УДК 535.375.5:546.273'4

ИЗУЧЕНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Li₂O-B₂O₃-M₀O₃ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. II. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ БОРАТОВ ЛИТИЯ

© 2020 г. В. Е. Шукшин^{1, *}, В. И. Луканин^{1, **}, Л. В. Моисеева¹, А. А. Соболь¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, ГСП-1, Москва, 119991 Россия *e-mail: shukshinve@lst.gpi.ru **e-mail: vladimirlukanin@yandex.ru Поступила в редакцию 18.10.2019 г. После доработки 26.11.2019 г. Принята к публикации 27.12.2019 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света при высоких температурах изучены структура и некоторые закономерности поведения бор-кислородных фрагментов в расплавах и стеклах системы $Li_2O-B_2O_3$. Для условий, имитирующих рост кристаллов трибората лития, установлено появление мономерных фрагментов BO_2 , оказывающих влияние на процессы роста. Проведено сравнение со структурными фрагментами чистого оксида бора.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света при высоких температурах, фазовые переходы, молибдаты, бораты, литий

DOI: 10.31857/S0002337X20060123

ВВЕДЕНИЕ

Бораты щелочных металлов являются объектом всестороннего изучения уже на протяжении значительного периода времени. В настоящий момент монокристаллы литиевых боратов широко используются в качестве нелинейно-оптических [1] и сцинтилляционных материалов [2, 3]. Структурным исследованиям различных боратов как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях посвящено значительное число публикаций [4–12], среди которых следует отметить обзор [12].

Одним из относительно простых и информативных методов изучения структуры является колебательная спектроскопия, в частности спектроскопия комбинационного рассеяния света (**КРС**), которая позволяет по спектрам получать сведения о сложных анионных фрагментах в кристаллическом, стеклообразном и даже расплавленном состояниях. Знания о структуре и ее изменениях с температурой важны как для понимания фундаментальных процессов при фазовых превращениях, так и для оптимизации прикладных методик выращивания кристаллов боратов, используемых в качестве нелинейных оптических материалов. Еще одним важным аспектом спектроскопии КРС при высоких температурах является получение информации *in situ* непосредственно в ходе эксперимента в отличие от моделирования структуры расплавов посредством их стеклования. Среди работ, посвященных изучению расплавов боратов щелочных металлов при высоких температурах методом спектроскопии КРС, можно отметить ряд публикаций японских авторов по натриевым боратным стеклам и расплавам [6–8], а также работы, выполненные в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН [9, 11].

В выдающейся монографии [10], посвященной структуре различных боратов, в том числе соединений в системах щелочных металлов с оксидом бора, в кристаллическом состоянии, где систематизированы кристаллохимические данные анионов и полианионов более чем пятисот фаз безводных боратов, указано, что преимущественными координациями по кислороду для атомов бора в кристаллическом, стеклообразном и расплавленном состояниях являются либо тройная (бор-кислородные треугольники), либо четверная (бор-кислородные тетраэдры).

Считается, что с повышением температуры доля трехкратно координированного бора растет, в то время как четырехкратно координированного – падает [7]. В работе [9] по изучению расплавов метаборатов бария и цезия показано, что в условиях перегрева в расплавах образуется еще один тип бор-кислородных фрагментов — мономерные молекулы BO₂, способные активно испаряться с поверхности, что приводит к диспропорционированию исходного состава.

Целью настоящего исследования являлось изучение структурных особенностей расплавов боратов лития, существование которых подтверждено рентгеноструктурными исследованиями [13] и появление которых возможно при росте монокристаллов трибората лития по раствор-расплавной методике, с использованием ортомолибдата лития в качестве флюса. Для более глубокого понимания проводилось сравнение расплавов и стекол одного и того же состава. Использованы результаты исследования ряда боратов других щелочных металлов и оксида бора [11, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились по методикам спектроскопии спонтанного КРС. Спектры КРС образцов регистрировались по оригинальной методике [15] с помощью двойного монохроматора SPEX-Ramalog 1403 со спектральным разрешением от 1 (при комнатных температурах) до 8 см $^{-1}$ (в расплавах). Возбуждение осуществлялось либо линиями 488.0 и 514.5 нм газового аргонового лазера, работающего в непрерывном режиме (эксперименты при н. у.), либо линиями 510.6 и 578.2 нм лазера на парах меди, работающего в импульснопериодическом режиме с частотой следования импульсов 15 кГц и длительностью 10 нс. В этом случае для отстройки от теплового фона образца применялась регистрация сигнала в режиме стробированного счета фотонов. Для некоторых экспериментов со стеклообразными образцами при н. у. применялась 180-градусная, т. н. "обратная геометрия рассеяния". Высокотемпературные эксперименты проводились посредством нагрева платинового тигля с исследуемым образцом в трубчатой вертикальной печи сопротивления из Pt-30% Rhпроволоки. Температуру контролировали с помощью стандартной термопары Pt + 6% Rh–Pt + + 30Rh. Возбуждение спектров в этом случае осуществлялось через верхнюю границу расплава. Благодаря штатному набору оборудования, входящего в комплект использовавшегося монохроматора, в случае необходимости проводилась регистрация спектров КРС в различных поляризациях.

Изучены следующие составы в системе $Li_2O-B_2O_3$ (по мере увеличения доли оксида бора): $Li_2O-2B_2O_3$, $Li_2O-3B_2O_3$, $Li_2O-4B_2O_3$, $Li_2O-5B_2O_3$, а также чистый B_2O_3 . Образцы получали твердофазным синтезом Li_2CO_3 с B_2O_3 в муфельной печи при температуре, обеспечивающей плавление получаемой смеси. Стеклообразные образцы за-

калялись из расплава соответствующего состава при выливании на стальную плиту (методом "молота и наковальни").

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе исследования бинарной системы $Li_2O-B_2O_3$ изучались составы литиевых боратов, для которых соотношения основного и кислотного оксидов близки к таковому в кристаллах трибората лития, а также область фазовой диаграммы с большим содержанием оксида бора. В качестве предельного случая рассматривался непосредственно борный ангидрид. Существенный интерес представляло выполнить сравнение поляризованных спектров спонтанного КРС расплавов и стекол одного и того же состава.

На рис. 1 приведены серии поляризованных спектров расплавов (при температуре 1200 К) и стекол (при комнатной температуре) исследованных составов. Выбор температуры 1200 К обусловлен тем фактом, что при нормальном атмосферном давлении по ее достижении происходит гомогенизация расплавов [16]. Различия в интенсивности спектров рассеяния стеклообразных образцов и расплавов вблизи возбуждающей линии обусловлены существенным ростом рэлеевской линии при высоких температурах.

В спектрах расплава и стекла состава Li₂O : : 2В₂О₃ можно выделить пять интенсивных полос: G в районе 450-480 см⁻¹, B - 650-750 см⁻¹, E - 650-750 с 750-780 см⁻¹, K - 1350 - 1400 см⁻¹ и D - 1450 - 14501500 см⁻¹. Две из этих полос (*G* и *E*) сильно поляризованы, что хорошо видно при сравнении спектров в *НН*- и *НV*-поляризациях. Остальные полосы деполяризованы. Кроме этого, в спектре расплава (1200 К) на фоне широкого контура, включающего полосы К и D, можно различить узкие неинтенсивные линии, образующие тонкую структуру. Природа этих полос установлена в работе [14]. Аналогичная тонкая структура спектра из узких линий люминесценции наблюдается во всех спектрах расплавов исследованных соединений. Природа узких линий будет обсуждена далее. Для стекла состава Li₂O : 2B₂O₃ характерно наличие в спектре целого ряда дополнительных полос в областях вблизи 500, 950, 1150 см⁻¹, обозначенных на рисунке Т. Первые две из названных полос сильно поляризованы. Очевидно, что максимумы полос G, B, E, K, D (вследствие температурных различий) в спектре стеклообразного образца сдвинуты относительно положения максимумов в расплаве в высокочастотную область.

Для состава $Li_2O: 3B_2O_3$ количество наблюдаемых полос в спектрах стекла и расплава в целом не изменяется, за исключением появления в спектре расплава полосы T в районе 950 см⁻¹. Также сле-



Рис. 1. Поляризованные спектры КРС расплавов при 1200 К (а–д) и стекол при 300 К (е–к) боратов *x*Li₂O : *y*B₂O₃: a, e – Li₂O : 2B₂O₃; б, ж – Li₂O : 3B₂O₃; в, з – Li₂O : 4B₂O₃; г, и – Li₂O : 5B₂O₃; д, к – B₂O₃.

дует отметить появление в спектре стеклообразного образца полосы с максимумом при 320–330 см⁻¹, что, по-видимому, связано с частичной кристаллизацией охлаждавшегося расплава (спектр поликристаллического образца LiB₃O₅ приведен на рис. 1ж для сравнения). Отдельного упоминания заслуживает факт изменения вида спектра стеклообразного образца в интервале 1200–1600 см⁻¹ вследствие перераспределения интегральной интенсивности полос *K* и *D*.

Дальнейшее увеличение доли оксида бора в смеси приводит к усложнению вида спектров КРС в

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 6 2020

интервале 750–850 см⁻¹: Li₂O : 4B₂O₃ и Li₂O : 5B₂O₃ (рис. 1в, 1г и 1з, 1и). Для расплавов и стекол указанных составов спектр КРС в этом интервале частот содержит по меньшей мере две компоненты. На высокочастотном крыле полосы *E* (приблизительное положение максимума компоненты в расплаве 775 см⁻¹, в стекле – 782 см⁻¹) появляется дополнительная компонента *F* (~805 см⁻¹ в расплаве и 808 см⁻¹ в стекле), что наглядно демонстрируется на вставках, где приведен соответствующий спектральный участок в увеличенном масштабе.

Примечательно, что для состава Li₂O : 4B₂O₃ интенсивность компоненты E выше, чем у F, а в спектрах состава Li₂O: 5B₂O₃ наблюдается обратная картина. Кроме того, при переходе от состава 1:4 к составу 1:5 происходит изменение вида спектров расплава и стекла в диапазоне 1200-1600 см⁻¹ – перераспределение интенсивности вслелствие выравнивания интенсивностей полос *К* и *D* и появления в этой области спектра дополнительной компоненты Г. Появление Г-компоненты и одновременное исчезновение на ее фоне полосы *В* можно отметить для состава Li₂O : 5B₂O₃ в диапазоне 550-650 см⁻¹ (рис. 1г) в расплаве и 600-700 см⁻¹ в стекле (рис. 1и). Полный набор по меньшей мере из 7 Г-линий уверенно идентифицируется в спектрах КРС чистого расплава и стеклообразного оксида бора (рис. 1д и 1к) [9]. Исходя из положения самых низкочастотных *F*-компонент ($350-500 \text{ см}^{-1}$) нельзя исключать их наличия в области G-полосы спектров расплавов и стекол составов 1:4 и 1:5. Слабая интенсивность относительно *F*-компоненты (805-808 см⁻¹) не позволяет уверенно идентифицировать их на фоне полосы *G*.

Увеличение доли оксида бора в составе закономерно приводит к изменению вида спектров КРС расплава и стекла с демонстрацией всех характерных особенностей спектров B_2O_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [9, 16] подробно обсуждена природа полос, наблюдавшихся в спектрах расплавов и стекол составов с различным соотношением основного и кислотного оксидов в системе $Li_2O-B_2O_3$. Основываясь на полученных ранее результатах, экспериментальные данные настоящей работы удобно представить в виде табл. 1.

Изменение спектров и возможное строение основных структурных бор-кислородных фрагментов при переходе от стекла к расплаву для составов 1:2 и 1:3 изучено в работе [16]. Если для стекол характерны наличие четырехкратно координированного бора и малая интенсивность полосы колебаний связи срединных групп В-О- в составе сложных комплексов, образованных [ВО₃]-треугольниками (*D*-полоса), то для расплавленного состояния характерна обратная картина (рис. 1а, 1б и 1е, 1ж). Узкие линии являются зарегистрированной люминесценцией от радикалов [ВО₂] нелинейной формы, образующихся в пара́х над расплавом при перегреве. Интенсивность наблюдаемой люминесценции сильно зависит от состава и степени перегрева расплава [11]. Так, например, в спектре расплава борного ангидрида тонкой структуры в области 1300-1500 см⁻¹ не наблюдается.

Спектры составов $xLi_2O: yB_2O_3$ для x: y, равного 1:4 и 1:5, имеют более сложный вид. В первом приближении их можно рассматривать как некую суперпозицию спектров состава 1:3 и чистого борного ангидрида (0:1). Так, на вставках к рис. 1в и 13 виден сложный профиль полосы в области частот 750-820 см⁻¹. И для стекла при 300 К. и для расплава при 1200 К уверено регистрируется менее интенсивная высокочастотная компонента рядом с полосой Е. Положение максимума этой компоненты точно соответствует таковому для самой интенсивной сильно поляризованной линии в спектре борного ангидрида, соответствуюшей мостиковому колебанию замкнутых бор-кислородных фрагментов переменного состава, т. н. бороксольных колец.

При этом вид высокочастотной области спектра $1200-1600 \text{ см}^{-1}$ для состава 1 : 4 в большей степени похож на вид спектров состава 1 : 3. Доминирует полоса, отвечающая колебанию немостиковой связи $B-O^-$ в бор-кислородных фрагментах, сложенных BO_3 -треугольниками. Также сохраняется тенденция падения интенсивности полосы *T* при переходе из стеклообразного в расплавленное состояние, что говорит об уменьшении доли тетраэдрически-координированного бора в расплаве и увеличении доли треугольно-координированного.

Для состава 1 : 5 очевидно перераспределение интенсивностей *E*- и *F*-компонент в области частот 750—820 см⁻¹ (см. вставки к рис. 1г и 1и), приводящее к сдвигу максимума в сторону полосы мостиковых колебаний (808 см⁻¹ в стекле и 805 см⁻¹ в расплаве). Одновременно и высокочастотная область спектра (1200—1600 см⁻¹) в большей степени совпадает с таковой для борного ангидрида.

Наиболее существенное изменение в спектре КРС борного ангидрида при плавлении стеклообразного образца наблюдается опять же в области 1200—1600 см⁻¹. В целом структурный мотив кристаллического борного ангидрида представляет собой каркас из бесконечных скрученных цепочек из бороксольных колец и бор-треугольников, одна из вершин которых служит для связи таких цепочек между собой [17]. Для стеклообразного мотива, по всей видимости, возможно наличие достаточно длинных цепочек конечной дли-

ны $[BO_2]_n$. Общий контур полосы складывается из по меньшей мере трех основных компонент с максимумами вблизи 1250, 1350 и 1480 см⁻¹. Для стекла при 300 К наиболее интенсивной является первая из них (1260 см⁻¹). Последняя (1480 см⁻¹) соответствует, как уже говорилось выше, колебанию немостиковой связи В–О⁻ срединной группы в составе цепочечных анионов. Низкая интенсивность этой полосы свидетельствует о том, что в стекле таких концевых немостиковых связей практически нет. В расплаве при 1200 К домини-

<i>x</i> : <i>y</i>	Максимум, см $^{-1}$ (± 5)		Обозначение	Илентификания
	расплав	стекло	Обозначение	идентификация
1:2	490	505	G + T	δ(B-O-B)
	715	665	В	(?)
	775	775	Ε	$v_{S}(B-O-B)_{bridge}$
	—	965	Т	$v([BO_3] + [BO_4] + [BO_3])$
	1380	1410	Κ	$v([BO_2]_n)$
	1475	1495	D	$\nu([BO_2]_{\infty}^{-}) + \nu([B-O^{-}]_{mid})$
1:3	480	515	G + T	δ(B-O-B)
	675	660	В	(?)
	775	782	Ε	$v_{S}(B-O-B)_{bridge}$
	940	950	Т	$v([BO_3] + [BO_4] + [BO_3])$
	1370	1390	Κ	$\nu([BO_2]_n)$
	1470	1505	D	$\nu([BO_2]_{\infty}^-) + \nu([B-O^-]_{mid})$
1:4	470	505	G + F	$\delta(B-O-B)_{nonring} + \delta(B-O-B)_{ring}$
	675	650	B + F	(?)
	775 + 805	782 + 808	E + F	$v_{S}(B-O-B)_{bridge} + v([B_{3}O_{6}]^{3-})$
	950	950	Т	$v([BO_3] + [BO_4] + [BO_3])$
	1370	1380	Κ	$v([BO_2]_n)$
	1475	1475	D	$\nu([BO_2]_{\infty}^-) + \nu([B-O^-]_{mid})$
1:5	470	495	G + F	$\delta(B-O-B)_{nonring} + \delta(B-O-B)_{ring}$
	595	655	F	(?)
	775 + 805	782 + 808	E + F	$v_{S}(B-O-B)_{bridge} + v([B_{3}O_{6}]^{3-})$
	975	980	Т	$v([BO_3] + [BO_4] + [BO_3])$
	1250	1260	F	$\nu([BO_2]_{\infty}^{-}) + \nu([B-O^{-}]_{ring})$
	1355	1350	Κ	$\nu([BO_2]_{\infty}) +$
	1480	1530	D	$v([B-O^-]_{mid})$
0:1	410	385		$\delta(B-O-B)_{ring}$
	465	480		(?)
	580	670		$v_{S}(B-O-B)$
	805	808	F	$v_{S}([B_{3}O_{6}]^{3-})_{ring}$
		1210		$v([B_3O_6]_{ring} - O - ([B_3O_6]_{ring})$
	1240	1260		$v([B_3O_6]_{ring} - [BO_3]^ ([B_3O_6]_{ring})$
	1350	1325		$\nu([BO_2]_n^-) + \nu([B-O^-]_{ring})$
	1480	1475		$\nu([BO_2]_{\infty}^-) + \nu([B-O^-]_{mid})$

Таблица 1. Положение максимумов и идентификация полос колебаний бор-кислородных анионов в спектрах КРС расплавов (1200 K) и стекол (300 K) боратов *x*Li₂O : *y*B₂O₃ и борного ангидрида

рующей становится компонента с максимумом 1350 см⁻¹, а интенсивности первой (1250 см⁻¹) и последней (1480 см⁻¹) компонент выравниваются. Подобное поведение свидетельствует в пользу появления в расплаве за счет бесконечных цепочек $[BO_2]_{\infty}$ из деформированных бор-кислородных треугольников цепочек конечной длины $[BO_2]_n$ и возникновения в их составе немостиковой связи $B-O^-$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение поляризованных спектров спонтанного КРС расплавов и стекол боратов лития с различной долей основного оксида в составе, а также борного ангидрида. Проведена идентификация характеристических валентных и деформационных колебаний бор-кислородных связей в исследованных образцах. Подтверждено, что при плавлении образцов доля четырехкратно координированного бора уменьшается, а трехкратно координированного возрастает. Для расплавов образцов Li₂O: 2B₂O₃, Li₂O: 3B₂O₃ и Li₂O: 4B₂O₃ по спектрам люминесценции радикалов [BO₂] в пара́х над расплавами [18] зафиксировано появление фрагментов (наиболее вероятно - цепочечного строения), образованных из мономеров ВО₂. Для образцов $Li_2O: 4B_2O_3$ и $Li_2O: 5B_2O_3$ вид спектров КРС характерен для двухфазной системы, что свидетельствует о ликвации соответствующих расплавов при 1200 К.

Полученная информация представляет интерес и является дополнением к исследованиям структурных особенностей молибдатов лития [19]. Комплексное использование указанных данных и результатов настоящей работы позволит более точно проводить идентификацию соединений, образование которых потенциально возможно в процессах роста монокристаллов трибората лития (LBO) из тройной системы $Li_2O-B_2O_3-MoO_3$ по методике "из раствора в расплаве".

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-02-00518.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Arivuselvi R., Kumar A.R. Growth and Characterization of Inorganic Non Linear Optical Barium Calcium Borate (BCB) Crystal // Mater. Lett. 2016. V. 178. P. 264–267.
- 2. Knitel M.J., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Plasteig B., Viana B., Kahn-Harari A., Vivien D. Photoluminescence, and Scintillation/Thermoluminescence Yields

of Several Ce³⁺ and Eu²⁺ Activated Borates // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2000. V. 443. N_{2} 2–3. P. 364–374.

- Zhang J., Yin J., Jiang Y., Du F., Pan S., Li X., Pan J. Growth, Luminescence and Scintillation Properties of Pr³⁺, Ce³⁺ co-Doped Li₆Y(BO₃)₃ Crystal // Radiat. Meas. 2019. V. 124. P. 132–136.
- Bril T.W. Raman Spectroscopy of Crystalline and Vitreous Borates // Philips Repts. Suppl. 1976. P. 114.
- 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. 203–206.
- Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural Investigation of Sodium Borate Glasses and Melts by Raman Spectroscopy. I. Quantitative Evaluation of Structural Units // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 32. P. 137–146.
- 7. *Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M.* Structural Investigation of Sodium Borate Glasses and Melts by Raman Spectroscopy. II. Conversion between BO_4 and BO_2O^- Units at High Temperature // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 32. P. 147–156.
- 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. 32. P. 157–168.
- Воронько Ю.К., Горбачев А.В., Кудрявцев А.Б., Соболь А.А. Изучение строения расплавов боратов щелочных металлов в области, богатой В₂О₃, методом комбинационного рассеяния света // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. С. 1707–1712.
- 10. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983. 216 с.
- 11. Воронько Ю.К., Соболь А.А., Шукшин В.Е. Исследование строения бор-кислородных фрагментов в кристаллическом, расплавленном и стеклообразном состояниях метаборатов щелочных и щелочноземельных металлов методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 7. С. 837–843.
- Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates Crystal Structures of Prospective Nonlinear Optical Materials: High Anisotropy of the Thermal Expansion Caused by Anharmonic Atomic Vibrations // Crystals. 2017. V. 7. 93 (32 p.)
- Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. І. Л.: Наука, 1985. 284 с.
- Воронько Ю.К., Соболь А.А., Шукшин В.Е. Спектральная диагностика состава паров над расплавами системы Na₂O–BaO–B₂O₃ и Na₂WO₄ // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 5. С. 619–625.
- Воронько Ю.К., Кудрявцев А.Б., Осико В.В., Соболь А.А. Исследование структуры расплава и процессов кристаллизации методом высокотемпературной

спектроскопии комбинационного рассеяния света // Рост кристаллов. 1988. Т. 16. С. 178–195.

- 16. Воронько Ю.К., Соболь А.А., Шукшин В.Е. Исследование фазовых превращений в LiB₃O₅ и Li₂B₄O₇ при нагревании и плавлении методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 9. С. 991–997.
- Hassan A.K., Torell L.M., Börjesson L., Doweidar H. Structural Changes of B₂O₃ through the Liquid-Glass Transition Range: A Raman-Scattering Study // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 22. P. 12797–12805.
- Voron'ko Yu.K., Sobol' A.A., Shukshin V.E. Study of a Structure of Boron–Oxygen Complexes in the Molten and Vapor States by Raman and Luminescence Spectroscopies // J. Mol. Struct. 2012. V. 1008. P. 69–76.
- Соболь А.А., Шукшин В.Е., Луканин В.И., Моисеева Л.В. Изучение тройной системы Li₂O-B₂O₃-МоО₃ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света при высоких температурах.
 I. Сравнение структурных особенностей расплавов молибдатов лития и калия // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1040-1045.