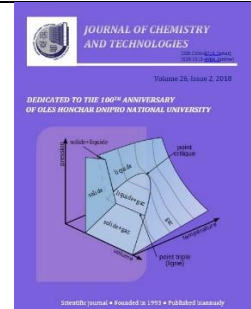




Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2306-871X (Print), ISSN 2313-4984 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 546.273+ 535.375.5+620.192.41

RAMAN SCATTERING IN GLASSY $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Pavlo P. Puga^{*1}, Pavlo S. Danyliuk¹, Galina V. Rizak¹, Aleksandr I. Gomonai², Ivan M. Rizak³, Vasyly M. Rizak¹, Galina D. Puga¹, Lenka Kvetkova⁴, Nikolay N. Birov², Ivan I. Chychura², Vladimir N. Zhiharev¹

¹Uzhhorod national university, Voloshyna St., 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine

²Institute of electron physics of the National academy of sciences of Ukraine, Universytetska St., 21, Uzhhorod, 88017, Ukraine

³Nonprofit Foundation for Supporting Education, Science, Scientific, Technological, and Innovative Activity, Peremohy St., 173/28, Uzhhorod, 88017, Ukraine

⁴Institute of material science of Slovak academy of sciences, Watsonova St., 47, Kosice, 04001, Slovak Republic

Abstract

Lithium tetraborate is a promising material to be used in the production of solid electrolytes and solid-state batteries. A powerful tool for investigating its structure in the B_2O_3 - Li_2O system is Raman spectroscopy. The Raman spectra were investigated using the XploRA PLUS (HORIBA Jobin Yvon) Raman spectrometer at the temperature of $T = 300$ K within the 70 - 2000 cm^{-1} range. The excitation wavelength was 785 nm, the spectral resolution was no worse than 1 cm^{-1} . As a result of the study, we have determined the nature of vibrational modes. We detected a fine structure in the 70 - 400 cm^{-1} range, which we found to correspond to normal vibration of the lithium-oxygen structural complexes in the structure of $[\text{LiO}_6]$ frames, and also vibrations and librations of $[\text{LiO}_6]$ frame and the BO_3 and BO_4 groups in the structure of $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ cluster as a whole. In the 400 - 800 cm^{-1} range the superposition of vibrations of $[\text{LiO}_4]$ clusters and $[\text{BO}_4]$ tetrahedrons takes place, whereas their normal vibrations are detected in the 800 - 1354 cm^{-1} range. In the 1300 - 2000 cm^{-1} range we observed the manifestation of two-phonon states, the normal vibrations of borate rings, and the symmetric stretching of the BO_3 flat triangles, and detected two peaks that have not been observed previously. The obtained results show that the Raman spectra of glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ generally display a single-mode behavior and are caused by a combination of vibrations of different types which are interconnected via the frame structure of the glass consisting of complex boron-oxygen and lithium-oxygen structural complexes.

Keywords: lithium tetraborate; mode; structural complexes; tetrahedral groups; trigonal groups.

КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА У СКЛОПОДІБНОМУ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Павло П. Пуга^{*1}, Павло С. Данилюк¹, Галина В. Різак¹, Олександр І. Гомонай²,
Іван М. Різак³, Василь М. Різак¹, Галина Д. Пуга¹, Ленка Кветкова⁴, Микола М. Біров², Іван І. Чичура²,
Володимир М. Жихарев¹

¹Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна

²Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017, Україна

³Благодійний фонд підтримки освіти, науки, науково-технічної та інноваційної діяльності, вул. Перемоги, 173/28, Ужгород, 88000, Україна

⁴Інститут матеріалознавства Словацької академії наук, вул. Ватсонова, 47, Кошице, 04001, Словаччина

Анотація

Досліджено спектри комбінаційного розсіювання світла у склоподібному тетрабораті літію. Встановлено, що більшість коливальних мод скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у межах усередненого порядку зумовлена змішаними модами складних бор-оксигенових та літій-оксигенових структурних комплексів.

Ключові слова: тетраборат літію; мода; структурні групи; тетраедричні групи; тригональні групи.

*Corresponding author: e-mail: actinate@gmail.com

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СТЕКЛООБРАЗНОМ $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

Павел П. Пуга^{*1}, Павел С. Данилюк¹, Галина В. Ризак¹, Александр И. Гомонай²,
Иван М. Ризак³, Василий М. Ризак¹, Галина Д. Пуга¹, Ленка Кветкова³, Николай Н. Биров²,
Иван И. Чичура², Владимир Н. Жихарев¹

¹Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Украина

²Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017, Украина

³Благотворительный фонд поддержки образования, науки, научно-технической и инновационной деятельности, ул. Победы, 173/28, Ужгород, 88000, Украина

⁴Институт материаловедения Словацкой академии наук, ул. Ватсонова, 47, Кошице, 04001, Словакия

Аннотация

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в стеклообразном тетраборате лития. Установлено, что большинство колебательных мод стекла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ в пределах усредненного порядка обусловлена смешанными модами сложных бор-кислородных и литий-кислородных структурных комплексов.

Ключевые слова: тетраборат лития, мода, структурные группы, тетраэдрические группы, тригональные группы.

Вступ

Широкозонні діелектрики на основі тетраборату літію (ТБЛ) є перспективними матеріалами для нелінійної оптики у зв'язку із їх високою променевою та радіаційною стійкістю, прозорістю в широкій області спектра, високими нелінійно оптичними коефіцієнтами для перетворення частоти лазерного випромінювання, а також характеризуються високою інтенсивністю комбінаційного розсіювання світла (КРС). Вони є важливими для потенційного застосування в якості суперіонних провідників для виготовлення твердих електролітів, а відтак і твердотільних джерел електроенергії, а матриця тканиноеквівалентного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ у різних фазових станах є перспективною для термолюмінесцентної дозиметрії. Тому вивченню спектроскопічних характеристик цього матеріалу приділяється значна увага дослідників [1–12]. Для використання таких електролітів важливим є знання про зв'язок між структурою і іонною провідністю, яка багато в чому пов'язана із природою взаємодії суперіонних комплексів у системі $\text{V}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O}$. Потужним інструментом вивчення їх структури є раманівська та ІЧ спектроскопія.

В останні роки дослідженням коливальних спектрів $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ присвячено цілий ряд робіт [13–27], у яких, за винятком [18; 19; 26–28], вивчалися фононні спектри монокристалів ТБЛ. Відомості про коливальні спектри для склоподібних боратів у літературі практично відсутні.

Ідентифікація коливальних мод для розупорядкованих боратів на основі ТБЛ також практично відсутня через надто складну будову і кристалів, і стекол. Структура кристалу $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, вперше визначена авторами роботи [29; 30], містить 8 формульних одиниць, тобто, 104 атоми в елементарній комірці із просторовою групою $I4_1cd$ (C_{4v}^{12}) із розмірами тетрагональної комірки $a = b = 9.477(5)$ Å, і $c = 10.290(4)$ Å. Об'ємні борокисневі комплекси $[\text{V}_4\text{O}_9]^{6-}$ складені із двох плоских трикутників $[\text{VO}_3]$ і двох тетрадрів $[\text{VO}_4]$ із сильним ковалентним зв'язком [22], які об'єднуються спільними для сусідніх комплексів атомами кисню у спіралі із віссю, паралельною осі c , формуючи через спільні атоми кисню жорсткий тривимірний каркас. Катіони літію розміщені в каналах цього каркасу вздовж напрямку, паралельному оптичній осі кристалу. В першу координаційну сферу атома літію входять чотири найближчих атоми кисню, створюючи сильно деформований тетраedr. Ланцюжки із літій-кисневих тетрадрів навиті на вісь 4_1 .

Враховуючи той факт, що стекла та монокристали ТБЛ практично є ізоструктурними в межах усередненого порядку, який охоплює декілька координаційних сфер [31], можна вважати, що аналогічну будову матиме і склоподібний $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ з дещо зміненими параметрами елементарної комірки, що повинно внести деякі зміни в динаміку деформованої структури тетрабората літію.

Вважається, що спектри комбінаційного розсіювання у склоподібних матеріалах

надають інформацію про структуру ближнього порядку, але у них часто проявляється деяка схожість зі спектрами кристалів аналогічної будови. У спектрах КРС стеклок переважають широкі і безперервні смуги. З іншої сторони, раманівське розсіювання у стеклах є дуже сильним порівняно зі звичайним раманівським розсіюванням другого порядку у кристалах. Окрім того, у спектрах КРС стеклок можуть спостерігатися порівняно вузькі розділені смуги, які характеризують розсіювання першого порядку в кристалах. Було показано, що розупорядкування у стеклах призводить до скасування правила відбору при $\mathbf{k} = 0$, і всі вібраційні моди можуть вносити свій вклад у природу розсіювання [32]. На основі цього Шукер і Гаммон зробили висновок [33] про те, що КРС у стеклах є розсіюванням першого порядку і тісно пов'язане із вібраційною щільністю фононних станів.

Вивченню спектрів КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ у літературі не приділена належна увага і такі дані на сьогодні практично відсутні. Метою даної роботи було експериментальне вивчення механізмів розсіювання у спектрах КРС склоподібного тетрабората літію.

Експериментальні результати

Спектри мікроманівського розсіювання досліджувалися на раманівському спектрометрі XploRA PLUS (HORIBA Jobin Yvon). Збудження спектрів здійснювалося випромінюванням лазера з довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм. Спектральне розділення було не гірше 1 cm^{-1} . Дослідження проводилися при температурі $T = 300 \text{ K}$.

Використані для дослідження склоподібні зразки $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ були синтезовані за технологією, описаною в [34; 35].

Спектри КРС склоподібного ТБЛ були вивчені в діапазоні $50 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Результати дослідження приведено на рис. (а). Для порівняння на рис. б наведено спектр КРС монокристалічного ТБЛ [26].

У спектрі стехіометричного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ зафіксовано 13 чітких КРС-смуг, які добре корелюють із літературними даними [9; 18; 19; 26-28], що були зафіксовані в обмеженому спектральному інтервалі ($300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) цими авторами. Із рисунка випливає, що в області $70 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ структура спектра склоподібного ТБЛ відносно складна. Найбільш чітко виражені смуги проявляються при $77.1, 100, 350, 506, 769, 958, 1115$ і 1440 cm^{-1} . Окрім цього, у структурі вказаних КРС-смуг зафіксовано додаткові особливості при $146, 240, 387, 682, 853, 977, 1075, 1354, 1658$ та 1874 cm^{-1} . У цій енергетичній залежності можна виділити 4 групи КРС-смуг у спектральних діапазонах $70 - 600 \text{ cm}^{-1}$, $600 - 860 \text{ cm}^{-1}$, $860 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ і $1050 - 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Для ідентифікації структури спектра КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ необхідно врахувати особливості кристалохімічної будови тетрабората літію. Згідно зі структурними даними [29; 30], іони Літію в матриці ТБЛ знаходяться в оточенні спотворених кисневих тетраедрів, у яких відстань $\text{Li}-\text{O}$ становить від 0.197 до 0.214 нм, і октаедрів, де ця відстань близька до 0.263 нм.

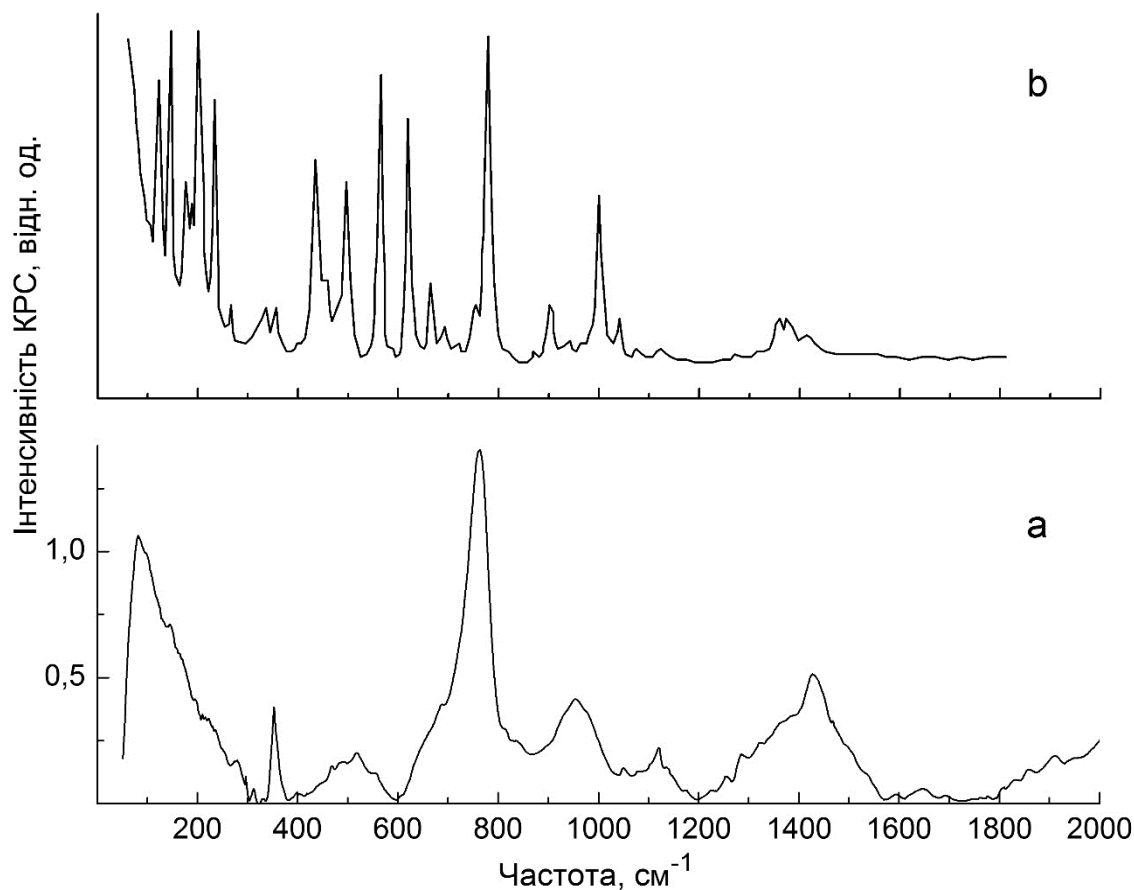


Figure. Raman spectrum of glassy (a) and single-crystal (b) [14] lithium tetraborate

Рисунок. Спектр комбінаційного розсіяння світла склоподібним (а) та монокристалічним (b) [26] тетраборатом літію

За аналогією з іонами Літію, іони Бору знаходяться в неоднорідному координаційному оточенні. В тетраедрі $[\text{BO}_4]$ усереднені відстані В-О становлять 0.145 нм, а в системі $[\text{BO}_3]$ – 0.139 нм. На підставі відомих частот коливань структурних комплексів $[\text{LiO}_4]$, $[\text{LiO}_3]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$ і проведено ідентифікацію однофонових спектрів склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Різко виражена структура в діапазоні 70 – 350 cm^{-1} відповідає нормальним коливанням каркасів $[\text{LiO}_6]$. У спектральній області 400 – 600 cm^{-1} має місце суперпозиція коливань каркасних груп $[\text{LiO}_4]$ та тетраедрів $[\text{BO}_4]$.

Максимуми в діапазоні частот 600–800 cm^{-1} зумовлені коливаннями комплексів $[\text{LiO}_4]$. За нормальні коливання цих же комплексів відповідають піки в спектральних інтервалах 800 – 980 cm^{-1} , 980 – 1164 cm^{-1} і 1160 – 1354 cm^{-1} .

Моди в області широкого максимуму при 958 cm^{-1} , відповідно до [9; 17; 18; 26], зумовлені деформацією тетраедрів $[\text{BO}_4]$, а за коливання при 387 cm^{-1} відповідає розтяг тетраедрів $[\text{BO}_4]$. Симетричному розтягу групи $[\text{BO}_3]$ відповідають частоти 853, 958 та 977 cm^{-1} . Окрім цього, КРС-смуга при 853 cm^{-1} характеризує моди групи три-, пента- та диборату. Найбільш інтенсивна мода при 769 cm^{-1} характеризує коливання симетричних деформацій комплексів $[\text{BO}_3]$.

Особливість в області 666 – 700 cm^{-1} відповідає коливанням, що характеризують асиметричну деформацію плоских трикутників $[\text{BO}_3]$ в структурі $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (682 cm^{-1}) та коливаннями оксигенових містків між одним тетраедральним і одним тригональним атомами Бору або між одним тетраедральним і двома тригональними атомами Бору. Слабо виражена особливість в інтервалі 240 – 255 cm^{-1}

зумовлена вібраціями каркасів [Li-O₆], а плече при 387 см⁻¹ зумовлено коливаннями, викликаними симетричним розтягом тетраедрів [BO₄]. Цим же модам відповідають піки при 506, 958 та 977 см⁻¹.

Широка структурна дифузна смуга з максимумами на 1341.7 і 1425.3 см⁻¹, що спостерігається в області частот 1300 – 1500 см⁻¹, пов'язана, на наш погляд, з проявом двохфононних станів ($\nu = 1425.3 \text{ см}^{-1}$). Найбільш імовірним є наявність обертонів і складових тонів коливань в діапазоні частот 693.9 – 780.0 см⁻¹. Максимум на частоті 1341.7 см⁻¹ характеризує вібраційні коливання боратних кілець та симетричний розтяг плоских трикутників BO₃. Дифузні максимуми з частотами 1648.2 та 1893.8 см⁻¹ є відповідальними за нормальні коливання бор-оксидних зв'язків В-О [24; 27].

Дані по ідентифікації коливань можуть бути одержані за допомогою аналізу характеристичних частот інших складних іонів, до складу яких входять атоми Бору в тетраедричному і тригональному околі атомів

кисню. За даними авторів [20; 21; 25; 26] область 900 – 1050 см⁻¹ відповідає симетричному розтягу групи BO₃ (935.9, 953.3 і 1014.0 см⁻¹), в той час як область 600 – 900 см⁻¹ – асиметричній деформації плоских трикутників BO₃ (693.9 см⁻¹) та коливанням оксигенових містків між одним тетраедральним і одним тригональним та між одним тетраедральним і двома тригональними атомами Бору. Зазначимо, що в цій області частот спостерігаються також коливання, що відповідають за спотворені моди груп BO₄. Область 400 – 600 см⁻¹ відповідає за змішані трансляційні (432.6 см⁻¹, 477.9 см⁻¹) і вібраційні (528.4 см⁻¹) коливання іонів Літію. Окрім того, у спектрах боратів літію, до складу яких входять тетраедричні групи [LiO₄], спостерігаються характеристичні лінії в області частот 200 – 400 см⁻¹, відповідні за вібраційні моди каркасів [LiO₆]. До коливань у цьому спектральному інтервалі (200 – 300 см⁻¹) можуть бути віднесені лібраційні коливання груп BO₃ і BO₄ в структурі кластера [B₄O₇]²⁻ як цілого, що призводить до деформації останнього [23].

Table

Identification of Raman spectra of glassy lithium tetraborate

Таблиця

Ідентифікація спектрів КРС склоподібного тетраборату літія

Положення максимуму КРС, см ⁻¹	Тип коливань
80	вільні коливання літій-оксигенових структурних комплексів
101	
144	
148	
209	деформаційні (згинальні) моди зв'язків BO ₄
240	вібраційні моди каркасів LiO ₆
255	
377	симетричний розтяг тетраедрів BO ₄
425	коливання катіонів Літію
460	
506	симетричний розтяг тетраедрів BO ₄
530	коливання катіонів Літію
682	асиметрична деформація плоских трикутників BO ₃
697	коливання оксигенових містків між одним тетраедральним і одним тригональним та між одним тетраедральним і двома тригональними атомами Бору
769	симетрична деформація плоских трикутників BO ₃

853	моди групи три-, пента- та диборату	<i>Продовження таблиці</i>
958	симетричний розтяг VO_3 трикутників	
977	симетричний розтяг VO_3 плоских трикутників	
1075 1115	коливання за рахунок спотворення тетраедрів VO_4	
1354 1440	коливання, відповідальні за вібрації різних боратних кілець та симетричний розтяг плоских трикутників VO_3	
1658 1874	коливання зв'язків B-O	

Область частот $70 - 200 \text{ см}^{-1}$ ($71.1; 109.5; 152.2 \text{ см}^{-1}$) характеризує «зовнішні» моди літій-оксигенових структурних комплексів, що входять у матрицю склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (див. рис.).

Чітко виражений максимум при 1440 см^{-1} за своїм частотним положенням відповідає симетричному розтягу плоских трикутників $[\text{VO}_3]$ та вібраційним коливанням різних боратних кілець. Плече та максимум при 1075 і 1115 см^{-1} відповідно характеризують коливання, характерні для спотворених $[\text{VO}_4]$ тетраедрів у структурі склоподібного тетрабората літію. Особливості у КРС спектрі при 1658 та 1874 см^{-1} зумовлені коливаннями B-O зв'язків.

Для наочності дані по ідентифікації коливальних мод склоподібного тетрабората літію наведено в таблиці.

Висновки

У результаті проведених досліджень спектрів КРС склоподібного тетрабората літію уточнено ідентифікацію декількох мод, а в області $1800 - 2000 \text{ см}^{-1}$ зафіксовано два максимуми КРС. В області $100 - 400 \text{ см}^{-1}$ виявлена тонка структура, яка раніше не спостерігалася. Одержані результати свідчать про те, що спектри КРС склоподібного $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ мають переважно одномодовий характер і зумовлені комбінацією коливань різних типів, які пов'язані між собою каркасною будовою скла зі складних бор-оксигенових і літій-оксигенових структурних комплексів. Окрім вказаних коливань у природу КРС дають вклад також вібраційні моди різних боратних кілець. Отримані результати можуть бути використані для уточнення кристалографічних параметрів різних представників боратів.

Бібліографічні посилання

- [1] Padlyak B. V. Spectroscopy of the Er-doped lithium tetraborate glasses / B. V. Padlyak, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski // Optical Materials. – 2016. – V. 54. – P. 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.02.025>
- [2] Khalilzadeh N. Silver Doped Lithium Tetraborate Nanoparticles Synthesis and Evaluation // 5th International Conference on Advanced Research in Engineering and Technology (2017, June 1–4, Shiraz, Iran). – 2017. – P. 1–10.
- [3] Photoelastic properties of lithium tetraborate crystals / O. Krupych, O. Mys, T. Kryvyy [et al.] // Applied Optics. – 2016. – V. 55, N 36. – P. 10457–10462. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.55.010457>
- [4] Shardakov N.T. X-ray Fluorescence of Fe, Mn, and Ti in Lithium-Tetraborate-Based Glass // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – V. 44, N 5. – P. 388–393. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659618050152>
- [5] Thermoluminescence characteristics of biological tissue equivalent single crystal: europium doped lithium tetraborate for dosimetry applications / R. Nattudural, A. K. Raman, C. B. Palan, S. K. Omanwar // J. Material Science: Materials in electronics. – 2018. – V. 29, N 17. – P. 14427–14434.
- [6] Positron lifetime spectroscopy of lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / O. Shpotyuk, V. Adamiv, I. Teslyul, A. Ingram // J. Non-Crystal Solids. – 2017. – V. 471. – P. 338–343.
- [7] Рентгенолюмінесценція і спектроскопічні характеристики іонів Er^{3+} у полікристалічному тетрабораті літію / П.П. Пуга, П.С. Данилюк, В.М. Красилиць [et al.] // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика. – 2015. – Т. 38. – С. 56–63.
- [8] Рентгенолюмінесценція іонів Eu^{3+} в склообразном и поликристаллическом тетраборате лития / П.С. Данилюк, П.П. Пуга, В.М. Красилиць [et al.] // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44, N 1. – С. 3–10.
- [9] Raman Scattering in Glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Doped by Er_2O_3 / P.P. Puga, P.S. Danyliuk, A.I. Gomonai [et al.] // Ukr. J. Phys. Opt. – 2018. – V. 19, N 4. – P. 211–219.
- [10] Rare earth dopant (Nd, Gd, Dy, and Er) hybridization in lithium tetraborate. / T. D. Kelly, J. C. Petrosky, J. W. McClory [et al.] // Frontiers in Physics (Condensed Matter Physics). – 2014. – V. 27. – P. 1–10.
- [11] Investigations on structural and magnetic properties of Mn doped Er_2O_3 / R. Tomar, P. Kumar, A. Kumar [et al.] // Solid State Sciences. – 2017. – V. 67. – P. 8–12.
- [12] Abrashev M. V. Raman spectra of R_2O_3 (R – rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure:

- A comparative study / M. V. Abrashev, N. D. Todorov, J. Geshev // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 116, N 10. – P. 103508-1-103508-7.
- [13] Paul G. L. Raman spectrum of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / G.L. Paul, W. Taylor // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – V.15, N 8. – P. 1753-1764.
- [14] Furusawa S. Raman Scattering Study of Lithium Diborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Single Crystal / S. Furusawa, S. Tange, Y. Ishibashi, K. Miwa // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1990. – V.59, N 5. – P. 1825-1830.
- [15] Бурак Я. В. Продольно-поперечные расщепления фоновых мод в кристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Я. В. Бурак, Я. О. Довгий, И. В. Китык // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1990. – Т. 52, N 1. – С. 126-128.
- [16] Про фононні спектри монокристалів боратів / В. Т. Адамів, Т. Й. Берко, І. В. Кітик [та ін.] // *Укр. фіз. журн.* – 1992. – Т.37, N 3. – С. 368-373.
- [17] Спектри комбінаційного розсіювання світла монокристалів тетраборату літію / Т. Й. Берко, Я. О. Довгий, І. В. Кітик [та ін.] // *Укр. фіз. журн.* – 1993. – Т. 38, N 1. – С. 39-43.
- [18] Spectroscopic Characterization of Lithium Doped Borate Glasses / T. Lopez, E. Haro-Poniatowski, P. Bosh [et al.] // *J. Sol-Gel Science and Technology.* – 1994. – V. 2, N. 1-3. – P. 891-894.
- [19] Li Y. Pressure-induced Amorphization Study of Lithium Diborate / Y. Li, G. Lan. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1996. – V. 57, N 12. – P. 1887-1890.
- [20] Дергачев М. П. Комбинационное рассеяние света в кристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с примесями / М. П. Дергачев, В. Н. Моисеенко, Я. В. Бурак // *Опт. и спектр.* – 2001. – Т.90, N 4. – С. 604-607.
- [21] Вдовин А. В. Колебательный спектр кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / А. В. Вдовин, В. Н. Моисеенко, В. С. Горелик, Я. В. Бурак // *Физика твердого тела.* – 2001. – Т. 43, N 9. – С. 1584-1589.
- [22] Бурак Я. В. Изотопный эффект у спектрах комбінаційного розсіювання світла в монокристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Я. В. Бурак, І. Б. Трач, В. Т. Адамів, І. М. Теслюк // *Укр. фіз. журн.* – 2002. – Т.47, N 10. – С. 923-927.
- [23] Горелик В. С. Комбинационное и гиперэлеевское рассеяние света в кристаллах тетрабората лития / В. С. Горелик, А. В. Вдовин, В. Н. Моисеенко – Препринт ФИАН РФ им. П.Н. Лебедева №13. Москва, 2003. – 99 с.
- [24] Elalaoui A. E. Raman scattering and non-linear optical properties in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / A. E. Elalaoui, A. Maillard, M. D. Fontana // *J. Phys.: Cond. Matter.* – 2005. – V. 17, N 46. – P. 7441-7454.
- [25] Burak Ya. V. To the origin of vibrational modes in Raman spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals / Ya. V. Burak, V. T. Adamiv, I. M. Teslyuk // *Func. Mater.* – 2006. – V. 13, N 4. – P. 591-595.
- [26] Voronko Yu. K. Raman Spectroscopy Study of the Phase Transformations of LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ during Heating and Melting / Yu. K. Voronko, A. A. Sobol, V. E. Shukshin // *Inorganic Materials.* – 2013. – V. 49, N 9. – P. 923-929.
- [27] El Batal F. H. Gamma ray interaction with lithium diborate glasses containing transition metals ions / F. H. El Batal, A. A. El Khesheh, M. A. Azooz, S. M. Abo-Naf // *Optical Materials.* – 2008. – V. 30, N 6. – P. 881-891. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.010>
- [28] Yadav A. K. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy / A. K. Yadav, P. Singh. // *RSC Advances.* – 2015. – V. 5, N 83. – P. 67583-67609.
- [29] Krogh-Moe J. The Crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Cryst.* – 1962. – V. 15, N 3. – P. 190-193.
- [30] Krogh-Moe J. Refinement of the Crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Cryst. B.* – 1968. – V. 24, N 2. – P. 179-181.
- [31] Cervinka L. Medium-range order in amorphous materials // *J. Non-Crystalline Solids.* – 1988. – V. 106. – P. 291-300.
- [32] Brillouin and Raman scattering study of borate glasses / J. Lorösch, M. Couzi, J. Pelous [et al.] // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1984. – V. 69. – P. 1-25.
- [33] Shuker R. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials / R. Shuker, R. W. Gammon. // *Phys. Rev. Lett.* – 1970. – V. 25, N 4. – P. 222-225.
- [34] Рентгенолюминесценция и спектроскопические характеристики ионов Er^{3+} в стеклообразной матрице тетрабората лития / П. С. Данилюк, П. П. Пура, А. И. Гомонай [та ін.] // *Опт. и спектр.* – 2015. – Т. 118, N 6. – С. 956-961.
- [35] Спектры оптического поглощения и уровни энергии ионов Er^{3+} в стеклообразной матрице тетрабората лития / П. С. Данилюк, К. П. Попович, П. П. Пура [та ін.] // *Опт. спектр.* – 2014. – Т. 117, N 3. – С. 783-788.

References

- [1] Padyak, B. V., Lisiecki, R., Ryba-Romanowski, W. (2016). Spectroscopy of the Er-doped lithium tetraborate glasses. *Optical Materials*, 54, 126-133. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.02.025>
- [2] Khalilzadeh, N. (2017) Silver Doped Lithium Tetraborate Nanoparticles Synthesis and Evaluation. *The 5th International Conference on Advanced Research in Engineering and Technology* (2017, June 1-4, Shiraz, Iran), 1-10.
- [3] Krupych, O., Mys, O., Kryvyi, T., Adamiv, V., Burak, Ya., Vlokh, R. (2016). Photoelastic properties of lithium tetraborate crystals. *Applied Optics*, 55(36), 10457-10462. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.55.010457>
- [4] Shardakov N.T. (2018). X-ray Fluorescence of Fe, Mn, and Ti in Lithium-Tetraborate-Based Glass. *Glass Physics and Chemistry*. 44(5), 388-393. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659618050152>
- [5] Nattudural, R., Raman, A. K., Palan, C. B., Omanwar S. K. (2018). Thermoluminescence characteristics of biological tissue equivalent single crystal: europium doped lithium tetraborate for dosimetry applications. *J. Material Science: Materials in electronics*. 29(17), 14427-14434. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9575-1>
- [6] Shpotyuk, O., Adamiv, V., Teslyuk, I., Ingram A. (2017). Positron lifetime spectroscopy of lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *J. Non-Crystal Solids*. 471, 338-343. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.06.016>
- [7] Puga, P., Danilyuk, P., Krasylynec, V., Turok I., Gomonai, O., Birov, M., Volovich, P., Chychura, I., Rizak, V. (2015). X-ray and Spectroscopic Characteristics of Er^{3+} Ions in Polycrystalline Lithium Tetraborate. *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*, 38, 56-63.

- <http://dx.doi.org/10.24144/2415-8038.2015.38.56-63>
- [8] Danilyuk, P. S., Puga, P. P., Krasilinets, V. N., Gomonai, A. I., Puga, G. D., Rizak, V. M., Turok, I. I. (2018). X-ray Fluorescence of Eu^{3+} Ions in Glassy and Polycrystalline Lithium Tetraborate, *Glass Physics and Chemistry*, 44(1), 1–6. <http://dx.doi.org/10.1134/S1087659618010066>
- [9] Puga, P.P., Danyliuk, P.S., Gomonai, A.I., Rizak, H.V., Rizak, I.M., Rizak, V.M., Puga, G.D., Kvetková, L., Byrov, M.M. (2018). Raman Scattering in Glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Doped by Er_2O_3 . *Ukr. J. Phys. Opt.*, 19(4), 211–219. <http://dx.doi.org/10.3116/16091833/19/4/211/2018>
- [10] Kelly, T. D., Petrosky, J. C., McClory, J. W., Adamiv, V. T., Burak, Y. V., Padlyak, B. V., Teslyuk, J. M., Lu, N., Wang, L., Mei, W. N., Dowben, P. A. (2014). Rare earth dopant (Nd, Gd, Dy, and Er) hybridization in lithium tetraborate. *Frontiers in Physics (Condensed Matter Physics)*, 27, 1–10. <https://doi.org/10.3389/fphy.2014.00031>
- [11] Tomar, R., Kumar, P., Kumar, A., Kumar, A., Kumar, P., Pant, R. P., Asokan, K. (2017). Investigations on structural and magnetic properties of Mn doped Er_2O_3 . *Solid State Sciences*, 67, 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.03.003>
- [12] Abrashev M. V., Todorov N. D., Geshev J. (2014). Raman spectra of R_2O_3 (R – rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study. *J. Appl. Phys.*, 116(10), 103508-1–103508-7. <https://doi.org/10.1063/1.4894775>
- [13] Paul, G. L., Taylor, W. (1982). Raman spectrum of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15(8), 1753–1764. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/15/8/021>
- [14] Furusawa, S., Tange, S., Ishibashi, Y., Miwa, K. (1990). Raman Scattering Study of Lithium Diborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) Single Crystal. *J. Phys. Soc. Japan.*, 59(5), 1825–1830. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.59.1825>
- [15] Burak, Ya. V., Dovhiy, Ya. O., Kityk, I. V. (1990). Longitudinal-transverse splitting of phonon modes in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals. *Journal of Applied Spectroscopy*, 52(1), 126–128 (in Russian).
- [16] Adamiv, V. T., Berko, T. J., Kityk, I. V., Burak, Ja. V., Dzhala, V. I., Dovgij, Ja. O., Moroz, I. E. (1992). On phonon spectra of the borate monocrystals. *Ukr. J. Phys.*, 37(3), 368–373 (in Ukrainian).
- [17] Berko, T. J., Dovgij, Ja. O., Kityk, I. V., Burak, Ja. V., Dzhala, V. I., Moroz, I. E. (1993). Raman spectra of lithium tetraborate monocrystals. *Ukr. J. Phys.*, 38(1), 39–43 (in Ukrainian).
- [18] Lopez, T., Haro-Poniatowski, E., Bosh, P., Asomoza, M., Gomez, R., Massot, M., Balkanski, M. (1994). Spectroscopic Characterization of Lithium Doped Borate Glasses. *J. Sol-Gel Science and Technology*, 2(1–3), 891–894. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00486371>
- [19] Li, Y., Lan, G. (1996). Pressure-induced Amorphization Study of Lithium Diborate. *Phys. Chem. Solids*, 57(12), 1887–1890. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00081-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00081-9)
- [20] Dergachev, M. P., Moiseenko, V. N., Burak, Ya. V. (2001). Raman Scattering in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals with Impurities. *Optics and Spectroscopy*, 90(4), 604–607. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1366746>
- [21] Vdovin, A. V., Moiseenko, V. N., Gorelik, V. S., Burak, Ya. V. (2001). Vibrational Spectrum of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Crystals. *Physics of Solid State*, 43(9), 1648–11652. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1402218>
- [22] Burak, Ya. V., Trach, I. B., Adamiv, V. T., Teslyuk, I. M. (2002). Isotope Effect in the Raman Spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystals. *Ukr. J. Phys.*, 47(10), 923–928 (in Ukrainian).
- [23] Gorelik, V. S., Vdovin, A. V., Moiseenko, V. N. (2003). [Raman and hyper-Rayleigh scattering of light in lithium tetraborate crystals]. Preprint of the Lebedev Physics Institute of Russian Academy of sciences, N 13, Moscow (in Russian).
- [24] Elaloui, A. E., Maillard, A., Fontana, M. D. (2005). Raman scattering and non-linear optical properties in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *J. Phys.: Cond. Matter*, 17(46), 7441–7454. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/46/027>
- [25] Burak, Ya. V., Adamiv, V. T., Teslyuk, I. M. (2006). 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), 591–595.
- [26] Voronko, Yu. K., Sobol, A. A., Shukshin, V. E. (2013). Raman Spectroscopy Study of the Phase Transformations of LiB_3O_5 and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ during Heating and Melting. *Inorganic Materials*, 49(9), 923–929. <http://dx.doi.org/10.1134/S0020168513090203>
- [27] El Batal, F. H., El Khesheh, A. A., Azouz, M. A., Abo-Naf, S. M. (2008). Gamma ray interaction with lithium diborate glasses containing transition metals ions. *Optical Materials*, 30(6), 881–891. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.010>
- [28] Yadav, A. K., Singh, P. (2015). A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Advances*, 5(83), 67583–67609. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA13043C>
- [29] Krogh-Moe, J. (1962). The Crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst.*, 15(3), 190–193. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X6200050X>
- [30] Krogh-Moe, J. (1968). Refinement of the Crystal Structure of Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst. B*, 24(2), 179–181. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740868001913>
- [31] Cervinka, L. (1988). Medium-range order in amorphous materials. *J. Non-Cryst. Sol.*, 106, 291–300. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90277-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(88)90277-3)
- [32] Lorösch, J., Couzi, M., Pelous, J., Vacher, R., Levasseur, A. (1984). Brillouin and Raman scattering study of borate glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, 69, 1–25. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90119-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(84)90119-4)
- [33] Shuker, R., Gammon, R. W. (1970). Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials. *Phys. Rev. Lett.*, 25(4), 222–225. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.222>
- [34] Danilyuk, P. S., Puga, P. P., Gomonai, A. I., Krasilinets, V. N., Volovich, P. N., Rizak, V. M. (2015). X-Ray Luminescence and Spectroscopic Characteristics of Er^{3+} Ions in a Glassy Lithium Tetraborate Matrix. *Optics and Spectroscopy*, 118(6), 924–929. <http://dx.doi.org/10.1134/S0030400X15060089>
- [35] Danilyuk, P. S., Popovich, K. P., Puga, P. P., Gomonai, A. I., Primak, N. V., Krasilinets, V. N., Turok, I. I., Puga, G. D., Rizak, V. M. (2014). Optical Absorption Spectra and Energy Levels of Er^{3+} Ions in Glassy Lithium Tetraborate Matrix. *Optics and Spectroscopy*, 117(3), 759–763. <http://dx.doi.org/10.1134/S0030400X14110058>