



Обзор

Обзорная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12384>

**Функциональные бораты и их высокобарические полиморфные модификации. Обзор**

Т. Б. Беккер<sup>1,2</sup> ✉, А. В. Давыдов<sup>1,2</sup>, Н. Е. Сагатов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Ак. Коптюга 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» ул. Пирогова, 1, Новосибирск 630090, Российская Федерация

**Аннотация**

В данной работе представлены результаты многолетних исследований выращивания кристаллов низкотемпературной модификации бората бария  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R3c) в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F. Борат бария  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> является важнейшим нелинейно-оптическим кристаллом УФ диапазона. Ключевым фактором, определяющим реальное качество кристаллов, является выбор оптимального по своим свойствам растворителя. В работе рассмотрены фазовые диаграммы и результаты выращивания кристаллов  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в нескольких подсистемах указанной четверной взаимной системы. С применением атомистического моделирования предсказаны, а затем и получены экспериментально новые высокобарические модификации,  $\gamma$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (P2<sub>1</sub>/n), в структуре которой присутствуют реберносвязанные тетраэдры, и  $\delta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с предполагаемой симметрией Pa $\bar{3}$ . Другим объектом, рассмотренным в работе, является твердый раствор с «антицеолитной» структурой, который также кристаллизуется в системе Na, Ba, B // O, F.

**Ключевые слова:** низкотемпературная модификация метабората бария, четверная взаимная система, рост из высокотемпературных растворов, бораты с «антицеолитной» структурой

**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00252, <https://rscf.ru/project/24-19-00252/>

**Для цитирования:** Беккер Т. Б., Давыдов А. В., Сагатов Н. Е. Функциональные бораты и их высокобарические полиморфные модификации. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 620–632. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12384>

**For citation:** Bekker T. B., Davydov A. V., Sagatov N. E. Functional borates and their high-pressure polymorphic modifications. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 620–632. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12384>

✉ Беккер Татьяна Борисовна, e-mail: [bekker@igm.nsc.ru](mailto:bekker@igm.nsc.ru), [t.b.bekker@gmail.com](mailto:t.b.bekker@gmail.com)

© Беккер Т. Б., Давыдов А. В., Сагатов Н. Е., 2024



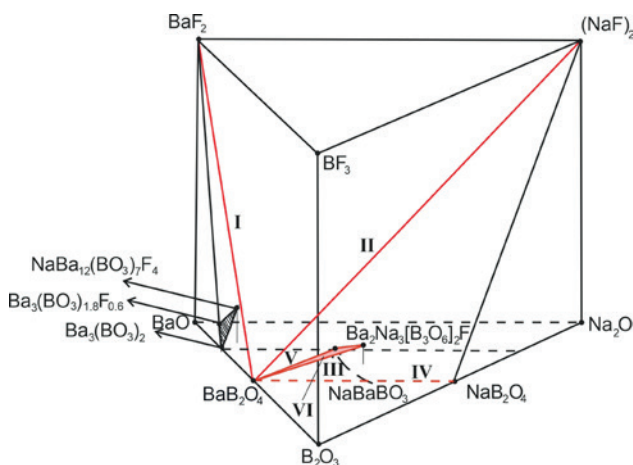
### 1. Введение

Модификации  $\alpha$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  ( $R\bar{3}c$ ) и  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  ( $R3c$ ) метабората бария являются важнейшими двулучепреломляющим и нелинейно-оптическим материалами УФ/видимого диапазонов соответственно. Низкотемпературная нецентросимметричная модификация  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  широко применяются для генерации четвертой и пятой гармоник лазеров на неодиме  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  (266 и 213 нм соответственно), в качестве оптических параметрических генераторов и усилителей [1–4]. Кристалл  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  характеризуется широким диапазоном прозрачности (от 185 до 2500 нм), высоким значением коэффициента нелинейно-оптической восприимчивости ( $d_{22}$  (1064 нм) = 2.2 пм/В,  $d_{22} = 5.7 d_{36}$  (KDP), приемлемой величиной двулучепреломления ( $\Delta n = 0.113$  (1064 нм)), низкой дисперсией света в диапазоне от 204 до 1500 нм, хорошими физическими и химическими свойствами [5].

Температура плавления высокотемпературной  $\alpha$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  модификации 1100 °С. Вследствие фазового  $\alpha$ - $\beta$  перехода при температуре 925 °С основным методом выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  является рост из высокотемпературных растворов, обеспечивающих кристаллизацию ниже температуры фазового перехода. Ключевым фактором, определяющим реальную структуру и оптическое качество кристаллов, является выбор оптимального по своим свойствам растворителя. Нами было предложено объединить основные растворители для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , к которым можно отнести  $\text{Na}_2\text{O}$  [6] и составы тройной системы  $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  [7–9],  $\text{NaF}$  [10–13],  $\text{BaF}_2$  [14, 15, 16] в единую четверную взаимную систему  $\text{Na, Ba, B // O, F}$  [1, 17, 18]. Диаграммы состава четверных взаимных систем из шести солей  $\text{A, B, C // X, Y}$  изображаются по Е. Йенеке [19] в виде тригональной призмы. Политоп системы  $\text{Na, Ba, B // O, F}$  изображен на рис. 1, составы отдельных фаз системы приведены в табл. 1. Ниже кратко представлены результаты выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  с использованием шести различных растворителей, в также результаты синтеза двух новых по-

лиморфных модификаций  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в условиях высоких температур и давлений.

Системе  $\text{Na, Ba, B // O, F}$  также принадлежит область составов твердого раствора боратов с «антицеолитной» структурой. Основой его структуры является каркас  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}^{6+}$  с каналами вдоль оси  $c$ , сложенными аникубами и кубами из атомов бария. Общая формула твердого раствора в данной системе может быть представлена как  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[(\text{F}_{2-x}(\text{BO}_3)_{1-x})_y][(\text{F}_{4-x}(\text{NaF}_4)_y(\text{BO}_3)_{1-x-y})]$ , где  $x + y \leq 1$ ,  $[(\text{F}_{2-x}(\text{BO}_3)_{1-x})]^{3-}$  и  $[(\text{F}_{4-x}(\text{NaF}_4)_y(\text{BO}_3)_{1-x-y})]^{3-}$  – анионные группы, находящиеся в антикубических и кубических полостях каркаса, соответственно. На рис. 1 заштрихован треугольник, в вершинах которого находятся экспериментально установленные фазы:  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[\text{BO}_3][\text{BO}_3]$ ,  $x = 0, y = 0$  [23],  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$ ,  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[(\text{F}_{2,0.4}(\text{BO}_3)_{0.6})][(\text{F}_{4,0.4}(\text{BO}_3)_{0.6})]$ ,  $x = 0.4, y = 0$  [24] и  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ ,  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[\text{BO}_3][\text{NaF}_4]$ ,  $x = 0, y = 1$  [22]. Впервые фаза  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  была описана в работе [25] с центросимметричной структурой  $I4/mc$ , что, однако, не было подтверждено результатами рентгеноструктурных исследований, проведенных нами [22]. В данной работе мы кратко рассмотрим условия выращи-



**Рис. 1.** Политоп четверной взаимной системы  $\text{Na, Ba, B // O, F}$ . Подсистемы, используемые для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ : I  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaF}_2$ , II  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$ , III  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ , IV  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaBO}_2)_2$ , V  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - 30 \text{NaBaBO}_3$ , VI  $70\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaBaBO}_3 - \text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$

**Таблица 1.** Составы отдельных фаз четверной взаимной системы  $\text{Na, Ba, B // O, F}$

Химическая формула	Состав, мол. %				Сингония, пр. гр., Z	Ссылка
	BaO	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub>		
$\text{NaBaBO}_3$	50	25	25	–	Моноклинная, $C2/m$ , 4	[20]
$\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$	23.1	23.1	46.1	7.7	Гексагональная, $P6_3/m$ , 2	[21]
$\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$	62.5	3.1	21.9	12.5	Тетрагональная, $P4_2bc$ , 4	[22]

вания фазы  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , устойчивость фазы  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$  в условиях высоких давлений и температур.

## 2. Экспериментальные методы исследования

### 2.1. Выращивание кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ из высокотемпературных растворов

Кристаллы  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  выращивали из высокотемпературных растворов в прецизионных печах сопротивления на затравку, вводимую сверху (TSSG – top-seeded solution growth). Составы используемых высокотемпературных растворов I–VI приведены в табл. 2.

В качестве исходных материалов использовали коммерчески доступные реагенты марки «осч»  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{BaF}_2$ . Исходную шихту, массой около 2 кг, состав которой соответствовал составам, указанным в табл. 2, готовили через стадии твердофазного синтеза и затем плавил в платиновом тигле (стандартный диаметр 80 и 100 мм). После определения равновесной температуры поверхность высокотемпературного раствора касались затравкой, ориентированной вдоль оптической оси; размер поперечного сечения затравки 5×5 мм. Рост кристаллов происходил в условиях непрерывного вращения затравочного кристалла со скоростью около 1 об/мин. Скорость охлаждения и вытягивания варьировали от 0.4 до 2 °C/день и от 0.5 до 0.1 мм/день соответственно. Для многократного использования приготовленного раствора после каждого ростового цикла добавляли  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , синтезированный методом твердофазного синтеза из метаборной кислоты  $\text{HBO}_2$ , и карбоната бария  $\text{BaCO}_3$ . Масса добавляемого синтезированного  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  соответствовала массе выращенных кристаллов.

Кристаллы  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  выращивали из состава 38 мол. %  $\text{BaO}$ , 36 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 13 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 13 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; в качестве исходных материалов использовали те же коммерчески доступные реагенты, что и при выращивании кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ . После стадий твердофазного синтеза шихту (300 г) расплавляли в платиновом тигле (диаметр 60 мм). Кристалл выращивали на затравку, ориентированную вдоль оптической оси [001] в условиях непрерывного вытягивания (0.3 мм/сут) и вращения (1 об/мин). Масса выращенного кристалла составляла около 30 г.

### 2.2. Синтез в условиях высоких давлений и температур

На основании расчетов из первых принципов предсказано существование двух высокобарических полиморфных модификаций  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , названных нами  $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$  и  $\delta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , устойчивых выше давлений 0.9 ГПа и 6.1 ГПа соответственно [14]. Согласно расчетам, модификация  $\delta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  изоструктурна  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Pa}\bar{3}$  [15].

Нами проведен синтез новой высокобарической  $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$  модификации на многопуансонном гидравлическом прессе «Discoverer-1500» DIE-типа при давлении 3 ГПа и температуре 900 °C [26]. Продолжительность эксперимента составляла 24 часа. В качестве пуансонов использовали 26-мм кубики из карбида вольфрама, в качестве среды, передающей давление образцу – полуспеченую керамику на основе  $\text{ZrO}_2$  в форме октаэдра с ребром 20.5 мм. В эксперименте при давлении 6 ГПа, являющимся предельно достижимым давлением на прессе в настоящий момент, 900 °C, 48 часов, нами также была получена  $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$  фаза. В обоих экспериментах в качестве исходных образцов использовали поликристаллический  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , синтезированный методом твердофазного синтеза.

**Таблица 2** Характеристики высокотемпературных растворов, используемых для выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$

№	Состав (мол. %)	Na (вес. %)	$\Delta T_{\text{теор}}$ (°C)	$K_{\text{теор}}/K_{\text{эксп}}$ (Г/(кг·°C))	Ссылка
I	54.5 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 45.5 $\text{BaF}_2$	–	165	1.58 / 1.05, 0.72	[18, 39]
II	79.9 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 20.1 $(\text{NaF})_2$ 60 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 20 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ – 20 $\text{BaF}_2$	4.75	125	3.63 / 2.76, 2.02	[13]
III	60 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 40 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$	7.22	100	3.09 / 2.85, 2.39	[39, 30]
IV	70 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 30 $(\text{NaBO}_2)_2$	7.05	94	3.83 / 3.22, 3.20	[34, 35]
V	70 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 30 $\text{NaBaBO}_3$	3.11	115	2.49 / 1.89, 1.60	[40]
VI	70 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 22.5 $\text{NaBaBO}_3$ – 7.5 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$	4.09	120	2.80 / 2.2, 2.03	[18, 39]

Четвертую  $\delta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  модификацию к настоящему моменту удалось получить лишь как продукт разложения метабората бария-натрия  $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$  в эксперименте при давлении 6 ГПа, 900 °С, длительность 64 часа [27]. В качестве исходного образца использовали растертый кристалл  $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ .

Устойчивость фазы  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$  изучена в условиях эксперимента при 3 ГПа, 1000 °С, 5 часов. В качестве исходного образца использовали растертый кристалл  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$ .

Во всех экспериментах поликристаллические образцы загружали в отверстия в графитовых кассетах, диаметр отверстий составлял 0.9 мм, глубина 1.1 мм. Каждый образец закрывали индивидуальной графитовой крышкой. Градиент температуры между холодной (ЛТ) и горячей (НТ) зонами образца при 900 °С составлял около 5 °С. Детально конструкция ячейки высокого давления описана в работе [28].

### 2.3. Аналитические методы исследования

Образцы, полученные при синтезе в условиях высоких давлений и температур, заливали в эпоксидную смолу, полировали. Вследствие малого размера синтезированных образцов, размер кристаллов в которых, как правило, не превышает десятки микрометров, основными методами исследования являются сканирующая электронная микроскопия (MIRA 3 LMU, Tescan Orsay Holding) в сочетании с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA 450. Система оснащена кремниевым детектором (Large area EDS X-Max-80 Silicon Drift Detector).

Еще одним важнейшим методом, позволяющим определить не только состав, но и полиморфную модификацию той или иной фазы, является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. Спектры КР регистрировали на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с 1024-пиксельным LN/CCD-детектором с длиной волны 532 нм Nd-YAG-лазера. Спектры комбинационного рассеяния получены в геометрии обратного рассеяния с использованием конфокального микроскопа Olympus BX41. Спектральное разрешение составляет  $\sim 2.0 \text{ см}^{-1}$ . Микроскоп с объективом Olympus 100 $\times$ , WD = 0.37 мм с числовой апертурой для видимого спектрального диапазона дает диаметр фокального пятна  $\sim 2$  мкм. Мощность лазерного излучения на образце устанавливали на 0.5 мВт, чтобы избежать нагрева образца.

Исследования проведены с использованием аппаратной базы Центра коллективного

пользования Института геологии и минералогии СО РАН.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Выращивание кристаллов $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ и $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$

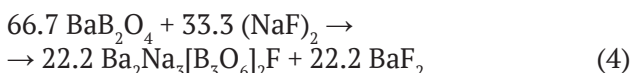
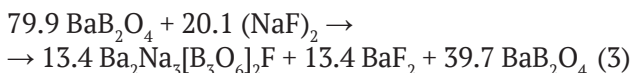
Ниже кратко охарактеризованы шесть систем, используемых для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  (табл. 2). Помимо составов исходных высокотемпературных растворов в табл. 2 приведены некоторые дополнительные характеристики, а именно, содержание натрия в исходном высокотемпературном растворе, теоретические температурные интервалы кристаллизации ( $\Delta T_{\text{теор}}$ ), а также теоретические и экспериментальные значения коэффициентов выхода ( $K_{\text{теор}} / K_{\text{эксп}}$ ). Теоретический температурный диапазон кристаллизации ( $\Delta T_{\text{теор}}$ ) – это диапазон температур, соответствующий области первичной кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  в системе. Теоретический коэффициент выхода ( $K_{\text{теор}}$ ) представляет собой разницу в граммах содержания  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  в 1 кг высокотемпературного раствора в составах, ограничивающих область первичной кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , разделенную на теоретический температурный диапазон кристаллизации. Таким образом, размерностью коэффициента выхода является грамм на кг на градус. Обе величины – теоретический температурный интервал кристаллизации и теоретический коэффициент выхода – определяются на основе фазовой диаграммы системы. Экспериментальный коэффициент выхода определяется как масса выращенного кристалла, деленная на массу исходного высокотемпературного раствора и на экспериментальный диапазон температур кристаллизации в конкретном ростовом эксперименте.

**$\text{IVaBa}_2\text{O}_4 - \text{BaF}_2$ .** Температура плавления  $\text{BaF}_2$  1353 °С. Координаты эвтектики системы 41 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 59 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 760 °С [18], теоретический коэффициент выхода 1.58 г/(кг $\times$ °С). Резкое отличие экспериментального коэффициента выхода от теоретического, как и его резкое падение с 1.05 до 0.72 г/(кг $\times$ °С) в трех последовательных экспериментах, мы связываем со стремительным пирогидролитом фторида бария. В третьем последовательном эксперименте происходила сокристаллизация двух фаз,  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$ , что может быть описано следующими реакциями:





**II  $BaB_2O_4 - (NaF)_2$ .** Установлено, что система  $BaB_2O_4 - (NaF)_2$  не является химически стабильной, что принципиальным образом отличается от результатов работы [10]. Между соединениями  $BaB_2O_4$  и  $NaF$  происходит химическая реакция [13, 29], в результате которой образуется фторидоборат бария-натрия  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  ( $P6_3/m$ ) [21], открытый при исследовании фазовых равновесий в данной системе, вторым продуктом химической реакции является фторид бария:



Таким образом, исходный ростовой состав 79.9 мол. %  $BaB_2O_4$ , 20.1 мол. %  $(NaF)_2$  еще на стадии твердофазного синтеза при температуре 720 °C превращается в состав 20 мол. %  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ , 20 мол. %  $BaF_2$ , 60 мол. %  $BaB_2O_4$ , что отражено в табл. 2. Область первичной кристаллизации  $\beta$ - $BaB_2O_4$  в данной системе ограничена составом 66.7 мол. %  $BaB_2O_4$ , 33.3 мол. %  $(NaF)_2$ , при котором  $BaB_2O_4$  и  $(NaF)_2$  реагируют полностью в соответствии с реакцией (4) с образованием  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  и  $BaF_2$  (рис. 2а). Из этого состава был выращен кристалл  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  [13], фотография которого приведена на вставке рис. 2а. Следует подчеркнуть, что состав соединения  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  не лежит на разрезе  $BaB_2O_4 - (NaF)_2$ , он принадлежит

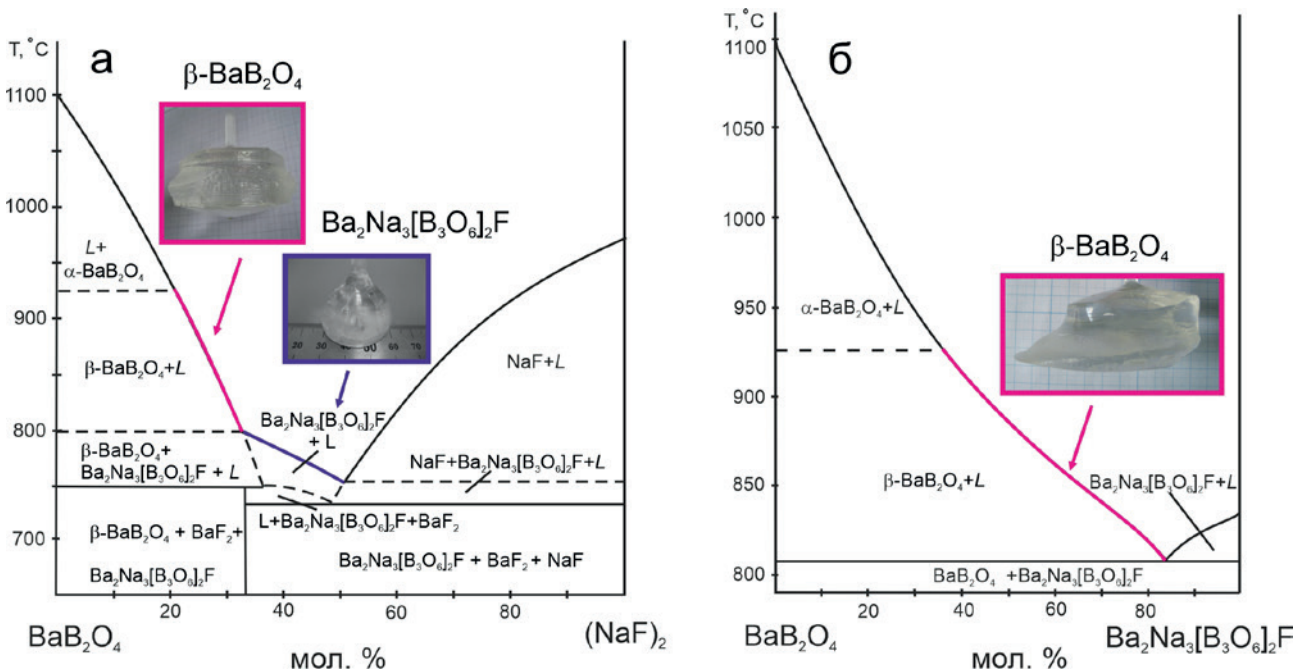
тройной взаимной системе  $Na, Ba // BO_2, F$ , детально охарактеризованной в работе [29].

Температурный интервал кристаллизации  $\beta$ - $BaB_2O_4$  составляет 125 °C. Падение экспериментального коэффициента выхода с 2.76 до 2.02 г/(кг×°C) в трех последовательных опытах мы также связываем с пиролизом образующегося в системе фторида бария. Фотография кристалла  $\beta$ - $BaB_2O_4$ , выращенного в данной системе, приведена на вставке рис. 2а.

**III  $BaB_2O_4 - Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ .** Соединение  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  плавится конгруэнтно при температуре 835 °C. Координаты эвтектики системы 85 мол. %  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ , 15 мол. %  $BaB_2O_4$ , 810 °C [30]. Система характеризуется относительно высоким теоретическим значением коэффициента выхода 3.09 г/(кг×°C), экспериментальные значения в трех последовательных циклах изменяются от 2.85 до 2.39 г/(кг×°C). Фазовая диаграмма и фотография выращенного в системе кристалла приведены на рис. 2б.

**IV  $BaB_2O_4 - (NaBO_2)_2$ .** Температура плавления  $NaBO_2$  997 °C. Координаты эвтектики системы 44 мол. %  $(NaBO_2)_2$ , 56 мол. %  $BaB_2O_4$ , 831 °C [31]. Температурный интервал кристаллизации  $\beta$ - $BaB_2O_4$  составляет 94 °C, теоретический коэффициент выхода 3.83 г/(кг×°C). Данная система характеризуется наиболее высоким экспериментальным коэффициентом выхода, 3.22 г/(кг×°C).

**V  $BaB_2O_4 - NaBaBO_3$ .** Соединение  $NaBaBO_3$  ( $C2/m$ ) [20] плавится конгруэнтно при 1270 °C.



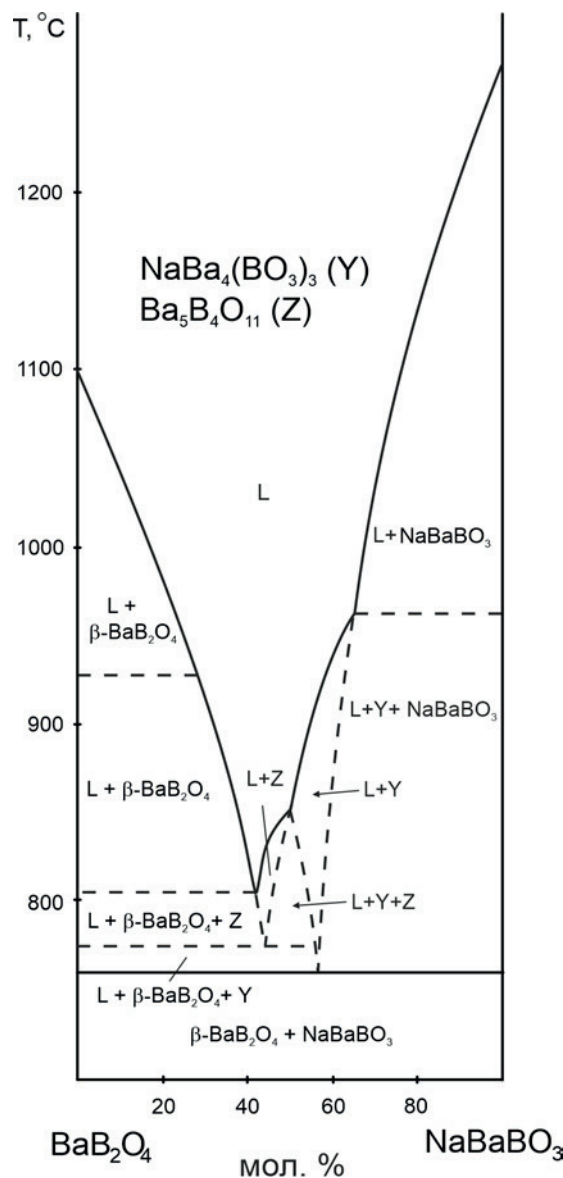
**Рис. 2.** Фазовые диаграммы систем  $BaB_2O_4 - (NaF)_2$  (а) и  $BaB_2O_4 - Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  (б) и фотографии кристаллов, выращенных в этих системах

Установлено, что система  $BaB_2O_4$ – $NaBaBO_3$  является квазибинарной лишь в твердом состоянии, т. е. при температуре ниже  $760\text{ }^\circ\text{C}$ , и пересекает области первичной кристаллизации двух соединений  $Ba_5B_4O_{11}$  [32] и  $NaBa_4(BO_3)_3$  [33]. Температурный интервал, соответствующий области первичной кристаллизации  $\beta$ - $BaB_2O_4$  (рис. 3), составляет  $115\text{ }^\circ\text{C}$ , теоретический коэффициент выхода  $2.49\text{ г}/(\text{кг}\times^\circ\text{C})$ . Экспериментальные значения коэффициента выхода находятся в диапазоне  $1.89\div 1.60\text{ г}/(\text{кг}\times^\circ\text{C})$ .

**VI  $BaB_2O_4$  –  $NaBaBO_3$  –  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ .** Состав, используемый для выращивания  $\beta$ - $BaB_2O_4$  в данной тройной системе, соответствует 70 мол. %  $BaB_2O_4$ , 22.5 мол. %  $NaBaBO_3$ , и 7.5  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  мол. %. Температурный интервал кристаллизации  $\beta$ - $BaB_2O_4$  составляет  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , теоретический коэффициент выхода  $2.80\text{ г}/(\text{кг}\times^\circ\text{C})$ . Экспериментальный коэффициент составляет  $2.20\text{ г}/(\text{кг}\times^\circ\text{C})$ .

Одной из важнейших характеристик, определяющих возможность использования в лазерных системах оптических элементов, изготовленных из кристаллов  $\beta$ - $BaB_2O_4$ , является отсутствие рассеяния лазерного излучения при прохождении через кристалл. Мы связываем образование центров рассеяния в кристаллах  $\beta$ - $BaB_2O_4$  с вхождением примеси натрия. Содержание натрия в исходном высокотемпературном растворе приведено в табл. 2. Концентрация натрия в кристалле, как минимум на три порядка ниже, что было установлено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [34, 35]. Ионы натрия могут входить в структуру как в позицию бария, так и в междоузлия [36–38].

В кристаллах, выращенных в системе I, несмотря на стремительный пиролиз и резкое падение коэффициента выхода, рассеяния лазерного луча не наблюдалось. При длительном хранении кристаллы раскалывались по спайности, что является, вероятно, следствием релаксации остаточных термоупругих напряжений. Кристаллы, выращенные в системах II и III (концентрация Na в исходном высокотемпературном растворе 4.75 вес. % и 7.22 вес. % соответственно), при внешнем высоком качестве имели равномерное рассеяние лазерного луча во всем объеме. Кристаллы, полученные в системе IV (7.05 вес. % Na) содержали твердофазные включения, размером до 200 мкм; в свободных от включений областях кристалла также наблюдалось рассеяние лазерного излучения. В кристаллах, выращенных в системе V (3.11 вес. % Na), рассеяния лазерного излучения не наблюдается, что подтверждено



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма системы  $BaB_2O_4$  –  $NaBaBO_3$

многими десятками ростовых экспериментов. К некоторым недостаткам системы, пожалуй, можно отнести невысокое значение коэффициента выхода и происходящую на определенном этапе ростового процесса потерю устойчивости фронта кристаллизации и следующий за этим ячеистый рост. Кристаллы системы VI (4.09 вес. % Na) также характеризуются высоким оптическим качеством и при этом более высоким по отношению к системе V экспериментальным коэффициентом выхода. Следует подчеркнуть, что в последовательных ростовых экспериментах в системе VI коэффициент выхода менялся незначительно, что мы связываем с отсутствием в исходном ростовом составе несвязанного фторида бария,

подверженного пирогидролитизу. В то же время присутствие фторидобората  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  позволяет, по-видимому, несколько понизить вязкость высокотемпературного раствора.

На рис. 4 приведена фотография кристалла  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , крайнего члена твердого раствора с «антицеолитной» структурой, выращенного в системе Na, Ba, B // O, F. Представленный на рис. 4 кристалл имеет темно-бордовую окраску. Другим номинально бесцветным классом соединений, по отношению к которым впервые был применен термин «антицеолит», являются соединения группы майонита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  [41–44]. Установлено, что окраска кристаллов  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , выращенных в системе Na, Ba, B // O, F, определяется концентрацией собственных дефектов и зависит от состава исходного высокотемпературного раствора [45]. Кристаллы характеризуются наличием *линейного дихроизма*, т. е. различного поглощения света в зависимости от ориентации вектора световой волны, что позволяет использовать их в качестве поляризаторов в оптических системах [46]. Также установлено, что в зависимости от состава исходного высокотемпературного раствора на порядок изменяется диэлектрическая проницаемость кристаллов  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , которая достигает небывало высоких для кристаллов боратов значений 319(5) [47].

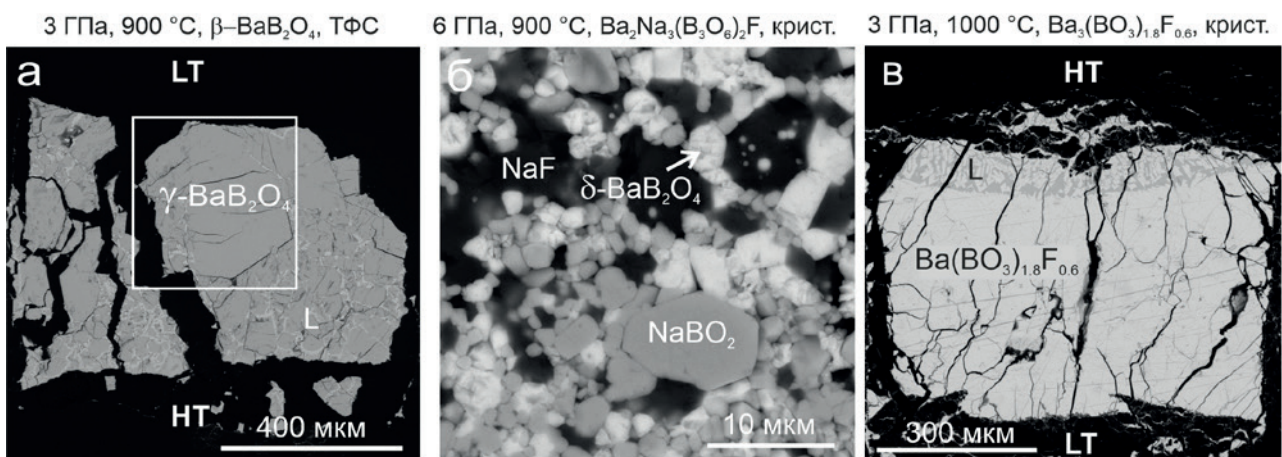
### 3.2. Синтез в условиях высоких давлений и температур

В результате эксперимента с использованием в качестве исходного образца поликристал-



**Рис. 4.** Фотография кристалла  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  ( $P4_2bc$ ),  $28 \times 28 \times 11$  мм, выращенного в системе Na, Ba, B // O, F из состава 38 мол. % BaO, 13 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 13 мол. %  $\text{Ba}_2\text{O}_3$ , 36 мол. %  $\text{BaF}_2$

лического  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , синтезированного методом твердофазного синтеза, при 3 ГПа, 900 °С был получен монокристалл  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  размером около 350 мкм, пригодный для рентгеноструктурного анализа (рис. 5а). Литерой L на рис. 5а обозначена область частичного плавления (закаленный расплав). Установлено, что полученный кристалл представляет собой *новую высокобарическую модификацию*  $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , кристаллизующуюся в центросимметричной пространственной группе  $P2_1/n$ ,  $a = 4.6392(4)$  Å,  $b = 10.2532(14)$  Å,  $c = 7.066(1)$  Å,  $\beta = 91.363(10)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Структура внесена в базу данных CCDC, № 2106970. Уникальной особенностью структуры является присут-



**Рис. 5.** Изображение в обратных электронах продуктов синтеза в условиях высоких давлений и температур: (а) синтез при 3 ГПа, 900 °С, исходный образец –  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , полученный методом твердофазного синтеза (ТФС); (б) синтез при 6 ГПа, 900 °С, исходный образец – растертый кристалл  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ; (в) синтез при 3 ГПа, 1000 °С, исходный образец – растертый кристалл  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$ . L – закаленный расплав, LT и HT – низко- и высокотемпературные зоны образца соответственно



ствии группы  $[B_2O_6]$  из реберносвязанных тетраэдров. В структуре  $\gamma$ - $BaV_2O_4$  исчезает метаборатное кольцо и появляются двойные бесконечные цепочки  $[\infty[B_4O_4O_{8/2}]]$  вдоль оси  $a$ , сложенные группами  $[B_2O_6]$ , соединенными двумя  $[BO_3]$  треугольниками. Фаза  $\gamma$ - $BaV_2O_4$  характеризуется наименьшим расстоянием между атомами бора реберносвязанных тетраэдров среди известных соединений, 1,984 Å, соответствующие углы составляют 95.5° и 105.5° [24,48].

Впервые реберносвязанные тетраэдры были обнаружены в 2002 году в соединении  $Dy_4V_6O_{15}$ , синтезированном при 8 ГПа и 1000 °С группой под руководством проф. Хупперца [49]. Открытие реберносвязанных тетраэдров привело к пересмотру одного из основных правил кристаллохимии боратов: до недавнего времени считалось, что полимеризация в боратах может происходить только через вершины [50]. К настоящему моменту известно ограниченное число структурных типов боратов с реберносвязанными тетраэдрами, синтезированных при высоких давлениях группой проф. Хупперца [51, 52], а также соединения  $KZnB_3O_6$  [53],  $Li_4Na_2CsB_7O_{14}$  [54],  $BaZnV_4O_8$  [55] и др., синтезированные при атмосферном давлении. Учение о кристаллохимии жестких борокислородных групп, образованных реберносвязанными тетраэдрами, только развивается, информация о свойствах этих соединений крайне ограничена [56]. Так, в работе [54] отмечается, что соединение  $Li_4Na_2CsB_7O_{14}$  проявляет необычную анизотропию термического расширения, соединение  $BaZnV_4O_8$  одновременно характеризуется высоким двулучепреломлением  $\Delta n = 0.14$  на длине волны 589.3 нм и большой шириной запрещенной зоны [55], а люминофор на его основе  $BaZnV_4O_8: Tb^{3+}, Eu^{3+}$  характеризуется исключительной термической стабильностью (90.2 % при 423 К) [57].

Согласно расчетам, четвертая модификация  $\delta$ - $BaV_2O_4$  с предполагаемой структурой  $Pa\bar{3}$ , структурной  $CaB_2O_4$ - $Pa\bar{3}$  [15], устойчива при давлении выше 6.1 ГПа. С целью получения кристаллов  $\delta$ - $BaV_2O_4$  нами проведен эксперимент при давлении 6 ГПа, являющимся предельно достижимым давлением на многопуансонном гидравлическом прессе «Discoverer-1500» DIE-типа на данный момент. В качестве исходных образцов мы использовали как образцы  $\beta$ - $BaV_2O_4$ , синтезированные методом твердофазного синтеза, так и растертые кристаллы. Спектры КР синтезированных кристаллов  $BaV_2O_4$  совпали со спектрами  $\gamma$ - $BaV_2O_4$ . Однако нам все-таки удалось экс-

периментально подтвердить существование четвертой  $\delta$ - $BaV_2O_4$  модификации при исследовании соединения  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ . При 6 ГПа, 900 °С при использовании в качестве исходного образца растертых кристаллов  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ , в синтезированном образце присутствуют фазы  $BaV_2O_4$ ,  $NaBO_2$  и  $NaF$  (рис. 5б), которые были идентифицированы сочетанием методов энергодисперсионной рентгеновской и КР спектроскопии. При этом фаза  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$  полностью исчезает [27]. Малый размер образовавшихся кристаллов не позволил нам провести рентгеноструктурные исследования. Результаты исследования синтезированной фазы  $BaV_2O_4$  методом КР спектроскопии представлены в разделе 3.3.

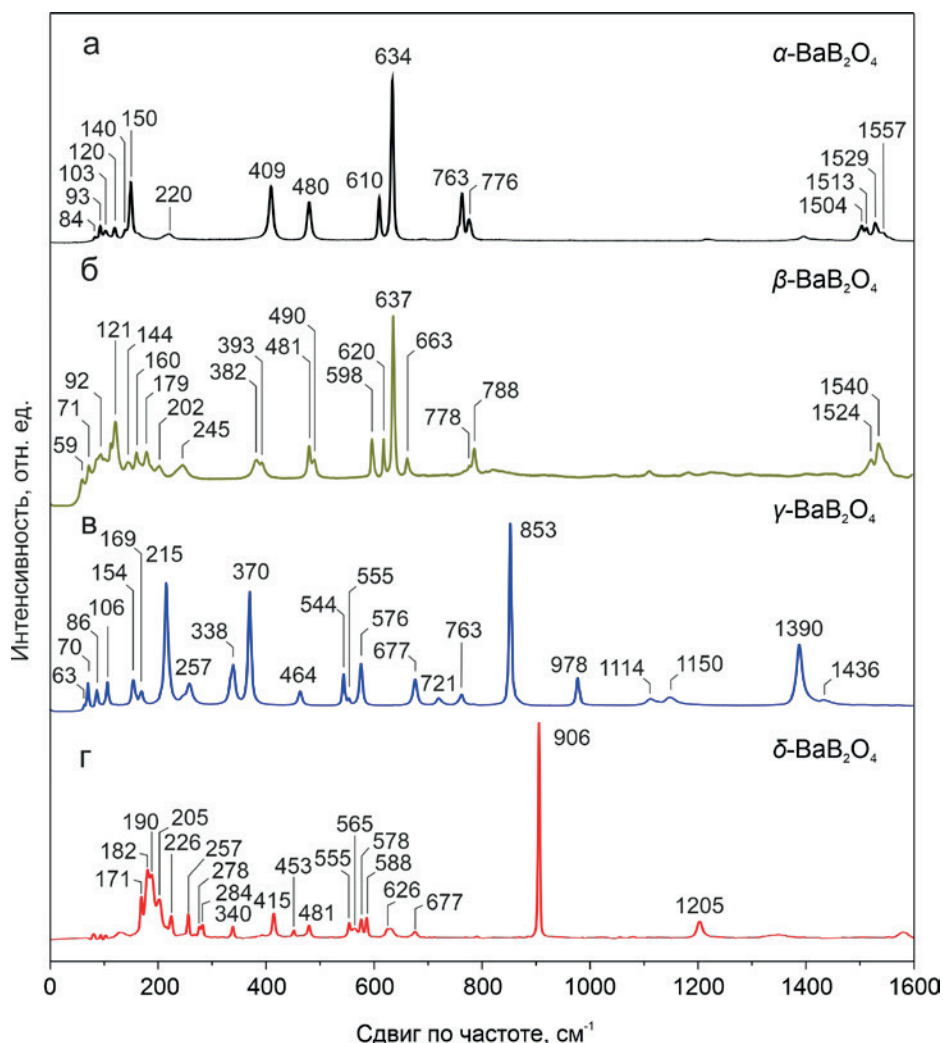
Проведены первые эксперименты по изучению устойчивости боратов с «антицеолитной» структурой в условиях высоких давлений. В эксперименте при 3 ГПа, 1000 °С при использовании в качестве исходного образца растертых кристаллов  $Ba_3(BO_3)_{1.8}F_{0.6}$  получен монофазный образец близкого состава, также в образце можно выделить область частичного плавления (закаленный расплав) (рис. 5с). Установлено, что составы исходного и синтезированного образцов близки, при этом КР спектры образцов различаются, что позволяет предположить фазовый переход и требует дальнейшего исследования.

### 3.3. Спектры комбинационного рассеяния полиморфных модификаций $BaV_2O_4$

На рис. 6 приведены КР спектры всех четырех известных к настоящему времени полиморфных модификаций  $BaV_2O_4$ . Основой структуры  $\alpha$ - $BaV_2O_4$  ( $R\bar{3}c$ ) [58] и  $\beta$ - $BaV_2O_4$  ( $R3c$ ) [59] является метаборатное кольцо  $[B_3O_6]^{3-}$ , сложенное тремя связанными через вершину  $[BO_3]$  треугольниками. Традиционно для метаборатов наиболее интенсивное колебание в спектре КР соответствует так называемой дышащей моде метаборатного кольца, положение которой слабо зависит от состава соединения. Так, для  $\alpha$ - $BaV_2O_4$  это колебание наблюдается при  $634\text{ см}^{-1}$  (рис. 6а), для  $\beta$ - $BaV_2O_4$  – при  $637\text{ см}^{-1}$  (рис. 6б), для  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  – при  $628\text{ см}^{-1}$  [27],  $NaBO_2$  ( $R\bar{3}c$ ) – при  $626\text{ см}^{-1}$  [60].

Спектр  $\beta$ - $BaV_2O_4$  (рис. 6б) хорошо согласуется с литературными данными, в частности, с данными работы [61], в которой авторы описывают внешние моды на частотах 58, 73, 99, 124, 172 и  $197\text{ см}^{-1}$ , а также внутренние моды на частотах 598, 620, 770, 788, 1499, 1526 и  $1541\text{ см}^{-1}$  метаборатного кольца  $[B_3O_6]^{3-}$ . В работе [62] наи-





**Рис. 6.** Спектры комбинационного рассеяния четырех полиморфных модификаций  $\text{BaB}_2\text{O}_4$

более интенсивные пики при 390, 498, и  $620\text{ см}^{-1}$  в спектрах  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  при температурах от 300 до  $1100\text{ К}$  авторы связывают с внутренними деформационными колебаниями  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ ; с повышением температуры пики монотонно сдвигаются в область более низких частот.

В структуре  $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ( $P2_1/n$ ) можно выделить бесконечные двойные цепочки из реберно связанных тетраэдров, связанных  $[\text{BO}_3]$ -треугольниками [26]. Экспериментальное и численное исследование КР спектров показало, что наиболее интенсивная полоса на частоте  $853\text{ см}^{-1}$  соответствует дышащей моде кольца  $(^4\text{B}-\text{O})-(^4\text{B}-\text{O})$ , образованного двумя реберно связанными тетраэдрами. Полосы  $1436$ ,  $1390$ ,  $1150$  и  $1114\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным модам  $(^3\text{B}-\text{O})$ . Полосы в диапазоне  $770\text{--}300\text{ см}^{-1}$  представляют собой смешанные либрационные и деформационные моды групп  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$ , а ниже  $300\text{ см}^{-1}$  - смешанные внешние либрационные и трансляционные

моды  $[\text{BO}_3]$  треугольников и атомов бария. Более детально наблюдаемые в КР спектре колебания рассмотрены в работе [26]. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что положение и интенсивность колебания, отвечающего дышащей моде кольца  $(^4\text{B}-\text{O})-(^4\text{B}-\text{O})$ , существенным образом зависят от строения боркислородного анионного комплекса в целом. Так, в соединении с  $\text{KZnB}_5\text{O}_6$  наиболее интенсивное колебание наблюдается при  $723\text{ см}^{-1}$  [52], в соединении  $\text{HP-KB}_3\text{O}_5$  – при  $760\text{ см}^{-1}$  [51].

Как отмечалось выше, малый размер синтезированных кристаллов  $\delta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  не позволил провести монокристалльные рентгеноструктурные исследования. Согласно *ab initio* расчетам, модификация  $\delta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  изоструктурна  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Pa}\bar{3}$  [15]. Можно предположить, что наиболее интенсивное колебание при  $906\text{ см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями  $[\text{BO}_4]$  тетраэдра.

С применением численных методов установлено, что в ряду  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  происходит последовательное увеличение ширины запрещенной зоны,  $6.315 \rightarrow 6.468 \rightarrow 7.045 \rightarrow 7.340$  эВ соответственно. Отметим, что расчетные значения ширины запрещенной зоны для  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  модификаций хорошо согласуются с определенными экспериментально. Расчетная фазовая  $PT$ -диаграмма  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  представлена в работе [48].

#### 4. Выводы

Многолетние исследования фазовых равновесий в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F с целью оптимизации состава растворителя для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  позволяют заключить, что воспроизводимы кристаллы высокого оптического качества могут быть получены при использовании составов систем  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaBaBO}_3$  и  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaBaBO}_3$ – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ . В условиях высоких давлений и температур с использованием многопуансонного гидравлического пресса «Discoverer-1500» ДИЕ-типа синтезированы две новые полиморфные модификации  $\gamma$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  со структурой  $P2_1/n$  (CCDC, № 2106970) и  $\delta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  с предполагаемой структурой  $Pa\bar{3}$ . Уникальной особенностью структуры  $\gamma$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  является присутствие группы  $[\text{B}_2\text{O}_6]$  из реберносвязанных тетраэдров. Обе модификации охарактеризованы с применением метода комбинационного рассеяния света.

Системе Na, Ba, B // O, F также принадлежит область составов твердого раствора с «антицеолитной» структурой, состав которого в данной системе может быть представлен как  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[(\text{F}_{2-x})(\text{BO}_3)_{1-x}][(\text{F}_{4-x})(\text{NaF}_{4-y})(\text{BO}_3)_{1-x-y}]$ , где  $x + y \leq 1$ . Экспериментально установленные фазы  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$  и  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ . Кристаллы характеризуются дихроичными свойствами, которые зависят от состава исходного высокотемпературного раствора; диэлектрическая проницаемость  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  достигает небывало высоких для кристаллов боратов значений 319(5). Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$  испытывает в условиях высоких давлений фазовый переход, характер которого требует дальнейшего исследований.

#### Заявленный вклад авторов

Беккер Т. Б. – идея, написание статьи, научное редактирование текста, экспериментальные исследования, руководитель гранта; Давы-

дов А. В. – экспериментальные исследования, исполнитель гранта; Сагатов Н. Е. – численные и экспериментальные исследования.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Chen C., Wu B., Jiang A., You G. A new-type ultraviolet SHG crystal –  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . *Materials Science, Physics Science in China Series B*. 1985;28: 235–243. <https://doi.org/10.1360/yb1985-28-3-235>
2. Perlov D., Livneh S., Czechowicz P., Goldgirsh A., Loiacono D. Progress in growth of large  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2011;46: 651–654. <https://doi.org/10.1002/crat.201100208>
3. Mutailipu M., Poeppelmeier K. R., Pan S. Borates: A rich source for optical materials. *Chemical Reviews*. 2021;121: 1130–1202. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
4. Fedorov P. P., Kokh A. E., Kononova N. G., Barium borate beta- $\text{BaB}_2\text{O}_4$  as a material for nonlinear optics. *Russian Chemical Reviews* 2002;71(8): 651–671. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n08ABEH000716>
5. Chen C., Sasaki T., Li R.,... Kaneda Y. *Nonlinear optical borate crystals, principles and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012. 387 p. <https://doi.org/10.1002/9783527646388>
6. Feigelson R. S., Raymakers R. J., Route R. K. Solution growth of barium metaborate crystals by top seeding. *Journal of Crystal Growth*. 1989;97: 352–366. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90217-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90217-0)
7. Nikolov V., Peshev P. On the growth of  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) single crystals from hightemperature solutions: I. Study of solvents of the  $\text{BaO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  system. *Journal of Solid State Chemistry*. 1992;96: 48–52. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(05\)80295-6](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(05)80295-6)
8. Tang D.Y., Zeng W. R., Zhao Q. L. A study on growth of  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystals. *Journal of Crystal Growth*. 1992;123: 445–450. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90605-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90605-1)
9. Fedorov P. P., Kokh A. E., Kononova N. G., Bekker T. B. Investigation of phase equilibria and growth of BBO ( $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) in  $\text{BaO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{Na}_2\text{O}$  ternary system. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310: 1943–1949. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2007.11.119>
10. Roth M., Perlov D. Growth of barium borate crystals from sodium fluoride solutions, *Journal of Crystal Growth*. 1996;169: 734–740. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00450-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00450-2)
11. Chen W., Jiang A., Wang G. Growth of high-quality and large-sized  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystal. *Journal of Crystal Growth*. 2003;256: 383–386. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01358-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01358-7)
12. Perlov D., Livneh S., Czechowicz P., Goldgirsh A., Loiacono D. Progress in growth of large  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2011;46: 651–654. <https://doi.org/10.1002/crat.201100208>

13. Bekker T. B., Kokh A. E., Kononova N. G., Fedorov P. P., Kuznetsov S. V. Crystal growth and phase equilibria in the  $BaB_2O_4$ -NaF system. *Crystal Growth and Design*. 2009;9: 4060–4063. <https://doi.org/10.1021/cg9002675>
14. Sagatov N. E., Bekker T. B., Podborodnikov I. V., Litasov K. D. First-principles investigation of pressure-induced structural transformations of barium borates in the  $BaO$ - $B_2O_3$ - $BaF_2$  system in the range of 0–10 GPa. *Computational Materials Science*. 2021;199: 110735. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110735>
15. Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D. The crystal structure of the high-pressure phase  $CaB_2O_4$  (IV), and polymorphism in  $CaB_2O_4$ . *Acta Crystallographica B*. 1969;25: 965–970. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003256>
16. Беккер Т. Б., Федоров П. П., Кох А. Е. Фазообразование в системе  $BaB_2O_4$ - $BaF_2$ . *Кристаллография*. 2012;57(4): 643–647. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17759264>
17. Jiang A., Cheng F., Lin Q., Cheng G., Zheng Y. Flux growth of large single crystals of low temperature phase barium metaborate. *Journal of Crystal Growth*. 1986;79: 963–969. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90579-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90579-8)
18. Bekker T. B., Kokh A. E., Fedorov P. P. Phase equilibria and beta- $BaB_2O_4$  crystal growth in the  $BaB_2O_4$ - $BaF_2$  system. *CrystEngComm*. 2011;13: 3822–3826. <https://doi.org/10.1039/C1CE05071K>
19. Jänecke E. Über reziproke Salzpaare und doppelt-ternäre Salzgemischungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1913;82: 1–34. <https://doi.org/10.1515/zpch-1913-8202>
20. Tu J. -M. Keszler D. A.  $BaNaBO_3$ . *Acta Crystallographica*. 1995;51(10): 1962–1964. <https://doi.org/10.1107/S010827019400750x>
21. Кох А. Е., Кононова Н. Г., Беккер Т. Б., Федоров П. П., Нигмагулина Е. А., Иванова А. Г. Исследование роста кристаллов  $\beta$ - $BaB_2O_4$  в системе  $BaB_2O_4$ -NaF и новый фторборат  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ . *Кристаллография*. 2009;54(1): 153–158. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11667768>
22. Bekker T. B., Rashchenko S. V., Solntsev V. P., ... Kuznetsov A. B. Growth and optical properties of  $Li_xNa_{1-x}Ba_{12}(BO_3)_7F_4$  fluoride borates with 'anti-zeolite' structure. *Inorganic Chemistry*. 2017;56(9): 5411–5419. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00520>
23. Bekker T. B., Rashchenko S. V., Seryotkin Y. V., Kokh A. E., Davydov A. V., Fedorov P. P.  $BaO$ - $B_2O_3$  system and its mysterious member  $Ba_3B_2O_6$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 2018;101(1): 450–457. <https://doi.org/10.1111/jace.15194>
24. Rashchenko S. V., Bekker T. B., Bakakin V. V., Seryotkin Y. V., Simonova E. A., Goryainov S. V. New fluoride borate with 'anti-zeolite' structure: A possible link to  $Ba_3(BO_3)_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;694: 1196–1200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.119>
25. Zhao J., Li R. K. Two new barium borate fluorides  $ABa_{12}(BO_3)_7F_4$  (A = Li and Na). *Inorganic Chemistry*. 2014;53(5): 2501–2505. <https://doi.org/10.1021/ic4025525>
26. Bekker T. B., Podborodnikov I. V., Sagatov N. E., ... Litasov K. D.  $\gamma$ - $BaB_2O_4$ : high-pressure high-temperature polymorph of barium borate with edge-sharing  $BO_4$  tetrahedra. *Inorganic Chemistry*. 2022;61(4): 2340–2350. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03760>
27. Sagatov N. E., Bekker T. B., Vinogradova Y. G., Davydov A. V., Podborodnikov I. V., Litasov K. D. Experimental and ab initio study of  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$  stability in the pressure range of 0–10 GPa. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2023;30(9): 1846–1854. <https://doi.org/10.1007/s12613-023-2647-0>
28. Shatskiy A., Sharygin I. S., Gavryushkin P. N., ... Ohtani E. The system  $K_2CO_3$ - $MgCO_3$  at 6 GPa and 900–1450 °C. *American Mineralogist*. 2013;98(8-9): 1593–1603. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4407>
29. Беккер Т. Б., Федоров П. П. Новый тип тройных взаимных систем: система Na, Ba //  $BO_2$ , F. *Журнал неорганической химии*. 2014;59(12): 1754–1758. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120058>
30. Bekker T. B., Fedorov P. P., Kokh A. E. The ternary reciprocal system Na, Ba //  $BO_2$ , F. *Crystal Growth and Design*. 2012;12(1): 129–134. <https://doi.org/10.1021/cg2008705>
31. Huang Q. -Z., Liang J. K. The crystal growth of barium borate low temperature phase and the study of phase diagrams of related systems. *Acta Physica Sinica*. 1981;30: 559. (In Chinese). <https://doi.org/10.7498/aps.30.559>
32. Фурманова Н. Г., Максимов Б. А., Молчанов В. Н., Кох А. Е., Кононова Н. Г., Федоров П. П. Кристаллическая структура нового бората бария  $Ba_5(BO_3)_2(B_2O_3)$ . *Кристаллография*. 2006;51(2): 248–253. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9186265>
33. Кох А. Е., Кононова Н. Г., Беккер Т. Б., ... Каргин Ю. Ф. Новый ортоборат натрия-бария  $NaBa_4(BO_3)_5$ . *Журнал неорганической химии*. 2004;49(7): 1078–1082. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17394547>
34. Беккер Т. Б. Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F. Диссертация д-ра геол.-минер. наук. Новосибирск: 2015. 279 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/fazoobrazovanie-i-rost-kristallov-v-chetvernoi-vzaimnoisisteme-na-ba-b-o-f>
35. Беккер Т. Б., Федоров П. П., Кох А. Е. Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F. СО РАН, РФ. Новосибирск; 2016. 214 с. Режим доступа: <https://www.rfbr.ru/library/books/2416/>
36. Carrillo Romo F., Goutaudier C., Guyot Y., ... Fukuda T. *Optical Materials*. 2001;16: 199–206. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00078-1](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00078-1)
37. Hong W., Perlov D., Halliburton L. E. Electron paramagnetic resonance study of  $Ag^0$  atoms and  $Ag^{2+}$  ions in  $\beta$ - $BaB_2O_4$  nonlinear optical crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003;36: 2605–2611. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/21/002>
38. Hong W., Halliburton L. E., Perlov D., Stevens K. T., Route R. K., Feigelson R. S. Observation of paramagnetic point defects in BBO ( $\beta$ - $BaB_2O_4$ ) crystals. *Optical Materials*. 2004;26(4): 437–441. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.08.012>
39. Беккер Т. Б., Кох А. Е., Федоров П. П., Стонога С. Ю. Исследование фазовых равновесий и выращивание кристаллов  $\beta$ - $BaB_2O_4$  в системе  $BaB_2O_4$ - $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ . *Кристаллография*. 2012;57(2): 356–360. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17647396>



40. Fedorov P. P., Kokh A. E., Kononova N. G., Bekker T. B. Investigation of phase equilibria and growth of BBO ( $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) in  $\text{BaO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$  ternary system. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310(7-9): 1943–1949. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.119>
41. Palacios L., Cabeza, A., Bruque S., García-Granda S., Aranda M. A. Structure and electrons in mayenite electrides. *Inorganic Chemistry*. 2008;47(7): 2661–2667. <https://doi.org/10.1021/ic7021195>
42. Kim S. W., Hosono H. Synthesis and properties of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  electride: review of single crystal and thin film growth. *Philosophical Magazine*. 2012;92(19-21): 2596–2628. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.685770>
43. Zhang X., Feng Q., Zhao J., ... Lu Q. Sr-doping enhanced electrical transport and thermionic emission of single crystal  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  electride. *Current Applied Physics*. 2020;20(1): 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.10.008>
44. Li R., Zhang X., Xiao Y., Liu Y. One-step preparation and electrical transport characteristics of single-crystal  $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$  electrides. *Journal of Electronic Materials*. 2020;49: 7308–7315. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08469-0>
45. Bekker T. B., Solntsev V. P., Rashchenko S. V., ... Park-S.-H. Nature of color of the borates with the ‘anti-zeolite’ structure. *Inorganic Chemistry*. 2018;57(5): 2744–2751. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03134>
46. Беккер Т. Б., Солнцев В. П., Елисеев А. П., ... Кузнецов А. Б. Дихроичный материал – фторидоборат с «антицеолитной» структурой. Патент РФ: № 2689596. Оpubл. 28.05.2019, бюл. №16.
47. Bekker T. B., Khamoyan A. G., Davydov A. V., Vedenyapin V. N., Yelisseyev A. P., Vishnevskiy A. V.  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  (NBBF) dichroic crystals: optical properties and dielectric permittivity. *Dalton Transactions*. 2024; 53(29): 12215–12222. <https://doi.org/10.1039/d4dt01380h>
48. Bekker T. B., Davydov A. V., Sagatov N. E. Comparative characteristics of various solvents of the Na, Ba, B/O, F system for the growth of  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystals and PT-diagram of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  polymorphs. *Journal of Crystal Growth*. 2022;599: 126895. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126895>
49. Huppertz H., von der Eltz B. Multianvil high-pressure synthesis of  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ : the first oxoborate with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra. *Journal of the American Chemical Society*. 2002;124(32): 9376–9377. <https://doi.org/10.1021/ja017691z>
50. Grice J. D., Burns P. C., Hawthorne F. C. Borate minerals. II. A hierarchy of structures based upon the borate fundamental building block. *The Canadian Mineralogist*. 1999;37(3): 731–762.
51. Knyrim J. S., Roessner F., Jakob S., ... Huppertz H. Formation of edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra in the high-pressure borate  $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ . *Angewandte Chemie International Edition*. 2007;46(47): 9097–9100. <https://doi.org/10.1002/anie.200703399>
52. Neumair S. C., Vanicek S., Kaindl R., ... Huppertz H.  $\text{HP-KB}_3\text{O}_5$  highlights the structural diversity of borates: corner-sharing  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  groups in combination with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2011;27: 4147–4152. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100618>
53. Jin S., Cai G., Wang W., He M., Wang S., Chen X. Stable oxoborate with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra synthesized under ambient pressure. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010;122(29): 5087–5090. <https://doi.org/10.1002/ange.200907075>
54. Mutailipu M., Zhang M., Li H., ... Pan S.  $\text{Li}_4\text{Na}_2\text{CsB}_7\text{O}_{14}$ : a new edge-sharing  $[\text{BO}_4]_5$ -tetrahedra containing borate with high anisotropic thermal expansion. *Chemical Communications*. 2019;55(9): 1295–1298. <https://doi.org/10.1039/c8cc09422e>
55. Han J., Liu K., Chen L., ... Mutailipu M. Finding a deep-UV borate  $\text{BaZnB}_4\text{O}_8$  with edge-sharing  $[\text{BO}_4]$  tetrahedra and strong optical anisotropy. *Chemistry – A European Journal*. 2023;9(6): 202203000. <https://doi.org/10.1002/chem.202203000>
56. Li J. J., Chen W. F., Lan Y. Z., Cheng J. W. Recent progress in crystalline borates with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra. *Molecules*. 2023;28(13): 5068. <https://doi.org/10.3390/molecules28135068>
57. Liu N., Kong J., Wang Z., Wang Y. Color-tunability and energy transfer of a highly thermal-stable  $\text{BaZnB}_4\text{O}_8$ :  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  phosphor for single-component w-LEDs. *Journal of Molecular Structure*. 2024;1311: 138441. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138441>
58. Mighell A. D., Perloff A., Block S. The crystal structure of the high temperature form of barium borate,  $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ . *Acta Crystallographica*. 1966;20: 819–823. <https://doi.org/10.1107/S0365110X66001920>
59. 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;7(3): 93. <https://doi.org/10.3390/cryst7030093>
60. Воронько Ю. К., Соболев А. А., Шукшин В. Е. Строение боркислородных фрагментов метаборатов щелочных и щелочноземельных металлов в кристаллическом, расплавленном и стеклообразном состояниях. *Неорганические материалы*. 2012;48(7): 837. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17745523>
61. Lu J. Q., Lan G. X., Li B., Yang Y. Y., Wang H. F., Bai C. W. Raman scattering study of the single crystal  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1988;49(5): 519–527. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(88\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(88)90063-7)
62. Liu S., Zhang G., Wan S., ... Wu Y. High-temperature Raman spectroscopy of microstructure around the growing  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystal in the  $\text{BaO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$  system. *Journal of Applied Crystallography*. 2014;47(2): 739–744. <https://doi.org/10.1107/S160057671400377X>

### Информация об авторах

*Беккер Татьяна Борисовна*, д. г.-м. н., профессор РАН, вед. н. с. Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск, Российская Федерация), с. н. с. Новосибирского государственного университета (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3100-5210>

[bekker@igm.nsc.ru](mailto:bekker@igm.nsc.ru), [t.b.bekker@gmail.com](mailto:t.b.bekker@gmail.com)

*Сагатов Нурсултан Ерболулы*, к. ф.-м. н., н. с., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск, Российская Федерация), Новосибирский государственный университет, (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5158-3523>

[sagatovnye@igm.nsc.ru](mailto:sagatovnye@igm.nsc.ru)

*Давыдов Алексей Владимирович*, н. с., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск, Российская Федерация), Новосибирский государственный университет, (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2770-3331>

[adavidov@igm.nsc.ru](mailto:adavidov@igm.nsc.ru), [a.davydov1@nsu.ru](mailto:a.davydov1@nsu.ru)

*Поступила в редакцию 01.07.2024; одобрена после рецензирования 08.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.*