



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.2: 546.273

Научная специальность ВАК - 1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13022>

Двойной борат NaScB_2O_5 : синтез, термическое поведение, электропроводность и электронная структура

А. Н. Соболев^{1,2}, Е. В. Ковтунец^{1,2}, Т. С. Спиридонова^{1,2}, А. Б. Богданов³, А. К. Субанаков^{1,2}✉

¹ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Сахьяновой 8, Улан-Удэ 670047, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова», ул. Смолина 24а, Улан-Удэ 670000, Российская Федерация

³ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского строение 1а, Иркутск 664033, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Двойной борат натрия скандия – NaScB_2O_5 , кристаллическая структура которого решена Бэккером и Хэлдом в 2001 г., остается малоисследованным объектом. Кристаллическая структура имеет широкие каналы, которые могут предполагать ионную проводимость ионов натрия. Исходя из этого, целью исследования стало изучение ионной проводимости данного объекта, а также изучение его термического поведения, измерение ИК спектра и расчет электронной структуры квантово-химическим методом.

Экспериментальная часть: Успешно получен двойной борат натрия скандия NaScB_2O_5 методом твердофазных реакций. Проведены исследования с помощью термического анализа, ИК-спектроскопии, ионной проводимости, теоретических оценок энергии активации, путей переноса ионов и первоначальных расчетов электронной структуры для NaScB_2O_5 .

Выводы: Кристаллографические параметры образца NaScB_2O_5 , полученного методом твердофазного синтеза, уточнены методом Ритвельда: моноклинная сингония (пр. гр. $P2_1/c$), $a = 7.2460(2) \text{ \AA}$, $b = 9.7887(3) \text{ \AA}$, $c = 5.9289(2) \text{ \AA}$, $\beta = 71.318(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 398.37(2) \text{ \AA}^3$, $R_{\text{wp}} = 2.81$, $\text{GOF} = 1.64$. Двойной борат плавится инконгруэнтно при температуре 1090°C . Расчет методом *ab initio* ИК спектра NaScB_2O_5 и сравнение его с экспериментальным показало хорошее совпадение положения пиков, что позволило интерпретировать природу колебаний. Расчетный энергетический барьер по иону кислорода составил 0.998 эВ , значение которого близко к экспериментально определенному 0.9 эВ . Значение ионной проводимости при 1023 K составило $0.6 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$. Ширина запрещенной зоны составила около 6.83 эВ .

Ключевые слова: натрий скандиевый борат, твердофазный синтез, термический анализ, ИК спектроскопия, электропроводность

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 23-23-00451) и частично при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

Благодарности: Авторы выражают благодарность к. ф.-м. н. Шендрику Р. Ю. за помощь в работе с веб-приложением ArDI. Исследования методами РФА, термического анализа, ИК-Фурье-спектроскопии и проводимости проводились с использованием ресурсов Центра коллективного пользования БИП СО РАН. Расчеты *ab initio* проводились на комплексе «Академик В. М. Матросов» Иркутского суперкомпьютерного центра СО РАН [<https://hpc.icc.ru/>].

Для цитирования: Соболев А. Н., Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Богданов А. И., Субанаков А. К. Двойной борат NaScB_2O_5 : синтез, термическое поведение, электропроводность и электронная структура. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 454–463. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13022>

✉ Алексей Карпович Субанаков, subanakov@binm.bscnet.ru

© Соболев А. Н., Ковтунец Е. В., Спиридонова Т. С., Богданов А. И., Субанаков А. К., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Sobolev A. N., Kovtunets E. V., Spiridonova T. S., Bogdanov A. I., Subanakov A. K. Double borate NaScB₂O₅: synthesis, thermal stability, ionic conductivity, IR spectroscopy, and electronic structure. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(3): 454–463. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13022>

1. Введение

Бораты обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, что определяет их значительный потенциал для исследований в различных областях. Они являются превосходными исходными материалами для оптических приложений. Благодаря кристаллографическому разнообразию, широкому диапазону оптической прозрачности и уникальным свойствам, бораты получили широкое признание как нелинейно-оптические материалы в ультрафиолетовой (УФ) и глубокой УФ области [1–7]. В настоящее время в коммерческих целях используются следующие нелинейно-оптические кристаллы: β -BaB₂O₄ [8] и LiB₃O₅ [9]. Кроме вышеперечисленных особое внимание материаловедов занимают следующие нелинейно-оптические кристаллы: CsLiB₆O₁₂ [10], KBe₂B₂O₃F₂ [11], Sr₂Be₂B₂F₇ [12], BiB₃O₆ [13]. Центросимметричные бораты, такие как: α -BaB₂O₄ [14], Ca₃(BO₃)₂ [15], Ba₃YB₉O₁₈ [16], Ca(BO₂)₂ [17], имеющие высокое двулучепреломление, являются перспективными материалами для поляризации света в глубоком УФ-диапазоне.

Пиробораты, содержащие [B₂O₅]⁴⁻ анионную группу, впервые структурно были охарактеризованы в 1950 г. [18]. Пиробораты можно разделить на два класса: щелочно-земельные пиробораты A₂B₂O₅ (A = Mg, Ca, Sr (щелочноземельные металлы)) [19], Li_{3,366}Mg_{0,317}B₂O₅ [20], BaMnB₂O₅ [21] и пиробораты переходных металлов MM'B₂O₅: Co_{2-x}Ni_xB₂O₅ [22], Ni_{1,5}Zn_{0,5}B₂O₅ [23], Co_{1,5}Zn_{0,5}B₂O₅ [23]. Кроме того, существуют пиробораты щелочных Li₂PbB₂O₅ [24] и редкоземельных металлов Pr₂(B₂O₅)(MoO₄) [25]. Бораты, содержащие пироборатную группу – [B₂O₅]⁴⁻, могут считаться одними из наиболее перспективных для двулучепреломления света в глубоком УФ-диапазоне [26]. Для высокого двулучепреломления необходимо, чтобы боратные треугольники в [B₂O₅]⁴⁻ группе были компланарны, т. е. лежали в одной плоскости.

Наш научный интерес привлек двойной пироборат натрия скандия – NaScB₂O₅ [27], кристаллическая структура которого решена на монокристаллах, однако остальные свойства и характеристики не исследованы. Для задач поляризации света (двулучепреломления) данный двойной борат не подойдет, т. к. торсионный

угол между плоскостями боратных треугольников составляет около 30°, что неприемлемо для значимого двулучепреломления. Наличие каналов в кристаллической структуре данного бората предполагает высокую ионную проводимость. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение ионной проводимости данного объекта, а также изучение его термического поведения, характеристика его методом ИК-спектроскопии и расчет электронной структуры квантово-химическим методом.

2. Экспериментальная часть

Для твердофазного синтеза двойного бората использовали следующие реактивы Na₂CO₃ (х.ч.), Sc₂O₃ (х.ч.), H₃BO₃ (х.ч.). Перед синтезом карбонат и оксид отжигали при температуре 500 °С в течение 8 часов для удаления экстрагированной влаги. Реакционная смесь исходных компонентов Na₂CO₃, Sc₂O₃ и H₃BO₃ в соотношении 1:1:4, соответственно, была гомогенизирована в агатовой ступке и отожджена при температуре 300 °С (скорость нагрева 1 °С/мин) в течение 24 часов в муфельной печи для удаления летучих продуктов реакции: CO₂ и H₂O. После отжига реакционная смесь была гомогенизирована и отожджена при 500 °С 24 ч., после чего проводили рентгенофазовый анализ (РФА) смеси. Далее проводили ступенчатый отжиг при температурах 500–600 °С в течение 5 ч и окончательно при 750–800 °С в течение 20 ч с промежуточными перетирами до достижения равновесия. Однофазность продукта реакции и достижение равновесия контролировали РФА.

Дифрактометры D8 ADVANCE (Bruker AXS) и DM-20 (TONGDA) с CuK α -излучением применялись для проведения РФА. Использовались следующие условия съемки: геометрия Брэгга-Брентано, диапазон сканирования от 8 до 80° по 2 θ с шагом 0.02°, температура – комнатная.

Уточнение методом Ритвельда [28] проводили в программном пакете TOPAS 4.2 [29,30].

Термический анализ (дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГ)) выполняли на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter thermal analyser (NETZSCH). Термический анализ проводили в платиновых тиглях в температурном диапазоне 200–1200 °С в токе аргона со скоростью

10 °/мин. Использование Pt–PtRh термопары обеспечивает точность измерения $\pm 1^\circ$.

Теоретическая оценка энергетического барьера и путей ионного транспорта в исследуемом борате выполняли с помощью программного пакета SoftBV [31], который использует карты валентных усилий связей.

Экспериментальное измерение электропроводности NaScB_2O_5 проводили на таблетках ($\varnothing = 10$ мм, $h = 1.6$ мм), полученных прессованием (1 кбар) поликристаллического порошка NaScB_2O_5 и их отжигом при 800 °С в течение 4 ч. Для получения электродов коллоидный раствор платины наносился на обе поверхности таблетки и отжигался при 700 °С в течение 1 часа. Электропроводность измерялась двухконтактным методом (импедансметр Z-1500J, диапазон частот 1 Гц – 1 МГц, температурный диапазон измерений 200–750 °С, скорость нагрева и охлаждения 2 °/мин). Значение энергии активации рассчитывалось из наклона касательной электропроводности в координатах Аррениуса $\lg(\sigma T) - (10^3/T)$.

Ab initio расчеты проводились с использованием пакета программного обеспечения VASP [32], основанного на теории функционала плотности (DFT). В расчетах использовался псевдопотенциальный подход с базисными функциями в виде плоских волн. Предел кинетической энергии 400 эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка волновых векторов $2 \times 1 \times 2$ с центром в точке Г. Позиции атомов сместились при релаксации ячейки силой не более 0.001 эВ/Å. Для расчетов электронной структуры NaScB_2O_5 был использован обменно-корреляционный функционал Perdew–Burke–Ernzerhof (PBEsol) [33]. ИК-спектр был рассчитан в VASP, используя процедуры, входящие в Phonopy code [34]. Для расчетов электронных состояний плотности использовался гибридный функционал HSE06 [35]. График электронных состояний плот-

ности был сгенерирован в [https://github.com/Qi-jingZheng/pyband].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура

Для идентификации целевой фазы и ее чистоты был применен метод Ритвельда. Кристаллическая структура NaScB_2O_5 известна и описана в [27], позиции атомов и их смещения не были уточнены. Все рефлексы на дифрактограмме отнесены к моноклинному двойному борату натрия скандия NaScB_2O_5 (пр. гр. $P2_1/c$) [27] с низкими факторами неадекватности: $R_{\text{wp}} = 2.81\%$, $R_p = 2.12\%$, $R_{\text{exp}} = 1.71\%$, $\chi^2 = 1.64$, $R_B = 1.59\%$. На рис. 1 представлены экспериментальная, рассчитанная и разностная дифрактограммы NaScB_2O_5 . Параметры элементарной ячейки NaScB_2O_5 уточненные в данной работе в сравнении с данными работы [27] и представлены в табл. 1.

Кристаллическая структура NaScB_2O_5 (рис. 2а) состоит из слегка искаженных октаэдров $[\text{ScO}_6]$, которые формируют зигзагообразные цепочки вдоль оси «с», соединяясь через общие ребра. Эти цепочки объединяются между собой через пироборатные группы $[\text{B}_2\text{O}_5]$ и искаженные тетраэдры $[\text{NaO}_4]$. Каждая пироборатная группа соединена с пятью октаэдрами $[\text{ScO}_6]$ и тремя тетраэдрами $[\text{NaO}_4]$. Пироборатная группа состоит из двух плоских треугольников $[\text{BO}_3]$, объединенных через общую кислородную вершину с углом поворота около 40°. На рис. 2б проиллюстрирована проекция на плоскость $(20\bar{1})$, где показаны «широкие каналы», заполненные катионами натрия. Кристаллическая структура NaScB_2O_5 построена по данным [27] в программе Diamond 3.2.

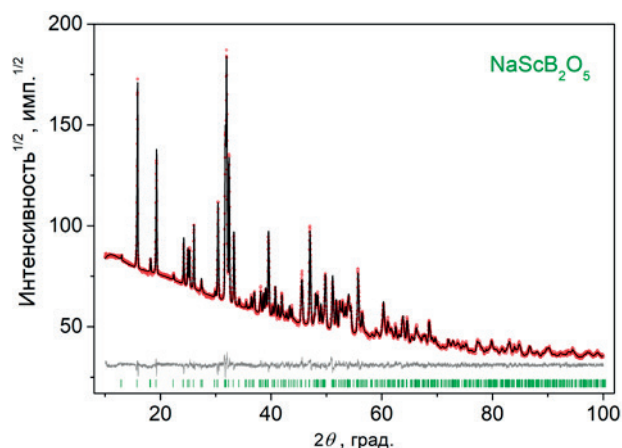


Рис. 1. Экспериментальная (красная), рассчитанная (черная) и разностная (серая) дифрактограммы NaScB_2O_5 , полученные с помощью метода Ритвельда

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки NaScB_2O_5 в сравнении с данными [27]

Пр. гр.	моноклинная $P2_1/c$ [в этой работе]	моноклинная $P2_1/c$ [27]
a , Å	7.2460(2)	7.2339(6)
b , Å	9.7887(3)	9.7966(6)
c , Å	5.9289(2)	5.9233(5)
α , °	90	90
β , °	71.318(1)	71.483(8)
γ , °	90	90
V , Å ³	398.37(2)	398.0

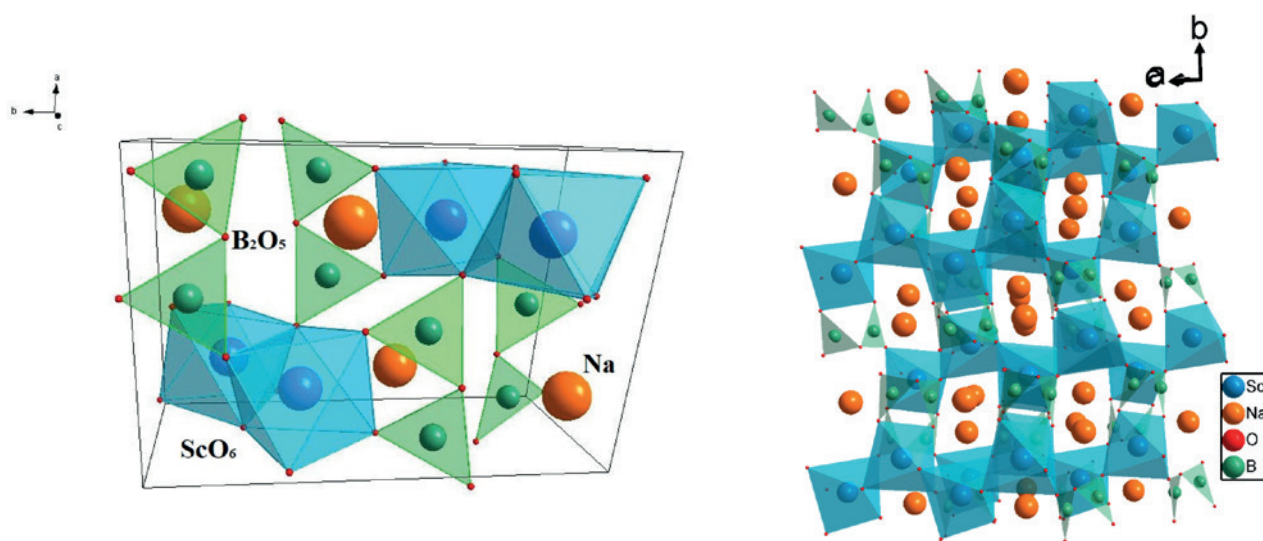


Рис. 2. Кристаллическая структура NaScB_2O_5 (а); проекция кристаллической структуры NaScB_2O_5 на плоскость $(20\bar{1})$ (б)

3.2. Термические свойства

На рис. 3 представлены кривые нагрева и охлаждения двойного бората NaScB_2O_5 в температурном интервале от 200 до 1200 °С. Эндотермический эффект при 1090 °С соответствует температуре плавления двойного бората. На кривой ДСК охлаждения наблюдаются три эндозффекта, соответствующие кристаллизации продуктов разложения NaScB_2O_5 , что может считаться косвенным подтверждением инкогруэнтного плавления данного бората. Дифрактограмма NaScB_2O_5 после плавления представлена в дополнительных материалах (S1), на которой зафиксированы рефлексы следующих соединений: ScBO_3 [01-079-0097], Sc_2O_3 [00-005-0629] и $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [00-053-1124]. Плавление NaScB_2O_5 для РФА проводили в корундовом (Al_2O_3) тигле, что повлекло взаимодействие расплава бората с материалом тигля, поэтому на дифрактограмме обнаружены рефлексы двойного бората алюминия и натрия ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$). Результаты РФА образцов, отожженных при температурах (700, 750, 800, 850, 900, 950 °С) показали наличие только фазы NaScB_2O_5 , что свидетельствует о термической стабильности NaScB_2O_5 при указанных температурах.

3.3. Электропроводность

3.3.1. Теоретическая оценка электропроводности

Потенциальные барьеры и пути ионного транспорта натрия и кислорода оценивались с помощью карт сумм валентных усилий. Согласно расчетам в общую электропроводность NaSc-

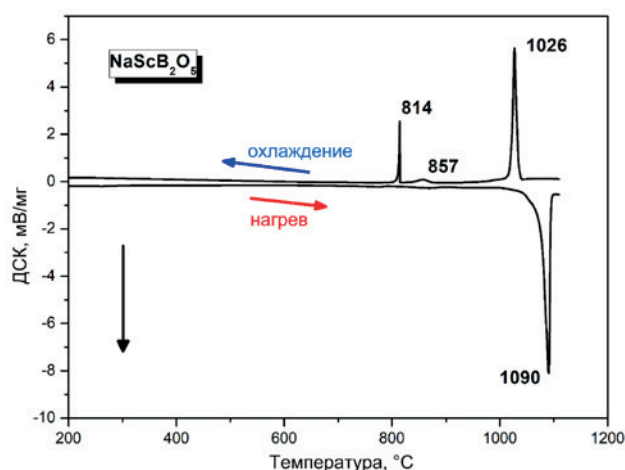


Рис. 3. ДСК кривые NaScB_2O_5

B_2O_5 могут быть вклады как ионов натрия, так и ионов кислорода (табл. 2), указывающие на трехмерную проводимость данных ионов в кристаллической структуре исследуемого бората. Однако барьер двумерной проводимости натрия (0.936 эВ) сопоставим с энергетическим барьером трехмерной проводимости кислорода (0.998 эВ), при этом аналогичный для ионов натрия значительно ниже (1.246 эВ). Энергетический профиль вдоль пути ионов натрия представлен на рис. 4, а расчётные изоповерхности энергетических барьеров ионов натрия и кислорода на рис. 5 и 6.

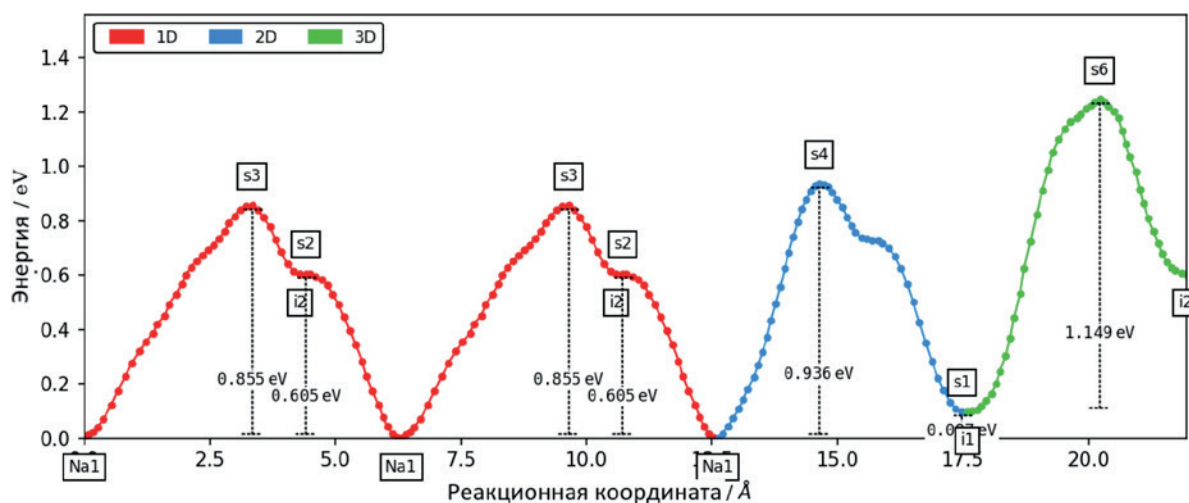
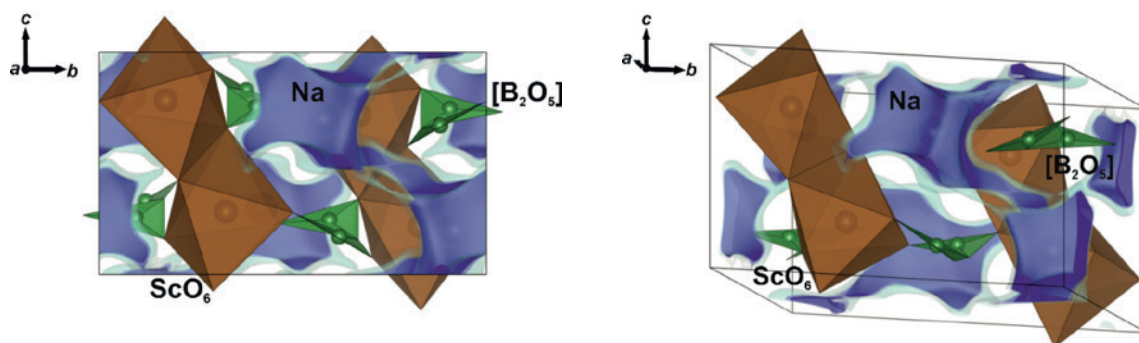
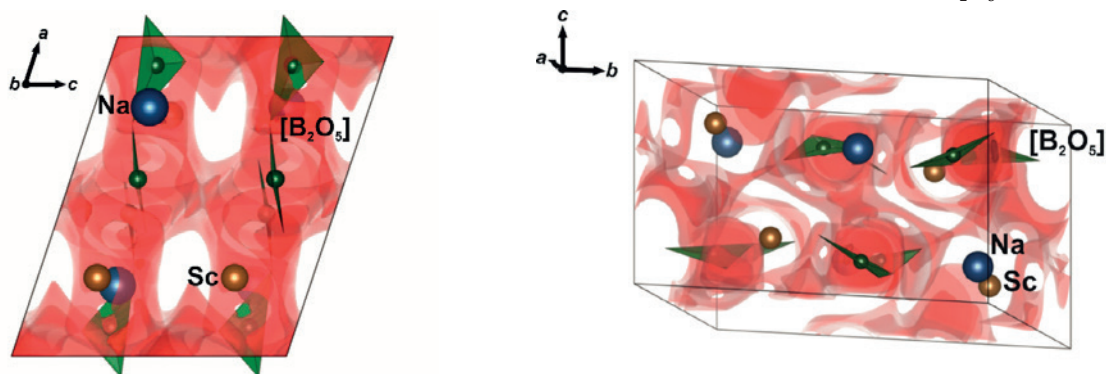
3.3.2. Экспериментальное измерение электропроводности

Температурная зависимость электропроводности представлена на рис. 7 в координа-

Таблица 2. Рассчитанные энергетические барьеры для пробных ионов в NaScB_2O_5

Ион	Энергетический барьер, эВ	Размерность проводимости
Na ⁺	0.856	1D [0,0,1]
	0.936	2D (1,0,0)
	1.246	3D
O ²⁻	0.629	1D [1,0,-1]
	0.998	3D

тах Аррениуса. Полученная зависимость близка к линейной. Проводимость варьирует от $0.6 \cdot 10^{-7}$ См/см (300°C , $E_a = 0.7$ эВ) до $0.6 \cdot 10^{-3}$ См/см (750°C , $E_a = 0.9$ эВ). На рис. 8 изображены спектры импеданса двойного бората. Полученная взаимозависимость $Z''(Z')$ является типичной для ионных проводников с блокирующими электродами, линия в низкочастотной области, отвечающая блокирующим ионный транспорт электродам, так же указывает на ионный характер проводимости.


Рис. 4. Энергетический профиль вдоль пути транспорта иона натрия в структуре NaScB_2O_5

Рис. 5. Рассчитанные изоповерхности энергии активации натрия в структуре NaScB_2O_5

Рис. 6. Рассчитанные изоповерхности энергии активации кислорода в структуре NaScB_2O_5

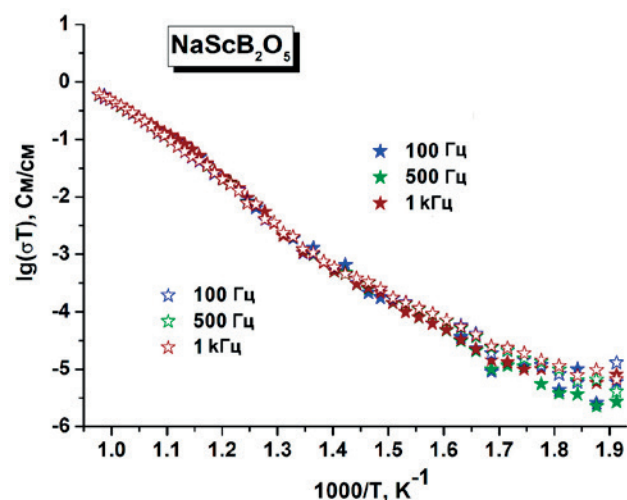


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности NaScB_2O_5

3.4. ИК-спектры

ИК-спектр бората натрия скандия измеряли с целью сравнения со спектрами известных пироборатов и ИК-спектром NaScB_2O_5 , рассчитанным методом *ab initio*. Полоса при 1323 см^{-1} относится к антисимметричным валентным колебаниям VO_3 группы, тогда как полосы при 1130 , 989 и 856 см^{-1} – симметричным валентным колебаниям связей В – О в VO_3 группе. Полосы око-

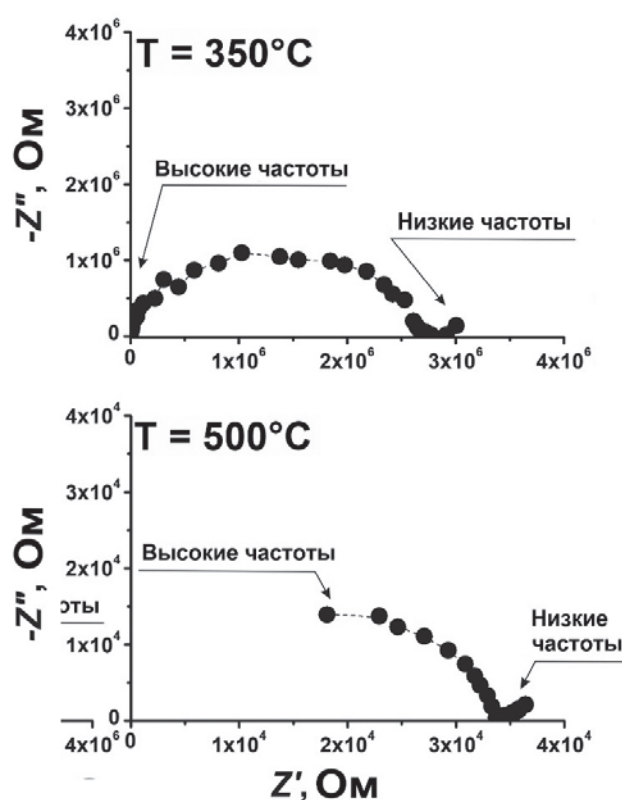


Рис. 8. Профили импеданса NaScB_2O_5 , измеренные при разных температурах

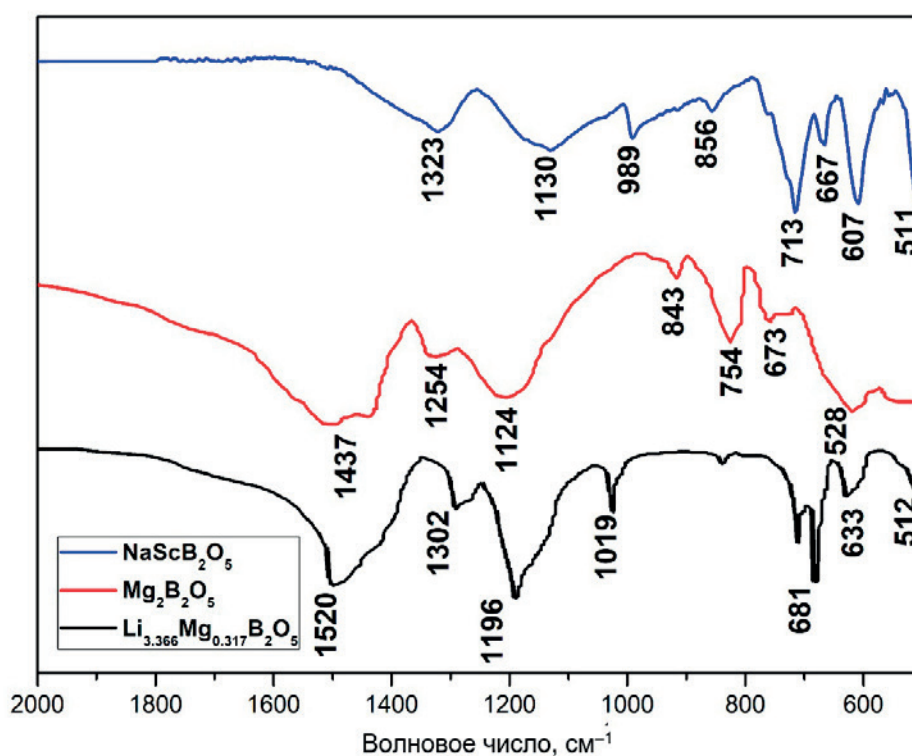


Рис. 9. ИК спектры NaScB_2O_5 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ and $\text{Li}_{3.366}\text{Mg}_{0.317}\text{B}_2\text{O}_5$ [20]

ло 713, 667, 607 см^{-1} относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям VO_3 группы, а полоса при 511 см^{-1} к деформационному колебанию в плоскости. Таким образом, ИК-спектры дополнительно подтвердили треугольную координацию бора, найденную из решения кристаллической структуры NaScB_2O_5 . Кроме того, с помощью интернет приложения ArDI (<https://ardi.fmm.ru/>) проведено сравнение полученного ИК-спектра NaScB_2O_5 с ИК-спектрами минералов [36]. В результате поиска были обнаружены следующие минералы со сходным ИК-спектром: суанит, шимазакиит, клинокурчатовит и курчатовит (S2). Все вышеперечисленные минералы относятся к боратам с пирогруппой – B_2O_5 . Дополнительно методом *ab initio* рассчитан ИК-спектр NaScB_2O_5 . Сравнение показало относительно хорошее совпадение положения пиков поглощения расчётного спектра с экспериментальным (рис. 10). Как видно из рис. 10, наблюдается различие интенсивностей расчетного и экспериментального спектров. Несоответствие интенсивностей между рассчитанным и экспериментальным ИК-спектрами, по нашему мнению, вызвано, во-первых, использованием в расчете гармонического приближения, во-вторых, пренебрежением температурными эффектами, т. к. методика расчета подразумевает расчет при абсолютном нуле. Тем не менее, из рисунка видно хорошее совпадение между рассчитанными и измеренными положениями пиков, что позволило интерпретировать природу колебаний.

3.5. Электронная структура

Кристаллическая решетка NaScB_2O_5 прошла релаксацию до минимума полной энергии. Кри-

сталлическая структура NaScB_2O_5 была оптимизирована в рамках теории функционала плотности с функционалом PBEsol. Вектора решетки были зафиксированы на значениях, определенных экспериментально, а позиции атомов релаксировались до тех пор, пока максимальная компонента сил, действующих на атомы, не стала меньше 0.001 эВ/Å. После релаксации геометрии объём элементарной ячейки не изменился, однако атомы значительно сместились со своих первоначальных положений. Максимальные смещения атомов Na составили 0.062 Å, Sc – 0.016 Å, В – 0.032 Å и О – 0.054 Å. Затем, используя оптимизированную кристаллическую решётку, с помощью теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного взаимодействия HSE06 была рассчитана зонная структура вещества. На рис. 11 представлено распределение электронной плотности NaScB_2O_5 . Потолок валентной зоны занимают в основном O-2p орбитали. Дно зоны проводимости состоит в основном из 4d-орбиталей скандия. Ширина запрещённой зоны составляет примерно 6 эВ.

4. Заключение

Двойной натрий скандиевый борат NaScB_2O_5 получен методом твердофазного синтеза. Кристаллографические параметры синтезированного образца были уточнены с использованием метода Ритвельда. Температура инконгруэнтного плавления составила 1090 °С. Сравнение экспериментального и расчетного ИК-спектров показало хорошее совпадение положения пиков, что позволило интерпретировать природу колебаний. С помощью карт сумм валентных усилий проведен расчет энергетических барье-

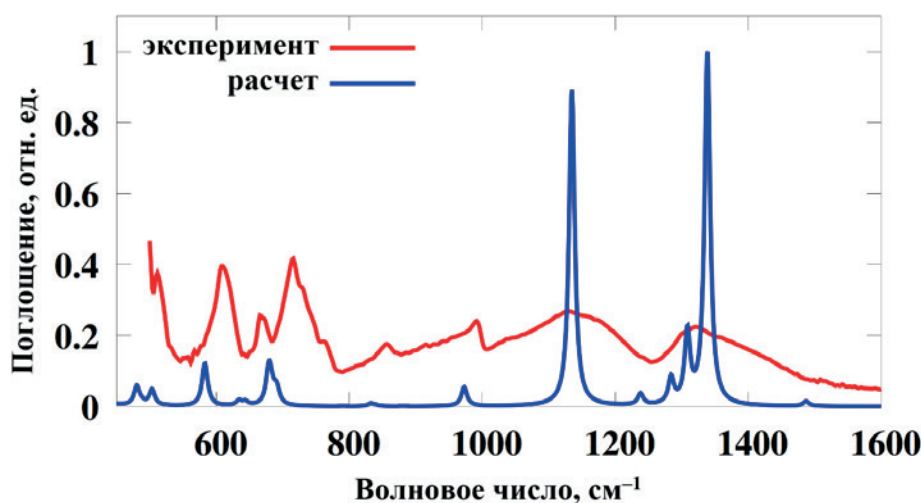


Рис. 10. Измеренный и рассчитанный спектр NaScB_2O_5

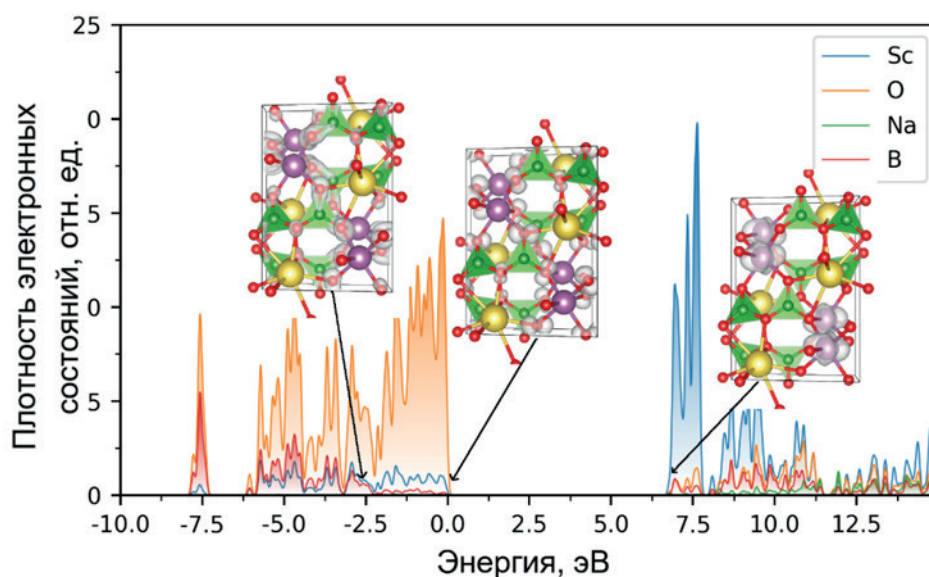


Рис. 11. Электронная плотность состояний NaScB_2O_5

ров и путей ионного транспорта ионов натрия и кислорода, согласно которым наиболее вероятным считается трехмерная проводимость по кислороду (0.998 эВ) и двумерная по натрию (0.936 эВ). Экспериментальные измерения электропроводности согласуются с расчётными данными ($E_a = 0.9$ эВ). Значение ионной проводимости NaScB_2O_5 составляет $0.6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 750 °С. Ширина запрещенной зоны равна 6.83 эВ.

Дополнительные материалы к статье публикуются в электронной версии на сайте журнала.

Заявленный вклад авторов

Соболев А. Н. – иллюстрации, проведение исследования, написание текста. Ковтунец Е. В. – концепция исследования, развитие методологии. Спиридонова Т. С. – иллюстрации, проведение исследования, написание текста. Богданов А. И. – иллюстрации, проведение исследования, написание текста. Субанакон А. К. – написание и редактирование текста, научное руководство.

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. Huang C., Mutailipu M., Zhang F., ... Pan S. Expanding the chemistry of borates with functional $[\text{BO}_2]^-$ anions. *Nature Communications*. 2021;12: 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22835-4>

2. Li S., Li W., Li X., ... Li C. A bifunctional primitive strategy induces enhancements of large second harmonic generation and wide UV transmittance in rare-earth borates containing $[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ groups. *Chemical Science*. 2024;15: 8959–8965. <https://doi.org/10.1039/d4sc01853b>

3. Wu H., Wei Z., Hu Z., Wang J., Wu Y., Yu H. Assembly of π -conjugated $[\text{B}_3\text{O}_6]$ units by mer-isomer $[\text{YO}_3\text{F}_3]$ octahedra to design a UV nonlinear optical material, $\text{Cs}_2\text{Yb}_3\text{O}_6\text{F}_2$. *Angewandte Chemie*. 2024;136. <https://doi.org/10.1002/ange.202406318>

4. Zhang W., Hou X., Han S., Pan S. Toward the ultraviolet (UV) or deep-UV nonlinear optical crystals: the combination of π -conjugated planar $[\text{XY}_3]$ and tetrahedral $[\text{XY}_4]$. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024;505: 215664. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215664>

5. Li Q.-F., Chen W.-F., Lan Y.-Z., Cheng J.-W. Recent progress in ultraviolet and deep-ultraviolet nonlinear optical aluminoborates. *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 2023;42(3): 100036. <https://doi.org/10.1016/j.cjsc.2023.100036>

6. Kang L., Lin Z. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals: concept development and materials discovery. *Light: Science & Applications*. 2022;11: 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00899-1>

7. Halasyamani P. S. Zhang W. Viewpoint: inorganic materials for UV and deep-UV nonlinear-optical applications. *Inorganic Chemistry*. 2017;56: 12077–12085. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02184>

8. Chen C., Li R. The anionic group theory of the nonlinear optical effect and its applications in the development of new high-quality nlo crystals in the borate series. *International Reviews in Physical Chemistry*. 1988;8: 65–91. <https://doi.org/10.1080/01442358909353223>

9. Chen C., Wu Y., Jiang A., ... Lin S. New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 . *Journal of the Optical Society of America B*. 1989;6(4): 616. <https://doi.org/10.1364/josab.6.000616>

10. Mori Y., Kuroda I., Nakajima S., Sasaki T., Nakai S. New nonlinear optical crystal: cesium lithium borate. *Applied Physics Letters*. 1995;67: 1818–1820. <https://doi.org/10.1063/1.115413>
11. Chen C. T., Wang G. L., Wang X. Y., Xu Z. Y. Deep-UV nonlinear optical crystal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ -discovery, growth, optical properties and applications. *Applied Physics B*. 2009;97: 9–25. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3554-4>
12. Chen C., Wang Y., Wu B., Wu K., Zeng W., Yu L. Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$. *Nature*. 1995;373: 322–324. <https://doi.org/10.1038/373322a0>
13. Fröhlich R., Bohatý L., Liebertz J. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. Die Kristallstruktur von Wismutborat, BiB_3O_6 . 1984;40: 343–344. <https://doi.org/10.1107/S0108270184004078>
14. Guoqing Z., Jun X., Xingda C., Fuxi G. Growth and spectrum of a novel birefringent α - BaB_2O_4 crystal. *Journal of Crystal Growth*. 1998;191(3): 517–519. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00162-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00162-6)
15. Zhang S., Wu X., Song Y., Ni D., Hu B., Zhou T. Growth of birefringent $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ crystals by the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*. 2003;252: 246–250. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00867-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00867-4)
16. Ming H., Xiaolong C., Yuping S., Jun L., Jingtai Z., Chengjun D. $\text{YBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$: a promising scintillation crystal. *Crystal Growth and Design*. 2007;7(2): 199–201. <https://doi.org/10.1021/cg0606141>
17. Chen X., Zhang B., Zhang F., Pan S. Designing an excellent deep-ultraviolet birefringent material for light polarization. *Journal of the American Chemical Society*. 2018;140: 16311–16319. <https://doi.org/10.1021/JACS.8B10009>
18. Berger S. V., Hassel O., Webb M., Rottenberg M. The crystal structure of cobaltpyroborate. *Acta Chemica Scandinavica*. 1950;4: 1054–1065. <https://doi.org/10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.04-1054>
19. Cheng W. D., Zhang H., Zheng F. K., Chen J. T., Zhang Q. E., Pandey R. Electronic structures and linear optics of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (A = Mg, Ca, Sr) pyroborates. *Chemistry of Materials*. 2000;12: 3591–3594. <https://doi.org/10.1021/cm000188l>
20. Zhou C., Cheng J., Li H., Beysen S. $\text{Li}_{3.366}\text{Mg}_{0.317}\text{B}_2\text{O}_5$: the first pyroborate in the Li_2O - MgO - B_2O_3 system. *Inorganic Chemistry Communications*. 2018;93: 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.05.018>
21. Maschmeyer E. M., Sanjeewa L. D., Ranmohotti G. S. Crystal structure of BaMnB_2O_5 containing structurally isolated manganese oxide sheets. *Acta Crystallogr Sect E Crystallogr Commun*. 2016;72: 1315–11320. <https://doi.org/10.1107/S2056989016013074>
22. Platonov M. S., Ivanova N. B., Kazak N. V., Ovchinnikov S. G. Crystal structure and magnetism of $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_5$ pyroborate. *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics*. 2011;4: 298–307. Режим доступа: <https://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/2425/platonov.pdf?sequence=1>
23. Busche S., Bluhm K. Synthese und Kristallstruktur der ersten zinkhaltigen Pyroborate $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{B}_2\text{O}_5)$ und $\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{B}_2\text{O}_5)$. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1995;50(10): 1445–1449. <https://doi.org/10.1515/znB-1995-1003>
24. Yan J., Chu D., Chen Z., Han J. $\text{Li}_2\text{PbB}_2\text{O}_5$: a pyroborate with large birefringence induced by the synergistic effect of stereochemical active lone pair cations and π -conjugated $[\text{B}_2\text{O}_5]$ groups. *Inorganic Chemistry*. 2022;61(46): 18795–801. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03469>
25. Held P., Becker P. Diprasedymium(III) pyroborate molybdate(VI), $\text{Pr}_2(\text{B}_2\text{O}_5)(\text{MoO}_4)$. *Crystallographic Communications*. 2008;64(6). <https://doi.org/10.1107/S1600536808010386>
26. Zhang M., An D., Hu C., Chen X., Yang Z., Pan S. Rational design via synergistic combination leads to an outstanding deep-ultraviolet birefringent $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_5$ material with an unvalued B_2O_5 functional gene. *Journal of the American Chemical Society*. 2019;141: 3258–3264. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13402>
27. Becker P., Held P. Crystal structure of sodium scandium borate, NaScB_2O_5 . *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*. 2001;216(1-4): 35. <https://doi.org/10.1524/NCRS.2001.216.14.35>
28. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2: 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>
29. Coelho A. A. Topas: general profile and structure analysis software for powder diffraction data. Bruker AXS, 2005.
30. Dinnebier R. E., Leineweber A., Evans J. Rietveld refinement practical powder diffraction pattern analysis using TOPAS. 2019. <https://doi.org/10.1515/9783110461381-201>
31. Chen H., Wong L. L., Adams S. SoftBV – a software tool for screening the materials genome of inorganic fast ion conductors. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2019;75: 18–33. <https://doi.org/10.1107/S2052520618015718>
32. Kresse G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995;192–193: 222–229. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00355-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00355-X)
33. Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., ... Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*. 2008;100: 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
34. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*. 2015;108: 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
35. Krukau A. V., Vydrov O. A., Izmaylov A. F., Scuseria G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*. 2006;125(22). <https://doi.org/10.1063/1.2404663>
36. Шендрик Р. Ю., Плечов П. Ю., Смирнов С. З. ArDI – система обработки и анализа колебательных спектров минералов. *Новые данные о минералах*. 2024;58(2): 26–35. <https://doi.org/10.25993/fm.2024.58.2024.008>

Информация об авторах

Соболев Андрей Николаевич, лаборант кафедры общей и аналитической химии, Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-2286-1380>
sobolevan02@mail.ru

Ковтунец Евгений Викторович, н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1301-1983>
kovtunets@gmail.com

Спиридонова Татьяна Сергеевна, к. х. н., с. н. с. лаборатории оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7498-5103>
spiridonova-25@mail.ru

Богданов Александр Иванович, к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории монокристаллов, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (Иркутск, Российская Федерация).
<https://orcid.org/0000-0001-8639-4730>
alex.bogdanov2012@gmail.com

Субанакوف Алексей Карпович, к. х. н., заведующий лабораторией оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1674-283X>
subanakov@binm.bsnet.ru

Поступила в редакцию 24.10.2024; одобрена после рецензирования 02.12.2024; принята к публикации 05.12.2024; опубликована онлайн 25.09.2025.