

Синтез нового сложного бората $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$

¹Болатов А.К. *, ²Кох А.Е., ²Кононова Н.Г.,
²Шевченко В.С., ¹Буркитбаев М.М.,
¹Уралбеков Б.М., ¹Каиржан Е.Е.

¹Казахский Национальный Университет
им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
²Институт Геологии и Минералогии
им. В.С.Соболева Сибирского Отделения
Российской Академии Наук
*E-mail: assetbolatov@gmail.com

Методом твердофазного двухстадийного синтеза получено новое соединение сложного трехкатионного щелочно-, щелочноземельно-, редкоземельного ортобората $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$. Сравнительные результаты рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-Фурье спектроскопии показали, что данное соединение изоструктурно известным соединениям $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ [1] и $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$ [2] и относится к тригональной сингонии (пространственная группа $R\bar{3}m$, с параметрами элементарной ячейки кристаллической решетки $a=5,4845(10) \text{ \AA}$, $c=18,135(13)$, $Z=3$). $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ получен при температуре 825°C из исходных реактивов: оксида (III) самария, карбонатов бария и калия и борной кислоты. В ряду $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ наблюдается закономерное линейное изменение параметров элементарной ячейки, а также регулярное смещение полос на ИК спектрах в зависимости от размера редкоземельного катиона.

Ключевые слова: твердофазный синтез; сложный ортоборат редкоземельного элемента; самарий; параметры элементарной ячейки кристаллической решетки.

$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ жаңа күрделі бораттың синтезі

¹Болатов А.Қ., ²Кох А.Е., ²Кононова Н.Г.,
²Шевченко В.С., ¹Буркитбаев М.М.,
¹Уралбеков Б.М., ¹Қаиржан Е.Е.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық
Университеті, Алматы қ., Қазақстан
²Ресей Ғылым Академиясы Сібір
Бөлімшесінің В.С.Соболев атындағы
Геология және Минералогия Институты
*E-mail: assetbolatov@gmail.com

Екісатылы қатты фазалы синтез әдісін қолдану арқылы күрделі жаңа үшкатионды сілтілік-, сілтілікжер-, сирекжер ортоборат $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ қосылысы синтезделді. Рентгенфазалық талдаудың (РФТ) және ИК-Фурье спектроскопияның нәтижелері осы қосылыстың белгілі $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ [1] және $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$ [2] қосылыстарға изоқұрылымды екенін және тригоналды сингонияға жататынын (кеңістік тобы $R\bar{3}m$ кристалдық торының қарапайым ұяшықтың параметрлері $a=5,4845(10) \text{ \AA}$, $c=18,135(13)$, $Z=3$) көрсетті.

$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ қосылысы 825°C температура кезінде бастапқы реактивтерден: самарий (III) оксидінен, барий және калий карбонаттарынан және бор қышқылынан алынды. $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ қатарында сирекжер катионының мөлшеріне байланысты қарапайым ұяшық параметрлерінің тұзусызықты заңдылық бойынша өзгеруі, сонымен қатар ИК-спектрлерде жолақтардың жүйелі түрдегі жылжуы байқалады.

Түйін сөздер: қатты фазалы синтез; сирекжер элементтің күрделі ортобораты; самарий; кристалдық торының қарапайым ұяшықтың параметрлері.

Synthesis of a new complex borate $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$

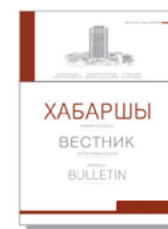
¹Bolatov A.K., ²Kokh A.E., ²Kononova N.G.,
²Shevchenko V.S., ¹Burkitbayev M.M.,
¹Uralbekov B.M., ¹Kairzhan E.E.

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
²V.S.Sobolev Institute of Geology and
Mineralogy Siberian Branch Russian Academy
of Sciences
*E-mail: assetbolatov@gmail.com

A novel compound containing three cation alkali, alkali earth, rare earth orthoborate $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ was synthesized by using two-step solid-state method. Results of powder X-ray diffraction analysis (XRD) and FTIR spectroscopy showed that this compound is isostructural with known compounds $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ [1] and $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$ [2] and refers to trigonal crystal system ($R\bar{3}m$ space group with unit cell parameters of crystalline lattice $a=5,4845(10) \text{ \AA}$, $c=18,135(13)$, $Z=3$).

$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ was obtained at a temperature of 825°C from initial reactants: samarium (III) oxide, barium and potassium carbonates and boric acid. Among $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2 - \text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ observed a regular linear variation of unit cell parameters, as well as regular shift of the bands in the IR spectra, depending on the size of the rare earth cation.

Key words: solid-state synthesis; complex orthoborate of rare earth element; samarium; unit cell parameters of crystalline lattice.



Синтез нового сложного бората $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$

¹Болатов А.К.*, ²Кох А.Е., ²Кононова Н.Г., ²Шевченко В.С., ¹Буркитбаев М.М.,
¹Уралбеков Б.М., ¹Қайржан Е.Е.

¹Казакский Национальный Университет им. аль-Фараби

²Институт Геологии и Минералогии им. В.С.Соболева Сибирского Отделения Российской Академии Наук

*E-mail: assetbolatov@gmail.com

1. Введение

Поиск новых бор содержащих кристаллических соединений для практического применения в разных областях науки и техники ведется с непрерывной интенсивностью. Это связано, в первую очередь, с богатой кристаллохимией бора, выражающейся в многообразии существующих структурных мотивов. Известно большое количество достаточно простых по химическому составу соединений бора, нашедших широкое практическое применение. Среди них очень эффективные нелинейно-оптические кристаллы триборатов и метаборатов щелочных и щелочноземельных металлов, соответственно.

Дальнейшее расширение поиска было связано с усложнением химического состава. Наряду с одно- и двухвалентными металлами в составе вновь открываемых и исследованных соединений присутствовали трехвалентные металлы, в том числе, и редкоземельные. В качестве примера приведем кальций-иттриевый борат $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$, обладающий нелинейно-оптическими свойствами, а при допировании ионами Bi^{3+} , Dy^{3+} и Pr^{3+} – люминесцентными [3]. Люминесцентными свойствами обладает также калий-иттриевый ортоборат $\text{K}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$, легированный ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} [4].

Интерес при изучении структурных особенностей боратов для нас представляет работа [5], посвященная структурным исследованиям калий-редкоземельных боратов с химической формулой $\text{K}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$ (где RE – катионы редкоземельных элементов). При замещении иттрия в структуре $\text{K}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ на более крупный катион самария Sm^{3+} происходит весьма существенное изменение в структуре. Если структуру $\text{K}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ можно описать как трехмерный каркас из изоли-

рованных YO_6 октаэдров, соединенных через BO_3 треугольники общим атомом кислорода, то в структуре $\text{K}_3\text{Sm}(\text{BO}_3)_2$ можно выделить бесконечные цепи $[\text{SmO}_4\text{BO}_3]_{\infty}$, сформированные SmO_6 пентагональными дипирамидами и BO_3 треугольниками, и эти цепи соединяются между собой другими BO_3 треугольниками. Изменение структуры описывается сменой пространственных групп от Pnmm у $\text{K}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ с параметрами элементарной ячейки $a=9,3377(9)\text{Å}$, $b=6,7701(6)\text{Å}$ и $c=5,5058(4)\text{Å}$ к Pnma у $\text{K}_3\text{Sm}(\text{BO}_3)_2$ с параметрами элементарной ячейки $a=9,046(3)\text{Å}$, $b=7,100(2)\text{Å}$ и $c=11,186(3)\text{Å}$.

Следующий шаг поиска новых соединений бора состоит в усложнении химического состава до трехкатионного, причем, с участием разновалентных катионов. Так, в работах [6, 7] приведены данные о синтезе, структуре и некоторых физических свойствах новых щелочно-, щелочноземельно-, редкоземельных тройных ортоборатов с общим формульным составом $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ (где R = Yb, Sc и Y).

В работах [1] и [2] сообщено о синтезе и расшифровке структур новых ортоборатов подобного состава с другим щелочным металлом – калием: $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$, соответственно. Оба соединения изоструктурны и кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой $\text{R}\bar{3}m$. Тербиевое соединение обладает фотолюминесцентными свойствами, как в чистом виде, так и при его легировании катионами Eu^{3+} . Иттриевое соединение в чистом виде люминесцентных свойств не проявляет, и его использование в качестве люминофоров сопряжено с разнообразным легированием [8-10].

Целью данной работы являлись высокотемпературный твердофазный синтез нового самарий-содержащего соединения $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ из семейства $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ и его характеристика методами РФА и ИК-спектроскопии.

2. Экспериментальная часть

Синтез нового соединения $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ производился по двустадийной методике, описанной в работе [11]. В качестве исходных реагентов были взяты порошки следующих соединений: Sm_2O_3 марки «ос.ч.», H_3BO_3 марки «ч.д.а.», BaCO_3 марки «х.ч.» и K_2CO_3 марки «ос.ч.».

В соответствии со стехиометрией реакций $1/2\text{K}_2\text{O} + \text{BaO} + 1/2\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ массы начальных реагентов были взвешены в соотношении $\text{K}_2\text{O}:\text{BaO}:\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:2:1:2$.

Для сравнения нами также были синтезированы тройные бораты $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$ с использованием оксидов Y_2O_3 и Tb_2O_3 марки «ос.ч.».

На первой стадии синтеза исходные реагенты растирались в агатовой ступке до гомогенной смеси, а затем в течение суток отжигались в нагревательной установке в платиновом тигле при температуре 700°C для полного удаления из их составов влаги и CO_2 .

По окончании первой стадии синтеза смесь из исходных реагентов снова перешихтовывалась и помещалась в платиновый тигель, затем проводилась вторая стадия синтеза в несколько этапов в интервале температур $750\text{--}825^\circ\text{C}$. Температура на каждом этапе увеличивалась на 25°C , длительность каждого этапа составила 24 ч. На второй стадии синтеза, после каждого этапа, пробы отбирались на РФА. Окончание второй стадии синтеза определяли по интенсивности спекания шихты, то есть по твердости образованной фазы. А также о завершенности второй стадии синтеза судили и по отсутствию примесных пиков

на дифрактограмме. В случае присутствия пиков исходных и промежуточных соединений на рентгенограмме синтез продолжали.

Порошковый рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН-3М с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения, $U=40\text{ kV}$, $I=30\text{ mA}$, θ - 2θ сканирование, $\Delta\theta$ гониометра $0,05^\circ$ и время замера интенсивности в точке – 1,0 сек, скорость вращения образца – 60 об/мин.

Предварительная обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась программой F_{peak} . При проведении анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

ИК-спектроскопический анализ проводился на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum 65 в таблетках с бромистым калием в интервале $450\text{--}2000\text{ см}^{-1}$.

3. Результаты и обсуждение

Синтез $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ был завершен при температуре 825°C при сильном спекании образца. Температуры синтеза $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$ составили 900°C и 800°C , соответственно, что согласуется с данными работ [1] и [2].

Характерные пики на рентгенограммах всех трех синтезированных соединений идентичны по расположению рефлексов и их относительной интенсивности и совпадают с опубликованными данными для $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ [1] и $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$ [2]. Данные представлены в таблице 1. На рисунке 1 для сравнения приведены дифрактограммы $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$.

Таблица 1 – Рентгенографические данные $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$ и $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$

hkl	$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$			$\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$			$\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$		
	d, Å	2θ, град.	Инт.,%	d, Å	2θ, град.	Инт.,%	d, Å	2θ, град.	Инт.,%
101	4,6101	19,23	48	4,5893	19,32	52	4,5753	19,40	26
102	4,2077	21,09	12	—	—	—	—	—	—
104	3,2831	27,13	45	3,2542	27,38	47	3,2364	27,56	42
006	2,9993	29,76	17	—	—	—	—	—	—
015	2,8832	30,99	100	2,8552	31,30	100	2,8435	31,46	100
110	2,7436	32,61	70	2,7322	32,75	75	2,7303	32,80	49
021	2,3560	38,16	20	2,3459	38,33	21	2,3382	38,50	8
202	2,2994	39,14	12	2,2872	39,36	14	2,2813	39,50	11
024	2,1032	42,97	40	2,0898	43,26	42	2,0822	43,46	30
116	2,0305	44,59	17	2,0131	44,99	17	2,0067	45,26	5
009	2,0137	44,98	15	1,9861	45,64	15	1,9724	46,00	25
205	1,9857	45,65	31	1,9724	45,97	32	1,9656	46,18	29
211	1,7871	51,06	21	1,7782	51,34	23	1,7737	51,58	11
1010	1,6927	54,13	22	1,6709	54,90	21	1,6611	55,30	17
119	1,6227	56,67	27	1,6058	57,33	29	1,5996	57,62	27
125	1,6082	57,32	27	1,5990	57,59	29	1,5946	57,82	32
300	1,5835	58,21	18	1,5757	58,53	18	1,5713	58,76	9

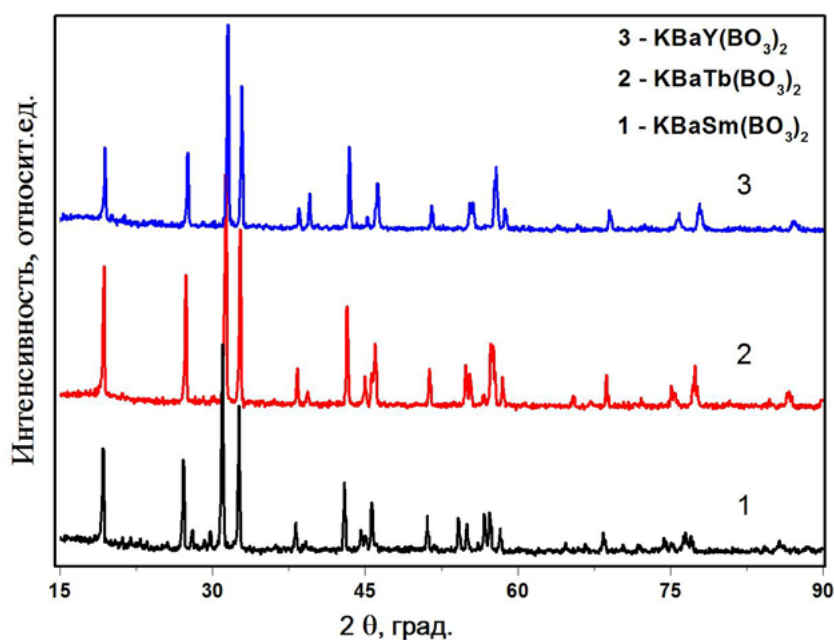


Рисунок 1 – Сравнение дифрактограмм образцов $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$

Идентичное расположение интенсивных пиков на рентгенограммах позволяет утверждать, что все три соединения изоструктурны. Структуры $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$ подробно исследованы в работах [1] и [2], соответственно. Оба соединения кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{m}$ и имеют бюшлиитовый ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) тип структуры [12]. Таким образом, структуру всех трех ортоборатов $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ ($R=\text{Sm}$, Tb и Y) можно описать, как слоистую, состоящую из вдвоенных слоев плоских BO_3 треугольников, соединенных в двумерный каркас редкоземельными атомами. Такие слои соединяются между собой двумя субслоями из атомов K и Ba .

Основываясь на экспериментальных данных РФА, нами рассчитаны параметры элементарных ячеек $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ и сравнены с литературными данными [1-2]. Расчет производился по программе CellCalc [13]. В таблице 2 представлены значения параметров элементарных ячеек, рассчитанных для синтезированных нами ортоборатов $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ ($R = \text{Sm}$, Tb ,

Y), а также приведенных в работах [1-2]. Из таблицы видно, как закономерно изменяются параметры в зависимости от ионного радиуса редкоземельного катиона. Размеры ионных радиусов в шестерной координации взяты из работы [14]. Зависимость расчетных значений параметров элементарной ячейки от ионного радиуса редкоземельного катиона для всех трех соединений представлена на рисунке 2.

На рисунке 3 приведена рентгенограмма синтезированного образца $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$ с более высоким разрешением. Из рисунка видно, что помимо самых интенсивных пиков основной фазы, принадлежащих $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$, присутствуют также слабо выраженные пики промежуточного (побочного) соединения, которое, предположительно, может быть $\text{Ba}_3\text{Sm}(\text{BO}_3)_3$. Присутствие примесной фазы в составе синтезированного соединения указывает на то, что в ходе синтеза было небольшое отклонение от стехиометрии, связанное с природой

Таблица 2 – Литературные и экспериментально рассчитанные значения параметров элементарной ячейки ортоборатов из ряда $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$

R	Порядковый номер	R^{3+} , Å	Соединение	Параметры элементарной ячейки		
				a, Å	c, Å	v, Å ³
Sm	62	0,958	$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$	5,4845(10)	18,135(13)	472,4(4)
Tb	65	0,923	$\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$ [3]	5,4562 [3]	17,8629 [3]	—
				5,4596(11)	17,893(14)	461,9(5)
Y	39	0,900	$\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ [1]	5,4526 [1]	17,781 [1]	—
				5,4392 [2]	17,7380 [2]	—
				5,4385(11)	17,735(14)	454,3 (5)

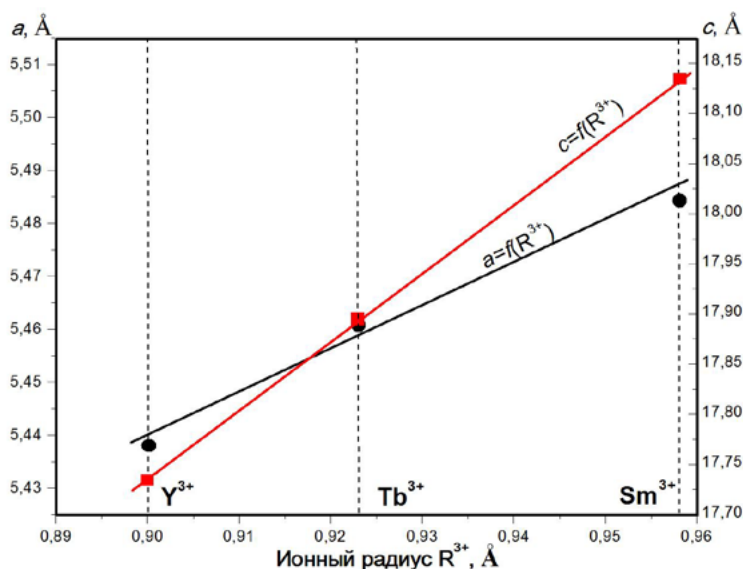
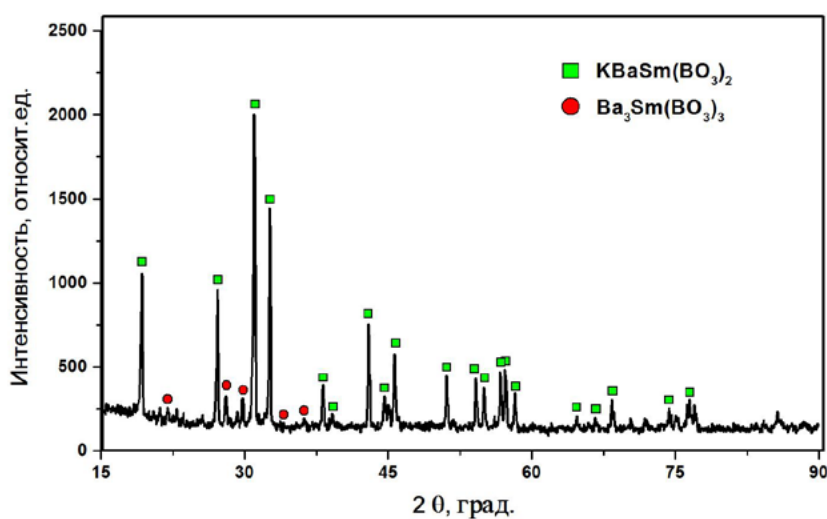


Рисунок 2 – Зависимость параметров элементарной ячейки кристаллической решетки ортоборатов $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ от величины радиуса R^{3+}



Температура синтеза 825°C

Рисунок 3 – Рентгенограмма синтезированного образца $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$

реагентов, так, некоторые соединения из-за своей гигроскопичности прилипают к стенкам ступки и пестилу. Присутствие примесной фазы на рентгенограмме никоим образом не опровергает утверждения об открытии нового соединения $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$.

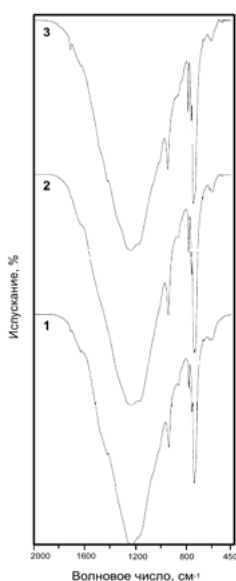
Были сняты ИК спектры всех трех ортоборатов $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaTb}_2\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ с относительно более крупным катионом Sm^{3+} (0,958 Å), средним по размеру Tb^{3+} (0,923 Å) и более мелким Y^{3+} (0,900 Å) при значениях волнового числа в интервале $450\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4). Совпадение количества полос в спектрах и близкие значения их волновых

чисел также убедительно подтверждают изоструктурность всех трех ортоборатов. Сравнительно небольшое количество полос в ИК спектрах данных соединений свидетельствует о высокой степени однородности данных структур.

Согласно результатам фактор-группового анализа колебаний связи В-О в редкоземельных ортоборатах с общей формулой $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (R – Nd, Ga, Y; M – Al, Ga, Cr, Fe), кристаллизующихся как в ромбоэдрической, так и в моноклинной структурах, основные частоты колебаний этой связи расположены в области волновых чисел $1400\text{--}570\text{ см}^{-1}$ [15–17]. Следуя выводам этих работ, мы

Таблица 3 – Описание ИК спектров ортоборатов $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$

$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$	$\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$	$\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$	Описание полос ИК спектров
Положение пика (cm^{-1})			
1230	1235	1239	Асимметричные валентные колебания связи В-О ортоборной группы
936,88	940,37	944,55	Симметричные валентные колебания связи В-О ортоборной группы
779,12	781,08	784,05	Деформационные симметричные и асимметричные колебания связей В-О BO_3 -треугольников
754,5	756,7	760,4	
737,5	737,94	743,57	
589,17	596,05	603,14	

1- $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$; 2- $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$; 3- $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ **Рисунок 4** – ИК спектры синтезированных образцов ортоборатов $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$

можем отнести полосы в области от 1400 до 1100 cm^{-1} к валентным асимметричным колебаниям, полосы в области 1060-960 cm^{-1} – к валентным симметричным колебаниям связи В-О борных треугольников, а полосы в области спектра 820 - 570 cm^{-1} - к деформационным симметричным и асимметричным колебаниям связи В-О борных треугольников.

В таблице 3 приведены описания полос ИК спектров $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$.

Поскольку ИК спектроскопия чувствительна к ближайшему порядку в структуре, то наблюдающееся на спектрах регулярное смещение полос объясняется влиянием редкоземельного катиона. Видно, что величина смещения пропорционально зависит от размера ионного радиуса редкоземельного элемента.

Заключение

Методом твердофазного синтеза при температуре 825°C получен новый тройной щелочно-щелочноземельно-редкоземельный ортоборат $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$. Данное соединение имеет тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой Rm и является изоструктурным с $\text{KBaTb}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$.

В таблице 4 приведены основные данные о кристаллической структуре $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$.

Результаты РФА и ИК спектры данных соединений показывают закономерное линейное изменение параметров элементарной ячейки, а также небольшое смещение полос и пиков на ИК-спектрах и рентгенограммах в зависимости от размера ионного радиуса редкоземельного катиона.

Таблица 4 – Данные о кристаллической структуре $\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$

Химическая формула	$\text{KBaSm}(\text{BO}_3)_2$
Молекулярный вес	444,40 г/моль
Сингония	Тригональная
Пространственная группа	R3m
Параметры элементарной ячейки	a=5,4845(10) Å c=18,135(13) Å
Объем элементарной ячейки	472,4(4) Å ³
Z	3
Дифрактометр	ДРОН-3М с CuKα-излучением при 40 kV и 30 mA

Список литературы

- 1 Gao J., Song L., Hu X., Zhang D. A buetschliite-type rare-earth borate, $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ // *Solid State Sciences*. – 2011. – Vol.13. – P.115-119.
- 2 Lian Zh., Sun J., Ma Zh., Zhang L., Shen D., Shen G., Wang X., Yan Q. Synthesis, crystal structure, characterization and luminescent properties of $\text{KBaTbB}_2\text{O}_6$ // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – Vol.401. – P.334-337.
- 3 Tian L. Luminescence characteristics of $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ doped with Bi^{3+} , Dy^{3+} and Pr^{3+} ions // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – Vol.28. – P.37-39.
- 4 Gao J.H., Li R.K. Preparation, structure and luminescent properties of a new potassium yttrium borate $\text{K}_3\text{Y}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Materials Research Bulletin*. – 2008. – Vol.43. – P.882-888.
- 5 Gao J.H., Li R.K. Potassium rich rare earth (RE) borates $\text{K}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_2$ // *Solid State Sciences*. – 2008. – Vol.10. – P.26-30.
- 6 Seryotkin Y., Bakakin V., Kokh A., Kononova N., Svetlyakova T., Kokh K., Drebushchak T. Synthesis and crystal structure of new layered $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ orthoborates // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – Vol.183. – P.1200-1204.
- 7 Svetlyakova T.N., Kokh A.E., Kononova N.G., Fedorov P.P., Rashchenko S.V. and Maillard A. Search for Compounds of the $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ Family (R = La, Nd, Gd, and Yb) and the new $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$ Orthoborate // *Crystallography Reports*. – 2013. – Vol.58. – P.54-60.
- 8 Lian Zh., Sun J., Zhang L., Shen D., Shen G., Wang X., Yan Q. Crystal structure refinement and luminescence properties of Ce^{3+} singly doped and $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ codoped $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ for n-UV pumped white-light-emitting diodes // *RSC Advances*. – 2013. – Vol.3. – P.16534-16541.
- 9 Han L., Wang Yu., Wang Ya., Zhang J., Tao Y. Observation of efficient energy transfer from host to rare-earth ions in $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2:\text{Tb}^{3+}$ phosphor for plasma display panel // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol.551. – P.485-489.
- 10 Peng Y., Lian Zh., Zhang L., Shen G., Wang X. and Yan Q. $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$: A color-tunable blue-green phosphor for near-UV white LEDs // *Materials Express*. – 2014. – Vol.4. – P.533-538.
- 11 Светлякова Т.Н., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Кох К.А., Пальчик Н.А. Исследование фазообразования в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaBO}_2\text{-MBO}_3$ (M = Sc, La, Y) и новый ортоборат $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – №56. – С.117-121.
- 12 Pabst A. Synthesis, properties, and structure of $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, buetschliite // *American Mineralogist*. – 1974. – Vol.59. – P.353-358.
- 13 Miura H. CellCalc: A unit cell parameter refinement program on Windows computer // *Journal of the Crystallographic Society of Japan*. – 2003. – Vol.45. – P.145-147.
- 14 Dronskowski R. Computational chemistry of solid state materials: A guide for materials scientists, chemists, physicists and others. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- 15 Gautam C., Yadav A.K., Singh A.K. A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives // *International Scholarly Research Network*. – 2012. – Vol.2012. – P.1-17.
- 16 Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., Леонюк Н.И., Копорулина Е.В., Белоконева Е.Л. Инфракрасная спектроскопия и строение политипных модификаций боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (R — Nd, Gd, Y; M — Al, Ga, Cr, Fe) // *Журнал структурной химии*. – 2008. – №49. – С.1074-1080.
- 17 Borovikova E.Yu., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurzhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates, $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$, with R = La–Ho // *Vibrational Spectroscopy*. – 2013. – Vol.68. – P.82-90.

References

- 1 Gao J, Song L, Hu X, Zhang D (2011) *Solid State Sci* 13:115-119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.021>
- 2 Lian Zh, Sun J, Ma Zh, Zhang L, Shen D, Shen G, Wang X, Yan Q (2014) *J Cryst Growth* 401: 334-337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.11.007>
- 3 Tian L (2010) *Journal of Rare Earths* 28: 37-39. [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60046-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60046-6)
- 4 Gao JH, Li RK (2008) *Mater Res Bull* 43:882-888. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.05.009>
- 5 Gao JH, Li RK (2008) *Solid State Sci* 10:26-30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.08.009>
- 6 Seryotkin Y, Bakakin V, Kokh A, Kononova N, Svetlyakova T, Kokh K, Drebushchak T (2010) *J Solid State Chem* 183:1200-1204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.005>
- 7 Svetlyakova TN, Kokh AE, Kononova NG, Fedorov PP, Rashchenko SV, Maillard A (2013) *Crystallogr Rep+* 58:54-60. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774513010136>
- 8 Lian Zh, Sun J, Zhang L, Shen D, Shen G, Wang X, Yan Q (2013) *RSC Advances* 3:16534-16541. <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA42380H>
- 9 Han L, Wang Yu, Wang Ya, Zhang J, Tao Y (2013) *J Alloy Compd* 551:485-489. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.01110>
- 10 Peng Y, Lian Zh, Zhang L, Shen G, Wang X, Yan Q (2014) *Materials Express* 4: 533-538. <http://dx.doi.org/10.1166/mex.2014.1195>
- 11 Svetlyakova TN, Kononova NG, Kokh AE, Kokh KA, Palchic NA (2011) *Russ J Inorg Chem+* 56:117-121. (In Russian)

- 12 Pabst A (1974) AM MINERAL 59: 353-358.
- 13 Miura H (2003) Journal of the Crystallographic Society of Japan 45: 145-147.
- 14 Dronskowski R (2005) Computational chemistry of solid state materials: A guide for materials scientists, chemists, physicists and others. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. ISBN: 978-3-527-31410-2
- 15 Gautam C, Yadav AK, Singh AK (2012) International Scholarly Research Network 2012:1-17. <http://dx.doi.org/10.5402/2012/428497>
- 16 Kurazhkovskaya VS, Borovikova YeYu, Leonyuk NI, Koporulina YeV, Belokoneva YeL (2008) J Struct Chem+ 49:1074-1080. (In Russian)
- 17 Borovikova EYu, Dobretsova EA, Boldyrev KN, Kurazhkovskaya VS, Maltsev VV, Leonyuk NI (2013) Vib Spectrosc 68: 82-90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.05.004>