

УДК 54.057+669-1

Glass Formation in the $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Thermal Stability and Glass Structure

**Vladimir P. Zhereb,
Nikolai A. Babitskiy*, Timofey V. Bermeshev,
Aleksandr A. Shubin and Andrei V. Sidorak**
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russian*

Received 18.06.2014, received in revised form 21.07.2014, accepted 15.08.2014

There are data dedicated to the features of synthesis of glasses in the system of bismuth borates introduced in the paper. It was shown that an increase of melt cooling rate leads to widening of glass-forming region: at a cooling of melt in crucible glasses forms in concentration area 35–45 mol.% Bi_2O_3 , quenching on the metal plate yield glasses at 30–55 mol.% Bi_2O_3 area, and squeezing of melt between cold copper plates yield glasses at 30–70 mol.% Bi_2O_3 area. Concentration dependences of molar volumes of glasses were measured and partial molar volumes of bismuth and boron oxides were calculated. In agreement with FTIR spectroscopic data confirmed decrees or boron coordination number from 4 to 3 with increase of containing of bismuth, conversion occurs gradually at concentration 40–50 mol.% Bi_2O_3 . In non-isothermal routine the apparent activation energy of glass crystallization was evaluated, it was shown that with addition of boron oxide that value decreases and crystallization temperature increases.

Keywords: borate glass, partial molar volumes.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: babickiy86@mail.ru

Стеклообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

Термическая устойчивость и структура стекол

**В.П. Жереб, Н.А. Бабицкий,
Т.В. Бермешев, А.А. Шубин, А.В. Сидорак**
Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

В статье представлены результаты исследования влияния особенностей получения стекол на концентрационные интервалы стеклообразования в бинарной системе оксид висмута (III) – оксид бора. Установлено, что изменение способа закалки расплава и связанное с ним повышение скорости охлаждения приводят к расширению концентрационного интервала стеклования: при охлаждении расплава в тигле стекла образуются в интервале концентраций 35–45 мол.% Bi_2O_3 , закалка на металлической пластине позволяет получать стекла в интервале 30–55 мол.% Bi_2O_3 , а сдавливание расплава между двумя холодными медными пластинами – в интервале 30–70 мол.% Bi_2O_3 . Исследованы концентрационные зависимости мольных объемов стекол и парциальных мольных объемов оксидов висмута и бора, которые совместно с результатами ИК-Фурье спектроскопии указывают на постепенное изменение в интервале 40–50 мол.% Bi_2O_3 координационного числа бора в стекле с 4 до 3. Рассчитанные по результатам неизотермической кристаллизации стекла кажущиеся энергии активации кристаллизации понижаются с ростом температуры кристаллизации и при увеличении содержания оксида бора.

Ключевые слова: бораты висмута, стекла, парциальные мольные объемы.

Введение

Бораты висмута представляют интерес для создания на их основе кристаллических материалов и стекол для нелинейной оптики, лазерной и оптоволоконной техники. Легированные редкоземельными элементами стекла обладают люминесцентными свойствами [1]. Кристаллы трибората висмута BiB_3O_6 интенсивно исследуют в последние годы в связи с его нелинейными оптическими и пьезоэлектрическими свойствами [1–6]. Были обнаружены и исследованы четыре его кристаллические модификации: α -, β -, γ - и δ - BiB_3O_6 [4, 5]. Установлено, что α , γ и δ модификации являются стабильными, а β – метастабильной. Кроме того, в [6] сообщается еще о двух фазах высокого давления. Применение другой фазы – $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ – в первую очередь связано с возможностью создания люминофоров с высокой оптической прочностью [7].

Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, без которых невозможно получение кристаллов и стекол, позволило установить наличие стабильного [8] и метастабильного равновесий [9, 10]. Экспериментально установлено значительное влияние состояния расплава и его термообработки на формирование метастабильных состояний в этой системе. В настоящей статье исследовано влияние условий охлаждения расплава и его состава на свойства висмут-боратных стекол.

Стеклование расплавов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ при относительно невысоких скоростях охлаждения (5-10 К/мин) наблюдается при содержании оксида бора свыше 50 мол.% [10]. При меньших концентрациях оксида бора стекла образуются при повышении скорости охлаждения. В этом случае, как следует из [11], для стабилизации аморфной сетки стекла необходимо участие оксида висмута как стеклообразователя. Область образования однородных стекол ограничена со стороны оксида бора областью метастабильной ликвации, однако перегрев расплава выше 1100 °С позволяет получать стекла при концентрации B_2O_3 до 80 мол.%.

Кристаллизацию стекол исследовали, в частности, в [4, 12, 13], где указано на кинетические трудности в образовании трибората висмута. Определена концентрационная зависимость температуры стеклования (T_g), для которой наблюдается максимум при 77,5 мол.% B_2O_3 , и минимума коэффициента термического расширения [13] и мольного объема соответствующего расплава [14]. Исследование влияния термической предыстории расплава на физико-химические свойства висмут-боратных стекол [15] указывает на повышение их термической устойчивости с увеличением времени «проваривания» стекла – изотермической выдержки расплава.

В настоящей работе выполнено исследование особенностей стеклования расплава и метастабильного фазообразования при его кристаллизации с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, а также измерения плотности стекол.

1. Методика эксперимента

Для получения стекол мы использовали оксиды висмута Bi_2O_3 (Ос.Ч. 13-3) и бора B_2O_3 (Ос.Ч. 13-3). Оксид бора предварительно просушивали при 1000 – 1100 °С в течение 6 часов. После чего определяли массу сухого оксида и добавляли расчетное количество оксида висмута. Все процессы высокотемпературного (выше 400 °С) синтеза проводили в платиновых тиглях на воздухе.

Определение термических характеристик полученных образцов проводили с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449С. ИК-Фурье спектры были получены на приборе Nicolet 6700, диапазон съемки 400–4000 см^{-1} , разрешение – 2 см^{-1} .

Плотность стекол определена методом гидростатического взвешивания на образцах массой 1,5–2 г в предварительно обезгаженной воде при температуре 25 ± 1 °С. Плотность рабочей жидкости контролировали по кварцевому стандарту. Известно, что многие бораты и чистый оксид бора хорошо растворимы в воде, однако введение оксида висмута существенно снижает растворимость. Тем не менее для проведения корректных измерений после каждого взвешивания образец сушили при температуре 50–110 °С. Повторные взвешивания не показали изменения массы в пределах погрешности измерения. Мольный объем стекол определяли как:

$$V = \frac{\sum_i M_i C_i}{\rho}, \quad (1)$$

где M_i – молярная масса чистого компонента, C_i – мольная доля компонента, ρ – плотность стекла. Расчеты аддитивных плотностей и мольных объемов проводили по формулам (2) и (3):

$$\bar{\rho} = \sum_i \rho_i C_i \quad (2)$$

$$\bar{V} = \sum_i V_i C_i \quad (3)$$

где $\bar{\rho}$ – аддитивная плотность, \bar{V} – аддитивный мольный объем, V_i – мольный объем чистого компонента. В качестве чистых компонентов принимали расплав оксида висмута $\rho=9,37 \text{ г/см}^3$ и аморфный оксид бора $\rho=1,85 \text{ г/см}^3$. Выбор расплава, а не кристаллической фазы оксида висмута обусловлен следующими причинами. Во-первых, известно шесть кристаллических модификаций оксида висмута и не вполне однозначным будет выбор любой из них. Во-вторых, структура стекла ближе к структуре расплава, правильнее было бы использовать данные для аморфного оксида висмута, однако, сведений о его получении в литературе не обнаружено. В связи с этим на основе данных [14] мы экстраполировали плотность расплава до значения при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Избыточный мольный объем (ΔV), характеризующий отклонение от идеальности, определяли как разницу мольного объема стекла и аддитивного мольного объема ($V - \bar{V}$).

2. Фазообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

Условия реализации стабильного и метастабильного состояний

Повышение скорости охлаждения расплава, температуры начала его охлаждения (величины перегрева относительно температуры ликвидуса) и времени его проваривания приводит к росту стеклообразующей способности. Мы сравнивали области стеклообразования при медленном (2 К/мин) охлаждении расплава в тигле, при закалке капли расплава на медной подложке ($10\text{--}10^2 \text{ К/мин}$) и при раздавливании между медными пластинами ($10^2\text{--}10^3 \text{ К/мин}$). Также для получения объемных образцов расплав выливали в металлическую форму. Такой подход позволил получить стекла в форме цилиндра диаметром около 6 мм и высотой $10\text{--}15 \text{ мм}$. Температура варки расплава для большинства составов составляла $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. При охлаждении расплава в тигле стекла образуются в интервале концентраций $35\text{--}45 \text{ мол.\% Bi}_2\text{O}_3$, закалка на металлической пластине позволяет получать стекла в области $30\text{--}55 \text{ мол.\% Bi}_2\text{O}_3$, а сдавливание расплава между двумя холодными медными пластинами – в области $30\text{--}70 \text{ мол.\% Bi}_2\text{O}_3$. Получение однородных стекол, богатых оксидом бора, затруднено из-за ликвации расплава; стабильная ликвация расплава наблюдается при содержании Bi_2O_3 не более 20 мол.\% , а метастабильная ликвация – при содержании до $40 \text{ мол.\% Bi}_2\text{O}_3$. Однако значительный перегрев расплава (выше $1100 \text{ }^\circ\text{C}$) позволяет избежать ликвации при быстром охлаждении, за счет чего концентрационный интервал получения однородных стекол незначительно увеличивается (до $25 \text{ мол.\% Bi}_2\text{O}_3$).

При синтезе стекол мы обратили внимание на особенность влияния скорости охлаждения на стеклование. При выливании расплава на металлическую пластину наблюдается его кристаллизация. В то же время часть того же расплава, охлаждавшаяся в тигле на воздухе, стеклуется (рис. 1а). Очевидно, что капля, вылитая на подложку, будет охлаждаться с большей скоростью, чем расплав, оставшийся в тигле. Кроме того, нижняя часть капли, остывшая с большей скоростью, осталась аморфной. По-видимому, при охлаждении на металлической пластине внутри расплава возникают значительные градиенты температуры вследствие направленного преимущественно вниз к пластине потока тепла. Такие градиенты температуры должны вызывать нарастающие флуктуации концентрации и плотности, сопровождающиеся интенсивным зародышеобразованием. Данная позиция вполне вписывается в общую картину процессов, протекающих вдали от равновесия. Хорошо известно [16], что значительные гради-



Рис. 1. Внешний вид образцов боратов висмута, полученных различными способами: а – охлаждение в тигле на воздухе и на металлической пластине, б – охлаждение в тигле (2 К/мин) (справа) и закалка между металлическими пластинами (слева)

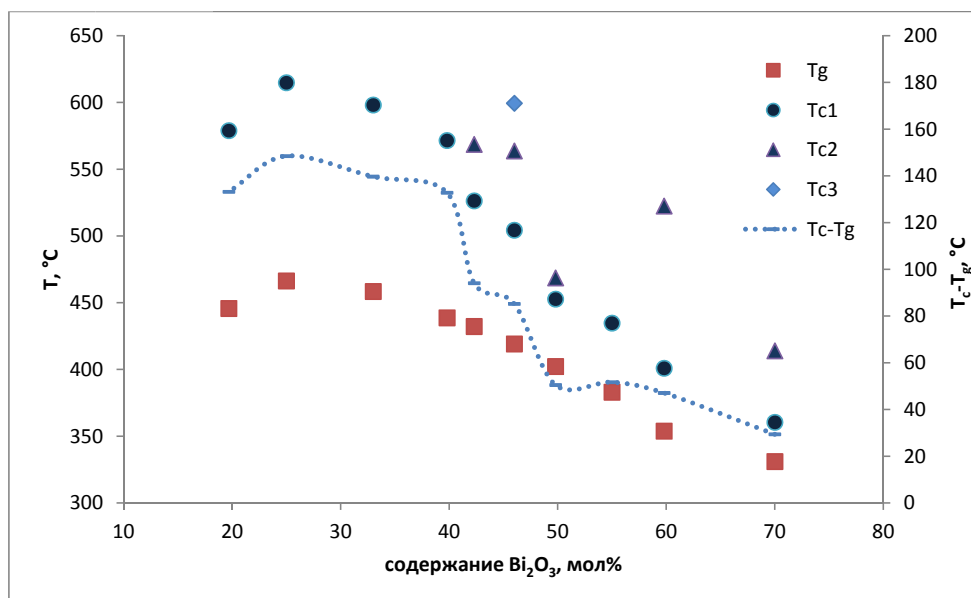


Рис. 2. Концентрационные зависимости температур стеклования (T_g) и разных стадий кристаллизации (T_{c1} , T_{c2} , T_{c3}) а также разности температур стеклования и кристаллизации ($T_c - T_g$) стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

енты могут приводить к формированию особых форм упорядочения. При охлаждении в тигле таких градиентов нет возникает.

Еще одна интересная особенность – изменение цвета стекла в зависимости от условий его охлаждения. Закаленные с высокой скоростью стекла имели ярко выраженную окраску от желтого до оранжевого, иногда бурого цвета. Медленное охлаждение того же расплава приводит к получению практически бесцветных стекол (рис. 1б).

Оценку термической устойчивости стекол проводили по температурам их стеклования и кристаллизации (рис. 2). Эти результаты в целом хорошо согласуются с представленными в [13]. Важной характеристикой, определяющей устойчивость стекла к кристаллизации, счи-

тается разность температур кристаллизации и стеклования ($\Delta T_{\text{cg}} = T_c - T_g$). На кривой зависимости ΔT_{cg} от состава можно выделить особенность и две концентрационные области близких значений, которые, по-видимому, обусловлены структурными изменениями в стеклах, а также сходством процессов кристаллизации стекол в пределах каждой области.

3. Энергия активации кристаллизации

На термограммах нагревания присутствовали экзотермические эффекты, связанные с процессами кристаллизации стекла, и эндотермические эффекты, относящиеся к температурам солидуса и ликвидуса стабильной диаграммы состояния. На рис. 3 для стекла состава $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ представлены термограммы, иллюстрирующие зависимость температуры кристаллизации от скорости нагревания. Была проведена оценка кажущейся энергии активации неизотермической кристаллизации стекла по методу Такхора (Takahor), описанному в [17]. В соответствии с ним зависимость температуры начала эффектов кристаллизации от скорости нагревания U может быть описана уравнением Аррениуса и в координатах $\ln(U) - 1/T$ дает прямую. Для ряда составов были построены такие зависимости, рассчитаны кажущиеся энергии активации кристаллизации и построена их концентрационная зависимость (рис. 4). Возрастание энергии активации, вероятно, связано с изменением механизма кристаллизации стекол и фазового состава материала после расстекловывания, а также изменением структуры стекол и увеличением прочности связей при изменении состава, что подтверждается представленными ниже результатами ИК-спектроскопического исследования.

4. Плотность стекол

Измерение плотности стекол разного состава позволило построить зависимости плотности, мольного объема, избыточного мольного объема (ΔV) и парциальных мольных объемов v от концентрации компонентов (рис. 5). Для определения парциальных мольных объемов использовали метод касательных в аналитическом виде, зависимость $V(C_{\text{Bi}})$ была аппроксимирована полиномом пятой степени. Расчетные зависимости (рис. 5в) парциальных мольных объемов и мольного объема, полученного аддитивно из мольных объемов расплава Bi_2O_3 (этот оксид не стеклуется) и аморфного B_2O_3 , представлены сплошными линиями.

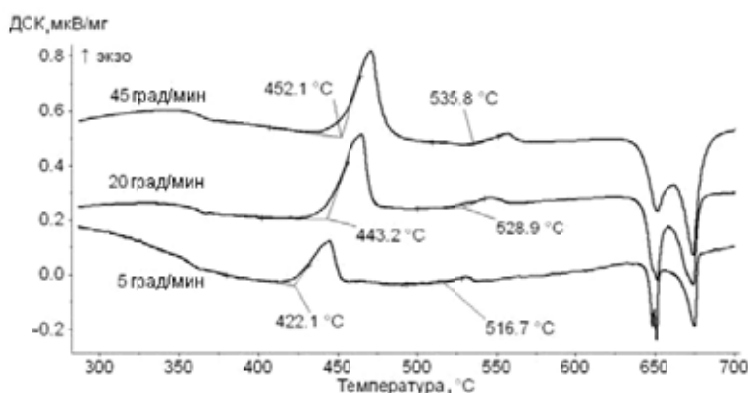


Рис. 3. Термограммы нагревания с разными скоростями стекла состава $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$

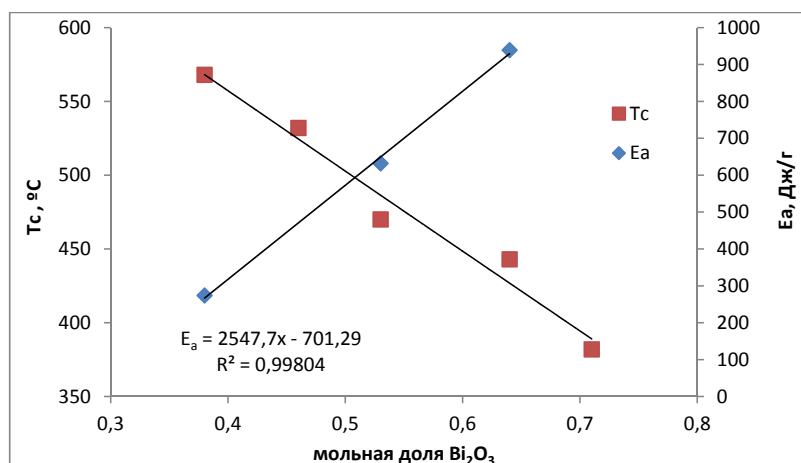


Рис. 4. Концентрационные зависимости кажущейся энергии активации кристаллизации (E_a) и температуры начала кристаллизации (T_c) стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

Перегибы на концентрационных зависимостях ν , по нашему мнению, связаны с изменением координационного состояния бора. Это подтверждается результатами ИК-Фурье спектроскопии, полученными нами, в хорошем соответствии с [3, 13], а также концентрационными зависимостями мольного объема стекол и кристаллических фаз. Отметим, что для определения мольного объема промежуточных фаз мы не принимали во внимание химическую формулу соединения, а считали молекулярную массу аддитивно из масс компонентов, аналогично со стеклами. Большая часть кристаллических фаз имеет меньший по сравнению со стеклами мольный объем. Исключение составляет ортоборат висмута. Эта метастабильная фаза имеет мольный объем, незначительно превышающий объем стекол соответствующего состава, что связано с его весьма «рыхлой» слоистой структурой. Четыре значения мольного объема для BiV_3O_6 (рис. 5б) соответствуют четырем его модификациям; наиболее близки значения мольного объема стекла и $\alpha\text{-BiV}_3\text{O}_6$. Эта модификация содержит бор в двух координационных состояниях в соотношении $V^{IV}/V^{III} = 1/2$; в других кристаллических формах трибората это соотношение больше.

На зависимости ΔV (рис. 5б) намечается минимум при содержании около 30 мол.% Bi_2O_3 . Экстремумы вблизи этой концентрации отмечены для концентрационных зависимостей T_g и T_c , коэффициента термического расширения [13] и мольного объема расплавов [14].

5. ИК-Фурье-спектроскопия

На ИК спектрах исследуемых стекол (рис. 6) наблюдаются серии в разной степени разрешимых полос: 1 (1220–1330 cm^{-1}), 2 (1160–1240 cm^{-1}), 3 (1020–1050 cm^{-1}), 4 (900–920 cm^{-1}), 5 (680–710 cm^{-1}) и 6 (480 cm^{-1}). При увеличении доли оксида висмута положение полос 1 и 2 смещается в низкочастотную область, полосы 3 и 4 постепенно уменьшают свою интенсивность, практически не меняя положения, интенсивность полос 5 и 6 увеличивается, полоса 5 смещается в высокочастотную область спектра.

С использованием литературных данных [18–21] нами отнесены указанные полосы поглощения к определенным колебаниям, результаты анализа представлены в табл. 1. Спектральный

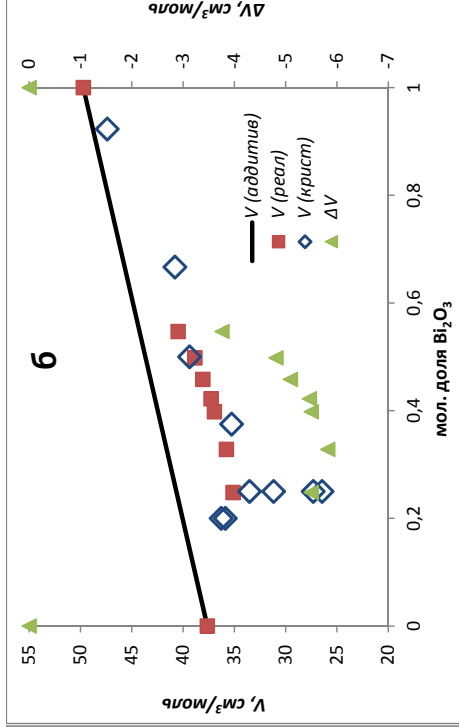
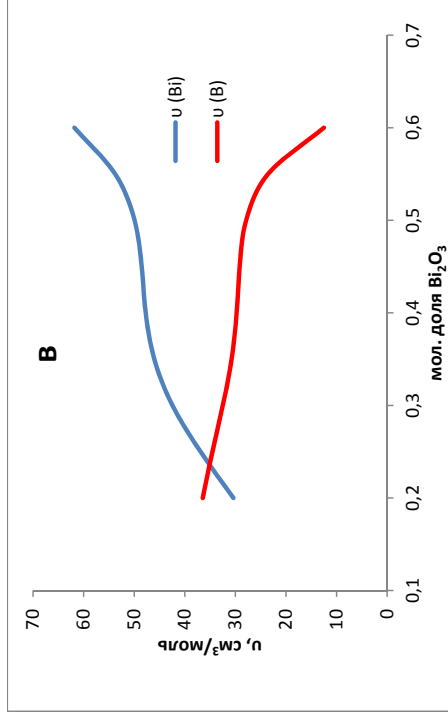
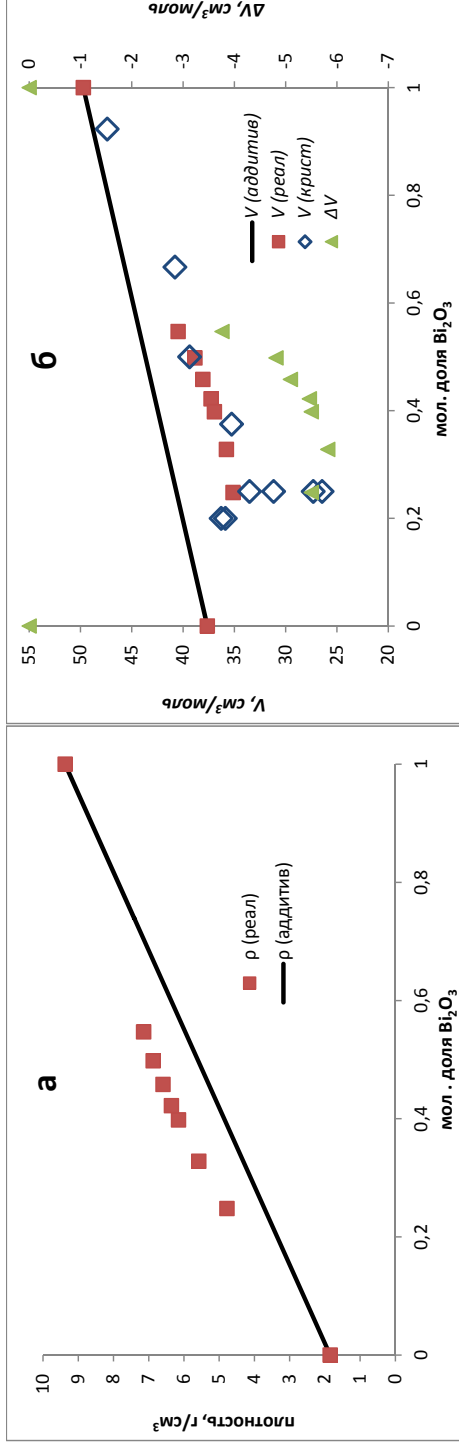


Рис. 5. Концентрационные зависимости плотности (а), мольного объема (б) и парциальных мольных объемов компонентов (в) в системе Bi₂O₃ – B₂O₃

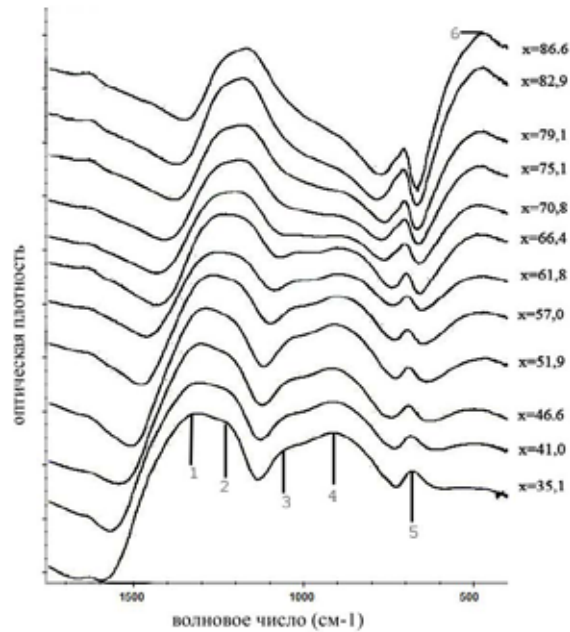

 Рис. 6. ИК-спектры стекол системы $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$

 Таблица 1. Отнесение полос поглощения в спектрах стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

№ полосы поглощения	Отнесение
1	Валентные колебания плоской группы BO_3 в борксолевых кольцах
2	$\text{B} - \text{O}$ колебание группы BO_3 в орто- и пироборатах
3	Валентные колебания $\text{B} - \text{O}$ в тетраэдрах BO_4
4	Валентные колебания $\text{B} - \text{O}$ в тетраэдрах BO_4 , валентные колебания $\text{Bi} - \text{O}$ в пирамидах BiO_3
5	Деформационные колебания $\text{V}^{\text{III}} - \text{O} - \text{V}^{\text{III}}$, валентные колебания $\text{Bi} - \text{O}$ в пирамидах BiO_3
6	$\text{Bi} - \text{O}$ валентное в $[\text{BiO}_6]$, $[\text{BiO}_3]$ (на спектрах стекол все полосы не разрешаются)

профиль хорошо согласуется с результатами [18, 19]. По относительному изменению интенсивностей пиков 3, 4 и 5 можно сделать вывод, что при увеличении содержания оксида висмута соотношение структурных единиц изменяется от первоначального преобладания тетраэдрических единиц (BO_4) в стеклах, богатых оксидом бора, в пользу плоских (BO_3). Об этом также свидетельствует тот факт, что интенсивность пиков 3 и 4, соответствующих колебаниям тетраэдра BO_4 , плавно уменьшается с повышением содержания оксида висмута, а пик 3 полностью исчезает. Интенсивность же пика 5 при увеличении содержания Bi_2O_3 возрастает, что свидетельствует о росте числа мостиковых связей $\text{V}^{\text{III}} - \text{O} - \text{V}^{\text{III}}$. Смещение этой полосы поглощения в высокочастотную область свидетельствует о возрастании жесткости связей. Следует также отметить, что согласно [21] в данной области возможно присутствие компоненты, отвечающей колебанию связи $\text{Bi} - \text{O}$ в пирамидах BiO_3 .

По-видимому, в соответствии с принятыми представлениями [18–21] с повышением содержания оксида висмута структура боратной сетки стекол переходит из трехмерной в двухмерную. При этом в сетке на основе оксида висмута происходит усложнение структуры, связанное с ростом длины цепочки полиэдров. В спектрах, в зависимости от состава стекол, отмечается смещение ряда полос поглощения. Так, пики 1 и 2 при увеличении содержания Bi_2O_3 смещаются в низкочастотную часть спектра, что может быть связано с уменьшением жесткости связей $\text{V}^{\text{III}} - \text{O} - \text{V}^{\text{III}}$ и $\text{V}^{\text{III}} - \text{O} - \text{Bi}$. Кроме того, смещение полос с добавлением оксида висмута указывает на изменение структуры боратной сетки за счет разрушения борксолевых колец. Также происходит смещение пика 5 в коротковолновую часть спектра, по-видимому, в связи с усилением связи в тетраэдрах BO_4 .

Для уточнения и проверки интерпретации спектров стекол были исследованы ИК-спектры кристаллических образцов (рис. 7), полученных высокотемпературным отжигом некоторых стекол. Исходя из известных данных о структуре боратов висмута [2, 4–6, 21, 22] и ICSD [version 1.8.2 -2012-1], можно говорить о прямой связи координационного состояния бора в стеклах и кристаллах. Исчезновение пика в области 850 см^{-1} в богатых оксидом бора кристаллах свидетельствует об исчезновении структурных единиц $[\text{BO}_3]$ (они отсутствуют и в фазе $\delta\text{-Bi}_2\text{B}_3\text{O}_9$). Бор в тетраэдрической координации присутствует только в $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ и α -, β -, γ -модификациях BiB_3O_9 . В $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ весь бор находится в треугольниках BO_3 , что отражается и на виде ИК спектров.

Заключение

Проведено исследование свойств стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, в частности, установлены концентрационные зависимости мольного объема, парциальных мольных объемов, температур стеклования и кристаллизации. Уточнена связь стеклообразующей способности расплавов со скоростью охлаждения: при увеличении скорости охлаждения от 2 К/мин до приблизительно 1000 К/мин область стеклообразования расширяется от $35\text{--}45 \text{ мол.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ до $30\text{--}70 \text{ мол.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$.

Впервые получена концентрационная зависимость парциальных мольных объемов стекол боратов висмута. Показано, что в области $40\text{--}50 \text{ мол.}\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ происходит изменение координационного состояния бора, что подтверждается результатами ИК-Фурье-спектроскопии. Существенные изменения в том же концентрационном интервале наблюдаются и для характеристик термической устойчивости стекол, в частности, для разницы температур стеклования и кристаллизации ($T_c - T_g$). С повышением содержания оксида висмута в висмут-боратных стеклах обнаружено возрастание кажущейся энергии активации процесса кристаллизации при нагревании.

Список литературы

1. Володин, В.Д. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах $\text{MOBi}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.01 / В.Д. Володин. -М., 2010. – 26 с. [Volodin D.V. Phase equilibria and glass formation in systems $\text{MOBi}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): thesis abstract... Ph.D.: 02.00.01 / D.V. Volodin. Moscow, 2010. 26. (In Russ.)]
2. Egorysheva, A.V. Efficient Nonlinear Optical Material BiB_3O_6 (BIBO) / A.V. Egorysheva, V.M. Skorikov // Inorganic Materials. 2009. V. 45. №13. P. 1461.

3. Zavartsev, F.Yu. Phenomenon of metastable liquation during BiB_3O_6 crystallization / F.Yu. Zavartsev, S.A. Koutovoia, V.V. Voronov, V.V. Panyutin, A.I. Zagumennyi, I.A. Shcherbakov // *Journal of Crystal Growth*. 2005. V.275. P. e637.
4. Зайцев, А.И. Фазообразование в процессе кристаллизации стёкол состава BiB_3O_6 / А.И. Зайцев, А.Д. Васильев // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы*. 2007. С. 1. [Zaitsev A.I. Phase formation during the crystallization of glasses BiB_3O_6 / A.I. Zaitsev, A.D. Vasilev // *Phase transitions, ordered states and new materials*. 2007. 1. (In Russ.)]
5. Cong, R. Phase transitions among four BiB_3O_6 polymorphs: a detailed investigation / Rihong Cong, Jinlong Zhu, Yingxia Wang, Tao Yang, Fuhui Liao, Changqing Jin, Jianhua Lin // *CrystEngComm*. 2009. V. 11. P. 1971.
6. Cong, R. Observation of the Sixth Polymorph of BiB_3O_6 : In Situ High-Pressure Raman Spectroscopy and Synchrotron Xray Diffraction Studies on the β Polymorph / Rihong Cong, Tao Yang, Junliang Sun, Yingxia Wang, Jianhua Lin // *Inorganic Chemistry*. 2013. V. 52. № 13. P. 7460.
7. Егорышева, А.В. Комбинационной рассеяние света в монокристалле $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ / А.В. Егорышева, В.И. Бурков, В.С. Горелик, Ю.Ф. Каргин, В.В. Колташев, В.Г. Плотниченко // *Физика твердого тела*. 2001. Т.43. Вып. 9 С. 1590. [Egorysheva A.V. Raman scattering of light in a single crystal $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ / A.V. Egorysheva, V.I. Burkov, V.S. Gorelik, Yu.F. Kargin, V.V. Koltashev, V.G. Plotnichenko // *Solid State Physics*. 2001. 43(9) 1590. (In Russ.)]
8. Levin E. M. The system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ / E. M. Levin, C. L. McDaniel // *Journal of the American Ceramic Society*. 1962. V. 45. № 8. P. 355.
9. Жереб, В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах / В.П. Жереб. М.: МАКС пресс, 2003. 163 с.
10. Каргин, Ю.Ф. Фазовая диаграмма метастабильных состояний системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ / Ю.Ф. Каргин, В.П. Жереб, А.В. Егорышева // *Журнал неорганической химии*. 2002. Т. 47. № 8. С. 1357.
11. Денисов, В.М. Бораты висмута / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Л.Т. Денисова // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2013. № 2. С. 132. [Denisov V.M. Bismuth borates / V.M. Denisov, N.V. Belousova, L.T. Denisova // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2013. №2. 132. (In Russ.)]
12. Bajaj, A. Crystallization of bismuth borate glasses / Anu Bajaj, Atul Khanna // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. V. 21. № 3-035112
13. Becker, P Thermal and optical properties of glasses of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ / P. Becker // *Crystal Research and Technology*. 2003. V. 38. № 1. P. 74.
14. Hwang, Ch. Density of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ Binary Melts / Ch. Hwang, Sh. Fujino, K. Morinaga // *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. V. 87. № 9. P. 1677.
15. Khanna, A. Effects of melt ageing on the density, elastic modulus and glass transition temperature of bismuth borate glasses / A. Khanna, K J S Sawhney, M K Tiwari, S. Bhardwaj, A.M. Awasthi // *Journal of Physics: Condensed Matter*.—2003.—V.15. № 40—P. 6659
16. Nicolis, G. Self-organization in nonequilibrium systems / G. Nicolis, I. Prigogine. John Wiley & Sons Inc. 1977. —491 p.
17. Tomasi C. Devitrification kinetics of PbGeO_3 . Isothermal and non-isothermal study / C. Tomasi, M. Scavini, A. Speghin, M. Bettinelli, M. P. Riccardi // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. V 70. P. 151–164.

18. Ardelean, I. EPR and FT-IR spectroscopic studies of Bi_2O_3 – B_2O_3 – CuO glasses / I. Ardelean, Simona Cora, DorinaRusu // *Physica B*. 2008. P. 3682.
19. Saritha, D. Effect of Bi_2O_3 on physical, optical and structural studies of ZnO – Bi_2O_3 – B_2O_3 / D. Saritha, Y. Markandeya, M. Salagram, M. Vithal, A. K. Singh, G. Bhikshamaiah // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. № 354. P. 5573.
20. Weidong, Shi. Crystallization and properties of CaO - P_2O_5 - B_2O_3 glasses / Shi Weidong, P. F. James // *Journal of materials science*. 1993. № 28 P. 469.
21. Egorysheva, V.I. Vibrational Spectra of Crystals of Bismuth Borates / A.V. Egorysheva, V.I. Burkov, Yu.F. Kargin, V.G. Plotnichenko, V.V. Koltashev // *Crystallography Reports*. V. 50. № 1. 2005. P. 127.
22. Filatov, S.K. Structure of bismuth oxoborate $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ at 20, 200, and 450°C / S.K. Filatov, Yu.F. Shepelev, Yu.V. Aleksandrova, R.S. Bubnova // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2007. V. 52. I. 1. P. 21.