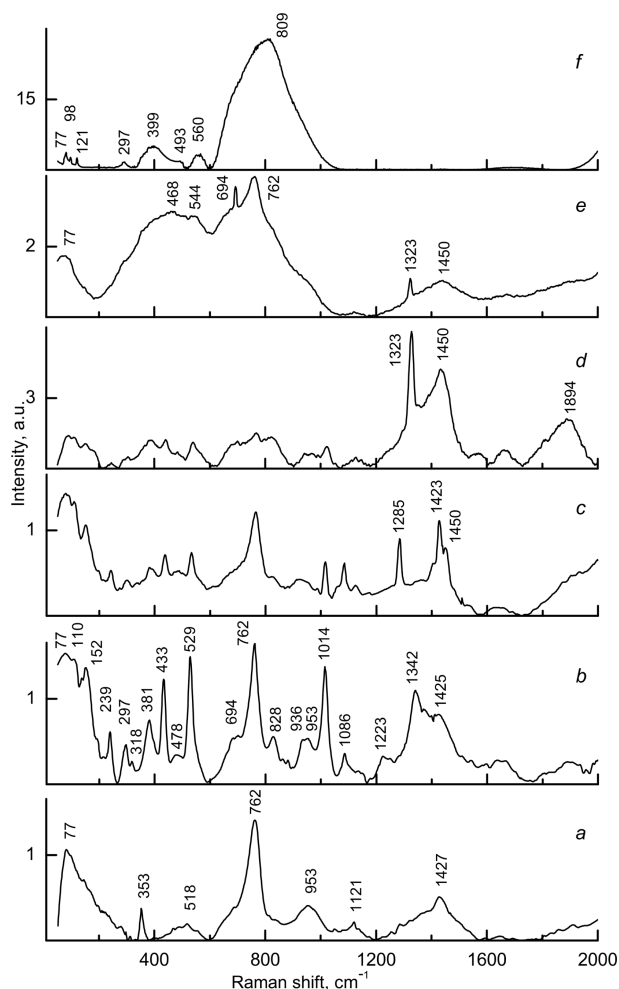


Рис. 1. Спектри КРС склоподібного  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , активованого 0,000 ваг.% (*a*), 0,0005 ваг.% (*b*), 0,001 ваг.% (*c*), 0,005 ваг.% (*d*), 0,01 ваг.% (*e*) і 0,05 ваг.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (*f*)

діапазоні 860–1050  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ : 0,0005 ваг.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , на відміну від стехіометричного складу (рис. 1, *a*), для якого в цій області спостерігається широка смуга з максимумом на 953  $\text{cm}^{-1}$ , проявляється група близько розташованих ліній на частотах 936, 953 і 1014  $\text{cm}^{-1}$ . В області 1050–2000  $\text{cm}^{-1}$  на тлі спектра КРС склоподібного  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , для якого спостерігається широка дифузна смуга на частоті 1427  $\text{cm}^{-1}$ , при активації  $\text{Er}_2\text{O}_3$  проявляються додаткові коливальні смуги з частотами 1086, 1223, 1342 і 1425  $\text{cm}^{-1}$ .

При введенні 0,001 ваг.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в матрицю ТБЛ (рис. 1, *c*) структура спектра КРС істотно не змінюється ні за інтенсивністю, ні за частотним по-

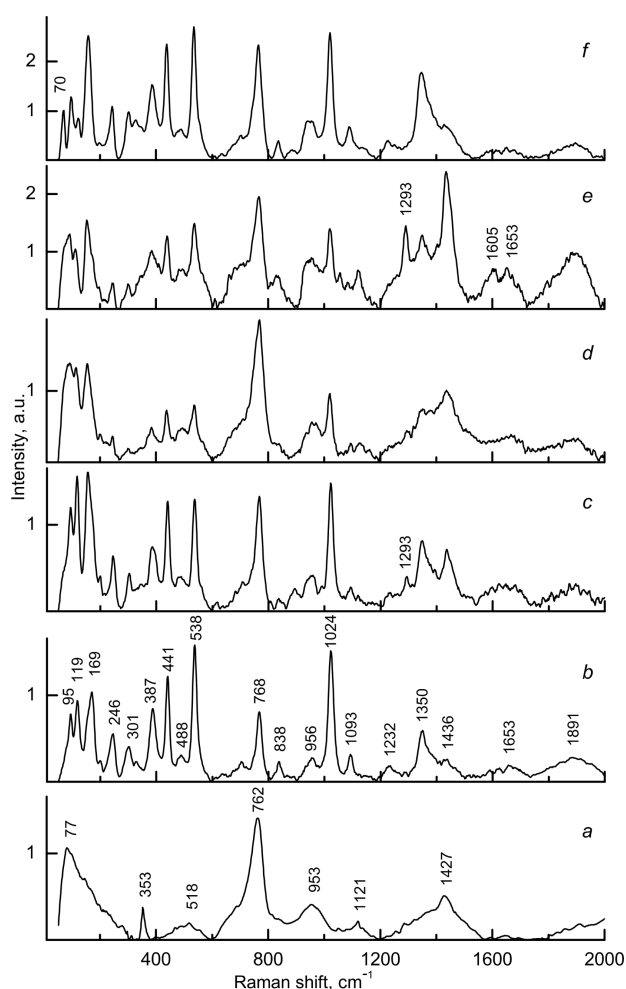


Рис. 2. Спектри КРС склоподібного  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , активованого 0,000 ваг.% (*a*), 0,0005 ваг.% (*b*), 0,001 ваг.% (*c*), 0,005 ваг.% (*d*), 0,01 ваг.% (*e*) і 0,05 ваг.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (*f*)

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

Зі збільшенням концентрації  $\text{Er}_2\text{O}_3$  до 0,005 ваг.% (рис. 1, *d*) інтенсивність КРС смуг у спектральному діапазоні 1200–2000  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$  з слабо вираженими особливостями на 297, 380, 828 і 953  $\text{см}^{-1}$ .

При концентрації активатора 0,05 ваг.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (рис. 1, *f*) в спектрі КРС спостерігаються коливальні моди на частотах 77, 98, 121, 297, 399, 493 і 560  $\text{см}^{-1}$ , а також інтенсивна широка несиметрична смуга в області 600–1100  $\text{см}^{-1}$  з максимумом на частоті 809  $\text{см}^{-1}$  і слабо вираженими особливостями на частотах 694, 762 і 828  $\text{см}^{-1}$ .

Відзначимо, що порівняння наших спектрів КРС, одержаних при концентраціях 0,0005–0,005 ваг.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , зі спектром КРС монокристалічного ТБЛ, виміряного в неполяризованому світлі [19], свідчить про практично повне співпадіння частот коливальних мод у спектральному діапазоні 80–2000  $\text{см}^{-1}$ . Це дозволяє припустити, 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, 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.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  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  $\text{см}^{-1}$ . При цьому фундаментальні коливання згідно з [25–30] проявляються в області частот 77–1500  $\text{см}^{-1}$ . 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  $\text{см}^{-1}$ , що спостерігається в області частот 1300–1500  $\text{см}^{-1}$ , 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  $\text{см}^{-1}$ . Максимум на частоті 1342  $\text{см}^{-1}$  характеризує вібраційні коливання боратних кілець та симетричне розтягнення плоских трикутників  $\text{BO}$ . Дифузні максимуми на частотах 1648 і 1894  $\text{см}^{-1}$  відповідальні за нормальні коливання бор-кисневих зв'язків  $\text{B-O}$  [20, 31]. За даними авторів [9, 29, 32, 33] область 900–1050  $\text{см}^{-1}$  відповідає симетричному розтягуванню групи  $\text{BO}_3$  (936, 953 і 1014  $\text{см}^{-1}$ ), у той час як область 600–900  $\text{см}^{-1}$  – асиметричній деформації плоских трикутників  $\text{BO}_3$  (694  $\text{см}^{-1}$ ) 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  $\text{BO}_4$ . Інтенсивний максимум на частоті 762  $\text{см}^{-1}$  характеризує симетричну деформацію плоских трикутників  $\text{BO}_3$ . Область 400–600  $\text{см}^{-1}$  відповідає змішаним трансляційним (433, 478  $\text{см}^{-1}$ ) та вібраційним (528  $\text{см}^{-1}$ ) 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  $\text{см}^{-1}$ , що відповідають вібраційним модам каркасів  $[\text{LiO}_6]$ . До коливань у цьому спектральному інтервалі (200–300  $\text{см}^{-1}$ ) можуть бути віднесені також вібраційні коливання груп  $\text{BO}_3$  та  $\text{BO}_4$  у структурі кластера  $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$  як цілого, що призводить до деформації останнього [34].

Спектральна область 0–200  $\text{см}^{-1}$  (71, 110 і 152  $\text{см}^{-1}$ ) 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  $\text{Er}^{3+}$  у структурних комплексах ТБЛ (рис. 1, *b-d*) [31].

При концентрації 0,01 ваг.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (рис. 1, *e*) в спектрі КРС частково зберігаються коливальні моди на частотах 1323, 1329 і 1450  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають коливанням кластерів  $[\text{LiO}_4]$ . У діапазоні 400–600  $\text{cm}^{-1}$  згідно з [28] має місце суперпозиція коливань груп  $[\text{LiO}_4]$  та тетраедрів  $[\text{VO}_4]$ . Смоги на частотах 694 і 762  $\text{cm}^{-1}$ , 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.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (рис. 1, *f*) в спектрі КРС досить чітко проявляються максимуми, які за своїм енергетичним положенням (77, 98, 121, 297, 399, 493 і 560  $\text{cm}^{-1}$ ) відповідають спектру КРС окису  $\text{Er}_2\text{O}_3$  кубічної сингонії в спектральному діапазоні 70–600  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ ) переважають внутрішні коливання за рахунок спотворення октаедричних кластерів  $[\text{Er}_2\text{O}_6]$ , а в іншій (нижче 200  $\text{cm}^{-1}$ ) домінують є поступальні коливання октаедрів та іонів  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Er}^{3+}-\text{O}-\text{Er}^{3+}$  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  $\text{Er}^{3+}$ ) з матрицею ТБЛ. Оскільки борати  $\text{B}_4\text{O}_7$  в матриці  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  зв'язані сильними ковалентними зв'язками, то іони  $\text{Er}^{3+}$ , швидше за все, займають положення іонів  $\text{Li}^+$ , 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  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, *f*), як і у випадку інших спектрів, зумовлений асиметричною деформацією плоских трикутників  $\text{VO}_3$  (особливість при 694  $\text{cm}^{-1}$ ) 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  $\text{cm}^{-1}$ , 600–850  $\text{cm}^{-1}$ , 850–1200  $\text{cm}^{-1}$  і 1200–2000  $\text{cm}^{-1}$ .

При активації  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  домішкою  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  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  $\text{cm}^{-1}$ , замість трьох смуг (рис. 2, *a*), спостерігається 8 інтенсивних коливальних смуг на частотах 95, 119, 169, 246, 301, 387, 441 та 538  $\text{cm}^{-1}$ , а також смуга малої інтенсивності на частоті 488  $\text{cm}^{-1}$ , положення яких із збільшенням концентрації  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  практично не змінюється. Винятком є лише смуга, що спостерігається при концентрації 0,0005 ваг. % на частоті 169  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2, *b*), і яка з подальшим збільшенням концентрації домішки (рис. 1, *c-f*) зміщується в область менших частот (153  $\text{cm}^{-1}$ ). При цьому з подальшим збільшенням концентрації  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  з 0,001 до 0,05 ваг. % її положення не змінюється. При максимальній концентрації 0,05 ваг. %  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  у спектрі КРС з'являється смуга на частоті 70  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2, *e*), яка відсутня при менших концентраціях активатора (рис. 2, *b-e*). Зі збільшенням концентрації  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  у розглядуваному спектральному діапазоні (70–600  $\text{cm}^{-1}$ ) спостерігається зміна співвідношення інтенсивності коливальних смуг. При цьому для складів  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:0,005$  ваг.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  та  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:0,01$  ваг.%  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. 2, *d, e*) має місце також явне їхнє розширення.

У спектральній області 600–850  $\text{cm}^{-1}$  при всіх значеннях концентрації активатора (0,0005–0,05 ваг.%) замість широкої смуги з максимумом на частоті 762  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2, *a*) спостерігається вузька смуга з максимумом на частоті 768  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $838\text{ см}^{-1}$ , яка проявляється в спектрах КРС у вигляді досить чіткого максимуму при всіх значеннях концентрації активатора, крім  $0,005\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. 2, *d*).

У частотному інтервалі  $850\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , замість двох смуг на частотах  $956\text{ см}^{-1}$  та  $1121\text{ см}^{-1}$  у випадку стехіометричного складу (рис. 2, *a*), при всіх значеннях концентрації активатора спостерігається інтенсивна смуга з максимумом на частоті  $1024\text{ см}^{-1}$  та смуга малої інтенсивності на частоті  $956\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, *b–f*). Крім цього, при концентраціях активатора  $0,0005$ ,  $0,001$  і  $0,05\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. 2, *b, c, f*) у спектрах КРС спостерігається смуга з максимумом на частоті  $1093\text{ см}^{-1}$ , а при концентрації  $0,01\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. 1, *e*) – смуга на частоті  $1121\text{ см}^{-1}$ . 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  $0,005\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  та  $0,01\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$ .

В області частот  $1200\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ , замість широкого максимуму на частоті  $1427\text{ см}^{-1}$  у разі стехіометричного ТБЛ (рис. 2, *a*), у спектрах КРС активованих зразків спостерігається ряд смуг ( $1232$ ,  $1293$ ,  $1350$  і  $1436\text{ см}^{-1}$ ), чіткий прояв яких змінюється зі зростанням концентрації  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. 2, *b–f*). При цьому також спостерігається зміна співвідношення їх інтенсивності. Зокрема, зі збільшенням концентрації активатора смуга з максимумом на частоті  $1350\text{ см}^{-1}$  починає поступати інтенсивністю сусідній смузі з максимумом на частоті  $1436\text{ см}^{-1}$ , яка при концентрації  $0,01\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  досягає свого максимуму (рис. 2, *e*). При цій же концентрації у спектрі КРС чітко проявляється смуга з максимумом на частоті  $1293\text{ см}^{-1}$ , яка за інших концентрацій активатора проявляється дуже слабо (рис. 2, *b–d, f*). При максимальній концентрації  $0,05\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  інтенсивність смуги з максимумом на частоті  $1350\text{ см}^{-1}$  знову зростає, тоді як сусідня смуга ( $1436\text{ см}^{-1}$ ) лише слабо проявляється на її фоні (рис. 2, *e*). Щодо смуги на частоті  $1232\text{ см}^{-1}$ , то достатньо чітко в спектрах КРС активованого ТБЛ вона проявляється лише при концентраціях  $0,0005\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  та  $0,05\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (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  $1891\text{ см}^{-1}$ , інтенсивність яких зростає зі збільшенням концентрації активатора, досягаючи максимального значення концентрації  $0,01\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. 2, *e*). З подальшим зростанням концентрації інтенсивність цих смуг суттєво зменшується (рис. 2, *f*). При цьому при концентрації  $0,01\text{ ваг.}\%$   $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (рис. 2, *e*) замість однієї смуги з максимумом на частоті  $1653\text{ см}^{-1}$  спостерігаються дві смуги з максимумами на частотах  $1605$  і  $1653\text{ см}^{-1}$ .

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 коливань 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  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  та  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  [13–15, 34, 39].

Порівняння наших спектрів зі спектрами КРС монокристалічного  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  кубічної сингонії в області частот  $70\text{--}600\text{ см}^{-1}$  [15] вказує на хороший, з урахуванням входження  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в розупорядковану матрицю ТБЛ, збіг частот максимумів  $95$ ,  $119$ ,  $169$  ( $153$ ),  $301$ ,  $387$ ,  $441$  і  $538\text{ см}^{-1}$ , 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 коливань. У першій групі (понад  $200\text{ см}^{-1}$ ), на нашу думку, переважають внутрішні коливання, пов'язані зі спотвореннями октаедричних кластерів  $[\text{Tb}_2\text{O}_7]$ , тоді як у другій (нижче  $200\text{ см}^{-1}$ ) домінують поступальні коливання цих октаедрів та іонів  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+}\text{--O--Tb}^{3+}$  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  $\text{Tb--O}$  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, а). 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 максимумами 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 максимумами на частотах 1605 та 1653  $cm^{-1}$  (рис. 2, е). 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.

- 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).
- 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).
- I. Kindrat, B. Padlyak, B. Kuklinski, A. Drzewiecki, V.T. Adamiv. Effect of silver Co-doping on enhancement of the Sm<sup>3+</sup> luminescence in lithium tetraborate glass. *J. Luminescence* **213**, 290 (2019).
- I. Kindrat, B. Padlyak, R. Lisiecki, A. Drzewiecki, V.T. Adamiv. Effect of silver Co-doping on luminescence of the Pr<sup>3+</sup>-doped lithium tetraborate glass. *J. Luminescence* **241**, 118468 (2022).
- 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).
- J. Krogh-Moe. Refinement of the crystal structure of lithium diborate Li<sub>2</sub>O-2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Acta Cryst. B* **24** (2), 1791 (1968).
- 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 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *J. Appl. Phys.* **108**(9), 093524 (2010).
- A.K. Yadav, P. Singh. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Advances* **5**, 67583 (2015).
- L. Chervinka. Medium-range order in amorphous materials. *J. Non-Cryst. Sol.* **106** (1-3), 291 (1988).
- K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley & Sons, 1991) [ISBN: 978-0-471-74493-2].
- 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).
- 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).
- N. Imanaka, T. Masui, W.Y. Kim. First electrochemical growth of Tb<sub>16</sub>O<sub>30</sub> single crystal. *J. Sol. St. Chem.* **177**(10), 38392 (2004).
- J. Cui, G.A. Hope. Raman and fluorescence spectroscopy of CeO<sub>2</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *J. Spectr.* **2015**, 8 (2015).
- 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 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Raman Spectrosc.* **49** (12), 2021 (2018).
- 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 Er<sup>3+</sup> ions in a glassy lithium tetraborate matrix. *Opt. Spectr.* **118** (6), 924 (2015).
- 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).
- Y. Li, G. Lan. Pressure-induced amorphization study of lithium diborate. *J. Phys. Chem. Solids* **57** (12), 887 (1996).
- Yu.K. Voronko, A.A. Sobol, V.E. Shukshin. Raman spectroscopy study of the phase transformations of LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> and Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> during heating and melting. *Inorganic Materials* **49**(9), 923 (2013).
- 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).
- 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).
- 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 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *J. Chem. and Techn.* **26** (2), 30 (2018).
- 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).
- 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).
- G.L. Paul, W. Taylor. Raman spectrum of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** (8), 1753 (1982).
- S. Furusawa, S. Tange, Y. Ishibashi, K. Miwa. Raman scattering study of lithium diborate (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) single crystal. *J. Phys. Soc. Japan* **59** (5), 825 (1990).
- Ya.V. Burak, V.I. Dovgij, A.V. Kityk. Longitudinal-transverse splitting of phonon modes in the Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> crystals. *J. Appl. Spectrosc.* **52** (1), 126 (1990).
- 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).
- Q. Hu, T. Wang, Y. Chu, X. Wang, Y. Du, J. Ren, X. Yang, G. Yang, X. Kong, P. Wang. Mixed alkali effects in Er<sup>3+</sup>-doped borate glasses: Influence on physical, mechanical, and photoluminescence properties. *J. American Ceramic Society* **102**, 4562 (2019).
- G. Chandrashekaraiyah, A. Jayasheelan, M. Gowri, N.S. Reddy, C.N. Reddy. Correlation between non-linear optical parameter and structure of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> glasses doped with Er<sup>3+</sup> ions. *J. Non-Crystalline Solids* **531**, 119843 (2020).
- A.E. Elalaoui, A. Maillard, M.D. Fontana. Raman scattering and non-linear optical properties in Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *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  $50\text{ cm}^{-1}$ . *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  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . *Solid State Sci.* **67**, 8 (2017).
37. A.M. Lejus, D. Michel. Raman spectrum of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  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  $\text{R}_2\text{O}_3$  (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.