# Получение люминесцентного материала на основе NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, легированного ионами тербия и европия

Ж.К. Оразов<sup>1</sup>, А.К. Болатов<sup>1\*</sup>, Н.Г. Кононова<sup>2</sup>, В.С. Шевченко<sup>2</sup>, К.А. Кох<sup>2,3</sup>, Б.М. Уралбеков<sup>1</sup>, А.Б. Кузнецов<sup>2</sup>, А.Е. Кох<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан <sup>2</sup>Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева, Новосибирск, Россия <sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия <sup>2</sup>E-mail: assetbolatov@gmail.com

# Тербий және европий иондарымен легирленген NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> негізіндегі люминесцентті материалды алу

Ж.Қ. Оразов<sup>1</sup>, А.Қ. Болатов<sup>1\*</sup>,
 Н.Г. Кононова<sup>2</sup>, В.С. Шевченко<sup>2</sup>,
 К.А. Кох<sup>2,3</sup>, Б.М. Уралбеков<sup>1</sup>,
 А.Б. Кузнецов<sup>2</sup>, А.Е. Кох<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан <sup>2</sup>В.С. Соболев атындағы геология және минералогия институты, Новосібір, Ресей <sup>3</sup>Новосібір мемлекеттік университеті, Новосібір, Ресей \*E-mail: assetbolatov@qmail.com Новый люминесцентный материал на основе сложного бората NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, легированный ионами Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup>, получен методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Методом рентгенофазового анализа показано, что NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой R-3m и изотипно минералу бючлииту K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Кристаллическая структура люминофора является слоистой, сформированной из [BO<sub>3</sub>] треугольников, [YO<sub>6</sub>] октаэдров, [BaO<sub>3</sub>] и [NaO<sub>3</sub>] полиздров. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки составляют для NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup>: a=5,3510(6) Å, c=17,9338(3) Å, V=444,71(2) Å<sup>3</sup>. Исследованы люминесцентные свойства NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup>:

Ключевые слова: NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup>; кристаллическая структура; легирование; люминесцентный материал.

Тb<sup>3+</sup> және Eu<sup>3+</sup> иондарымен легирленген, NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> күрделі боратына негізделген жаңа люминесцентті материал жоғары температуралы қатты фазалы синтез нәтижесінде алынды. Рентгендік дифракциялық талдау әдісін қолдана отырып, NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> қосылысы тригональдық жүйеде R-3m кеңістік тобымен кристалданатыны және бючлиит минералына K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> изотипті екені көрсетілді. Люминофордың кристалдық құрылымы қабатталған, [BO<sub>3</sub>] үшбұрыштарынан, [YO<sub>6</sub>] октаэдрлерден, [BO<sub>9</sub>] және [NaO<sub>9</sub>] полиэдрлерден құрылған. NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> үшін есептелген бірлік ұяшық параметрлері келесідей болды: a=5,3510(6)Å, с=17,9338(3) Å, V=444,71(2)Å<sup>3</sup>. NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> қосылысының люминесценттік қасиеттері зерттелді.

**Түйін сөздер:** NaBaY(BO₃)₂:0,07Tb³+:0,1Eu³+; кристалдық құрылым; легирлеу; люминесцентті материал.

A new luminescent material based on complex borate NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> doped with Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions was obtained by high-temperature solid-state synthesis. Using X-ray diffraction analysis it was shown that NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0.07Tb<sup>3+</sup>:0.1Eu<sup>3+</sup> crystallizes in trigonal system with the space group R-3m and isotypic with the mineral buetschliit K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The crystal structure of the phosphor is layered, formed from [BO<sub>3</sub>] triangles, [YO<sub>6</sub>] octahedra, [BaO<sub>9</sub>] and [NaO<sub>9</sub>] polyhedra. The calculated unit cell parameters for NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0.07Tb<sup>3+</sup>:0.1Eu<sup>3+</sup> are: a=5.3510(6) Å, c=17.9338(3) Å, V=444.71(2) Å<sup>3</sup>. The luminescent properties of NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0.07Tb<sup>3+</sup>:0.1Eu<sup>3+</sup> were studied.

Keywords: NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:0.07Tb<sup>3+</sup>:0.1Eu<sup>3+</sup>; crystal structure; doping; luminescent material.

# Obtaining of luminescent material based on NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> doped with terbium and europium ions

Zh.K. Orazov<sup>1</sup>, A.K. Bolatov<sup>1\*</sup>, N.G. Kononova<sup>2</sup>, V.S. Shevchenko<sup>2</sup>, K.A. Kokh<sup>2,3</sup>, B.M. Uralbekov<sup>1</sup>, A.B. Kuznetsov<sup>2</sup>, A.E. Kokh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan <sup>2</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia <sup>3</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia \*E-mail: assetbolatov@gmail.com

# (2020) Chem Bull Kaz Nat Univ 2:10-15



УДК 546.05:54.01

# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

http://bulletin.chemistry.kz/



https://doi.org/10.15328/cb1122

# Получение люминесцентного материала на основе NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, легированного ионами тербия и европия

Ж.К. Оразов<sup>1</sup>, А.К. Болатов<sup>1\*</sup>, Н.Г. Кононова<sup>2</sup>, В.С. Шевченко<sup>2</sup>, К.А. Кох<sup>2,3</sup>, Б.М. Уралбеков<sup>1</sup>, А.Б. Кузнецов<sup>2</sup>, А.Е. Кох<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан <sup>2</sup>Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

\*E-mail: assetbolatov@gmail.com

#### 1. Введение

Соединения боратов редкоземельных элементов применяются в качестве нелинейно-оптических (НЛО) материалов, люминофоров и др. [1-3]. В настоящее время синтезировано множество боратов в двойных, тройных и четверных системах [4-6].

При исследовании четверной системы  $R_2O_3$ -MeO- $M_2O$ - $B_2O_3$  открыты новые функциональные бораты (где, М – щелочной металл, Ме – щелочноземельный металл, R – редкоземельный элемент), в том числе, бораты с люминесцентными свойствами. Также, в системе  $R_2O_3$ -MeO- $M_2O$ - $B_2O_3$  был открыт ряд новых соединений, а именно: MBaYB<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (M = Rb, Cs) [7], LiCaTb<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> [8], LiSrTb<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [9] и LiCdRe<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> [10], которые являются потенциальными магнитооптическими материалами; соединения  $K_7$ М<sup>II</sup>RE<sub>2</sub>( $B_5O_{10}$ )<sub>3</sub> [11,12] и  $K_7$ CaR<sub>2</sub>( $B_5O_{10}$ )<sub>3</sub> [13-14] были предложены в качестве потенциальных НЛО материалов.

Опубликованный авторами обзор по боратам в системе М<sub>2</sub>O-BaO-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15] показал, что имеется большой потенциал поиске перспективных в люминесцентных соединений на основе NaBaR(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, КСаR(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KSrR(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Эти боратные соединения являются подходящими матрицами для различных легирующих ионов благодаря наличию I, II, III-валентных позиций в структуре (катионы щелочных, щелочноземельных и элементов). редкоземельных Наличие катионовразбавителей в структуре боратов обеспечивает

оптимальное расстояние между люминесцентными центрами, что приводит к уменьшению концентрационного тушения люминесценции. Кроме того, указанные материалы обладают относительно высокими показателями механической прочности и химической устойчивости [15-19].

В данной работе новый люминесцентный материал на основе сложного бората NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (далее по тексту NBY), легированный ионами Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup> (далее по тексту NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup>), получен высокотемпературным твердофазным синтезом. Параметры элементарной ячейки полученного соединения уточнены методом Le Bail по данным рентгеновской дифрактометрии на порошке. Приводятся люминесцентные свойства этого материала.

#### 2. Эксперимент

#### 2.1 Подготовка образцов

Соединение NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> было синтезировано двухстадийной высокотемпературной твердофазной реакцией по методике, описанной в патенте [20]. ВаCO<sub>3</sub> (99,9%), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99,9%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,9%), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (99,5%), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,99%) и Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (99,99%) (предоставленные Chemcraft, Россия) использовали в качестве исходных материалов.

Стехиометрические количества прекурсоров были взвешены на аналитических весах, тщательно измельчены и гомогенизированы в агатовой ступке. В дальнейшем смесь помещали в платиновый тигель, проводили предварительный нагрев при 700 °C в течение 12 ч, а после перетирали в ступке. Конечную реакцию проводили при температуре, которую определяли путем пошагового повышения температуры на 50°С, начиная от 750°С, на каждой ступени температуру выдерживали в течение 12 ч. Твердофазный синтез проводили в однозонной нагревательной установке (Лаборатория роста кристаллов, ИГМ СО РАН, Россия). После охлаждения печи до комнатной температуры продукты реакции были растерты в порошок и проанализированы методом РФА.

#### 2.1 Исследование и описание образцов

Фазовый анализ и параметры элементарной ячейки легированного бората были определены методом рентгеновской дифракции на порошке с использованием дифрактометра Miniflex 600 (Япония), работающий на СиКа излучении, с диапазоном сканирования от 5° до 80°, шаг сканирования 0,02°/шаг, а также с использованием метода Le Bail. Спектры фотолюминесценции (PL) и возбуждения (PLE) были получены с использованием спектрофлуориметра с ксеноновой лампой SOLAR СМ 2203 (Беларусь).

#### 3. Результаты и обсуждения

### 3.1 Кристаллическая структура

На рисунках 1-2 представлены результаты порошкового РФА и уточнения параметров кристаллической решетки, согласно которым исследуемый образец NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> изоструктурен KBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (далее по



Рисунок 1 – Рентгендифрактограмма NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup>

тексту КВҮ), изотипный с минералом бючлиитом К<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, и кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой R-3m [21-22]. Следует также отметить наличие примесных фаз NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> со структурой NBY, кристаллизующейся в тригональной системе с пространственной группой R-3 [15-18], в количестве 4% и оксида иттрия в количествах меньше 1%.



Рисунок 2 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (зеленая) рентгенограммы и их разностный профиль (голубой) для рентгенограммы NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> по методу Ли Бэйла с использованием программы GSAS

Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2020. – № 2

Структура NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> слоистая, состоящая из сдвоенных слоев плоских BO<sub>3</sub> треугольников, соединенных в двумерный каркас редкоземельными атомами, которые, в свою очередь, образуют октаэдр путем координирования с 6 атомами О. Двухслойный пакет  $\{M[A(BO_3)]_2\}$  является базисным строительным блоком данного класса структур. Прототипом можно считать борат Ba<sub>2</sub>Mg(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [23], в нем нейтральные по заряду пакеты  $\{Mg[Ba(BO_3)]_2\}$  упакованы в ромбоэдрической ячейке в шестислойную укладку. В структуре NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> катионы Ba<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup> координированы с 9 атомами О и разупорядочены по A-позициям, в результате структура характеризуется шестислойным с-периодом.

Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки составляют для NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> : a=5,3510(6) Å, c=17,9338(3) Å, V=444,71(2) Å<sup>3</sup>. Для структурной модификации NBY параметры элементарной ячейки: a=5,3508(5) Å, c=35,9899(2) Å, V=892,40(1) Å<sup>3</sup>.

#### 3.2 Люминесцентные свойства

В спектре возбуждения наблюдается широкая полоса в диапазоне от 200 до 300 нм с максимумом около 246 нм, которая обусловлена 4f  $\rightarrow$  5d электронным переходом в ионе Tb<sup>3+</sup>. Кроме того, наличие полос в спектре возбуждения NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> объясняется переносом заряда между атомами в ковалентной связи Eu<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>, т.е. с переходом электрона с орбитали кислорода на орбиталь европия 4f<sup>6</sup>. Линии в более длинноволновой области спектра связаны с переходами внутри иона Eu<sup>3+</sup>, которые могут быть приписаны переходам <sup>7</sup>F<sub>1</sub>  $\rightarrow$  <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (рисунок 3) [21, 24-27].

Спектры люминесценции соединения NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup> показывают интенсивное характеристическое зеленое и красное свечения (рисунок 4). Спектр фотолюминесценции, возбуждаемый длиной волны 246 нм, состоит из полос при 475-490 нм ( ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ ), 542 и 552 нм ( ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ ), 590 нм ( ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ ) и 620 нм ( ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ ), обусловленных хорошо известными переходами атомных термов тербия  ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$  (J=6, 5, 4, 3). Кроме того, в спектре люминесценции наблюдаются характеристические линии эмиссии иона Eu<sup>3+</sup>, соответствующих переходам электронов внутри 4f-оболочки при 590 нм ( ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ ), 612 нм ( ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ), 664 нм ( ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ ), 678 нм ( ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ ) и 696 нм ( ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ ).

#### 4. Заключение

Высокотемпературным твердофазным методом был получен новый люминесцентный материал состава NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup>, определены его параметры кристаллической структуры и люминесцентные свойства. Наличие линий на в спектре люминесценции, характерных ионам тербия (в области 500-550 нм) и европия (в области 600-650 нм), подтверждает внедрение этих ионов в матрицу NBY, и дает возможность получения новых перспективных люминофоров от красного до зеленого Рисунок 3 – Спектр возбуждения для NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup>, при длине волны испускания 590 нм



Рисунок 4 — Спектр люминесценции NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup>, при длине волны возбуждения λ=246 нм

цвета свечения для изготовления диодных ламп. В дальнейшем планируется детальное изучение механизма передачи энергии между люминесцентными центрами в NBY:0,07Tb<sup>3+</sup>:0,1Eu<sup>3+</sup>.

#### Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан по теме: ИРН АР05130794 "Новые редкоземельные бораты: синтез, кристаллохимические особенности, оптические свойства".



## Литература

1 Chen C., Wu Y., Jiang A., Wu B., You G., Li R., Lin S. New nonlinear-optical crystal: LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> // Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics. – 1989. – Vol.6, Is.4. – P.616-621.

2 Cheng L.K., Bosenberg W., Tang C.L. Growth and characterization of low temperature phase barium metaborate crystals // Journal of Crystal Growth. – 1988. – Vol.89, Is.4. – P.553-559.

Jiang H., Li J., Wang J., Hu X., Liu H., Teng B., Zhang C., Dekker P., Wang P. Growth of Yb:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystals and their optical and self-frequency-doubling properties //Journal of crystal growth. – 2001. – Vol.233, Is.1. – P.248-252.

4 Wang D.Y., Chen T.M., Cheng B.M. Host sensitization of  $Tb^{3+}$  ions in tribarium lanthanide borates Ba (3) Ln (BO<sub>3</sub>)(3)(Ln= Lu and Gd) // Inorganic Chemistry. – 2012. – Vol.51, Is.5. – P.2961-2965.

5 Wu Y., Ding D., Pan S., Yang F., Ren, G. Luminescence characteristics of  $Ce^{3+-}doped Lu_{1-x}Sc_xBO_3$  solid solution single crystals grown by Czochralski method // Optical Materials. – 2011. – Vol.33, Is.4. – P.655-659.

6 Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Rashchenko S.V., et al. Growth and crystal structure of  $Li_3Ba_4S-c_3B_sO_{22}$  borate and its  $Tb^{3+}$  doped green-emitting phosphor // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol.217. – P.116755.

7 Chen X., Zhang F., Shi Y., Sun Y., Yang Z., Pan, S. MBaYB<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (M=Rb, Cs): two new rare-earth borates with large birefringence and short ultraviolet cutoff edges // Dalton Transactions. – 2018. – Vol.47, Is.3. – P.750-757.

8 Li R. K., Wu C. C., Xia M. J. LiCaTb<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>: A new magneto-optical crystal promising as Faraday rotator // Optical Materials. – 2016. – Vol.62. – P.452-457.

9 Chen P., Xia M., Li R. K. A terbium rich orthoborate  $LiSrTb_2(BO_3)_3$  and its analogues // New Journal of Chemistry. – 2015. – Vol.39, Is.12. – P.9389-9395.

10 Xia M., Zhai K., Lu J., Sun Y., Li R.K. Orthoborates LiCdRE<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (RE= Sm–Lu and Y) with Rare-Earth Ions on a Triangular Lattice: Synthesis, Crystal Structure, and Optical and Magnetic Properties // Inorganic chemistry. – 2017. – Vol.56, Is.14. – P.8100-8105.

11 Mutailipu M., Xie Z., Su X., Zhang M., Wang Y., Yang Z., Pan S. Chemical cosubstitution-oriented design of rare-earth borates as potential ultraviolet nonlinear optical materials // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol.139, Is.50. – P.18397-18405.

12 Xie Z., Mutailipu M., He G., Han G., Wang Y., Yang Z., Pan S. A series of rare-earth borates K<sub>7</sub>MRE<sub>2</sub>B<sub>15</sub>O<sub>30</sub> (M= Zn, Cd, Pb; RE= Sc, Y, Gd, Lu) with large second harmonic generation responses // Chemistry of Materials. – 2018. – Vol.30, Is.7. – P.2414-2423.

13 Kuznetsov A.B., Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., et al. Flux growth and optical properties of K<sub>2</sub>CaY<sub>2</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>10</sub>), nonlinear crystal // Materials Research Bulletin. – 2018. – Vol.107. – P.333-338.

Kuznetsov A.B., Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., et al. Nonlinear optical crystals K<sub>7</sub>CaR<sub>2</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>3</sub> (R= Nd, Yb), growth and properties // Journal of Crystal Growth. – 2019. – Vol.519. – P.54-59.

Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., et al. Novel compounds in the MMeR( $BO_3$ )<sub>2</sub> borate family (M= alkali metal, Me= alkaline earth metal, R= rare-earth element): Syntheses, crystal structures and luminescent properties // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol.216. – ID.116712.

16 Seryotkin Y.V., Bakakin V.V., Kokh A.E., Kononova N.G., Svetlyakova T.N., et al. Synthesis and crystal structure of new layered BaNaSc(BO<sub>3</sub>), and BaNaY(BO<sub>3</sub>), orthoborates // Journal of Solid State Chemistry. – 2010. – Vol.183, Is.5. – P.1200-1204.

17 Svetlyakova T.N., Kokh A.E., Kononova N.G., Fedorov P.P., Rashchenko S.V., Maillard A. Search for compounds of the NaBaR( $BO_3$ )<sub>2</sub> family (R= La, Nd, Gd, and Yb) and the new NaBaYb( $BO_3$ )<sub>2</sub> orthoborate // Crystallography Reports. – 2013. – Vol.58, Is.1. – P.54-60.

18 Kononova N., Shevchenko V., Kokh A., Nabeeva T., Chapron D., Maillard A., et al. Synthesis of New Isostructural Orthoborates NaBaR(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with R= Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Lu // Materials Research. – 2016. – Vol.19, Is.4. – P.834-838.

19 Kokh A., Kononova N., Shevchenko V., Seryotkin Y., Bolatov A., Abdullin K., et al. Syntheses, crystal structure and luminescence properties of the novel isostructural KSrR(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with R= Y, Yb, Tb // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol.711. – P.440-445.
20 Евразийский Патент №025559. Фотолюминесцентный материал редкоземельного ортобората и способ его получения/ Kox A.E., Кононова Н.Г., Шевченко В.С., Сереткин Ю.В., Болатов А.К., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.; опубл. 30.01.2017, Бюл. Is.1'2017. – 557 с.

Gao J., Song L., Hu X. A buetschliite-type rare-earth borate, KBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> // Solid State Sciences. – 2011. – Vol.13, Is.1. – P.115-119.

22 Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kokh A.E., Bolatov A.K., Uralbekov B.M., et al. Synthesis of two new orthoborates KBaPr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and KBaNd(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> // Crystal Research and Technology. – 2017. – Vol.52, Is.8. – P.1700024.

Akella A., Keszler D. A. Structure and Eu<sup>2+</sup> luminescence of dibarium magnesium orthoborate // Materials research bulletin. – 1995. – Vol.30, Is.1. – P.105-111.

Tang H., Li Y., Yang R., Gao W. Phase formations and red-luminescence enhancement of  $Eu^{3+}$ -activated NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> phosphors // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol.208. – P.253-258.

Geng W., Zhou X., Ding J., Wang Y. NaBaY(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>: A novel sharp green-emitting phosphor used for WLED and FEDs // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – Vol.101, Is.10. – P.4560-4571.

Peng Y., Lian Z., Zhang L., Shen G., Wang X., Yan Q. Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> co-doped KBaY (BO3) 2: A color-tunable blue-green phosphor for near-UV white LEDs // Materials Express. – 2014. – Vol.4, Is.6. – P.533-538.

27 Freidzon A.Y., Kurbatov I.A., Vovna V.I. Ab initio calculation of energy levels of trivalent lanthanide ions // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol.20, Is.21. – P.14564-14577.

# References

1 Chen C, Wu Y, Jiang A, Wu B, You G, et al (1989) J Opt Soc Am B 6:616-621. https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.000616

2 Cheng LK, Bosenberg W, Tang CL (1988) J Cryst Growth 89:553-559. https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90218-7

3 Jiang H, Li J, Wang J, Hu XB, Liu H, Teng B, Wang P (2001) J Cryst Growth 233:248-252. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01562-7

4 Wang DY, Chen TM, Cheng BM (2012) Inorg Chem 51:2961-2965. https://doi.org/10.1021/ic202241h

5 Wu Y, Ding D, Pan S, Yang F, Ren G (2011) Opt Mater 33:655-659. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.024

6 Kuznetsov AB, Kokh KA, Kononova NG, Shevchenko VS, Rashchenko SV, et al (2020) J Lumin 217:116755. https://doi. org/10.1016/j.jlumin.2019.116755

7 Chen X, Zhang F, Shi Y, Sun Y, Yang Z, Pan S (2018) Dalton Trans 47:750-757. https://doi.org/10.1039/C7DT04223J

8 Li RK, Wu CC, Xia MJ (2016) Opt Mater 62:452-457. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.10.025

9 Chen P, Xia M, Li RK (2015) New J Chem 39:9389-9395. https://doi.org/10.1039/C5NJ01913C

10 Xia M, Zhai K, Lu J, Sun Y, Li RK (2017) Inorg Chem 56:8100-8105. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00756

11 Mutailipu M, Xie Z, Su X, Zhang M, Wang Y, Yang Z, Pan S (2017) J Am Chem Soc 139:18397-18405. https://doi.org/10.1021/ jacs.7b11263

12 Xie Z, Mutailipu M, He G, Han G, Wang Y, Yang Z, Pan S (2018) Chem Mater 30:2414-2423. https://doi.org/10.1021/acs. chemmater.8b00491

13 Kuznetsov AB, Ezhov DM, Kokh KA, Kononova NG, Shevchenko VS, et al (2018) Mater Res Bull 107:333-338. https://doi. org/10.1016/j.materresbull.2018.07.037

14 Kuznetsov AB, Ezhov DM, Kokh KA, Kononova NG, Shevchenko VS, et al (2019) J Cryst Growth 519: 54-59. https://doi. org/10.1016/j.jcrysgro.2019.05.007

15 Uralbekov B, Shevchenko V, Kuznetsov A, Kokh A, Kononova N, et al (2019) J Lumin 216:116712. https://doi.org/10.1016/j. jlumin.2019.116712

16 Seryotkin YV, Bakakin VV, Kokh AE, Kononova NG, Svetlyakova TN, et al (2010) J Solid State Chem 183:1200-1204. *https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.005* 

17 Svetlyakova TN, Kokh AE, Kononova NG, Fedorov PP, Rashchenko SV, Maillard A (2013) Crystallogr Rep 58:54-60. *https://doi.* org/10.1134/S1063774513010136

18 Kononova N, Shevchenko V, Kokh A, Nabeeva T, Chapron D, et al (2016) Mater Res 19:834-838. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0081

19 Kokh AE, Kononova NG, Shevchenko VS, Seryotkin YV, Bolatov AK, et al (2017) J Alloys Comp 711:440-445. https://doi. org/10.1016/j.jallcom.2017.03.322

20 Eurasian Patent №025559. The photoluminescent material of rare-earth orthoborate and method for its production [Fotolyuminestsentnyy material redkozemel'nogo ortoborata i sposob yego polucheniya]/ Kokh AE, Kononova NG, Shevchenko VS, Seryotkin YV, Bolatov AK, Uralbekov BM, Burkitbayev M: published 30.01.2017, № 1'2017. (In Russian)

21 Gao J, Song L, Hu X, Zhang D (2011) Solid State Sci 13:115-119. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.021

22 Kononova NG, Shevchenko VS, Kokh AE, Bolatov AK, Uralbekov BM, et al (2017) Cryst Res Technol 52:1700024. https://doi. org/10.1002/crat.201700024

23 Akella A, Keszler DA (1995) Mater Res Bull 30:105-111. https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)00113-8

24 Tang H, Li Y, Yang R, Gao W (2019) J Lumin 208:253-258. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.058

25 Geng W, Zhou X, Ding J, Wang Y (2018) J Am Ceram Soc 101:4560-4571. https://doi.org/10.1111/jace.15693

26 Peng Y, Lian Z, Zhang L, Shen G, Wang X, Yan Q (2014) Mater Express 4:533-538. https://doi.org/10.1166/mex.2014.1195

27 Freidzon AY, Kurbatov IA., Vovna VI (2018) Phys Chem Chem Phys 20:14564-14577. https://doi.org/10.1039/C7CP08366A