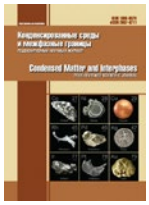

ISSN 1606-867X (Print)
ISSN 2687-0711 (Online)
Конденсированные среды и межфазные границы
https://journals.vsu.ru/kcmf/

Обзор

Обзорная статья
УДК 546.07.273+535.32/58
Научная специальность ВАК – 1.4.15. Химия твердого тела
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13410

Выращивание кристаллов и оптические свойства SrB_4O_7. Обзор

Т. Н. Хамаганова✉, А. К. Субанаков

ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: В обзоре обобщены и систематизированы литературные данные по методам и условиям выращивания кристаллов, полиморфизме, кристаллических структурах и оптических свойствах тетрабората стронция (SrB_4O_7). Показано, что крупные объемные монокристаллы могут быть получены несколькими методами, среди которых методы Чохральского, Киропулоса, микровытягивания вниз (μ–PD), из раствора с верхней затравкой (TSSG). Рассмотрены преимущества и недостатки представленных методов выращивания кристаллов, а также проблемы, возникающие в процессе роста и пути их устранения. SrB_4O_7 (SBO) кристаллизуется в двух полиморфных модификациях, одна из которых стабильная высокотемпературная α-форма (ромбическая ячейка, пр. гр. $Pmn2_1$), другая – метастабильная низкотемпературная β-форма (тригональная ячейка, пр. гр. $P3$).

Монокристаллы α-SrB_4O_7 в процессе роста образуют нерегулярные домены, приводящие к квазифазовому синхронизму, необходимому для эффективного нелинейного оптического преобразования света.

Выводы: Представлены результаты исследований термических, механических, упругих, пьезооптических, акустооптических и нелинейно-оптических свойств кристаллов SBO. Обсуждены актуальные направления использования доменных структур SBO, обеспечивающих генерацию излучения в широком диапазоне спектра.

Рассмотрены перспективы применения монокристаллов SrB_4O_7 как параэлектрического материала в сверхкомпактных микрорезонаторных устройствах преобразования длины волны когерентного излучения в глубоком УФ- и ВУФ-диапазонах.

Ключевые слова: тетраборат стронция, полиморфизм, монокристаллы SrB_4O_7, метод Чохральского, кристаллические структуры, нерегулярные домены, преобразования длины волны

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание БИП СО РАН № 0273-2021-0008).

Для цитирования: Хамаганова Т. Н., Субанаков А. К. Выращивание кристаллов и оптические свойства SrB_4O_7. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(3): 333–349. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13410

✉ Хамаганова Татьяна Николаевна, e-mail: khama2025@bk.ru
© Хамаганова Т. Н., Субанаков А. К., 2026

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Review

Review article
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13410

Crystal growth and optical properties of SrB_4O_7: a review

T. N. Khamaganova✉, **A. K. Subanakov**

Baikal Institute of Nature Management Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, 6, Sakhyanovoy st., Ulan-Ude 670047, Buryatia, Russian Federation

Abstract

Objective: This review systematically summarizes the available literature on crystal growth methods and conditions, polymorphism, crystal structures, and optical properties of strontium tetraborate (SrB_4O_7) (SBO). Large bulk single crystals have been successfully grown using several techniques, including the Czochralski, Kyropoulos, micro-pulling-down (μ–PD), and top-seeded solution growth (TSSG) methods. The advantages and limitations of each approach are discussed, along with the challenges encountered during growth and strategies for their resolution. SBO crystallizes in two polymorphic modifications: a stable high-temperature α-form (orthorhombic, space group $Pmn2_1$) and a metastable low-temperature β-form (trigonal, space group $P3$). During crystal growth, α-SBO single crystals tend to form irregular domain structures that give rise to quasi-phase matching (QPM), which is essential for efficient nonlinear optical frequency conversion.

Conclusions: The results of investigations into the thermal, mechanical, elastic, piezo-optical, acousto-optical, and nonlinear optical properties of SBO crystals are presented. Current developments in exploiting SBO domain structures for radiation generation across a broad spectral range are also discussed. In addition, the potential of SBO single crystals as paraelectric materials for ultra-compact microresonators is considered, particularly for wavelength conversion of coherent radiation in the deep- and vacuum-ultraviolet (VUV) regions.

Keywords: Strontium tetraborate, Polymorphism, SBO single crystals, Czochralski method, Crystal structures, Irregular domains, Wavelength conversion

***Funding*:** This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State Assignment to Baikal Institute of Nature Management SB RAS, No. 0273-2021-0008).

For citation: Khamaganova T. N., Subanakov A. K. Crystal growth and optical properties of SrB4O7: a review. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(3): 333–349. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13410

✉ Tatyana N. Khamaganova, e-mail: khama@binm.ru
© Khamaganova T. N., Subanakov A. K., 2026

1. Введение

Монокристаллы тетрабората стронция SrB_4O_7 (SBO) проявляют превосходные физико-химические свойства, отличаясь химической стабильностью, большой теплопроводностью, высоким порогом разрушения, достаточно высокой оптической нелинейностью, широкой областью прозрачности. Благодаря проявляемым свойствам кристаллы SBO являются перспективными материалами пьезоэлектроники, нелинейной оптики, лазерной и люминесцентной техники [1–7].

Обнаружены 2 полиморфные модификации тетрабората стронция: стабильная высокотемпературная ромбическая α-форма SrB_4O_7 и метастабильная низкотемпературная тригональная β-форма SrB_4O_7. В литературе нет единого мнения о пр. гр. ромбического кристалла SBO, встречаются 3 кристаллографические установки одной и той же пространственной группы. Строение ромбического кристалла α-SrB_4O_7 изучалось многими авторами. Впервые расшифровка кристаллической структуры выполнена Крог-Му в стандартной кристаллографической установке пр. гр. $Pmn2_1$ [8], эту точку зрения разделили авторы [9–15]. Позднее определение структуры выполняли в пр. гр. $P2_1nm$ [3, 16, 17], кроме того, кристаллы α-SrB_4O_7 отнесены к пр. гр. $Pnm2_1$ [1, 2, 4–6, 18–22]. В работе [1] показана перспективность SBO, что явилось предпосылкой для многочисленных исследований. Однако выбор авторов [1] пр. гр. в нестандартной установке, взятый за основу многими другими авторами, весьма неудобен. Различие структурных данных приводит к сложностям восприятия и интерпретации полученных результатов. Прежде всего это касается результатов выращивания кристаллов, ориентированных вдоль определенных осей, а также тензорных характеристик оптических свойств.

Структура α-SBO представляет собой жесткий трехмерный каркас из BO_4-тетраэдров, соединенных друг с другом вершинами. Пустоты каркаса занимают атомы стронция с КЧ = 9.

Метастабильная низкотемпературная форма β-SrB_4O_7 кристаллизуется в тригональной системе, пр. гр. *P*3 с параметрами *a* = 17.145(1) Å, *c* = 4.2527(5) Å [23]. Ацентричная ячейка соединения, β-SrB_4O_7, содержит пять атомов Sr (три из них расположены в частных позициях), 12 атомов B и 21 атом O. Структура состоит из BO_3-треугольников и BO_4-тетраэдров в соотношении 1:1. Пары BO_3-треугольников, объединяясь с BO_4-тетраэдрами через общие вершины, образуют цепочки. Цепочки, скрепляясь общими вершинами, формируют трехмерный каркас с каналами, проходящими параллельно [001]. Ионы Sr^{2+} находятся в каналах, полиэдры их сильно искажены и имеют КЧ = 9, 10 и 12. Плотность β-формы SrB_4O_7 значительно ниже, чем у α-модификации, построенной исключительно из BO_4-тетраэдров. Кристаллическая структура β-SrB_4O_7 определена Васильевым с соавторами [23] на монокристалле, выделенном при кристаллизации стекла $SrO{\cdot}2B_2O_3$. Обе полиморфные модификации SBO обладают комплексом уникальных физических свойств, что делает их весьма привлекательными для исследований.

В квантовой электронике и лазерной технике актуальным является создание материалов широкого спектрального диапазона для получения когерентного излучения в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ). В связи с этим повышенное внимание приобретают нелинейные кристаллы SBO, сочетающие широкое окно прозрачности вплоть до 125 нм [1], высокие коэффициенты нелинейности и повышенную лучевую прочность [1, 2, 5]. Однако малая величина двулучепреломления и, как следствие, отсутствие углового фазового синхронизма ограничивает применение этих кристаллов в нелинейной оптике [1]. Несмотря на это кристаллы SBO могут найти применение для автокорреляционных измерений импульсов фемтосекундной длительности с нелинейно-оптическим преобразованием излучения с λ = 125 нм [2]. Альтернативой достижения эффективного нелинейного оптического преобразования может служить квазифазовый синхронизм, реализация которого связана с наличием нерегулярных доменных структур [24, 25].

Способность монокристаллов α-SBO формировать протяженные домены [11, 19–22], данные теплопроводности и теплового расширения кристаллов [26, 27], механических и прочностных свойств [12] значительно расширяют границы их возможного использования.

В настоящей работе систематизированы сведения по методам выращивания кристаллов и функциональным свойствам SBO. Проведено сравнение оптических и механических свойств материала с другими боратами одно- и двухвалентных металлов. На основании имеющихся литературных данных обсуждаются области возможных приложений этого материала.

2. Методы выращивания монокристаллов SrB_4O_7

Тетраборат стронция плавится конгруэнтно при 1000 °C. Разногласий по характеру плавления в литературе нет, однако данные разных авторов по температурам плавления различаются. Лишь в двух работах значения температуры плавления практически совпадают (табл. 1). Изучение фазового перехода β→α выполнено на оптически однородных монокристаллах β-SrB_4O_7 методом сканирующей калориметрии [30]. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдались экзотермический тепловой эффект в области 820–870 °C, соответствующий необратимому переходу в стабильную ромбическую α-модификацию, и эндотермический, отвечающий плавлению этой фазы. Полученные данные согласуются с результатами работы [32], в которой следы метастабильной фазы фиксировались при 850 °C.

Благодаря превосходным физико-химическим характеристикам кристаллы тетрабората стронция представляются весьма перспективным материалом [1–7]. Поэтому возрастает необходимость в крупных, полностью прозрачных качественных кристаллах. Известно, что выбор

Таблица 1. Термические характеристики SrB_4O_7

$T_{ф.п.}$, °C (β→α)	$T_{пл.}$, °C	Характер плавления	Ссылка
	994±10	Конгруэнтный	[28]
	970	-«-	[17]
	1015±5	-«-	[29]
820–870	1000±2	-«-	[30]
	1017	-«-	[31]

метода выращивания монокристаллов определяется характером плавления получаемого соединения. Конгруэнтный характер плавления SrB_4O_7 позволяет выращивать кристаллы из расплава последнего, используя как традиционные методы, такие как Чохральского [1, 2, 4, 10, 17, 18, 21, 25, 27, 33], Киропулоса [3, 34, 35], так и их модификации – микровытягивания [15, 31, 36] и кристаллизацию на затравку из раствора-расплава методом TSSG [5, 37].

2.1. Метод Чохральского

В большинстве работ монокристаллы SBO выращивали этим методом. Согласно [1, 17] смесь высокочистых $SrCO_3$ и H_3BO_3 нагревали до температуры на 100 °C выше температуры плавления. Тигель с расплавом устанавливали в печь сопротивления так, чтобы градиент температуры в поверхностном слое составлял 80–100 °C/см. Полная гомогенизация обеспечивалась вращением печи с платиновой мешалкой в течение 6–10 ч. Предварительно методом спонтанной кристаллизации получали затравочные кристаллы SBO. После охлаждения расплава до температуры кристаллизации затравочный кристалл приводили в контакт с его поверхностью. Температуру начала роста определяли по изменению формы мениска расплава вблизи затравки. Кристалл выращивали до диаметра 20 мм со скоростью охлаждения 5 °C/сут. Когда кристалл достиг длины 20 мм, его слегка приподнимали над расплавом и охлаждали со скоростью 10–20 °C/ч. Скорость вытягивания кристалла и его размеры приведены в табл. 2. На рис. 1 показан кристалл SrB_4O_7, выращенный этим методом в работе [10].

Серьезной и распространенной проблемой при выращивании кристаллов боратов является макроскопический дефект непрозрачности, при котором кристалл становится мутным [4]. Авторам работы удалось вырастить прозрачный кристалл приличных размеров корректированием стехиометрии состава (учет содержания летучих примесей, таких как вода) и поддержанием высокотемпературного градиента горячей зоны во избежание ячеистого роста кристалла. Уникальной особенностью кристаллов SBO является способность спонтанно образовывать доменные (двойниковые) структуры в процессе выращивания [11, 20–22]. К примеру, выращенный методом Чохральского монокристалл SBO в [19] содержал чередующуюся доменную структуру с противоположной полярностью (пр. гр. $Pnm2_1$). При травлении структура проявилась в виде листов с доменными стенками, перпендикулярными оси *a* [21]. Она хорошо упорядочена по кристаллографическим осям *b* и *c* кристалла, но сильно рандомизирована по оси *a*. Отмечено, что механизм образования доменов неизвестен и отличается от других, в частности, от наблюдаемого при выращивании кристаллов ниобата лития [38].

2.2. Метод Киропулоса

В методе Киропулоса точный контроль температурных градиентов, скоростей снижения температуры и вытягивания затравочного кристалла позволяет получать из расплава кристаллы больших размеров. Как правило, получают кристаллы в виде булей цилиндрической фор-

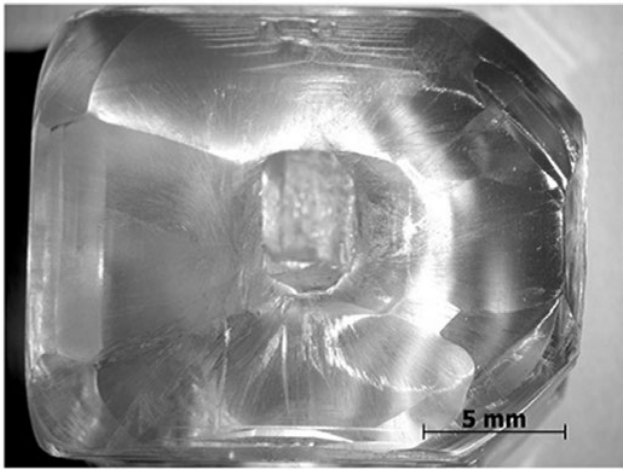

Рис. 1. Изображение кристалла, выращенного в [10]

Таблица 2. Условия выращивания монокристаллов SrB_4O_7 методом Чохральского

$V_{вращ. тигля}$, об/мин	$V_{охл.}$, °/сут.	$V_{выт.}$, мм/сут.	$V_{выт.}$, мм/ч	Размер кристаллов, мм^3	Ссылка
–	5	2	–	20	[1]
5–20			0.1–0.3	до 40	[4]
10	1	2.5		8×18×20	[10]
-	0.5		0.1	20×30×30	[11]
10	1	2.4		20×20×15	[19]

мы. Метод успешно использован для получения монокристаллов триборатов цезия CsB_3O_5 [39] и лития LiB_3O_5 [40]. Первые сведения о получении кристаллов SrB_4O_7 (SBO) методом Киропулоса найдены в [3]. Кристаллы высокого оптического качества растили из стехиометрического расплава смеси карбоната стронция $SrCO_3$ и борной кислоты H_3BO_3, полученного при 1030 °C. Для гомогенизации платиновый тигель с расплавом вращали несколько раз в одном направлении, а затем несколько раз в обратном направлении со скоростью 30 об/мин в течение 12–16 ч. Затравочный кристалл, ориентированный вдоль оси *c,* прикрепляли к платиновому стержню и приводили в контакт с поверхностью расплава при температуре 986–987 °C. Сохраняя вращение тигля, температуру расплава снижали до 985 °C со скоростью 0.25 °C/сут до конца процесса выращивания.

Авторам [35] также удалось вырастить в течении 25 суток крупные кристаллы со средней скоростью вытягивания 1.9 мм/сут вдоль оси *a* весом 328.2 г, а при увеличении средней скорости до 2.7 мм/сут и сокращении времени роста кристаллов до 11 суток – образец массой 311.5 г (см. табл. 3).

2.3. Метод микровытягивания вниз (μ–PD)

Для использования кристаллов SBO необходимы периодические двойные структуры, которые называются квазифазово-согласованными QPM [14]. Такие структуры компенсируют фазовый сдвиг генерации второй оптической гармоники (ГВГ), вызванный распространением через однородный кристалл. В QPM-структурах знак нелинейного оптического коэффициента периодически меняется на противоположный и позволяет компенсировать фазовый сдвиг генерации второй гармоники [41, 42]. Устройства, в работе которых используются QPM-структуры, усиливают конверсионный свет. Квазифазово-согласованные структуры могут быть индуцированы методами поляризации [43, 44] и горячего прессования [45]. Однако для контроля появления границ двойников в кристаллах SBO эти методы непригодны. Периодически поляризованные $LiNbO_3$/$LiTaO_3$ (PPLN/PPLT) являются одними из известных сегнетоэлектрических QPM-устройств, изготовленных путем периодической инверсии спонтанной поляризации с помощью приложения высокого напряжения [46].

Для контроля появления границ двойников требуется дополнительное включение дефектов, что можно достигнуть приложением электрического поля во время роста кристаллов в условиях градиента высоких температур [6, 47].

Метод микровытягивания вниз (μ–PD) разработан в Японии в конце прошлого столетия и используется для выращивания разных типов кристаллов [47, 48]. Метод относительно прост, не требует дорогостоящего оборудования и основан на непрерывной подаче расплава ко фронту кристаллизации через микроотверстие, расположенное на дне тигля. На выходе из микроотверстия под действием силы тяжести формируется висячая капля, которая вступает в контакт с ориентированной затравкой, и кристаллическое волокно вытягивается вниз (см. рис. 2).

Преимущество метода (μ–PD) по сравнению с методами вытягивания вверх заключается в снижение количества газовых включений, что позволяет получать волоконные кристаллы высокого качества. Конвекция в методе микровытягивания возникает в основном из-за неоднородности состава расплава или неравномерного нагрева расплава.

Мачида с сотрудниками [36] исследовали условия роста волоконных кристаллов SBO этим методом и обсудили механизм возникновения помутнения в них. Затравочным кристалла служил кристаллический брусок (010), вырезанный из кристалла, полученного методом Чохральского и отнесенный к пр. гр. $Pnm2_1$. Варьированием скоростями вытягивания от 0.01 до 0.20 мм/мин получены прозрачные кристаллы. Установлено, что прозрачные волокна растут в диапазоне скоростей вытягивания 0.01–0.03 мм/мин. На рис. 3 показано волокно с участками *a*, *b* и *c*, выращенными при скоростях вытягивания 0.03, 0.02, 0.01 мм/мин. Участки *b* и *c* волокна были прозрачными, тогда как участок *a* волокна, выращенного при 0.03 мм/мин, был полупрозрач-

Таблица 3. Условия выращивания монокристаллов SrB_4O_7 методом Киропулоса

$T_{расп.}$, °C, $t_{синт.}$, ч	$V_{вращ.\ тигля}$, об/мин	$V_{выт.}$, мм/сут	Продолж. синтеза, дней	Размер кристаллов, мм^3	Ссылка
1030, 12–16	30	–	6	35×25×25	[3]
1002	15	1.9	25	100×30×32	[35]
1002	15	2.7	11	63×36× 9.5	[35]

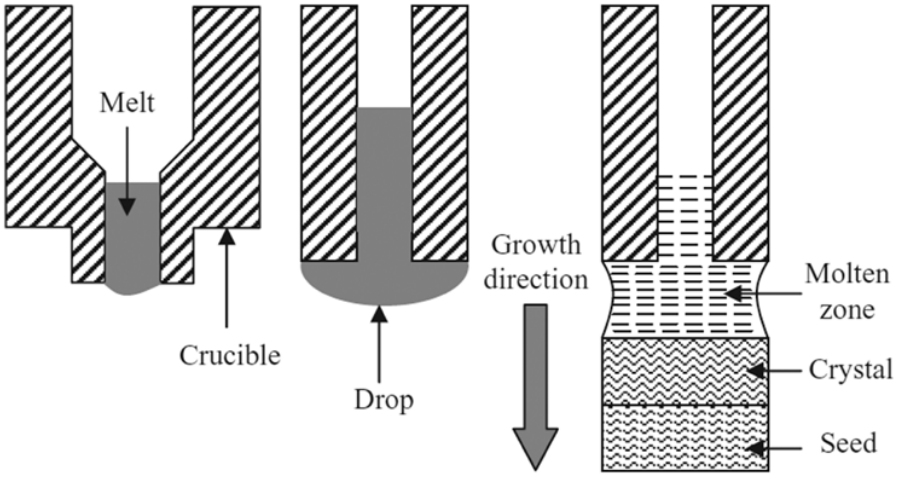

Рис. 2. Схема выращивания кристаллов методом микровытягивания вниз [49]

ным. Часто последняя часть волокна была непрозрачной (*c* на рис. 3). Таким образом, наиболее благоприятны скорости вытягивания менее 0.02 мм/мин для роста прозрачного волокна. Для выяснения происхождения непрозрачных участков, возникающих в процессе выращивания, требуются дальнейшие исследования.

В [14, 15] оптимизированы условия роста и получены прозрачные монокристаллы методом μ–PD с приложением электрических полей. Затравочные кристаллы вытягивали вдоль оси *b* [15] и вдоль оси *c* [14]. В [15] при выращивании кристаллов SBO обнаружены 2 механизма: 1) при приложении напряжения более 400 В/см внутри волоконного кристалла появлялись иглы фазы SrB_2O_4, что доказано рентгенографически. Кроме того, игольчатые домены внутри волокон имели двулучепреломление, отличное от SBO; 2) при увеличении напряжения более 1000 В/см двойник SBO со структурой QPM появлялся перпендикулярно фронту роста кристалла. За счет геометрического отбора двойниковая грань (100) может сохраняться вплоть до конца выращивания. При переключении электродов в расплаве независимо от величины поля форма кристаллов менялась с вогнутой на выпуклую. Инверсия форм поверхности при чередование приложенных электрических полей указывает на возникновение конвекции перпендикулярно фронту роста кристаллов. Конвекция способствует росту выпуклой формы с нарастанием величины поля. Отсутствие игольчатого домена SrB_2O_4 при E > 1000 В/см указывало на сокращение толщины диффузионного слоя и отклонение состава с увеличением напряжения. Значение 1000 В/см оказалось критическим, при котором полностью исчезает диффузионный слой. Кроме того, граница между затравочными кристаллами и выращенными кристаллами не существовала.

В [15] исследован рост кристаллических волокон SBO вдоль оси *c* и условия роста на E < 1000 и 1000 В/см. Авторы подтвердили, что ориентация затравочных кристаллов сохранилась в выращенном кристалле. В этом случае игольчатые домены SrB_2O_4 и границы двойников не были найдены, однако внутренняя часть волокон не была однородной. Волокна кристалла SBO, выращенного при 800 В/см, были слегка непрозрачными из-за шероховатых поверхностей. Домены SrB_2O_4 не появлялись даже при низком E. Морфология поверхности без приложения электрических полей была вогнутой. Результат был та-

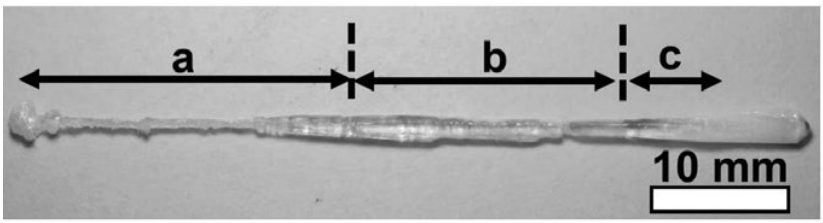

Рис. 3. Кристалл SBO на сечениях *a*, *b* и *c,* выращенный при разных скоростях вытягивания по [36]

ким же, как и рост кристалла вдоль оси *b*, показанный в предыдущем исследовании [14]. В целом, ограниченным процессом роста расплава является отвод скрытой теплоты, а тепловой поток соответствует морфологии поверхности при росте расплава. Этот результат показывает, что скрытая теплота выращивания кристалла остается в центре фронта роста. Наблюдалась инверсия морфологии поверхности, и выпуклая форма особенно велика при напряжении поля в 1000 В/см. Выпуклая форма показывает, что конвекция принудительно генерируется перпендикулярно фронту роста путем чередования приложения электрических полей. Границы двойников, перпендикулярные фронтам роста, не появились, в отличие от предыдущего исследования [14]. Сделан вывод о том, что для образования двойников не подходит выращивание кристаллов вдоль оси *c*. Обнаружено, что при чередовании полей приложенного напряжения, конвекция создается перпендикулярно фронту роста. Последнее противоречит традиционной концепции выращивания кристалла методом (μ–PD). Считается, что рост кристаллов методом (μ-PD) не связан с возникновением конвекции, даже во время приложения электрических полей [13, 50, 51]. Таким образом, выбор оси *c* в качестве направлений роста двойников не является определяющим, а ключевым является выбор условий роста [14]. По мнению авторов [15], выживают только такие домены, в которых грани преимущественного роста полностью ориентированы перпендикулярно фронту роста.

2.4. Модифицированный метод выращивания из раствора с верхней затравкой (TSSG)

Имеются сведения об успешном выращивании крупных кристаллов боратов из раствора на затравку TSSG [52–54]. В [52] кристаллы CLBO высокого качества выращивали, используя установку, включающую обычную вертикальную печь для метода TSSG, где для тщательного перемешивания раствора применяли неподвижный пропеллер и вращение тигля. Кристалл CLBO выращен в течении 14 дней снижением температуры от 842.5 до 841.8 °C со скоростью 0.05–0.1 °C/день. По данным [53] умеренная скорость роста CLBO около 2 мм/день и вращение кристалла против направления вращения тигля приводят к улучшению кристалличности за счет уменьшения локальной стагнации пересыщения растворенного вещества. В условиях колебаний температуры, вызванных вращающимся тепловым полем благодаря управлению тепломассопереносом на фронте кристаллизации, можно получить кристаллы хорошего качества [54].

Метод применили при выращивании кристаллов SBO: Eu^{2+}/Li^{+} с хорошо развитыми гранями без макродефектов и трещин [37]. В [6] кристаллы SBO высокого качества выращены в трехзонной вертикальной печи (рис. 4) из раствора с высоким содержанием бора (Sr:B = 17:80) и раствора стехиометрического состава. Порошок SrB_4O_7 получали твердофазной реакцией из $SrCO_3$ и B_2O_3 при 940 °C в течение 24 часов и плавили при температуре свыше 1000 °C. Затравочный кристалл, ориентированный вдоль оси *c*, вращался со скоростью 5 об/мин и непрерывно реверсировался каждые 5 минут. Тигель вращали со скоростью 15 об/мин в противоположную сторону от направления роста кристалла. Для выращивания кристаллов SBO из раствора с высоким содержанием бора использовали 3 разных скорости вытягивания: 11.4, 6.0 и 2.0 мм/сут вдоль оси *a*. Периоды выращивания для каждой скорости составили 42, 72 и 96 ч соответственно. Согласно [6] рост кристалла SBO происходит за счет пересыщения расплава, и процесс близок к тепловому равновесию. Он способствует получению качественных кристаллов, причем наиболее подходящей для этого является скорость роста ниже 2 мм/сут. При выращивании кристаллов из стехиометрического расплава подавался воздух с расходом 3 л/мин (рис. 4) для предотвращения плавления затравки (метод охлаждения затравки). Кристаллы SBO выращивались вблизи точки плавления со средней скоростью 0.9 мм/сут вдоль оси *a*. После 20 дней выращивания кристалл был поднят из расплава с последующим понижением температуры до комнатной со скоростью 6.7 °C/ч. На рис. 5 показаны отполированные кристаллы SBO, выращенные из стехиометрических расплавов.

3. Механические свойства

Порог оптического повреждения поверхности был определен для кристаллов SBO и PBO, вырезанных вдоль главной оптической плоскости XZ, и для кристаллов LiB_3O_5 (LBO) и BaB_2O_4, (BBO), вырезанных под углом фазового синхронизма SHG [1]. Повреждение поверхности определялось по наблюдаемому ожогу, выполненному мощным лазером Nd:YAP (λ = 1.079 мкм) с гауссовым профилем пучка и длительностью импульса 15 нс.

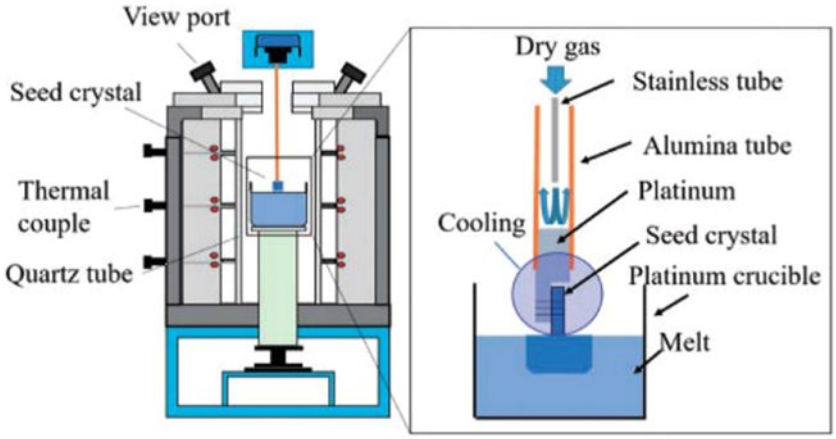

Рис. 4. Принципиальная схема печи TSSG и механизма охлаждения затравки по [6]

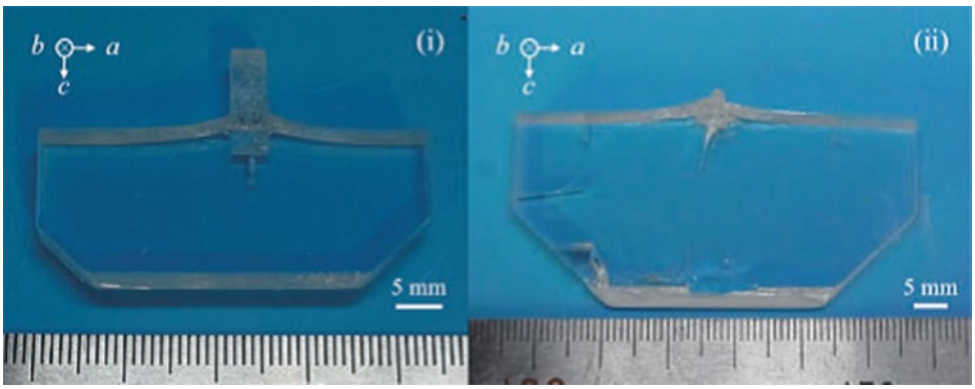

Рис. 5. Полированные кристаллы SBO из стехиометрического расплава с размерами (*a*×*b*×*c*) (i) 42×8×18 мм^3 и (ii) 60×9.2×28 мм^3 по [6]

Микротвердость кристаллов SBO и PBO измерялась в направлениях главных оптических осей. Результаты этих измерений приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что микротвердость кристаллов SBO выше, чем для PBO, и более чем вдвое превышает значения микротвердости LBO [1]. Порог оптического повреждения кристаллов SBO практически совпадает со значением, найденным для α-BBO [56], более чем в два раза выше, чем у LBO и в три раза выше, чем у PBO. Величина порога оптического повреждения поверхности кристаллов SBO уступает лишь кристаллам β-BBO, LTBO, демонстрирующим одни из самых высоких значений порогов оптического повреждения.

В структуре α-SBO два независимых атома бора проявляют КЧ = 4 (обычно наличие BO_4-тетраэдров сопровождается присутствием BO_3-треугольников) [8–10, 16]. Не типичным является наличие атома O, разделяющего одновременно

Таблица 4. Порог оптического повреждения и микротвердость боратных кристаллов

Кристалл	ρ, г/см^3	I_d, Вт/см^2	*Hkx*, кг/мм^2	*Hky*, кг/мм^2	*Hkz*, кг/мм^2
SBO [17]	4.011	14.7	1751	1461	1345
LBO [55]	2.47	6.0	768	755	607
LBO [1]		9.3			
SBO [1]	4.011	14.7	1750	1460	1350
PBO [1]	5.852	3.6	1270	1170	1190
BBO [1]		4.0			
LTBO [56]		32.2			
α-BBO [56]		14.5			
β-BBO [56]		30.9			

три BO_4-тетраэдра со средними расстояниями B–O в них 1.55 Å. Обычно средние расстояния в борокислородных тетраэдрах 1.47 Å. Основными структурными единицами служат неплоские шестичленные кольцевые анионные группы $(B_3O_9)^{9-}$, состоящие из трех $(BO_4)^{3-}$ групп. Эти кольцевые анионы формируют цепи, ориентированные в [001]. Цепи, соединяясь мостиковыми атомами, образуют слои, объединенные в трехмерный борокислородный каркас, пустоты которого заполняют атомы стронция (рис. 6).

Благодаря такому строению тетраборат стронция проявляет признаки, характерные для боратов слоистого типа. Слоистым боратам характерна совершенная спайность. По [12] при оценке трещиностойкости (вязкость разрушения) кристаллов SBO методом индентирования обнаружена несовершенная спайность их по плоскости (100) (пр. гр. $Pnm2_1$). Рельеф сколотой грани образован ступенями, параллельными плоскости (100). Расщепление не характерно для боратов каркасного типа из-за присутствия сильных ковалентных связей B–O. Поэтому при механическом воздействии на кристалл SBO спайность происходит по борокислородным слоям, лежащим в плоскости (100). По мнению авторов, развитие трещин в кристаллах α-SBO в плоскостях (010) и (001) происходит из-за разрыва связей мостиковых атомов O и разрыва борокислородных цепей. Значения вязкости разрушения в этих плоскостях велики $K_c^{(010)} = 2.83$ и $K_c^{(001)} = 2.41$ МПа·м$^{1/2}$ и близки к значению вязкости разрушения кристаллов Al_2O_3 $K_c = 2.9$ МПа·м$^{1/2}$ [57]. Данные [12] согласуются с [17], в которой указана твердость кристаллов SBO по Моосу, равная 9.

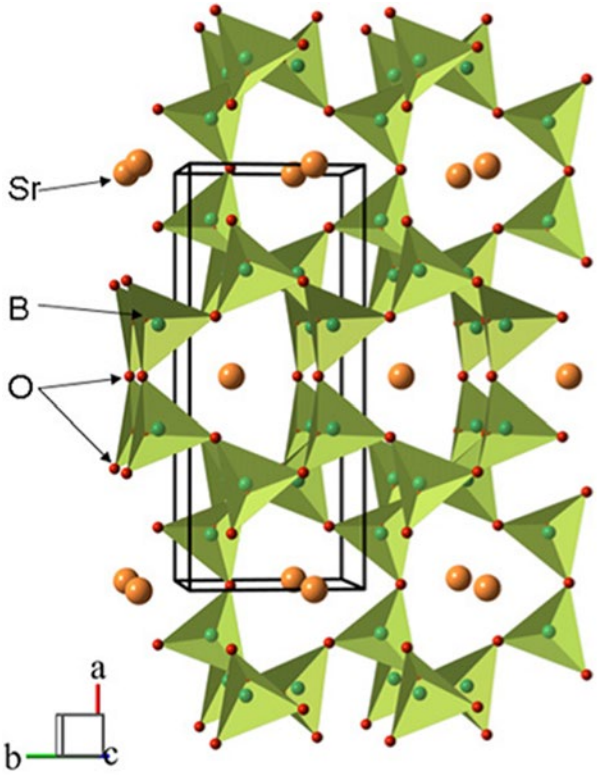

Рис. 6. Кристаллическая структура SrB_4O_7 (пр. гр. $Pmn2_1$) по [10]

4. Оптические свойства

4.1. Оптические и электрооптические исследования

Обширные исследования оптических и нелинейно-оптических свойств кристаллов тетраборатов стронция SrB_4O_7 (SBO) и свинца PbB_4O_7 (PBO) выполнено Оселедчиком с соавторами [1]. Измерения прозрачности кристаллических образцов SBO и PBO проведено в вакуумном УФ-спектрометре и спектрометре «Спекорд» в видимом и ИК- диапазонах. Распространение луча вдоль одной из осей кристалла с минимальным отклонением менее одной угловой минуты обеспечило определение показателей преломления с точностью 10^{-4}. Малая разница между значениями основных показателей преломления в кристаллах SBO и PBO показала невозможность синхронных процессов генерации второй оптической гармоники (ГВГ) и суммарной частоты генерации в этих кристаллах. Установлено смещение коротковолновой границы прозрачности кристалла SBO в ВУФ диапазон. Диапазон прозрачности его составил 130–3200 нм, для кристалла PBO диапазон прозрачности 235–4000 нм. По данным [3] некоторые значения электрооптических коэффициентов SBO, измеренные на ключевых длинах волн, к примеру, 5320 Å, показали не совсем малые различия между n_x и n_z, заявленными ранее Оселедчиком [1]. Расчеты [3] подтвердили заключение о ничтожно малом двулучепреломление SBO для фазового согласования ГВГ. Наблюдались и некоторые различия в результатах измерения прозрачности SBO на вакуумном УФ- и ИК-спектрометрах, которые составили 120–4000 нм. Обнаружено, что исследуемый материал прозрачен до длин волн ниже 120 нм, что весьма уникально. Кроме того, в спектрах обнаружены 2 пика поглощения в ВУФ-регионе на λ = 150–240 нм, что требует дальнейшего изучения.

Богати с сотрудниками [18] изучив электрооптические и электрострикционные свойства

SrB_4O_7 и PbB_4O_7 отметили их изотипность. Они проводили исследования для 3 образцов SrB_4O_7, меняя их ориентацию, комбинируя направления пропускания и отражения линейно-поляризованной световой волны и внешнего электрического поля. Электрооптические и электрострикционные эффекты SBO уступают структурному аналогу PBO [58], что наиболее заметно по максимальным продольным и поперечным эффектам. Оселедчик с соавторами [1] сообщили об исследовании электрооптических и нелинейно-оптических свойств тетраборатов свинца и стронция. Для проверки возможности использования кристаллов SBO в электрооптике измерены величины элементов r_{ij} матрицы тензора электрооптических коэффициентов. Поскольку кристаллы SBO и PBO относятся к ромбической системе, точечной группа симметрии *mm*2 [1], то образцы их вырезались в направлении главных оптических плоскостей и под 45° в плоскостях XZ и YZ. Электрическое поле индуцировалось как поперек, так и вдоль направления распространения луча, и измерялось вращение плоскости поляризации света. Значение полуволнового напряжения составило не менее 50 кВ для всех возможных ориентаций кристаллов SBO. Следовательно, значения элементов матрицы r_o составляют не более $5 \cdot 10^{-3}$ м/В. Указано, что такие малые значения недостаточны для использования кристаллов в электрооптических приборах.

4.2. Нелинейно-оптические свойства

В [1, 17] определены диапазоны прозрачности, эффективные нелинейные коэффициенты и порог оптического повреждения поверхности SrB_4O_7 и PbB_4O_7. Генерация второй оптической гармоники (ГВГ) излучения Nd:YAG лазера с длиной волны $\lambda = 1064$ нм исследована для порошка SBO с различными средними размерами частиц [17]. Полученные значения сравнивались со значениями ГВГ порошков известных кристаллов, таких как титанил фосфат калия (KTP) и триборат лития (LBO). Интенсивность ГВГ в относительных единицах как функция $I(d)$ показала, что эффективный нелинейный коэффициент кристаллов SBO имеет приблизительно один и тот же порядок, что и KTP, $d_{eff}(SBO) \sim d_{eff}(KTP)$, и значительно превышает нелинейный коэффициент кристалла LBO, $d_{eff}(SBO) > d_{eff}(LBO)$. Построением зависимости интенсивности ГВГ от размера частиц показано отсутствие фазового синхронизма для $\lambda = 1064$ нм. С увеличением размера частиц наблюдали снижение интенсивности ГВГ. А тангенс угла наклона кривой при малых значениях размера частиц был прямо пропорционален среднему значению эффективного нелинейного коэффициента. Несмотря на отсутствие фазового синхронизма, некогерентные нелинейные оптические процессы в SBO кристалле могут быть выполнены с хорошей эффективностью благодаря высоким значениям нелинейно-оптического коэффициента и длины когерентности.

Авторы [1] наблюдали генерацию третьей и четвёртой гармоники в одном кристалле одновременно. Третья гармоника была получена суммированием первой и второй гармоник, четвертая – получена удвоением второй гармоники.

В процессе роста кристаллов SrB_4O_7 формируются нерегулярные доменные структуры [19–22], благодаря которым возникает квазифазовый синхронизм. Он способствует эффективному нелинейному оптическому преобразованию [59]. Такие структуры представляют собой одномерный нелинейный фотонный кристалл НФК [24] с широким спектром векторов обратной решетки, что обеспечивает эффективную генерацию излучения в широком спектральном диапазоне. Результаты экспериментов по удвоению частоты фемтосекундного лазера на титан-сапфире в режиме нелинейной дифракции на доменной структуре SBO представлены в [59]. Указанный лазер служил источником излучения накачки и генерировал импульсы с энергией 12.5 нДж длительностью 40–100 фс. Перестраиваемая по частоте вторая гармоника получена в спектральном диапазоне 355–510 нм. Максимальная эффективность ГВГ составила 1.9 %. Сужение спектра излучения второй гармоники не превышала 1–20 %. Полученные результаты указывают на перспективность использования доменных структур этого кристалла в УФ- области, например, могут быть положены в основу автокоррелометра для диагностики ультракоротких импульсов.

Интерес к преобразованию когерентного излучения в ВУФ диапазоне велик из-за возможных приложений. Трабс и соавторы [60] использовали случайный квазифазовый синхронизм (RQPM) в кристалле SBO для исследования настраиваемого когерентного излучения в этой спектральной области. Обнаружено, что RQPM в SBO применим для генерации второй гармоники вплоть до 121 нм. Это позволит найти применение для генерации когерентного излучения в глубоком ВУФ-диапазоне или временной диагностики ультракоротких импульсов с помо-

щью обратного нелинейного процесса второго порядка. Это самая короткая длина волны, полученная когда-либо с помощью нелинейного оптического процесса второго порядка в твердотельном материале. В сравнении с процессом без фазового согласования было получено очень высокое усиление сигнала, составившее свыше 4 порядков величины. Полученная эффективность преобразования ГВГ ~ 10^{-5}, усиленная титан-сапфировым фемтосекундным лазером, привела к энергии одиночных импульсов, отвечающих шестой гармонике [60].

Ма с соавторами [61] на основе теории функционала плотности сделали попытку рассчитать в кристаллах SBO влияние одноосной деформации вдоль направления [100] на двупреломление и восприимчивость второго порядка (пр. гр. $Pmn2_1$). Расчеты показали, что при 10 % аксиальной деформации сжатия и 10 % аксиальной деформации растяжения двупреломление в кристаллах увеличивается в 13–16 раз по сравнению с недеформированным. При этом возрастает возможность фазового согласования ГВГ в УФ-области, достигается более глубокое поглощение в УФ и большая восприимчивость второго порядка.

4.3. Упругие, пьезооптические и акустооптические свойства

Акустооптический (АО) эффект – дифракция света на неоднородностях диэлектрической проницаемости, возникающих при распространении акустических волн в прозрачной среде, имеет многие применения в науке и технике. Такие устройства, как модуляторы, дефлекторы и фильтры, позволяют контролировать и обрабатывать световой луч для характеристики электромагнитных или акустических волн [33, 62–65]. Эффективность этих устройств существенно зависит от геометрии взаимодействия, т.е. от распространения и направления поляризации электромагнитной и акустической волн. Поэтому необходимо изучение и выявление направлений распространения световых и акустических волн, увеличивающих этот эффект [66, 67]. Кристаллические материалы, используемые в таких устройствах, выбираются на основании комплекса свойств.

В табл. 5 приведены оптические параметры ряда боратных кристаллов. Наибольшую акустооптическую добротность M_2 проявляют кристаллы α- и β-BaB_2O_4, которые показали один из самых высоких порогов оптического повреждения и широкий диапазон прозрачности. Такие оптические характеристики позволяют использовать эти материалы в АО-устройствах. По сравнению с другими боратами наиболее оптически стойкими являются кристаллы LTBO. Авторы [64], приводящие значения акустооптической эффективности кристалла PBO $M_2 = 0.66 \cdot 10^{-18}$ с^3/г, считают его очень малым, а материал не пригодным в АО-устройствах.

В [33] получены полные матрицы, описывающие акустические, упругие, пьезооптические свойства. Показано, что наивысшее значение акустооптической добротности $M_2 = (10.4 \pm 6.6) \cdot 10^{-15}$ с^3/кг достигается при взаимодействии с самой медленной акустической волной, скорость которой 5470±80 м/сек. Кристаллы α-SBO прозрачны до 130 нм, поэтому все оптические параметры должны увеличиться в этом диапазоне из-за дисперсии. Можно ожидать эффективности материала в АО-устройствах, работающих в глубоких слоях УФ. Обнаружена малая анизотропия скоростей акустических волн в кристаллах, причем наблюдались большие скорости продольных волн и меньшие для поперечных. Значения фотоупругих коэффициентов и их анизотропия могут оказать влияние на величину АО эффективности. Большие затруднения вызывают экспериментальные исследования дифракции или пьезооптического эффекта в ВУФ и в глубоком УФ-диапазонах спектра [66]. В связи с этим представленные в [33] фотоупругие и пьезооптические коэффициенты для кристаллов α-SBO и PBO были оценены приблизительно, без учета последствий эффекта Пуассона [66].

Согласно [1, 3] основу структуры α-SBO составляет трехмерная сетка, образованная только BO_4-тетраэдрами, в некоторых структурных позициях присутствуют атомы кислорода, трехкоординированные по бору. Следствием этого является высокая атомная плотность по сравнению с другими боратами [5, 33, 64]. Зиненко с соавторами [68] методом рамановского рассеяния света измерили предельные частоты колебаний кристаллической решетки α-SBO. Ими вычислены полный спектр колебаний решетки, упругие и пьезоэлектрические константы, динамические заряды Борна и высокочастотная диэлектрическая проницаемость, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Для объяснения доменной структуры α-SBO предложена модель гипотетической центросимметричной парафазы с пр. гр. *Pnnm*. Предположение о неполярной гипотетической

Таблица 5. Оптические параметры боратных кристаллов как акустооптических материалов

Фаза	Диапазон прозрачности, нм	Показатели преломления	Модуль упругости, $1 \cdot 10^{11}$ Па	Коэффициенты фотоупругости (эластооптические)	M_2, 10^{-15} с^3/кг	Пьезоэлектрические коэффициенты, с/м^2	Диэлектрическая проницаемость
α-SrB_4O_7 (SBO)	130–3200 [1] 120–4000 [3]	λ = 623.8 нм n_x = 1.721 n_y = 1.722 n_z = 1.723 [3]			0.36 [66] 10.4 [33]	Пьезоэлектрическая константа напряжения ×10^{-8}, В/м h_{33} = 7.8 h_{15} = 5.7 h_{24} = 22.9 [66]	ε_{11} = 3.01 ε_{22} = 2.97 ε_{33} = 3.03 [68]
α-SrB_4O_7 (SBO)		λ = 632.8 нм n_1 = 1.7333 n_2 = 1.7323 n_3 = 1.7356 [33]	c_{11} = 3.04; c_{12} = 0.7; c_{13} = 0.49; c_{22} = 2.68; c_{23} = 0.55; c_{33} = 3.78; c_{44} = 1.39; c_{55} = 1.20; c_{66} = 1.33 [33]	p_{11} = -0.04; p_{12} = 0.15; p_{13} = 0.16; p_{21} = 0.15; p_{22} = –0.001; p_{23} = 0.15; p_{31} = 0.19; p_{32} = 0.16; p_{33} = –0.08; p_{44} = –0.05; p_{55} = –0.06; p_{66} = –0.06; [66]	0.58 [67] 0.63 [62]	с/м^2 e_{15} = 0.71; e_{24} = 0.22; e_{31} = 1.23; e_{32} = 1.03; e_{33} = 1.92 [66]	50 МГц $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{33}$ = 10.1 ε_{22} = 9.8 [33, 66]
PbB_40_7 (PBO)	235–4000 [1]	n_1 = 1.9326 n_2 = 1.9275 n_3 = 1.9309 [33]	c_{11} = 3.42; c_{12} = 9.6; c_{13} = 0.67; c_{22} = 3.04; c_{23} = 0.64; c_{33} = 3.67; c_{44} = 1.35; c_{55} = 1.17; c_{66} = 1.29 [33]		2.9 [33] 0.00066 [64]		
α-BaB_2O_4 (α-BBO)	280-2800 [56]	n_0 = 1.6670 n_e = 1.5280 [56]	c_{11} = 1.19; c_{12} = 0.53; c_{13} = 0.56; c_{14} = 0.05; c_{33} = 0.38; c_{44} = 0.05; c_{66} = 0.32 [56]		54.5 [56]		
β-BaB_2O_4 (β-BBO)	280-3220 [56]	n_0 = 1.6673 n_e = 1.5500 [56]	c_{11} = 1.23; c_{12} = 0.60; c_{13} = 0.49; c_{14} = 0.12; c_{33} = 0.53; c_{44} = 0.07; c_{66} = 0.31 [56]	p_{44} = –0.078 [56]	49.4 [56]		
LB_3O_5 (LBO)	160-3200 [55]	λ = 532 нм n_1 = 1.5789 n_2 = 1.6070 n_3 = 1.6214 λ = 1064 нм n_1 = 1.5652 n_2 = 1.5615 n_3 = 1.6065 [55]					
$Li_2B_4O_7$ (LB4)	250-3200 [56]	n_0 = 1.6084 n_e = 1.5516 [56]	c_{11} = 1.31; c_{12} = 0.33; c_{13} = 0.55; c_{33} = 0.61; c_{44} = 0.55; c_{66} = 0.47 [56]	p_{44} = 0.0498 [56]	0.55 [56]		

парафазе позволило вычислить спонтанную поляризацию в экспериментально наблюдаемой структуре. Величина спонтанной поляризации 114 мкКл/см^2 в несколько раз превышает величину поляризации в классическом сегнетоэлектрике типа $BaTiO_3$.

Для устройств преобразования длины волны подходят параэлектрические материалы с низким двупреломлением, например, арсенидные и нитридные полупроводники. Они обладают высокой нелинейностью, сравнимой с сегнетоэлектриками, широкой областью прозрачности длин волн и высокой устойчивостью к оптическим повреждениям [69]. Авторы [69] предложили монолитное микрорезонаторное устройство преобразования длины волны без структуры с инвертированной полярностью, которое может быть изготовлено из параэлектрических материалов и касается любых кристаллов с оптической нелинейностью. Кроме того, оно имеет ряд преимуществ: большой коэффициент нелинейной связи по сравнению с традиционными микрокольцевыми устройствами SHG с модовым фазовым согласованием, лёгкий вывод света и малые габариты по сравнению с другими микрорезонаторными устройствами.

В работе [70] был создано сверхкомпактное микрорезонаторное устройство преобразования длины волны с использованием параэлектрического кристалла SrB_4O_7, которое создает когерентное излучение в глубоком УФ-диапазоне на 234 нм. Ожидается, что устройство, обладая мощным потенциалом преобразования длины волны и высокой прозрачностью до 130 нм, будет использоваться в качестве инструмента дезинфекции бактерий и инактивации вирусов. В поисках компактных и перспективных твердотельных когерентных источников света в ВУФ-диапазоне предложен вертикальный микрорезонатор на основе SBO для ГВГ длиной волны 199 нм путем модификации материала распределенных брэгговских отражателей (РБР) и оптимизации структуры для импульсной лазерной накачки [71]. На практике в ВУФ-диапазоне широко используются CLBO (237 нм) и β-BBO (205 нм), которые не могут генерировать ВУФ-свет без генерации суммарной частоты (SFG), что значительно увеличивает и усложняет конструкцию [72]. Предложенное устройство возможно станет единственным высокоэффективным вакуумно-ультрафиолетовым источником когерентного света, заменяющим сложные системы для лазерной накачки.

5. Заключение

Большая часть публикаций о тетраборате стронция посвящены исследованию α-SrB_4O_7. Это связано с тем, что традиционное получение β-SrB_4O_7 из расплава при малых переохлаждениях невозможно. В [73] установлено, что фаза при температуре выше 800 °C начинает переходить с поверхности кристалла в α-SrB_4O_7, а к 950 °C полностью необратимо переходит в α-фазу. Получение кристаллов β-SrB_4O_7 возможно только с помощью сильно переохлажденного расплава, что является непростой задачей. Сложность объясняется высокой вязкостью расплава и образованием посторонних фаз (кристаллов α-SrB_4O_7, β-SrB_4O_7, $Sr_4B_{14}O_{25}$ и сферолитов – метастабильной фазы неизвестного состава). Перспективность тетрабората стронция порождает необходимость получения крупных прозрачных кристаллов высокого качества. Конгруэнтный характер плавления SrB_4O_7 позволяет выращивать кристаллы из его расплава с размерами более 20 мм. Для этого используют методы Чохральского, Киропулоса и их модификации: метод микровытягивания, кристаллизацию из раствора-расплава на затравку методом TSSG. Из перечисленных методов выращивания наиболее распространен метод Чохральского.

Основная и серьезная проблема при росте кристаллов боратов является дефект непрозрачности или его мутность, вызванная высокой вязкостью расплавов и их растрескиванием. Эти недостатки могут быть преодолены корректированием стехиометрии состава, точным контролем высокотемпературных градиентов горячей зоны, скоростей снижения температуры и скоростей вытягивания.

Кристаллы SBO способны в процессе выращивания спонтанно образовывать доменные (двойниковые) структуры. Так была получена чередующаяся доменная структура с противоположной полярностью, проявившаяся в виде листов с доменными стенками, перпендикулярными оси *a* [20, 21]. Механизм образования доменов неизвестен и отличается от механизмов, наблюдаемых при выращивании кристаллов других классов соединений. Для контроля появления границ двойников предложено дополнительное включение дефектов, достигающееся приложением электрического поля во время роста кристаллов в условиях градиента высоких температур.

Преимущество метода (μ–PD) по сравнению с методами вытягивания вверх заключается в сни-

жении количества газовых включений, что позволяет получать волоконные кристаллы высокого качества. По традиционной концепции выращивания кристалла методом (μ–PD) считается, что рост кристаллов не связан с возникновением конвекции, даже во время приложения электрических полей. Однако обнаружено, что при чередовании приложенного напряжения полей конвекция создается перпендикулярно фронту роста [14]. Возникновение конвекции в методе (μ–PD) объясняется неравномерным нагреванием расплава и его неоднородностью. Это не согласуется с традиционной концепцией, следовательно, ключевым в процессе роста является выбор условий роста, а не выбор осей в качестве граней роста двойников. Показано, что выживают только такие домены, в которых грани преимущественного роста полностью ориентированы перпендикулярно фронту роста. Образование нерегулярных доменных структур в кристаллах SBO способствует возникновению квазифазового синхронизма (RQPM) для эффективного нелинейного оптического преобразования. Эксперименты по удвоению частоты фемтосекундного лазера на титан-сапфире в режиме нелинейной дифракции на доменной структуре SBO показали перестраиваемую по частоте вторую гармонику в спектральном диапазоне 355–510 нм. Лазер служил источником излучения накачки и генерировал импульсы с энергией 12.5 нДж длительностью 40–100 фс. Результат указывает на перспективность доменных структур этого кристалла в УФ- области, которые могут быть использованы для диагностики ультракоротких импульсов. Случайный квазифазовый синхронизм (RQPM) в кристалле SBO использовали для исследования настраиваемого когерентного излучения в этой спектральной области [60]. Оказалось, что RQPM в SBO применим для генерации второй гармоники вплоть до 121 нм и может найти применение для генерации когерентного излучения в глубоком ВУФ-диапазоне. В отличие от процесса без фазового согласования было получено очень высокое усиление сигнала, составившее свыше 4 порядков величины. Полученная эффективность преобразования ГВГ ~ 10^{-5}, усиленная титан-сапфировым фемтосекундным лазером, привела к энергии одиночных импульсов, отвечающих шестой гармонике. Кристаллы SBO характеризуются термической стабильностью, высокими значениями микротвердости, порога оптического повреждения поверхности и отсутствием гигроскопичности. Среди боратов по величине порога оптического повреждения поверхности кристаллы SBO уступают лишь кристаллам β-BBO и LTBO, демонстрирующим одни из самых высоких значений порогов оптического повреждения.

Получены полные матрицы, описывающие акустические, упругие, пьезооптические свойства кристаллов тетрабората стронция. Установлено, что наивысшее значение акустооптической добротности $M_2 = 10.5 \cdot 10^{-15}$ с^3/кг достигается при взаимодействии с самой медленной акустической волной, скорость которой 5470±80 м/сек. Кристаллы α-SBO прозрачны до 130 нм, поэтому все оптические параметры должны увеличиться в этом диапазоне из-за дисперсии. Можно ожидать эффективности материала в АО-устройствах, работающих в глубоких слоях УФ. Высокая атомная плотность по сравнению с другими боратами объясняется структурой α-SBO, состоящей только из BO_4-тетраэдров с присутствием в некоторых структурных позициях атомов кислорода, трехкоординированных по бору. Для объяснения доменной структуры α-SBO предложена модель гипотетической центросимметричной парафазы с пр. гр. *Pnnm*. Предположение о неполярной гипотетической парафазе позволило вычислить спонтанную поляризацию в экспериментально наблюдаемой структуре, составившую 114 мкКл/см^2, значение которой в несколько раз превышает величину поляризации в классическом сегнетоэлектрике типа $BaTiO_3$. Уже создано сверхкомпактное микрорезонаторное устройство преобразования длины волны с использованием параэлектрического кристалла SrB_4O_7, создающее когерентное излучение в глубоком УФ-диапазоне на 234 нм. Ожидается, что устройство с мощным потенциалом преобразования длины волны и высокой прозрачностью до 130 нм будет использоваться в качестве инструмента дезинфекции бактерий и инактивации вирусов. Предложен вертикальный микрорезонатор на основе SBO для ГВГ с длиной волны 199 нм, заменяющий сложные системы для лазерной накачки, который возможно станет единственным высокоэффективным вакуумно-ультрафиолетовым источником когерентного света.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

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. Oseledchik Y. S., Prosvirnin A. L., Pisarevskiy A. I., … Selevich A. F. New nonlinear optical crystals: strontium and lead tetraborates. *Optical Materials*. 1995;4: 669–674. https://doi.org/10.1016/0925-3467(95)00027-5

2. Petrov V., Noack F., Shen D., … Alex V. Application of the nonlinear crystal SrB_4O_7 for ultrafast diagnostics converting to wavelengths as short as 125 nm. *Optics Letters*. 2004;29(4): 373–375. https://doi.org/10.1364/OL.29.000373

3. Pan F., Shen G., Wang R., Wang X., Shen D. Growth, characterization and nonlinear optical properties of SrB_4O_7 crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2002;241: 108–114. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)00873-4

4. Komatsu R., Kawano H., Oumaru Z., Shinoda K., Petrov V. Growth of transparent SrB_4O_7 single crystal and its new applications. *Journal of Crystal Growth*. 2005;275: 843–847. https://doi.org/doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.11.122

5. Зайцев А. И., Александровский А. С., Замков А. В., Сысоев А. М. Нелинейно-оптические, пьезоэлектрические и акустические свойства SrB_4O_7. *Неорганические материалы*. 2006;42(12): 1489–1491. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9428751

6. Tanaka Y., Shikata K., Murai R., …Yoshimura M. Growth of high-quality transparent SrB_4O_7 single crystals with high degradation resistance for DUV laser application. *Applied Physics Express*. 2018;11: 125501. https://doi.org/10.7567/APEX.11.125501

7. Cao Z., Wei X., Zhao L., Chen Y., Yin M. Investigation of SrB_4O_7: Sm^{2+} as a multimode temperature sensor with high sensitivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;8(50): 34546–34551. https://doi.org/10.1021/acsami.6b10917

8. Krogh-Moe J., Magneli A., Seip R., Seip H. M. The crystal structure of strontium diborate, $SrO{\cdot}2B_2O_3$. *Acta Chemica Scandinavica*, 1964;18: 2055–2060. https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.18-2055

9. Stein W.-D., Liebertz J., Becker P., Bohatŷ L., Braden M. Structural investigations of the tetraborates MB_4O_7 (M = Pb, Sr, Ba). *European Physical Journal B*. 2012;85: 236. https://doi.org/10.1140/epjb/e2012-21062-y

10. Atuchin V. V., Kesler V. G., Zaitsev A. I., … Ignatova N. Y. Electronic structure of α-SrB_4O_7: experiment and theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013;25: 085503. https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/8/085503

11. Zaitsev A. I., Radionov N. V., Cherepakhin A. V., Vasiliev A. D., Zamkov A. V. Morphology of the polar twin structure in Czochralski grown α-SrB_4O_7 crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2015;416: 17–20. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.01.004

12. Dolzhenkova E. F., Baumer V. N., Tolmachev A. V., Oseledchik Yu. S. On the nature of fracture of SrB_4O_7 and PbB_4O_7 single crystals. *Crystallography Reports*. 2007;52(5): 889–893. https://doi.org/10.1134/s1063774507050197

13. Block S., Perloff A. Weir C. E. The crystallography of some M^{2+} borates. *Acta Crystallographica*. 1964;17: 314-315. https://doi.org/10.1107/S0365110X64000767

14. Inaba S., Ishibashi R., Asakawa H., Machida T., Hamada Y., Komatsu R. Effects of the application of electric fields on the growth of SrB_4O_7 crystals by the micro-pulling-down method. *Crystal Growth & Design*. 2020;21(1): 86–93. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00828

15. Ishibashi R., Asakawa H., Komatsu R. Growth of SrB_4O_7 crystal fibers along the c-axis by micro-pulling-down method. *Crystals*. 2021;11: 987. https://doi.org/10.3390/cryst11080987

16. Perloff A., Block S. The crystal structure of the strontium and lead tetraborates, $SrO{\cdot}2B_2O_3$ and $PbO{\cdot}2B_2O_3$. *Acta Crystallographica*. 1966;20: 274–279. https://doi.org/10.1107/S0365110X66000525

17. Oseledchik Y. S., Prosvirnin A. L., Starshenko V. V., … Krikunov S. A. Crystal growth and properties of strontium tetraborate. *Journal of Crystal Growth*. 1994;135(1-2): 373–376. https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)90767-6

18. Bohaty L., Liebertz J., Stähr S. Strontiumtetraborat SrB_4O_7: einkristallzüchtung, elektrooptische und elektrostriktive eigenschaften. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1985;172(1-2): 135–138. https://doi.org/10.1524/zkri.1985.172.1-2.135

19. Aleksandrovsky A. S, Vyunishev A. M, Zaitsev A. I., Zamkov A. V., Arkhipkin V. G . Detection of randomized nonlinear photonic crystal structure in a non-ferroelectric crystal. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 2007;9: S334–S338. https://doi.org/10.1088/1464-4258/9/9/S08

20. Zaitsev A. I., Aleksandrovsky A. S., Vasiliev A. D., Zamkov A. V. Domain structure in strontium tetraborate single crystal. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310(1): 1–4. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.037

21. Aleksandrovsky A. S., Vyunyshev A. M., Shakhura I. E., Zaitsev A. I., Zamkov A. V. Random quasi phase matching in nonlinear photonic crystal structure of strontium tetraborate. *Physical Review A*. 2008;78: 031802. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.78.031802

22. Aleksandrovsky A. S., Vyunyshev A. M., Slabko V. V., Zaitsev A. I., Zamkov A. V. Tunable femtosecond frequency doubling in random domain structure of strontium tetraborate. *Optics Communications*. 2009;282(11): 2263–2266. https://doi.org/10.1016/j.optcom.2009.02.070

23. Vasiliev A. D., Cherepakhin A. V., Zaitsev A. I. The trigonal polymorph of strontium tetraborate, β-SrB_4O_7. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. 2010;66: i48. https://doi.org/10.1107/S1600536810019069

24. Berger V. Nonlinear photonic crystals. *Physical Review Letters*. 1998;81: 4136–4139. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4136

25. Baudrier-Raybaut M., Haïdar R., Kupecek Ph., Lemasson Ph., Rosencher E. Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials. *Nature*. 2004; 432(7015), 374–376. https://doi.org/10.1038/nature03027

26. Попов П. А., Соломенник В. Д., Зайцев А. И., Замков А. В., Горев М. В. Теплопроводность и тепловое расширение кристалла тетрабората стронция SrB_4O_7. *Доклады академии наук*. 2012;442(4): 462–464. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=17353287

27. Моисеев Н. В., Попов П. А., Соломенник В. Д., Зайцев А. И., Черепахин А. В. Теплоемкость и термодинамические свойства кристаллического SrB_4O_7. *Неорганические материалы*. 2012;48(5): 588–591. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=17725740

28. Witzman H. and Beulich W. Zur bildung wasserfrier strontiumborate ein beitrag zum zustandsdiagramm des

systems $SrO-B_2O_3$. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1964;225(5–6): 336–341. https://doi.org/10.1515/zpch-1964-22535

29. Kudrjavtcev D. P., Oseledchik Yu. S., Prosvirnin A. L., Svitanko N. V. Growth of a new strontium borate crystal $Sr_4B_{14}O_{25}$. *Journal of Crystal Growth*. 2003;254: 456–460. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01207-7

30. Зайцев А. И., Замков А. В., Королева Н. С., Молокеев М. С., Черепахин А. В. Фазообразование в процессе кристаллизации стекол состава $SrO{\cdot}2B_2O_3$ *Кристаллография*. 2011;56(1): 48–55. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15598796

31. Asakawa H., Machida T., Inaba S., … Komatsu R. Growth of SrB_4O_7 crystal fibers with near-stoichiometric composition by the micro-pulling-down method. *Crystal Growth & Design*. 2019;19: 6258–6265. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00732

32. Полякова И. Г., Литовчик Е. О. Кристаллизация стекол в системе $SrO–B_2O_3$. *Физика и химия стекла*. 2008;34(4): 488-503. URL: https://elibrary.ru/jwdfmx

33. Martynyuk-Lototska I., Dudok T., Mys O., Vlokh R. Elastic, piezooptic and acoustooptic properties of SrB_4O_7 and PbB_4O_7 crystals. *Optical Materials*. 2009;31(4): 660–667. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.06.020

34. Tanaka Y., Murai R., Takahashi Y., Sugita T., … Yoshimura M. High surface laser-induced damage threshold of SrB_4O_7 single crystals under 266-nm (DUV) laser irradiation. *Optics Express*. 2020;28(20): 29240. https://doi.org/10.1364/oe.401777

35. Tanaka Y., Murai R., Takahashi Y., … Yoshimura M. Kyropoulos growth of a 300-g SrB_4O_7 single crystal using a twin-type stirring blade. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2022;61(7). https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac6f35

36. Machida T., Inaba S., Ueda M., Asakawa H., Komatsu R. Growth of transparent SrB_4O_7 crystal fiber by the μ-PD metod. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. 2017;42 (3): 65–68. https://doi.org/10.14723/tmrsj.42.65

37. Jiao Z., Li S., Yan Q., Wang X., Shen D. Growth and optical properties of Eu^{2+}/Li^{+}-co-doped SrB_4O_7 single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2011;72: 252–255. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.01.006

38. Евланова Н. Ф., Наумова И. И., Чаплина Т. О., Лаврищев С. В., Блохин С. А Периодическая доменная структура в кристаллах $LiNbO_3$:Y, выращиваемых методом Чохральского. *Физика твердого тела*. 2000;42(9): 1678-1681. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=21320674

39. Kagebayashi Y., Mori Y., Sasaki T. Crystal growth of cesium triborate, CsB_3O_5 by Kyropoulos technique. *Bulletin of Materials Science*. 1999;22: 971–973. https://doi.org/10.1007/BF02745688

40. Kokh A., Kononova N., Mennerat G., … Kokh K. Growth of high quality large size LBO crystals for high energy second harmonic generation. *Journal of Crystal Growth*. 2010;312: 1774–1778. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.02.023

41. Armstrong J. A., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Physical Review. A*. 1962;127: 1918–1939. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.1918

42. Myers L., Miller G., Eckardt R., Fejer M., Byer R., Bosenberg W. Quasi-phase-matched 1.064-μm-pumped optical parametric oscillator in bulk periodically poled $LiNbO_3$. *Optics Letters*. 1995;20: 52–54. https://doi.org/10.1364/OL.20.000052

43. Chen Q., Risk W. Periodic poling of $KTiOPO_4$ using an applied electric field. *Electronics Letters*. 1994;30: 1516–1517. https://doi.org/10.1049/EL:19941019

44. Sonoda S., Tsuruma I., Hatori M. Second harmonic generation in a domain-inverted MgO-doped $LiNbO_3$ waveguide by using a polarization axis inclined substrate. *Applied Physics Letters*. 1997;71: 3048–3050. https://doi.org/10.1063/1.119433

45. Harada M., Muramatsu K.-I., Iwasaki Y., Kurimura S., Taira T. Periodic twinning in crystal quartz for optical quasi-phase matched secondary harmonic conversion. *Journal of Materials Research*. 2004;19(4): 969–972. https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0125

46. Ishizuki H., Taira T. Characterization of crystal quartz for QPM wavelength-conversion device. *Optics Express*. 2024;32: 48492. https://doi.org/10.1364/OE.539371

47. Tsuboi Y., Kimura H., Koizumi H., Uda S. Polarization mechanism of $LiNbO_3$ crystal due to thermoelectric power and current-induced electric fields during growth via micro-pulling-down method. *Journal of Crystal Growth*. 2009;311: 4089–4093. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.06.053

48. Yoon D. H., Yonenaga I., Fukuda T., Ohnishi N. Crystal growth of dislocation-free $LiNbO_3$ single crystals by micro pulling down method. *Journal of Crystal Growth*. 1994;142(3-4): 339–343. https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)90342-5

49. Kurlov V. N., Rossolenko S. N., Abrosimov N. V., Lebbou K. Shaped crystal growth. In: *Crystal Growth Processes Based on Capillarity*. T. Duffar (ed.). 2010;5: 277–354. https://doi.org/10.1002/9781444320237.ch5

50. Fukuda T., Rudolph P., Uda S. *Fiber crystal growth from the melt*. Heidelberg: Springer Berlin; 2004. 281 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07214-1

51. Shi Q., Uda S. Non-steady-state crystal growth of $LiNbO_3$ in the presence of an interface electric field. *Journal of Crystal Growth*. 2021;566–567, 126161. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126161

52. Yoshimura M., Mori Y., Hu Z. G., Sasaki T. Growth and characterization of nonlinear optical borate crystals $CsLiB_6O_{10}$, CsB_3O_5, and $BaAlBO_3F_2$. *Optical Materials*. 2004;26(4): 421–423. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.12.026

53. Nishioka M., Kanoh A., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T. Growth of $CsLiB_6O_{10}$ crystals with high laser-damage tolerance. *Journal of Crystal Growth*. 2005;279: 76–81. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.418

54. Kokh A., Vlezko V., Kokh K., Kononova N., Villeval Ph., Lupinski D. Dynamic control over the heat field during LBO crystal growth by High temperature solution method. *Journal of Crystal Growth*. 2012;360: 158–161. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.050

55. Zhao S., Huang C., Zhang H. Crystal growth and properties of lithium triborate. *Journal of Crystal Growth*. 1990;99: 805–810. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(08)80030-9

56. Martynyuk-Lototska I., Mys O., Krupych O., … Schranz W. Elastic, piezooptic and acoustooptic properties of borate crystals (BaB_2O_4, $Li_2B_4O_7$ and $CsLiB_6O_{10}$). *Integrated*

Ferroelectrics. 2004;(1): 99–103. https://doi.org/10.1080/10584580490458801

57. Laugier M. T. New formula for indentation toughness in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*. 1987;6: 355–356. https://doi.org/10.1007/BF01729352

58. Bohaty L. Elektrooptische und elektrostriktive eigenschaften von bleitetraborat PbB_4O_7. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1983;164: 279–283. https://doi.org/10.1524/ZKRI.1983.164.3-4.279

59. Вьюнышев А. М., Александровский А. С., Черепахин А. В., Ровский В. Е., Зайцев А. И., Замков А. В. Удвоение частоты ультракоротких импульсов в нелинейном фотонном кристалле тетрабората стронция. *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 2010;3: 35–37. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=15221833

60. Trabs P., Noack F., Aleksandrovsky A. S., Zaitsev A. I., Petrov V. N. Generation of coherent radiation in the vacuum ultraviolet using randomly quasi-phase-matched strontium tetraborate. *Optics Letters*. 2016:41(3): 618–621. http://dx.doi.org/10.1364/OL.41.000618

61. Ma Z., Wu K., Sa R., Ding K., Li Q. Strain-induced improvements on linear and nonlinear optical properties of SrB_4O_7 crystal. *AIP Advances*. 2012;2(3): 032170. http://dx.doi.org/10.1063/1.4754277

62. Buryy O., Andruschchak N., Demyanyshyn N., Andruschchak A., Mytsyk B. The acousto-optic effect maxima in SrB_4O_7 crystals. In: *2016 IEEE 13th international conference on laser and fiber-optical networks modeling (LFNM): 13th Int. Conf., 13–15 September 2016*. Odessa, Ukraina: IEEE Publ.; 2016. p. 65–66. https://doi.org/10.1109/LFNM.2016.7851232

63. Buryy O., Andrushak N., Ratych A., Demyanyshyn N., Mytsyk B., Andrushak A. Global maxima for the acousto-optic effect in SrB_4O_7 crystals. *Applied Optics*. 2017;56(7): 1839–1845. https://doi.org/10.1364/AO.56.001839

64. Александров К. С., Замков А. В., Зайцев А. И., Турчин П. П., Сысоев А. М., Парфенов А. А. Акустические и акустооптические свойства монокристаллов тетрабората свинца. *Физика твердого тела.* 2004;46(9): 1586–1587. URL: https://elibrary.ru/item.asp?id=20335253

65. Martynyuk-Lototska I., Mys O., Dudok T., Adamiv V., Smirnov Y., Vlokh R. Acousto-optic interaction in α-BaB_2O_4 and $Li_2B_4O_7$ crystals. *Applied Optics*. 2008;47(19): 3446–3454. https://doi.org/10.1364/ao.47.003446

66. Mytsyk B., Demyanyshyn N., Martynyuk-Lototska I., Vlokh R. Piezo-optic, photoelastic, and acousto-optic properties of SrB_4O_7 crystals. *Applied Optics*. 2011;50(21): 3889–3895. https://doi.org/10.1364/AO.50.003889

67. Demyanyshyn N. M., Mytsyk B. G., Sakharuk O. M. Elasto-optic effect anisotropy in strontium borate crystals. *Applied Optics*. 2014;53(8): 1620–1628. https://doi.org/10.1364/AO.53.001620

68. Zinenko V. I., Pavlovskii M. S., Zaitzev A. I., Krylov A. S., Shinkorenko A. S. Vibrational spectra and elastic piezoelectric and polarization properties of the α- SrB_4O_7 crystal. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2012;115(3): 455–461. https://doi.org/10.1134/S1063776112080195

69. Nambu T., Nagata T., Umeda S., … Katayama R. Monolithic microcavity second harmonic generation device using low birefringence paraelectric material without polarity-inverted structure. *Applied Physics Express*. 2021;14: 061004. https://doi.org/10.35848/1882-0786/abff9e

70. Nambu T., Yano T., Umeda S., … Katayama R. DUV coherent light emission from ultracompact microcavity wavelength conversion device. *Optics Express*. 2022;30(11): 18628–18637. https://doi.org/10.1364/OE.457538

71. Nambu T., Yoshimura M., Mori Y., … Katayama R. 199 nm vacuum-ultraviolet second harmonic generation from SrB_4O_7 vertical microcavity pumped with picosecond laser. *Applied Physics Express*. 2024;17: 082004. https://doi.org/10.35848/1882-0786/ad69fe

72. Igarashi H., Tamaru Y., Qu C., … Mizoguchi H. Generation of 10w, 1ns deep ultraviolet pulse at 193nm. In: *Conference on lasers and electro-optics europe and european quantum electronics conference: 23–27 June 2019*. Munich Germany: OSA Technical Digest (Optica Publishing Group); 2019. paper ca_4_4. URL: https://opg.optica.org/abstract.cfm?URI=CLEO_Europe-2019-ca_4_4

73. Черепахин А. В. *Получение, оптические и нелинейно-оптические свойства α, β-SrB_4O_7 и δ-BiB_3O_6*. Дис.… кандидата физ.-мат. наук. Красноярск: 2011. 141 с. URL: https://www.dissercat.com/content/poluchenie-opticheskie-i-nelineino-opticheskie-svoistva-b-srb4o7-i-d-bib3o6

Информация об авторах

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

https://orcid.org/0000-0002-8970-1481

khama@binm.ru

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 16.09.2025; одобрена после рецензирования 14.11.2025; принята к публикации 08.12.2025; опубликована онлайн 25.09.2026.