

ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2021 г. Л. А. Неволлина¹, *, О. Н. Королева¹, Н. Г. Тюрнина², З. Г. Тюрнина²

¹Институт минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии Уральского отделения РАН, территория Ильменский заповедник, г. Миасс, Челябинская область, 456317 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: nevolina@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 16.09.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Изучены спектры комбинационного рассеяния боросиликатных стекол с содержанием оксида щелочноземельного металла (SrO и BaO) 35, 40 и 45 мол. %. Определены структурные изменения при постепенном замещении оксида бора на оксид кремния. При высоких содержаниях оксида бора в стекле преобладают преобразования среди боратных структурных единиц, поскольку основная часть оксида модификатора взаимодействует с боратной сеткой. По мере замещения бора на кремний в щелочноземельных боросиликатных стеклах наблюдается появление боросиликатных кольцевых структур. При соотношении $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 0.5$ постепенно уменьшается доля триборатных группировок и боратных структурных группировок, содержащих немостиковые атомы кислорода. При соотношении $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ изменяется характер преобразования среди структурных единиц Q^n .

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, структура, боросиликатные стекла

DOI: 10.31857/S0132665121010091

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликатные стекла уже долгое время являются объектом многочисленных исследований. Наличие двух стеклообразующих компонентов дает преимущества боросиликатным стеклам и стеклокерамическим материалам на их основе для применения в различных областях науки и техники [1–3].

Физико-химические свойства стекол в значительной степени зависят от структурных особенностей. В боросиликатных системах атомы кремния образуют структурные единицы в виде тетраэдров SiO_4 с различным количеством немостиковых атомов кислорода. Атомы бора могут присутствовать в виде треугольников BO_3 и тетраэдров BO_4 , в свою очередь в треугольниках BO_3 возможно наличие от 0 до 3 немостиковых атомов кислорода [4, 5]. При определенных условиях, боратные треугольники и тетраэдры объединяясь, образуют надструктурные группировки, такие как бороксольные кольца, метаборатные, триборатные, диборатные или пентаборатные группы [5]. Боратные и силикатные тетраэдры могут образовывать четырехчленные кольца по типу данбуритовых и ридмерджеритовых колец [6].

Существующие к настоящему времени работы по исследованию структуры щелочных боросиликатных стекол позволили выявить закономерности формирования ос-

новых структурных единиц и их группировок в зависимости от состава. Среди первых работ по изучению строения боросиликатных стекол стоит выделить [4], посвященную исследованию системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ методом ЯМР спектроскопии, в которой была предложена модель распределения ионов Na^+ между структурными единицами в зависимости от отношения $\text{N}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$. В исследованиях [5], на основе данных спектроскопии комбинационного рассеяния щелочных боросиликатных стекол широкого диапазона составов, определены зависимости формирования основных структурных единиц при различных содержаниях SiO_2 . Область изучения щелочных боросиликатных стекол экспериментальными методами расширена работами [6–11]. Описание структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с помощью термодинамического моделирования, основанного на модели идеальных ассоциированных растворов, предложено авторами [12].

Ранее, в работах [13, 14], были подробно изучены физико-химические характеристики боросиликатных стекол системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, такие как плотность, коэффициент термического расширения и др. Методом рассеяния рентгеновских лучей под большими и малыми углами определена степень упорядоченности структуры ближнего и среднего порядка [15]. Авторами данных исследований установлено, что стекла с высоким содержанием B_2O_3 характеризуются структурным упорядочением вне первых координационных сфер; для стекол с высоким содержанием SiO_2 характерно менее упорядоченное распределение структурных единиц силиката стронция.

Учитывая необходимость дополнения исследований физико-химических свойств щелочноземельных боросиликатных стекол данными об их структурных особенностях, в настоящей работе проведено систематическое изучение спектров комбинационного рассеяния стекол систем $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с содержанием оксида щелочноземельного металла 35, 40 и 45 мол. % и постепенным замещением оксида бора на оксид кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были синтезированы 4 серии стекол системы $\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$, с содержанием оксида щелочноземельного металла 35, 40 и 45 мол. % (табл. 1). Исходные реагенты SrCO_3 (BaCO_3) марки “ос. ч.”, H_3BO_3 марки “ч. д. а.” и SiO_2 марки “ч.” тщательно перемешивали в необходимых пропорциях, при расчете на 15 г конечного продукта. Синтез стекол проводили в платиновых тиглях в воздушной атмосфере силитовой печи при температурах 1200–1550°C в зависимости от состава, длительность изотермической выдержки составляла 2 ч. Расплавы выливали на стальную изложницу и охлаждали на воздухе.

Спектры комбинационного рассеяния полученных стекол были зарегистрированы на спектрометре iNR 320 Horiba Jobin Yvon с микроскопом Olympus BX41 (632.8 нм, 20 мВт) в спектральном диапазоне 400–1600 cm^{-1} . Регистрацию и обработку спектров проводили с использованием программы Labspec v.5. Для каждого спектра выполнена процедура коррекции базовой линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния исследуемых боросиликатных стекол. Благодаря спектрам КР оксидных систем можно получить информацию о колебаниях определенного вида структурных единиц и их группировок. В зависимости от состава, меняются характеристики связей между атомами, следовательно, и длины волн их колебаний, что приводит к изменению положения и интенсивности пиков. Для описания структуры исследуемого материала важно определить эти изменения.

Таблица 1. Составы исследованных стекол

| Образец | SrO | BaO | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | SiO ₂ /B ₂ O ₃ |
|-------------|------|------|-------------------------------|------------------|-------------------------------------------------|
| 35Sr65B | 35.0 | — | 65.0 | — | 0 |
| 35Sr44B21Si | 35.0 | — | 44.0 | 21.0 | 0.48 |
| 35Sr18B47Si | 35.0 | — | 18.0 | 47.0 | 2.61 |
| 40Sr30B30Si | 40.0 | — | 30.0 | 30.0 | 1.00 |
| 40Sr16B44Si | 40.0 | — | 16.5 | 43.5 | 2.64 |
| 40Sr7B53Si | 40.0 | — | 7.0 | 53.0 | 7.57 |
| 45Sr37B18Si | 45.0 | — | 37.0 | 18.0 | 0.49 |
| 45Sr27B27Si | 45.0 | — | 27.5 | 27.5 | 1.00 |
| 45Sr15B40Si | 45.0 | — | 15.3 | 39.7 | 2.59 |
| 45Sr6B49Si | 45.0 | — | 6.3 | 48.7 | 7.73 |
| 40Ba45B15Si | — | 40.0 | 45.0 | 15.0 | 0.33 |
| 40Ba38B22Si | — | 40.0 | 38.0 | 22.0 | 0.58 |
| 40Ba30B30Si | — | 40.0 | 30.0 | 30.0 | 1.00 |
| 40Ba8B52Si | — | 40.0 | 7.8 | 52.2 | 6.69 |

При увеличении соотношения кремния к бору, в контуре спектра КР наблюдаются закономерные изменения, общие тенденции которых свойственны для всех составов исследуемых стекол.

В области низких частот (400–800 см⁻¹) для стекол с соотношением SiO₂/B₂O₃ ≤ 1 характерно наличие двух групп полос около 510–530 и 675–770 см⁻¹. По мере замещения B₂O₃ на SiO₂ интенсивность указанных полос уменьшается. Появляются полосы 575–590 см⁻¹ и 630 см⁻¹, образуя в низкочастотной области одну широкую полосу.

В области средних частот (800–1200 см⁻¹) для боратного стекла 35SrO · 65B₂O₃ характерно наличие двух слабых полос около 960 и 1115 см⁻¹ (рис. 1а). В спектрах стекол боросиликатного состава в этой области появляются полосы 945 и 1045 см⁻¹, которые растут по мере увеличения доли SiO₂ в составе.

В высокочастотной области (1200–1600 см⁻¹) наблюдается широкая несимметричная полоса 1445 см⁻¹. Как видно из рис. 1а, при переходе от боратного стекла 35SrO · 65B₂O₃ к стеклу с небольшим содержанием оксида кремния (35SrO · 44B₂O₃ · 21SiO₂) данная полоса увеличивается. В спектрах боросиликатных стекол исследованных составов при постепенном замещении бора кремнием наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1445 см⁻¹.

На спектрах всех исследуемых образцов наблюдается смещение определенных полос как в зависимости от соотношения SiO₂/B₂O₃, так и от типа щелочноземельного катиона. В спектрах стекол системы BaO–B₂O₃–SiO₂ (рис. 1з) полосы в области колебаний 800–1600 см⁻¹ смещены в сторону более низких частот, по сравнению со стеклами системы SrO–B₂O₃–SiO₂. Максимум полосы в области частот около 580 см⁻¹ немного смещается вправо в спектре стекла бариевого состава. При сопоставлении стекол бария и стронция с соотношением SiO₂/B₂O₃ = 1 наблюдается изменение интенсивности определенных полос. Низкочастотные полосы 530 и 675 см⁻¹ в спектре стекла 40BaO · 30B₂O₃ · 30SiO₂ менее интенсивные, чем в стекле 40SrO · 30B₂O₃ · 30SiO₂, при этом полоса 1450 см⁻¹ проявлена сильнее. В спектрах стекол с наименьшим содержанием оксида бора (40SrO · 7B₂O₃ · 53SiO₂ и 40BaO · 8B₂O₃ · 52SiO₂) полоса с максимумом около 590 см⁻¹ уменьшается, в то время как 935 см⁻¹ возрастает при увеличении размера щелочноземельного катиона.

В спектрах комбинационного рассеяния стекол с соотношением SiO₂/B₂O₃ ≤ 1 в низкочастотной области наблюдается полоса 510–530 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям мостиков В–О–В [16]. Интенсивность данной полосы на-

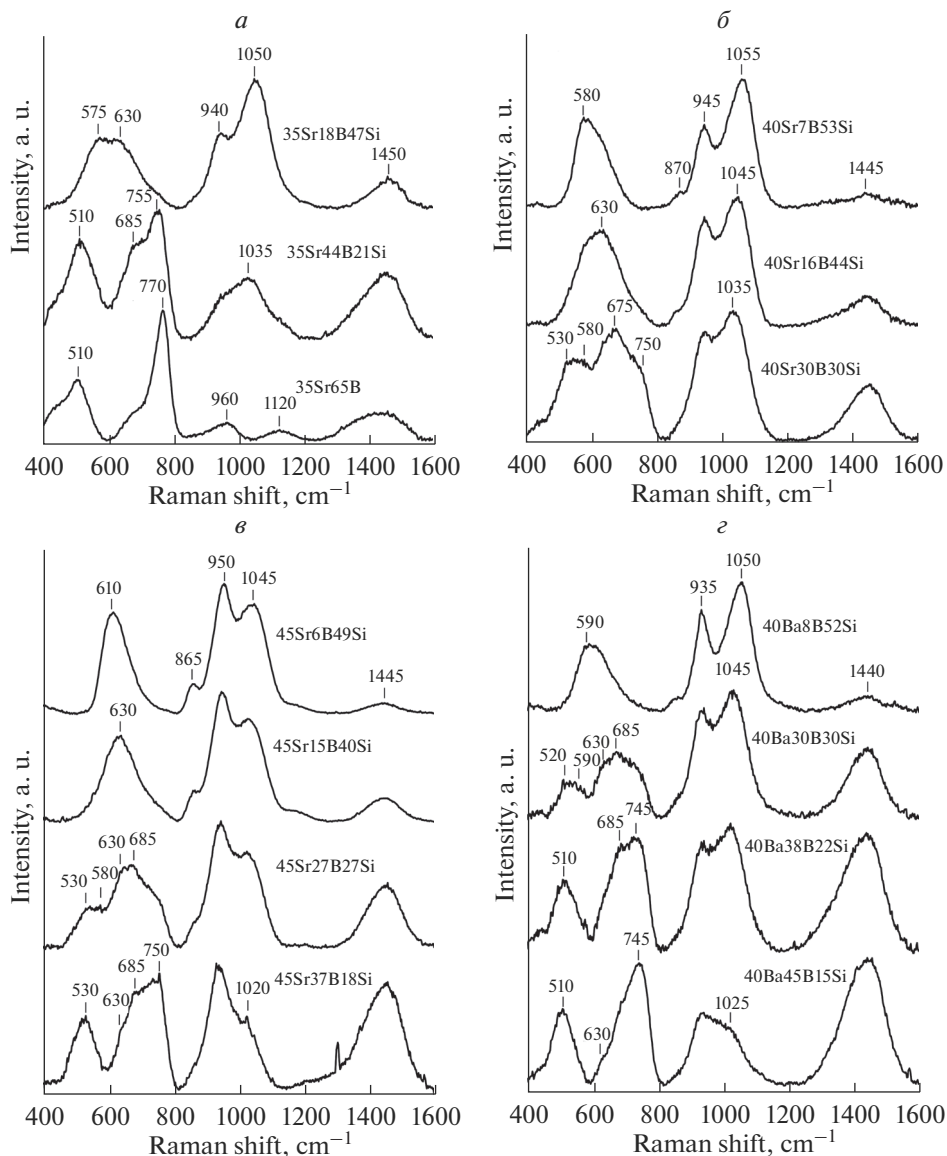


Рис. 1. Спектры КР стекол системы SrO–B₂O₃–SiO₂ (а, б, в) и BaO–B₂O₃–SiO₂ (з).

прямою зависит от доли оксида бора в составе стекла, чем меньше содержание B₂O₃, тем менее проявлена полоса 510 см⁻¹.

При соотношении SiO₂/B₂O₃ = 1 в спектрах стекол исследуемых линеек составов в виде плеча проявляется полоса в области частот около 575–590 см⁻¹ и достигает максимальной интенсивности при наибольшем содержании оксида кремния. Данная полоса связана с симметрично валентными и частично деформационными колебаниями мостиков Si–O–Si [17].

О присутствии в структуре тетраэдров бора BO₄ говорит наличие полосы 760–770 см⁻¹, которая относится к валентным колебаниям триборатных колец, содержащих один атом бора в четверной координации. При замещении бора на кремний доля таких

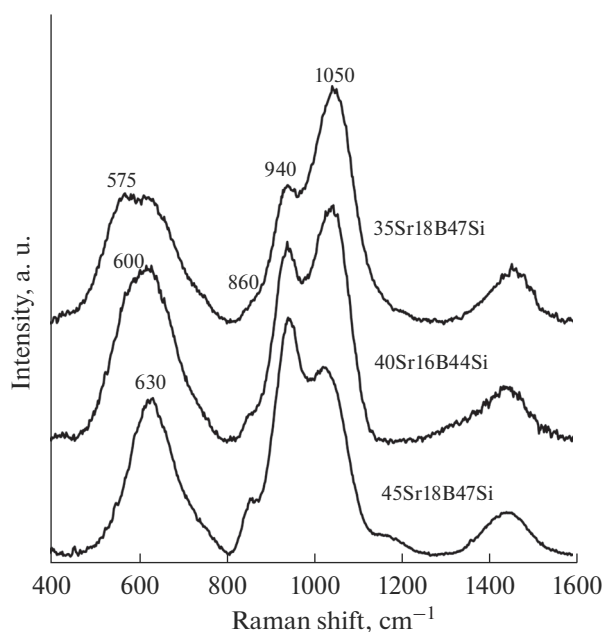


Рис. 2. Спектры КР стекол с соотношением $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \sim 2.6$ и содержанием $\text{SrO} = 35, 40$ и 45 мол. %.

структурных группировок постепенно уменьшается. Полоса $675\text{--}685\text{ см}^{-1}$, согласно работам [18, 19], связана с колебаниями метаборатных структурных групп в виде цепочек несимметричных треугольников $\text{BO}_{2/2}\text{O}^-$. При рассмотрении спектров образцов составов $35\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (65 - x)\text{SiO}_2$ (рис. 1) можно отметить, что интенсивность данной полосы увеличивается в стекле $35\text{SrO} \cdot 44\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 21\text{SiO}_2$ ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 0.48$). При дальнейшем увеличении доли оксида кремния, полоса $675\text{--}685\text{ см}^{-1}$ начинает уменьшаться.

В области частот около $630\text{--}635\text{ см}^{-1}$ находится полоса, которую в работе [8] предложено относить к колебаниям боросиликатных колец, состоящих из двух тетраэдров BO_4 и двух тетраэдров SiO_4 . В спектрах стекол, представленных на рис. 1в, з, можно наблюдать постепенный рост плеча 630 см^{-1} по мере увеличения соотношения $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Данная полоса наиболее интенсивно проявлена в спектрах стекол с соотношением $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ от 1 до ~ 2.6 .

В области средних частот ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) в спектре стекла боратного состава $35\text{SrO} \cdot 65\text{B}_2\text{O}_3$ наблюдаются полосы с максимумами около 960 и 1115 см^{-1} . Эти полосы обусловлены колебаниями диборатных группировок, состоящих из двух тетраэдров BO_4 и двух треугольников BO_3 [20]. В спектрах стекол боросиликатного состава полосы 960 и 1115 см^{-1} перекрываются более интенсивными полосами кремниевокислородных тетраэдров с максимумами в области $1035\text{--}1055$, $935\text{--}950$, и 860 см^{-1} , которые относятся к колебаниям тетраэдров SiO_4 с одним (структурные единицы Q^3), двумя (Q^2) и тремя (Q^1) концевыми атомами кислорода соответственно [7, 21, 22].

Изменение содержания оксида щелочноземельного металла приводит к преобразованию низко- и среднечастотной области спектра. На рис. 2 приведены спектры боросиликатных стекол с содержанием оксида стронция от 35 до 45 мол. %. Отмечается, что полоса колебаний мостиковых связей $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ с максимумом около 575 см^{-1} при увеличении содержания оксида стронция смещается в более высокочастотную область. Такая

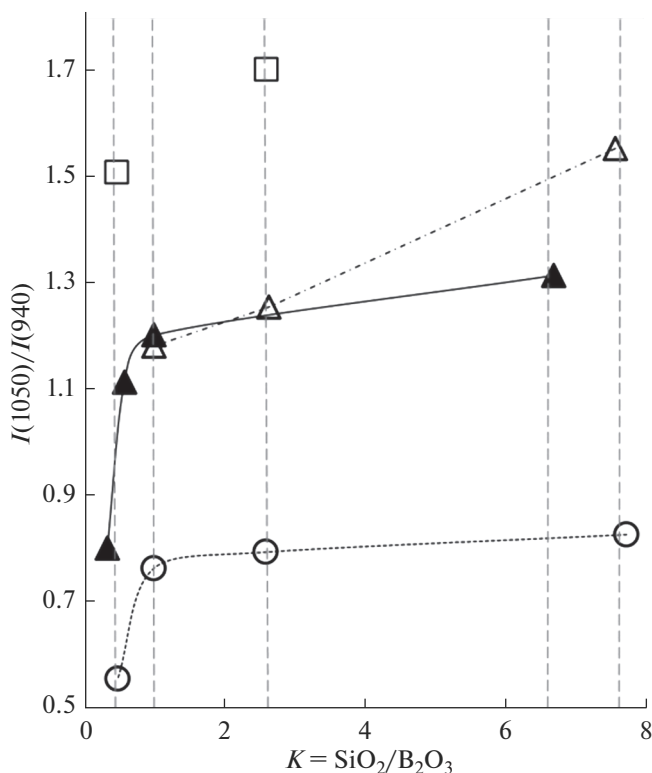


Рис. 3. Соотношение интенсивностей полос 1050 и 940 см^{-1} в зависимости от состава. ▲ – $40\text{BaO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2$; □ – $35\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (65-x)\text{SiO}_2$; △ – $40\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2$; ○ – $45\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (55-x)\text{SiO}_2$.

тенденция может быть обусловлена изменением длин связей и углов Si–O–Si в процессе деполимеризации структуры стекла [17].

Увеличение доли оксида стронция приводит к перераспределению интенсивностей полос в среднечастотной области, связанных с колебаниями немостиковых атомов кислорода Si–O⁻. Происходит рост интенсивности полос 860 и 940 см^{-1} , соответствующих колебаниям структурных единиц Q^1 и Q^2 , и уменьшение полосы 1050 см^{-1} , связанной с колебаниями структурных единиц Q^3 .

На рис. 3 приведены графики соотношения интенсивностей пиков в области частот $1035\text{--}1055$ и $935\text{--}950 \text{ см}^{-1}$. В диаграммах, соответствующих серии стекол $40\text{BaO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{SiO}_2$ и $45\text{SrO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (55-x)\text{SiO}_2$, отмечается резкий рост значения $I(1050)/I(940)$ при $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \leq 1$, затем при $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ график зависимости приобретает более плавный характер изменения. Для стекол, содержащих 35 и 40 мол. % SrO, недостаточно данных, чтобы можно было проследить подобную закономерность. В спектрах стекол указанных составов соотношение интенсивностей пиков $1035\text{--}1055$ и $935\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ постепенно увеличивается при $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$.

По мере увеличения содержания оксида кремния, в диапазоне составов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ до 1, среди возможного разнообразия силикатных тетраэдров с различным числом немостиковых атомов кислорода преобладает образование Q^3 -единиц. При дальнейшем увеличении доли оксида кремния начинает заметно расти количество структурных единиц Q^2 .

Таблица 2. Интерпретация полос в КР спектрах щелочноземельных боросиликатных стекол

| Положение полосы, см ⁻¹ | Интерпретация | Источник |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 510–530 | Деформационные колебания связей В–О–В | [16] |
| 580–590 | Симметрично валентные и частично деформационные связи Si–O–Si | [7, 17] |
| 620–635 | Колебания мостиковых связей В–О–Si | [6, 8] |
| 675 | Колебания метаборатных цепочек | [18] |
| 750–770 | Симметричные валентные колебания ди-триборатных колец | [7, 19, 23] |
| 860 | Валентные колебания связей в тетраэдрах с тремя немостиковыми атомами кислорода (Q^1) | [20] |
| 935–950 | Валентные колебания связей в тетраэдрах с двумя немостиковыми атомами кислорода (Q^2) | [7, 21] |
| 960 | Колебания диборатных группировок | [25] |
| 1035–1055 | Валентные колебания связей в тетраэдрах с одним немостиковым атомом кислорода (Q^3) | [7, 21] |
| 1120 | Колебания диборатных группировок | [25] |
| 1360 | Антисимметричные колебаниями планарных треугольников $VO_{3/2loose}$ | [23, 24] |
| 1450 | Колебания немостиковых связей В–O ⁻ в несимметричных треугольниках VO_3 | [23, 24] |

В области высоких частот полоса с максимумом около 1450 см⁻¹ имеет асимметричную форму, что обусловлено присутствием в области около 1360 см⁻¹ небольшой полосы (рис. 1). Полоса 1360 см⁻¹ в исследованиях щелочных боратных стекол [23] приписывается колебаниям планарных треугольников $VO_{3/2loose}$ в виде фрагментов неупорядоченной борокислородной сетки. Полоса 1450 см⁻¹ связана с колебаниями метаборатных треугольников в боратных структурных группировках [23, 24], ее интенсивность увеличивается при добавлении к бинарному боратному стеклу состава $35SrO \cdot 65V_2O_3$ оксида кремния в небольшом количестве (рис. 1а). В боросиликатных стеклах с соотношением около $SiO_2/V_2O_3 > 0.5$ полоса 1450 см⁻¹ постепенно уменьшается. Такая же тенденция наблюдается для полосы 675 см⁻¹, связанной с колебаниями немостиковых атомов кислорода в боратных треугольниках.

В соответствии с приведенной интерпретаций, составлена обобщенная таблица отнесения полос в спектрах комбинационного рассеяния щелочноземельных боросиликатных стекол (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования боросиликатных стекол с высоким содержанием оксида щелочноземельного металла показали, что при замещении V_2O_3 на SiO_2 в стеклах с соотношением $SiO_2/V_2O_3 > 0.5$ сокращается количество структурных группировок, содержащих асимметричные треугольники с немостиковым атомом кислорода $VO_{2/2}O^-$, а также группировок, состоящих из симметричных треугольников VO_3 и тетраэдров VO_4 .

В строении структурной сетки стекла участвуют боросиликатные кольца, состоящие из тетраэдров SiO_4 и VO_4 , максимальная концентрация которых характерна для стекол с соотношением SiO_2/V_2O_3 от 1 до ~2.6.

При увеличении соотношения кремния к бору растет количество концевых группировок с различным числом немостиковых атомов кислорода в кремнекислородных тетраэдрах. Характер процесса образования структурных единиц Q^1 , Q^2 и Q^3 зависит от содержания оксида-модификатора в исследуемых стеклах. Изменение доли оксида щелочноземельного металла от 35 до 45 мол. % приводит к деполимеризации структурной сетки.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую помощь (грант № 18-05-00079), экспериментальная часть работы выполнена при поддержке программы № АААА-А19-119042590024-1 и № АААА-А19-119072390050-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rezazadeh L., Baghshahi S., Golikand A., Hamnabard Z. Structure, phase formation, and wetting behavior of BaO–SiO₂–B₂O₃ based glass-ceramics as sealants for solid oxide fuel cells // *Ionics*. 2014. V. 20. P. 55–64.
2. Wang H.Y., Han T., He K., Zu C.K. Viscosity-temperature characteristics and application of high borosilicate glass // *Key Eng. Mater.* 2020. V. 837. P. 125–132.
3. Jouglard D., Neyret M., Campo L., Malki M. Electrical property investigations and microstructure characterization of a nuclear borosilicate glass ceramic // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 510. P. 27–37.
4. Yun Y.H., Bray P.J. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na₂O–B₂O₃–SiO₂ // *J. Non-Cryst. Solids*. 1978. V. 27. P. 363–380.
5. Konijnendijk W.L. The structure of borosilicate glasses // Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven. 1975. 260 p.
6. Bunker B.C., Tallant D.R., Kirkpatrick R.J., Turner G.L. Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures // *Phys. Chem. Glasses*. 1990. V. 31. P. 30–41.
7. Furukawa T. and White W.B. Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. № 10. P. 2689–2700.
8. Manara D., Grandjean A., Neuville D.R. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study // *Am. Mineral.* 2009. V. 94. P. 777–784.
9. Королева О.Н., Шабунина Л.А. Влияние соотношения R = [Na₂O]/[B₂O₃] на структуру стекол системы Na₂O–B₂O₃–SiO₂ // *Журн. общей химии*. 2013. Т. 83. № 2. С. 184–190. [Koroleva O.N., Shabunina L.A. Effect of the ratio R = [Na₂O]/[B₂O₃] on the structure of glass in the Na₂O–B₂O₃–SiO₂ system // *Russian J. General Chemistry*. 2013. V. 83. № 2. P. 238–244.]
10. Осипов А.А., Еремышев В.Е., Осипова Л.М. Структура Ca-, Sr- и Ba-содержащих натриевоборосиликатных стекол по данным ¹¹B и ²⁹Si ЯМР спектроскопии // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. № 2. P. 88–96. [Osipov A.A., Eremyashev V.E., Osipova L.M. Structure of Ca–Sr–Ba sodium–borosilicate glasses according to ¹¹B and ²⁹Si NMR spectroscopy // *Glass Physics and Chemistry*. 2018. V. 44. № 2. P. 71–77.]
11. Еремышев В.Е., Осипов А.А., Осипова Л.М. Структура боросиликатных стекол при замещении катиона натрия катионами щелочноземельных металлов // *Стекло и керамика*. 2011. Т. 7. С. 3–6. [Eremyashev V.E., Osipov A.A., Osipova L.M. Borosilicate glass structure with rare-earth-metal cations substituted for sodium cations // *Glass and Ceramics*. 2011. V. 68. P. 205–208.]
12. Vedishcheva N.M., Polyakova I.G., Wright A.C. Short and intermediate range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach // *Phys. Chem. Glasses – B*. 2014. V. 55. № 6. P. 225–236.
13. Столяр С.В., Тюрнина Н.Г. Тепловое расширение стекол системы SrO–B₂O₃–SiO₂ // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 2. С. 190–194. [Stolyar S.V., Tyurnina N.G. Thermal expansion of glasses in the SrO–B₂O₃–SiO₂ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 2. P. 149–152.]
14. Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Свиридов С.И. Плотность и микротвердость стекол системы SrO–B₂O₃–SiO₂ // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 2. С. 195–201. [Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Sviridov S.I. Density and microhardness of glasses in the SrO–B₂O₃–SiO₂ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 2. P. 153–157.]
15. Голубков В.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Столярова В.Л. О флуктуационной структуре однофазных стекол системы SrO–B₂O₃–SiO₂ // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 5. С. 601. [Golubkov V.V., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Stolyarova V.L. On the fluctuation structure of single-phase glasses in the SrO–B₂O₃–SiO₂ System // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 5. P. 455.]
16. Walrafen G.E., Samanta S.R., Krishnan P.N. Raman investigation of vitreous and molten boric oxide // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 113–120.
17. Быков В.Н., Анфилозов В.Н., Осипов А.А. Спектроскопия и структура силикатных расплавов и стекол // Миасс: Институт Минералогии УрО РАН, 2001. С. 43.
18. Meera B.N., Ramakrishna J. Raman spectral studies of borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. V. 159. P. 1–21.
19. Kamitsos E.I., Karakassides M.A., Chryssikos G.D. A vibrational study of lithium borate glasses with high Li₂O content // *Phys. Chem. Glasses*. 1987. V. 28. P. 203–209.
20. Frantz J.D. and Mysen B.O. Raman spectra and structure of BaO–SiO₂, SrO–SiO₂ and CaO–SiO₂ melts to 1600°C // *Chem. Geol.* 1995. V. 121. P. 155–176.
21. Matson D.W., Sharma S.K., and Philpotts J.A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses: A Raman spectroscopic investigation // *J. Non-Cryst. Solids*. 1983. V. 58. P. 323–352.
22. Koroleva O.N., Anfilogov V.N., Shatskiy A., Litasov K.D. Structure of Na₂O–SiO₂ melt as a function of composition: In situ Raman spectroscopic study // *J. Non-Cryst. Solids*, 2013. V. 375. P. 62–68.
23. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 321. P. 157–168.
24. Hassan A.K., Torell L.M., Borjesson L., Doweidar H. Structural changes of B₂O₃ through the liquid-glass transition range: A Raman-scattering study // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 1992. V. 55. № 10. P. 6105–6108.
25. Maniu D., Ardelean I., Iliescu T., Pantea C. Raman spectroscopic investigations of the structure of xCuO(1–x)[3B₂O₃–K₂O] glasses // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997. V. 16. № 1. P. 19–20.