

Оригинальные статьи

Научная статья

Наука статья

Научная специальность ВАК - 1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/1302>

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, Российской Федерации

⁵ФГБУН 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 Риттельда: моноклинная сингония (пр. гр. $P2_1/c$), $a = 7.2460(2)$ Å, $b = 9.7887(3)$ Å, $c = 5.9289(2)$ Å, $\beta = 71.318(1)$ °, $Z = 4$, $V = 398.37(2)$ Å³, $R_{wp} = 2.81$, 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 К составило $0.6 \cdot 10^{-5}$ См/см. Ширина запрещённой зоны составила около 6.83 эВ.

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

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержки 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. Шендирику 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@hjm.bscnet.ru

© Соболев А. Н., Ковтунец Е. В., Спиридоноva 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 NaScB_2O_5 : 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: $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [8] и LiB_3O_5 [9]. Кроме вышеперечисленных особое внимание материаловедов занимают следующие нелинейно-оптические кристаллы: $\text{CsLiB}_6\text{O}_{12}$ [10], $\text{KBe}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{F}_2$ [11], $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{F}_7$ [12], BiB_3O_6 [13]. Центросимметричные бораты, такие как: $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [14], $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ [15], $\text{Ba}_3\text{YB}_9\text{O}_{18}$ [16], $\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ [17], имеющие высокое двулучепреломление, являются перспективными материалами для поляризации света в глубоком УФ-диапазоне.

Пиробораты, содержащие $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ анионную группу, впервые структурно были охарактеризованы в 1950 г. [18]. Пиробораты можно разделить на два класса: щелочно-земельные пиробораты $A_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Mg, Ca, Sr}$ (щелочноземельные металлы)) [19], $\text{Li}_{3.366}\text{Mg}_{0.317}\text{B}_2\text{O}_5$ [20], BaMnB_2O_5 [21] и пиробораты переходных металлов $MM'\text{B}_2\text{O}_5$: $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_5$ [22], $\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_5$ [23], $\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{B}_2\text{O}_5$ [23]. Кроме того, существуют пиробораты щелочных $\text{Li}_2\text{PbB}_2\text{O}_5$ [24] и редкоземельных металлов $\text{Pr}_2(\text{B}_2\text{O}_5)(\text{MoO}_4)$ [25]. Бораты, содержащие пироборатную группу – $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, могут считаться одними из наиболее перспективных для двулучепреломления света в глубоком УФ-диапазоне [26]. Для высокого двулучепреломления необходимо, чтобы боратные треугольники в $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ группе были компланарны, т. е. лежали в одной плоскости.

Наш научный интерес привлек двойной пироборат натрия скандия – NaScB_2O_5 [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 реагенты Na_2CO_3 (х.ч.), Sc_2O_3 (х.ч.), H_3BO_3 (х.ч.). Перед синтезом карбонат и оксид отжигали при температуре 500°C в течение 8 часов для удаления экстрагированной влаги. Реакционная смесь исходных компонентов Na_2CO_3 , Sc_2O_3 , и H_3BO_3 в соотношении 1:1:4, соответственно, была гомогенизирована в агатовой ступке и отожжена при температуре 300°C (скорость нагрева $1^\circ\text{C}/\text{мин}$) в течение 24 часов в муфельной печи для удаления летучих продуктов реакции: CO_2 и H_2O . После отжига реакционная смесь была гомогенизирована и отожжена при 500°C 24 ч., после чего проводили рентгенофазовый анализ (РФА) смеси. Далее проводили ступенчатый отжиг при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 5 ч и окончательно при $750\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 20 ч с промежуточными перетирациями до достижения равновесия. Однофазность продукта реакции и достижение равновесия контролировали РФА.

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

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

Термический анализ (дифференциальновсканирующая 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 $200\text{--}1200^\circ\text{C}$ 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 °C в течение 4 ч. Для получения электродов коллоидный раствор платины наносился на обе поверхности таблетки и отжигался при 700 °C в течение 1 часа. Электропроводность измерялась двухконтактным методом (импедансметр Z-1500J, диапазон частот 1 Гц – 1 МГц, температурный диапазон измерений 200–750 °C, 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 смещались 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 недостоверности: $R_{wp} = 2.81\%$, $R_p = 2.12\%$, $R_{exp} = 1.71\%$, $\chi^2 = 1.64$, $R_B = 1.59\%$. 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 «*c*», 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 (201), где показаны «широкие каналы», заполненные катионами натрия. Кристаллическая структура NaScB_2O_5 построена по данным [27] в программе Diamond 3.2.

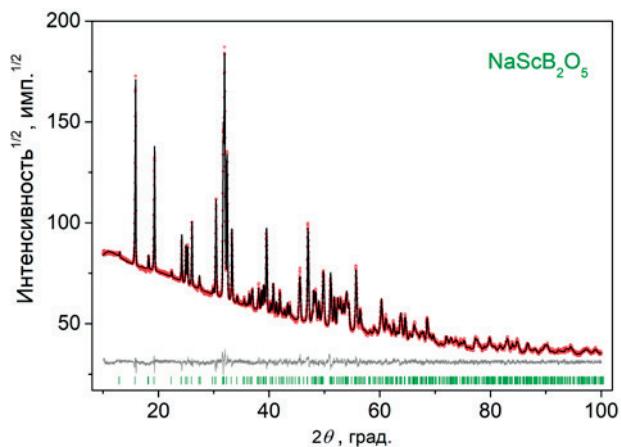


Рис. 1. Экспериментальная (красная), рассчитанная (черная) и разностная (серая) дифрактограммы NaScB_2O_5 , полученные с помощью метода Ритвельда

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]
$a, \text{\AA}$	7.2460(2)	7.2339(6)
$b, \text{\AA}$	9.7887(3)	9.7966(6)
$c, \text{\AA}$	5.9289(2)	5.9233(5)
$\alpha, {}^\circ$	90	90
$\beta, {}^\circ$	71.318(1)	71.483(8)
$\gamma, {}^\circ$	90	90
$V, \text{\AA}^3$	398.37(2)	398.0

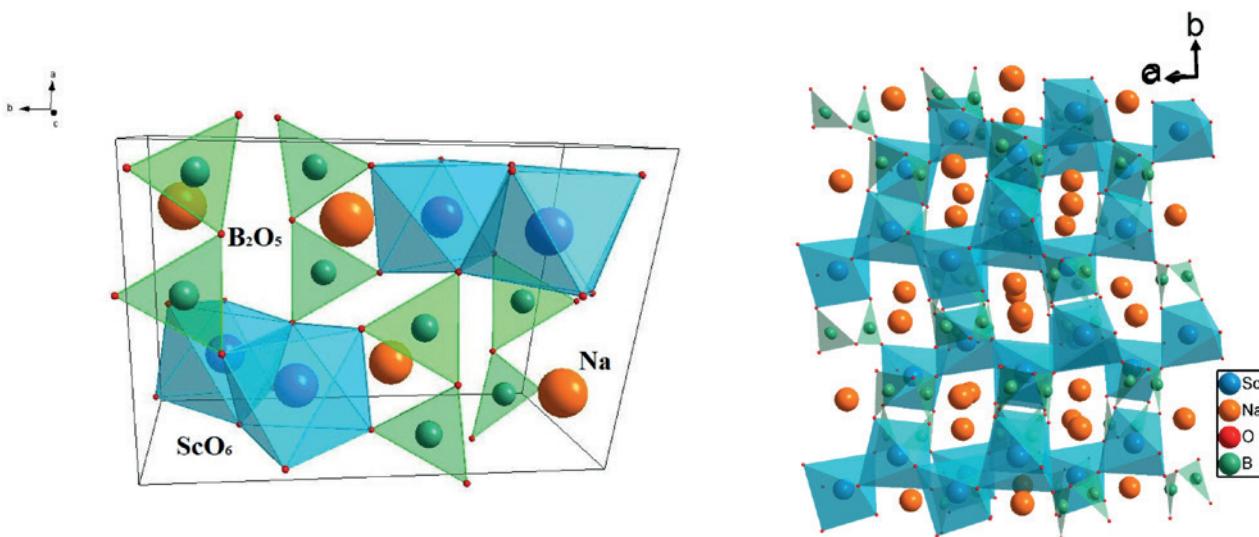


Рис. 2. Кристаллическая структура NaScB_2O_5 (а); проекция кристаллической структуры NaScB_2O_5 на плоскость (201) (б)

3.2. Термические свойства

На рис. 3 представлены кривые нагрева и охлаждения двойного бората NaScB_2O_5 в температурном интервале от 200 до 1200 °C. Эндотермический эффект при 1090 °C соответствует температуре плавления двойного бората. На кривой ДСК охлаждения наблюдаются три эндоэффекта, 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 °C) 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 NaScB_2O_5

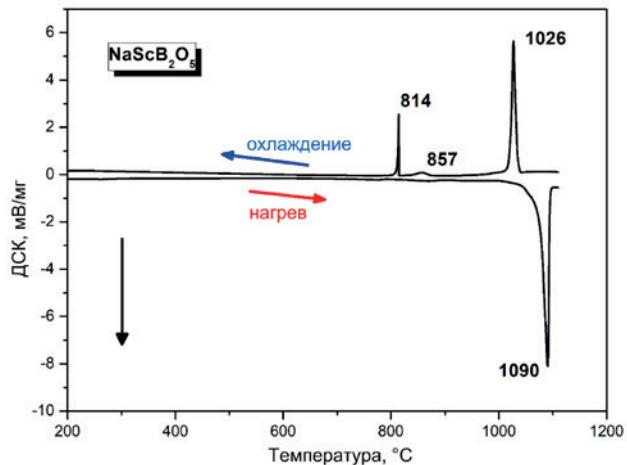


Рис. 3. ДСК кривые NaScB_2O_5

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

таких 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 блокирующему ионный транспорт электродам, так же указывает на ионный характер проводимости.

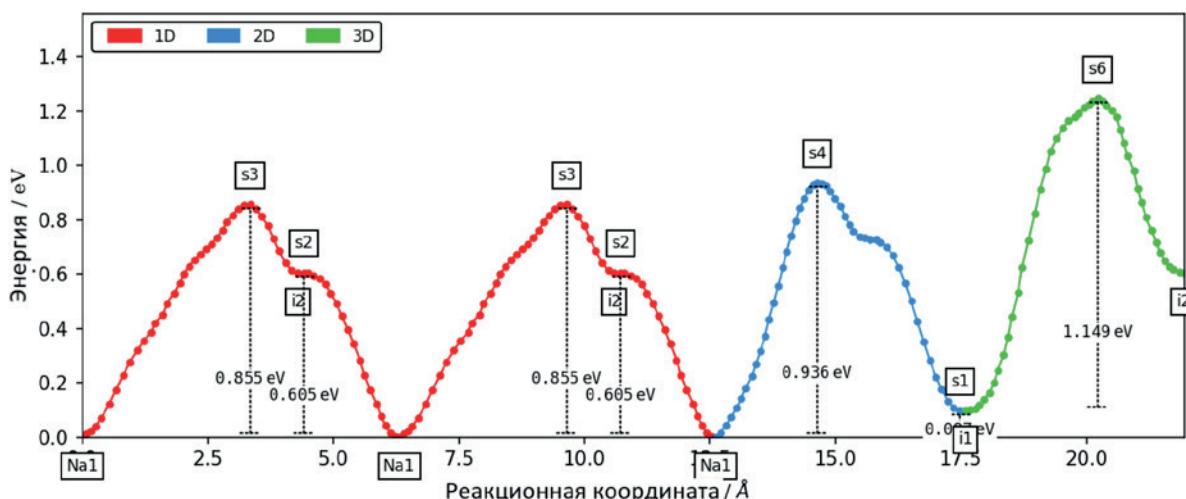


Рис. 4. Энергетический профиль вдоль пути транспорта иона натрия в структуре NaScB_2O_5

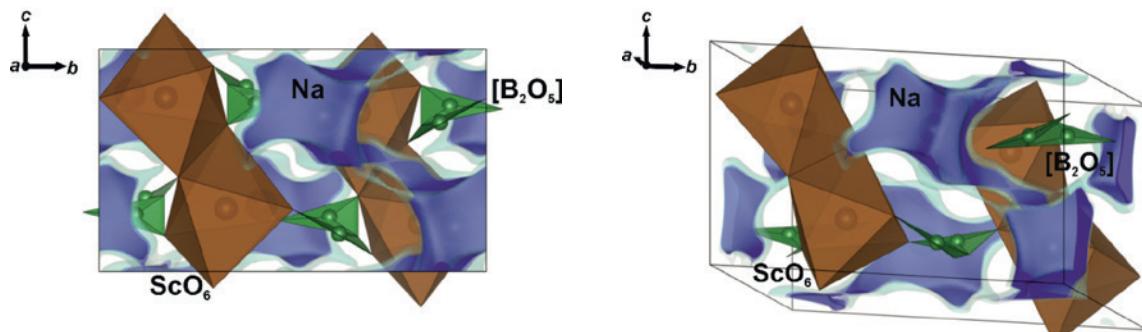


Рис. 5. Рассчитанные изоповерхности энергии активации натрия в структуре NaScB_2O_5

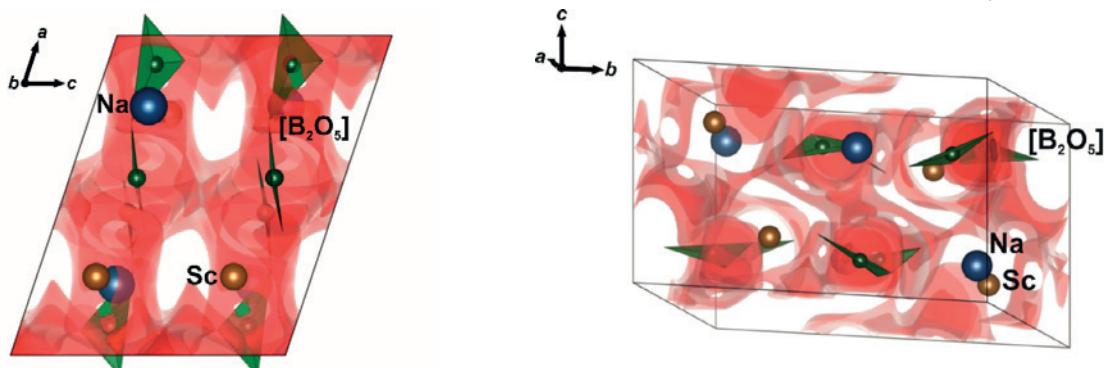


Рис. 6. Рассчитанные изоповерхности энергии активации кислорода в структуре NaScB_2O_5

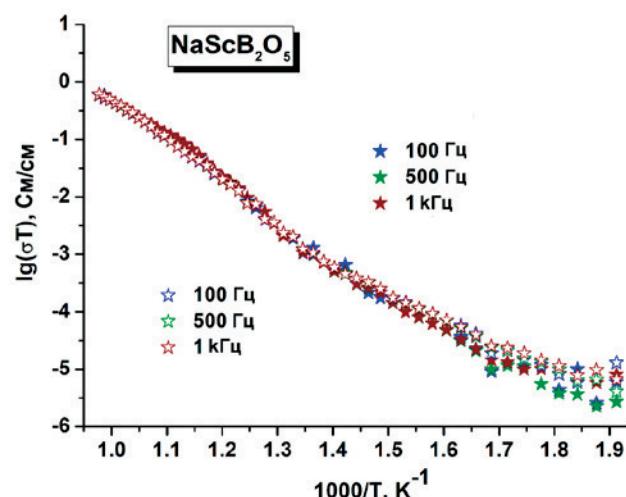


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности NaScB_2O_5

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 cm^{-1} относится к антисимметричным валентным колебаниям BO_3 группы, тогда как полосы при 1130 , 989 и 856 cm^{-1} – симметричным валентным колебаниям связей $\text{B} – \text{O}$ в BO_3 группе. Полосы око-

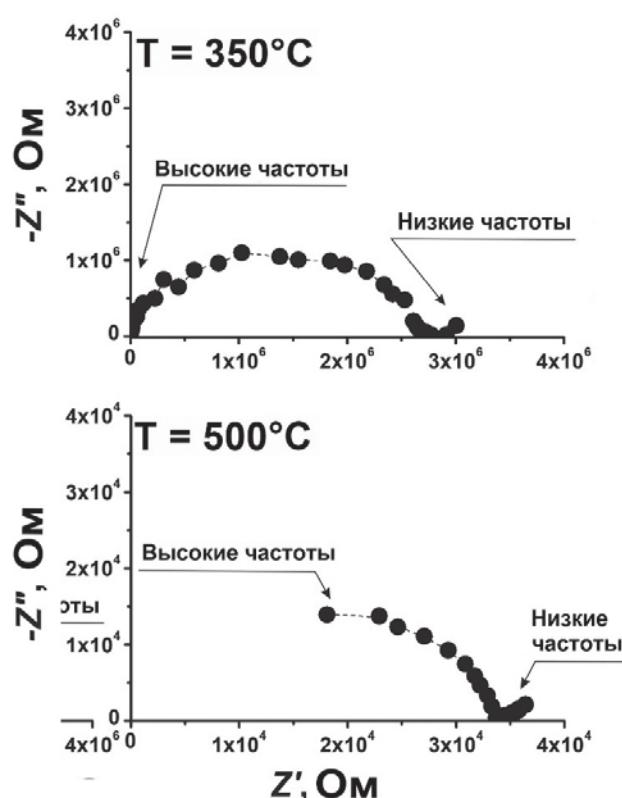


Рис. 8. Профили импеданса NaScB_2O_5 , измеренные при разных температурах

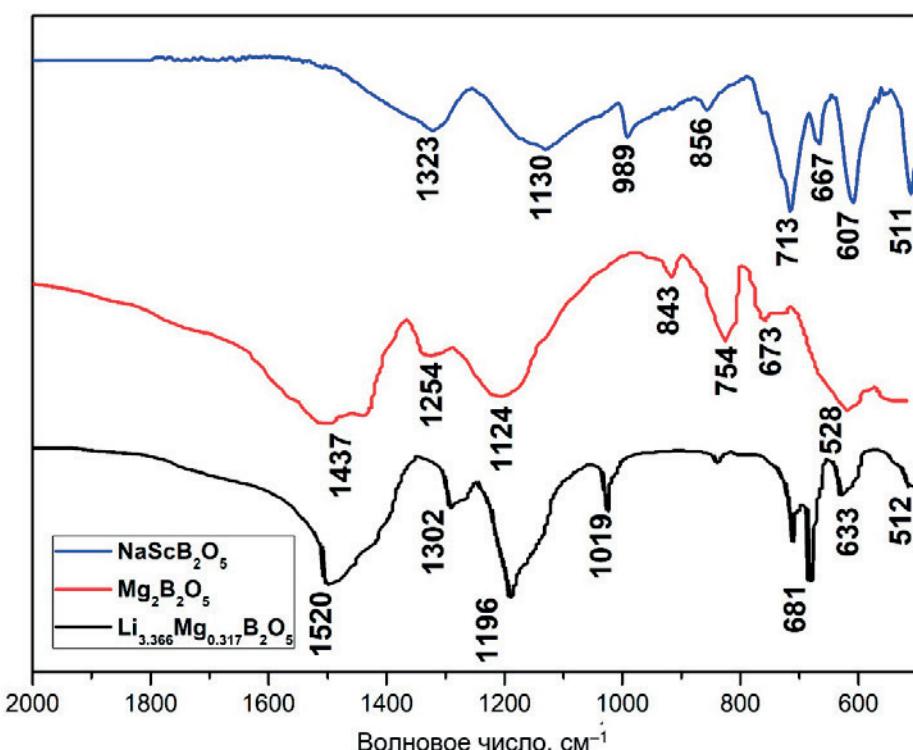


Рис. 9. ИК спектры NaScB_2O_5 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_{3.366}\text{Mg}_{0.317}\text{B}_2\text{O}_5$ [20]

ло 713, 667, 607 cm^{-1} относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям BO_3 группы, а полоса при 511 cm^{-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, пре-небрежением 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, B – 0.032 Å и O – 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 °C. 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-

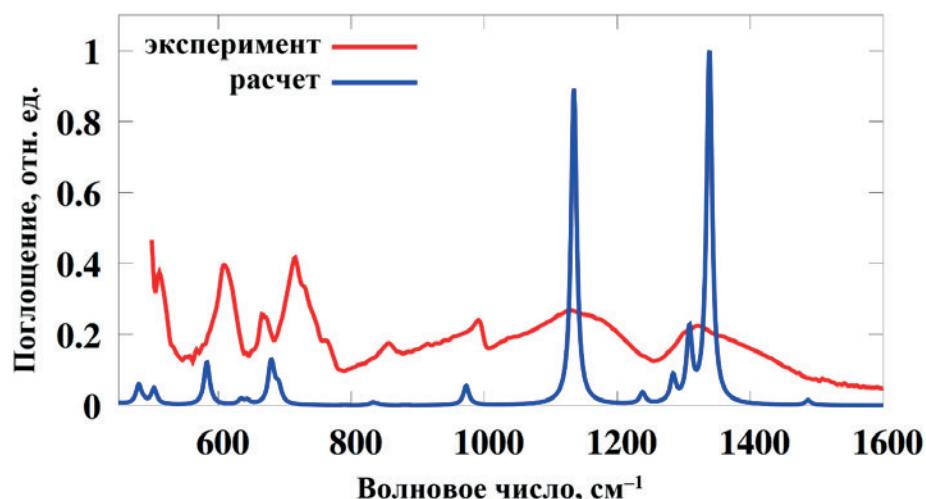


Рис. 10. Измеренный и рассчитанный спектр NaScB_2O_5

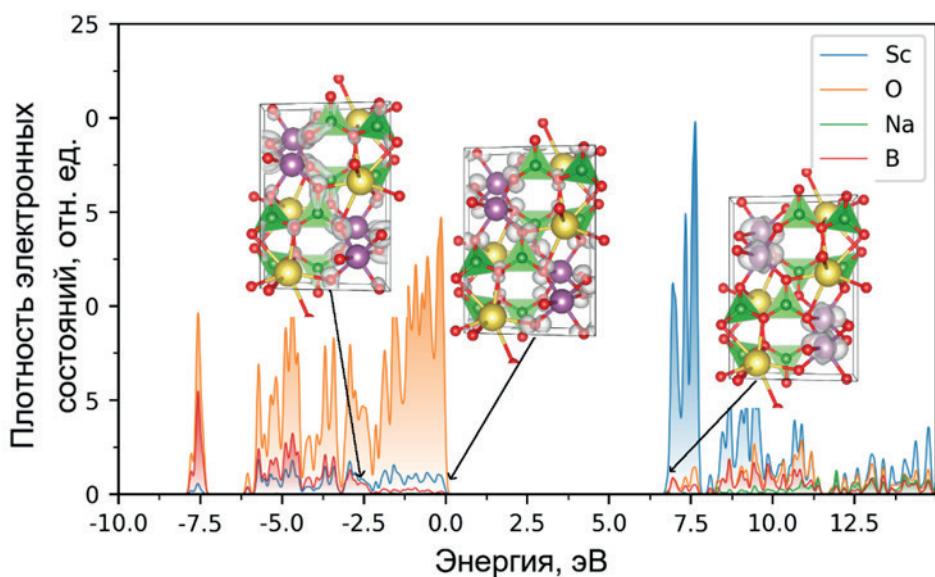


Рис. 11. Электронная плотность состояний NaScB_2O_5

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 расчётым данными ($E_a = 0.9$ эВ). Значение ионной проводимости NaScB_2O_5 составляет $0.6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 750 °C. 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. Субанаков 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 $[\text{B}_5\text{O}_6]$ 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 cobalt pyroborate. *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 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{Mg, Ca, Sr}$) pyroborates. *Chemistry of Materials*. 2000;12: 3591–3594. <https://doi.org/10.1021/cm0001881>
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 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_5$ system. *Inorganic Chemistry Communications*. 2018;93: 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.05.018>
21. Maschmeyer E. M., Sanjeeva 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. Platunov 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/platunov.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. Diphaseodymium(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. Шендрік Р. Ю., Плечов П. Ю., Смирнов С. З. ArDI – система обробки та аналізу колебательних спектрів мінералів. *Нові дані про мінерали*. 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

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

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

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