

SYNTHESIS AND LUMINESCENCE OF CERIUM DOPED $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$

Y.A. Zholdas^{1*}, A.K. Bolatov¹, A.B. Kuznetsov², K.A. Kokh^{2,3},
B.M. Uralbekov^{1,4}, A.E. Kokh²

¹Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis,
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia

³Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

⁴EcoRadSM LLP, Almaty, Kazakhstan

E-mail: yerassylzholdas1996@gmail.com

Abstract. *Introduction.* The rare-earth borate compounds are widely used in various fields of science and technology as solid-state lasers, LEDs, and plasma panels. Development of blue emitting phosphors typically involves doping with cerium ions various matrices, exhibiting high photoluminescence quantum yields for LEDs. However, the main problem of such compounds, in addition to the concentration quenching, is the presence in the matrix of both the trivalent Ce^{3+} and tetravalent Ce^{4+} states of cerium ions. *The goal.* Study of the luminescent properties of the new $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ compound. *Experimental.* New phosphors based on complex borate $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ doped with cerium ions have been obtained by the solid-phase synthesis. The mixture of the starting materials after grinding in an agate mortar has been calcined at 700°C in a platinum crucible for 12 hours. The calcination temperature has been increased in steps of 50°C with re-ground of the mixture at each stage. The $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ sample has been annealed in hydrogen at 900°C for 8 hours. *Results and discussion.* The X-ray phase analysis has shown that the new compound crystallizes in the monoclinic space group $\text{P}2_1/\text{m}$. The calculated unit cell parameters for $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ are: $a = 9.2861(23) \text{ \AA}$, $b = 5.3654(6) \text{ \AA}$, $c = 6.5854(14) \text{ \AA}$, $V = 289.7(1) \text{ \AA}^3$. In the crystal structure of $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$, each B atom is connected to three O atoms, forming a BO_3 triangle. The planar groups $(\text{BO}_3)_3$ are distributed layer by layer in the plane. The Y atoms are surrounded by six oxygen atoms, forming an octahedral structure and occupying interlayer positions. Ce^{3+} ions in the crystal lattice mainly replace the Y^{+3} positions based on the similarity of the ionic radius and valency of Y^{+3} ($r = 0.90 \text{ \AA}$, CN = VI), Ce^{3+} ($r = 1.01 \text{ \AA}$, CN = VI). *Conclusion.* At a wavelength of 440 nm, the excitation spectrum exhibits one absorption band with the $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^5\text{D}_1$ energy transition, which corresponds to the excitation of the cerium ion from the ground state to the excited state. A decrease in the luminescence intensity of the $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ sample has been found for 3 hours after its annealing.

Key words: borates, $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$, crystal structure, doping, luminescent material

Citation: Y.A. Zholdas, A.K. Bolatov, A.B. Kuznetsov, K.A. Kokh, B.M. Uralbekov, A.E. Kokh. Synthesis and luminescence of cerium doped $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$. *Chem. J. Kaz.*, **2022**,4(80), 58-68. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.94>

<i>Zholdas Yerassyl Aidosuly</i>	<i>3rd year PhD student, E-mail: yerassylzholdas1996@gmail.com</i>
<i>Bolatov Asset Kuanyshevich</i>	<i>PhD, E-mail: assetbolatov@gmail.com</i>
<i>Kuznetsov Artem Borisovich</i>	<i>Research Scientist, E-mail: ku.artemy@igm.nsc.ru</i>
<i>Kokh Konstantin Aleksandrovich</i>	<i>Candidate of Geologo-Mineralogical Sciences, Senior Lecturer, E-mail: k.kokh@g.nsu.ru</i>
<i>Uralbekov Bolat Muratovich</i>	<i>Professor, E-mail: Bolat.Uralbekov@kaznu.kz</i>
<i>Kokh Aleksandr Egorovich</i>	<i>Doctor of Technical Sciences, E-mail: a.e.kokh@gmail.com</i>

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$

Е.А. Жолдас^{1}, А.К. Болатов¹, А.Б. Кузнецов², К.А. Кох^{2,3}, Б.М. Уралбеков^{1,4}, А.Е. Кох²*

¹*Центр физико-химических методов исследования и анализа,*

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²*Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева, Новосибирск, Россия*

³*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

⁴*ТОО “ЕcoRadSM”, Алматы, Казахстан*

E-mail: yerassylzholdas1996@gmail.com

Резюме. *Введение.* Соединения редкоземельных боратов широко используются в различных сферах науки и техники в качестве твердотельных лазеров, светодиодов и плазменных панелей. Разработка люминофоров с излучением синего цвета, как правило, включает легирование ионами церия различных матриц, демонстрирующих высокие квантовые выходы фотолюминесценции для светодиодов. Однако главной проблемой таких соединений, помимо концентрационного тушения, является присутствие в матрице одновременно трехвалентного Ce^{3+} и четырехвалентного Ce^{4+} состояний ионов церия. *Цель.* Изучение люминесцентных свойств нового соединения $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$. *Методология.* Методом твердофазного синтеза получены новые люминофоры на основе сложного бората $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$, легированные ионами церия. Смесь исходных материалов после измельчения в агатовой ступке прокаливалась при 700°C в платиновом тигле в течение 12 часов. Температура прокаливания повышалась с шагом 50°C с перешихтовкой смеси на каждом этапе. Образец $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ отжигали в среде водорода при 900°C в течение 8 часов. *Результаты и обсуждения.* Методом рентгенофазового анализа показано, что новое соединение кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $\text{P2}_1/\text{m}$. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки для $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ составляют: $a = 9.2861(23) \text{ \AA}$, $b = 5.3654(6) \text{ \AA}$, $c = 6.5854(14) \text{ \AA}$, $V = 289.7(1) \text{ \AA}^3$. В кристаллической структуре $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ каждый атом В соединен с тремя атомами О, образуя треугольник BO_3 . Плоские группы $(\text{BO}_3)_3$ распределены послойно в плоскости. Атомы Y окружены шестью атомами кислорода, образуя октаэдрическую структуру и занимая межслоевые позиции. Ионы Ce^{3+} в кристаллической решетке преимущественно замещают позиции Y^{+3} на основе сходности ионного радиуса и валентности Y^{3+} ($r = 0.90 \text{ \AA}$, CN = VI), Ce^{3+} ($r = 1.01 \text{ \AA}$, CN = VI). *Заключение.* При длине волны 440 нм в спектре возбуждения наблюдается одна полоса поглощения с энергетическим переходом ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^5\text{D}_1$, отвечающей возбуждению иона церия из основного состояния в возбужденное состояние. Обнаружено уменьшение интенсивности люминесценции образца $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ в течение 3 часов после его отжига.

Ключевые слова: бораты; $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$; кристаллическая структура; легирование; люминесцентный материал

<i>Жолдас Ерасыл Айдосұлы</i>	<i>докторант 3-курса</i>
<i>Болатов Асет Куанышевич</i>	<i>PhD</i>
<i>Кузнецов Артем Борисович</i>	<i>научный сотрудник</i>
<i>Кох Константин Александрович</i>	<i>кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель</i>

*Уралбеков Болат Муратович**профессор*

*Кох Александр Егорович**доктор технических наук*

1. Введение

Соединения редкоземельных боратов широко используются в различных сферах науки и техники в качестве твердотельных лазеров, кристаллов нелинейной оптики, светодиодов и плазменных панелей [1–3]. Разработка люминофоров с излучением синего цвета, как правило, включает легирование ионами церия различных матриц, ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $CsBaYb_6O_{12}:Ce$, $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ и $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}:Ce$), демонстрирующих высокие квантовые выходы фотолюминесценции для светодиодов [4–7]. Однако главной проблемой таких соединений, помимо концентрационного тушения, является присутствие в матрице одновременно трехвалентного Ce^{3+} и четырехвалентного Ce^{4+} состояний ионов церия [8–9]. Такой переход может происходить как во время синтеза, так и в процессе работы люминофора, что обуславливает необходимость использования восстановительной атмосферы при синтезе и церий содержащих люминофоров [10–11]. Таким образом, изучение люминесцентных свойств церий содержащих люминесцентных соединений представляется актуальной задачей ввиду необходимости стабилизации его в трехвалентном состоянии в различных структурах, в том числе боратных [12].

Среди перспективных кандидатов для таких соединений могут выступать бораты, которые, в зависимости от катионов металлов, расположения и плотности анионных групп В-О, способны образовывать большое количество разнообразных структур. Так, например, в системе $R_2O_3-MeO-M_2O-B_2O_3$ (где М – щелочной металл, Ме – щелочноземельный металл, R – редкоземельный металл) существует ряд боратных соединений, характеризующихся структурными и оптическими особенностями, позволяющими предполагать их успешное применение в качестве люминофоров. Варьирование матриц в этой системе позволяет контролировать интенсивность пиков излучения и их положение, что предполагает огромный потенциал материалов с общей формулой $MMeR(BO_3)_2$, например, $NaBaR(BO_3)_2$, $KCaR(BO_3)_2$, $KSrR(BO_3)_2$. Для всех этих ортоборатов можно отметить наличие слоистой кристаллической структуры, которая обеспечивает оптимальные расстояния между люминесцентными центрами. Кроме того, относительно низкая температура синтеза, а также физическая и химическая стабильность делают эти бораты перспективными кандидатами для новых люминесцентных материалов при изготовлении светодиодов и плазменных панелей [13–15].

В связи с этим, целью данного исследования являлись высокотемпературный твердофазный синтез нового сложного бората $KSrY(BO_3)_2$ легированного ионами церия Ce^{3+} , а также изучение влияния соотношения Ce^{3+}/Ce^{4+} на фотолюминесцентные свойства.

2. Эксперимент

2.1 Подготовка образцов

Соединения $\text{KSrY}_{1-x}(\text{BO}_3)_2 \cdot x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.02, 0.05, 0.07$) были синтезированы двухстадийной высокотемпературной твердофазной реакцией. Стехиометрические количества исходных материалов K_2CO_3 (99.9 %), SrCO_3 (99.9 %), Y_2O_3 (99.9 %) H_3BO_3 (99.5 %) и CeO_2 (99.9 %) (все реагенты ХимКрафт, Россия) были взвешены на аналитических весах, перемешаны и тщательно измельчены в агатовой ступке. После смесь в платиновом тигеле прокаливалась при 700°C в течение 12 ч, далее, температура прокалывания повышалась с шагом 50°C с перешихтовкой смеси на каждом этапе.

Образец состава $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2 \cdot 0.05\text{Ce}^{3+}$ помещали в проточный кварцевый реактор с наружным (24 мм) и внутренним (19 мм) диаметрами, в котором в качестве источника газа водорода служил генератор водорода. Скорость потока водорода в кварцевом реакторе составляла 15 л/ч. Нагревание проводили в центре кварцевого реактора при температуре 900°C в течение 8 часов. Контроль температуры образца осуществляли с помощью термопары типа S, введенной непосредственно в объем реактора.

2.2 Исследование и описание образцов

Фазовый анализ полученных соединений был определен методом рентгеновской дифракции на порошке с использованием дифрактометра Miniflex 600 (Япония) с $\text{CuK}\alpha$ излучением, с диапазоном сканирования от 3° до 90° , шаг сканирования $0.02^\circ/\text{шаг}$. Уточнение по методу Le Bail проводили для получения параметров элементарной ячейки с использованием пакета программ GSAS-II [16]. Спектры фотолюминесценции (PL) и возбуждения (PLE) были получены с использованием спектрофлуориметра с ксеноновой лампой SOLAR CM 2203 (Беларусь). Пределы $\Delta\lambda$ допускаемой абсолютной погрешности спектрофлуориметра заданной длины монохроматоров возбуждения и люминесценции – ± 1.0 нм.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Кристаллическая структура

Рентгеновские дифрактограммы (рисунок 1) полученных образцов сравнивали с расчетной дифрактограммой $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ [17]. Согласно полученным данным, полученные смеси изоструктурны $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ и кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $\text{P2}_1/\text{m}$. Результаты показывают, что ионы Ce^{3+} с концентрациями 0.02 и 0.05 успешно внедряются в решетку $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$, кристаллическая структура существенно не изменяется. Наиболее заметный сдвиг отмечается для дифракционных пиков в диапазоне $2\theta = 19.5 - 20.5^\circ$, которые постепенно смещаются в сторону меньших углов по мере увеличения концентрации ионов Ce^{3+} . При внедрении ионов Ce^{3+} объем элементарной ячейки увеличивается, указывая на то, что ионы Ce^{3+} занимают меньшие катионные позиции в решетке. Ионы Ce^{3+} в кристаллической решетке

преимущественно замещают позиции Y^{3+} на основе сходности ионного радиуса и валентности Y^{3+} ($r = 0.90 \text{ \AA}$, CN = VI), Ce^{3+} ($r = 1.01 \text{ \AA}$, CN = VI), K^+ ($r = 1.38 \text{ \AA}$, CN = VI) и Sr^{2+} ($r = 1.18 \text{ \AA}$, CN = VI). [18]. При легировании боратной матрицы ионами церия в концентрации 0.07, на рентгеновской дифрактограмме можно заметить появление незначительных пиков в интервале $2\theta = 34 - 35^\circ$, что связано с образованием примесной фазы $KSr_4(BO_3)_3$. Рентгенограммы $KSrY(BO_3)_2:0.05Ce^{3+}$, уточнённые с помощью программы GSAS-II представлены на рисунке 2. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетной рентгенограммой, что также подтверждает изоструктурность с $KSrY(BO_3)_2$.

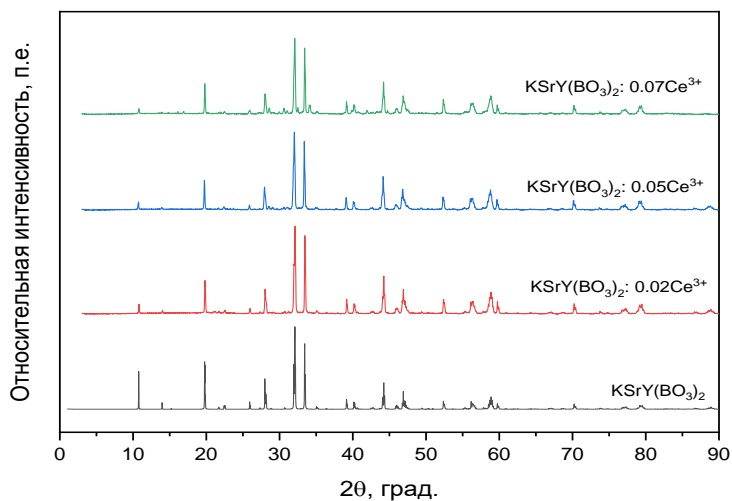


Рисунок 1 – Рентгенограммы порошков: $KSrY(BO_3)_2$, $KSrY(BO_3)_2:0.02Ce^{3+}$, $KSrY(BO_3)_2:0.05Ce^{3+}$ и $KSrY(BO_3)_2:0.07Ce^{3+}$

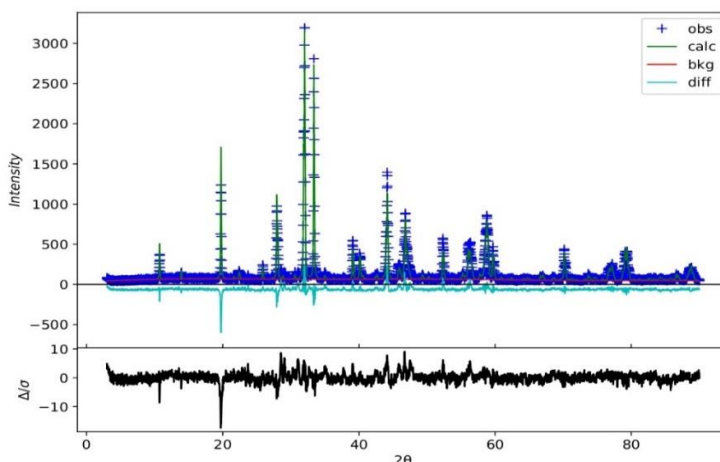


Рисунок 2 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (зеленая) рентгенограммы и их разностный профиль (голубой) для рентгенограммы $KSrY(BO_3)_2:0.05Ce^{3+}$ по методу Le Bail с использованием программы GSAS-II

В кристаллической структуре $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ каждый атом В соединен с тремя атомами О, образуя треугольник BO_3 . Плоские группы $(\text{BO}_3)_3$ распределены послойно в плоскости. Атомы Y окружены шестью атомами кислорода, образуя октаэдрическую структуру и занимая межслоевые позиции. Рядом с боратным слоем внедряются один слой атомов К и один слой атомов Sr. Рассчитанные параметры элементарной ячейки образца $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$, с уточнением по Le Bail, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$

	$\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$	$\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$
Кристаллическая система	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Параметры ячейки, Å	$a = 9.2743(3)$ $b = 5.35919(12)$ $c = 6.5749(2)$	$a = 9.2861(23)$ $b = 5.3654(6)$ $c = 6.5854(14)$
Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	289.386(14)	289.7(1)

3.2 Люминесцентные свойства

Для изучения люминесцентных свойств была выбрана промежуточная концентрация церия 0.05 ввиду отсутствия побочных фаз согласно результатам рентгенофазового анализа. На спектре возбуждения соединения $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ при длине волны 440 нм. наблюдается широкая полоса поглощения при 342 нм, отвечающей возбуждению иона церия из основного состояния $^2F_{7/2}$ в возбужденное состояние 5D_1 .

На рисунке 3 представлен спектр люминесценции $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ при длине волны 342 нм, который обусловлен электронными переходами от возбужденного состояния 5D_1 в основное состояние $^2F_{7/2}$, что также отвечает испусканию синего цвета. В спектре люминесценции наблюдается одна широкая полоса с максимумом при 440 нм. Люминесцентное поведение соединения $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ после восстановления регистрировали в течение 360 мин для оценки стабильности степени окисления церия (+3). Как показано на рисунке 5, интенсивность люминесценции снижается с течением времени.

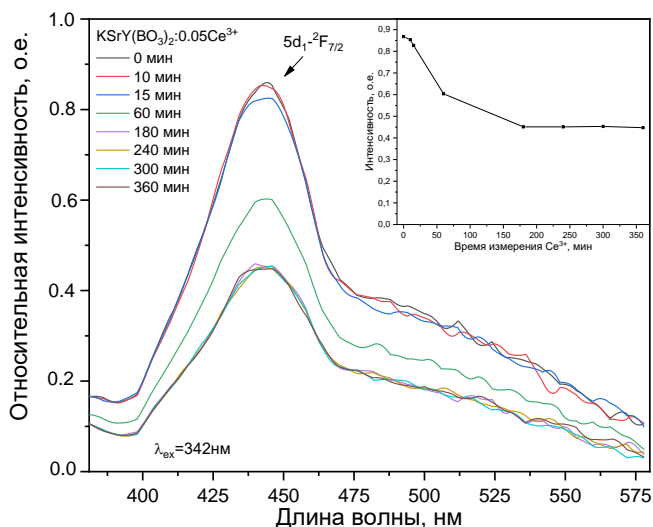


Рисунок 3 – Зависимость люминесценции от времени при длине волны 342 нм для $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$. На вставке показана зависимость интенсивности люминесценции Ce^{3+} от времени измерения

Представлен результат кинетики окисления ионов церия (вставка, рисунок 3). Видно, что в течение первых 3 часов наблюдается сильное уменьшение интенсивности люминесценции ионов Ce^{3+} . После 3 часов уменьшение интенсивности люминесцентного испускания не наблюдалось, таким образом можно оценить долю (~50 %) окисленного иона церия как отношение значений начальной и конечной интенсивности пика, отнесенного к энергетическому переходу $5D_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Возможное уменьшение интенсивности люминесцентного свечения связано с окислением церия в приповерхностных слоях порошка и/или с наличием разных кристаллографических позиций церия и возможностью окисления ионов в одной из них.

4. Заключение

Методом твердофазного анализа были успешно синтезированы новые люминесцентные материалы $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$, легированные ионами церия:

- Рассчитаны параметры кристаллической решетки для соединения $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$, которое кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/m$.

- Изучение люминесцентных свойств соединения $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ показало наличие широкой полосы возбуждения от 300 до 390 нм в спектре возбуждения.

– Наличие пиков характерных для иона церия от 400 до 575 нм в спектре люминесценции подтверждает внедрение ионов церия в структуру $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$.

Финансирование: Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан по теме: ИРН AP08855427 Кристаллохимический дизайн новых люминофоров на основе боратов щелочно-редкоземельных элементов и государственного задания ИГМ СО РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ЦЕРИЙ ИОНДАРЫМЕН ЛЕГИРЛЕНГЕН $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ СИНТЕЗИ ЖӘНЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯСЫ

Е.А. Жолдас^{1*}, А.К. Болатов¹, А.Б. Кузнецов², К.А. Кох^{2,3}, Б.М. Уралбеков^{1,4}, А.Е. Кох²

¹Физика-химиялық талдау және зерттеу орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

²В.С. Соболев атындағы геология және минералогия институты, Новосибирск, Ресей

³Новосибирск мемлекеттік университеті, Новосибирск, Ресей

⁴“EcoRadSM” ЖШС, Алматы, Қазақстан

E-mail: yerassylzholdas1996@gmail.com

Түйіндеме. *Кіріспе.* сирек жер бораттар ғылым мен техниканың әртүрлі салаларында қатты денелі лазерлер, жарықдиодтар және плазмалық панельдер ретінде кеңінен қолданылады. Көк түс шығаратын люминофорлардың дамуы, әдетте, жарықдиодты шамдар үшін жоғары фотолюминесценция кванттық шығымдылығын көрсететін әртүрлі матрицаларды церий иондарымен легирлеуді қамтиды. Алайда, мұндай қосылыстардың негізгі мәселесі, концентрациялық сөну эффектісінен басқа, матрицада церий иондарының үш валентті Ce^{3+} және төрт валентті Ce^{4+} күйлерінің болуы болып табылады. *Жұмыс мақсаты.* Жаңа $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ қосылысының люминесценттік қасиеттерін зерттеу. *Әдістер.* Церий иондарымен легирленген $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ борат негізіндегі жаңа люминофорлар қаттыфазалы синтез арқылы алынды. Бастапқы материалдардың қоспасы ағат ерітіндісінде ұнтақталғаннан кейін 12 сағат ішінде платина тигелінде 700°C температурада қыздырылды. Әр кезеңде температураны 50°C -қа дейін көтеру арқылы қоспа қайта үгітілді. $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ қосылысы сутегі атмосферасында 900°C кезінде 8 сағат бойы ұсталды. *Нәтижелер мен талқылау.* Рентгенфазалық талдау кезінде жаңа қосылыс моноклинді $P2_1/m$ кеңістік тобында кристалданатынын көрсетті. $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ үшін бірлік ұяшық параметрлерінің есептелген мәндері: $a = 9.2861(23) \text{ \AA}$, $b = 5.3654(6) \text{ \AA}$, $c = 6.5854(14) \text{ \AA}$, $V = 289.7(1) \text{ \AA}^3$. $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ кристалдық құрылымында әрбір В атомы үш О атомымен байланысып, BO_3 үшбұрышын құрайды. Жазық топтар $(\text{BO}_3)_3$ жазықтықта қабат-қабат тарала орналасқан. Y атомдары алты оттегі атомымен қоршалған, октаэдрлік құрылымды құрайды және қабат аралық позицияларды алады. Кристалдық тордағы Ce^{3+} иондары Y^{3+} ($r = 0.90 \text{ \AA}$, CN = VI), Ce^{3+} ($r = 1.01 \text{ \AA}$, CN = VI) иондық радиусы мен валенттілігінің ұқсастығы негізінде Y^{3+} позицияларын алмастырады. *Қорытынды.* Толқын ұзындығы 440 нм кезінде козу спектрінде церий ионының негізгі күйден қозған күйге өтуіне жауап беретін ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^3\text{D}_1$ энергетикалық ауысуымен бір жұтылу жолағы байқалады. Сутегі атмосферасында қыздырылған $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$ үлгісінің 3 сағаттан кейін люминесценция қарқындылығының төмендеуі анықталды.

Түйін сөздер: бораттар, $\text{KSrY}_{0.95}(\text{BO}_3)_2:0.05\text{Ce}^{3+}$, кристалдық құрылым, легирлеу, люминесцентті материал

Жолдас Ерасыл Айдосұлы	3-курс докторанты
Болатов Асет Куанышев	PhD
Кузнецов Артем Борисович	ғылыми қызметкер
Кох Константин Александрович	геология-минералогия ғылымдар кандидаты, аға оқытушы
Уралбеков Болат Муратович	профессор
Кох Александр Егорович	техникалық ғылымдар докторы

Список литературы

- Xia Z., Zhuang J., Liao L. Novel red-emitting $\text{Ba}_2\text{Tb}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Eu}$ phosphor with efficient energy transfer for potential application in white light-emitting diodes. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, No.13, 7202–7209. <https://doi.org/10.1021/ic300401z>.
- Wang D.Y., Chen T.M., Cheng B.M. Host sensitization of Tb^{3+} ions in tribarium lanthanide borates $\text{Ba}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ (Ln = Lu and Gd). *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, No.5, 2961–2965. <https://doi.org/10.1021/ic202241h>.
- Wu Y., Ding D., Pan S., Yang F., Ren G. Luminescence characteristics of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3$ solid solution single crystals grown by Czochralski method. *Opt. Mater.*, **2011**, 33, No.4, 655–659. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.024>.
- George N.C., Denault K.A., Seshadri R. Phosphors for solid-state white lighting. *Annu. Rev. Mater.*, **2013**, 43, No.-, 481–501. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-073012-125702>.
- Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG:Ce. *Chem. Mater.*, **2009**, 21, No.10, 2077–2084. <https://doi.org/10.1021/cm8030768>.
- Sharma S.K., Lin Y.C., Carrasco I., Tingberg T., Bettinelli M., Karlsson M. Weak thermal quenching of the luminescence in the $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphor. *J. Mater. Chem.*, **2018**, 6, No.33, 8923–8933. <https://doi.org/10.1039/c8tc02907e>.
- Yuanhong L., Weidong Z., Yunsheng H., Wengui G., Improved photoluminescence of green-emitting phosphor $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ for white light emitting diodes. *J. Rare Earths.*, **2010**, 28, No.2, 181–184. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60076-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60076-4).
- Gökçe M., Burgaz G., Gökçe A.G. Cerium doped glasses containing reducing agent for enhanced luminescence. *J. Lumin.*, **2020**, 222, No.-, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117175>.
- Eagleman Y., Weber M., Chaudhry A., Derenzo S. Luminescence study of cerium-doped $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$: Effects due to trivalent and tetravalent cerium and oxygen vacancies. *J. Lumin.*, **2012**, 132, No.11, 2889–2896. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.06.002>.
- Wang L., Zhuang L., Xin H., Huang Y., Wang D. Semi-Quantitative Estimation of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Ratio in YAG:Ce³⁺ Phosphor under Different Sintering Atmosphere. *Open J. Inorg. Chem.*, **2015**, 05, No.1, 12–18. <https://doi.org/10.4236/ojic.2015.51003>.
- Li T., Li P., Wang Z., Xu S., Bai Q., Yang Z. Coexistence phenomenon of Ce^{3+} - Ce^{4+} and Eu^{2+} - Eu^{3+} in Ce/Eu co-doped $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$ phosphor: Luminescence and energy transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, No.5, 4131–4138. <https://doi.org/10.1039/c6cp07494d>.
- Génois R., Jobic S., Ouvrard G., Massuyeau F., Gautier R. The crucial impact of cerium reduction on photoluminescence. *Appl. Mater. Today.*, **2020**, 20, No.3, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100643>.
- Chen X., Zhang F., Shi Y., Sun Y., Yang Z., Pan S. $\text{MBaYB}_6\text{O}_{12}$ (M = Rb, Cs): Two new rare-earth borates with large birefringence and short ultraviolet cutoff edges. *Dalt. Trans.*, **2018**, 47, No.3, 750–757. <https://doi.org/10.1039/c7dt04223j>.
- Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kaneva V., Uralbekov B., Svetlichnyi V.A., Kokh A.E. Synthesis and growth of new rare earth borates $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ (R = La, Pr and Nd). *J. Solid State Chem.*, **2020**, 282, No.-, 121091. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121091>.
- Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Bolatov A., Kokh K. Novel compounds in the $\text{MMeR}(\text{BO}_3)_2$ borate family (M = alkali metal, Me = alkaline earth metal, R = rare-earth element): Syntheses, crystal structures and luminescent properties. *J. Lumin.*, **2019**, 216, No.116712, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116712>.
- Toby B.H., Von Dreele R.B., GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Crystallogr.*, **2013**, 46, 544–549.

<https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.

17. Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Seryotkin Y. V., Bolatov A.K., Abdullin K.A., Uralbekov B.M., Burkitbayev M. Syntheses, crystal structure and luminescence properties of the novel isostructural $\text{KSR}(\text{BO}_3)_2$ with $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tb}$. *J. Alloys Compd.*, **2017**, 711, 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.322>.

18. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A.*, **1976**, 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.

References

1. Xia Z., Zhuang J., Liao L. Novel red-emitting $\text{Ba}_2\text{Tb}(\text{BO}_3)_2\text{Cl}:\text{Eu}$ phosphor with efficient energy transfer for potential application in white light-emitting diodes. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, No.13, 7202–7209. <https://doi.org/10.1021/ic300401z>.
2. Wang D.Y., Chen T.M., Cheng B.M. Host sensitization of Tb^{3+} ions in tribarium lanthanide borates $\text{Ba}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Lu}$ and Gd). *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, No.5, 2961–2965. <https://doi.org/10.1021/ic202241h>.
3. Wu Y., Ding D., Pan S., Yang F., Ren G. Luminescence characteristics of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3$ solid solution single crystals grown by Czochralski method. *Opt. Mater.*, **2011**, 33, No.4, 655–659. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.024>.
4. George N.C., Denault K.A., Seshadri R. Phosphors for solid-state white lighting, *Annu. Rev. Mater.*, **2013**, 43, No.-, 481–501. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-073012-125702>.
5. Bachmann V., Ronda C., Meijerink A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in $\text{YAG}:\text{Ce}$. *Chem. Mater.*, **2009**, 21, No.10, 2077–2084. <https://doi.org/10.1021/cm8030768>.
6. Sharma S.K., Lin Y.C., Carrasco I., Tingberg T., Bettinelli M., Karlsson M. Weak thermal quenching of the luminescence in the $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphor. *J. Mater. Chem.*, **2018**, 6, No.33, 8923–8933. <https://doi.org/10.1039/c8tc02907e>.
7. Yuanhong L., Weidong Z., Yunsheng H., Wengui G., Improved photoluminescence of green-emitting phosphor $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ for white light emitting diodes. *J. Rare Earths.*, **2010**, 28, No.2, 181–184. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60076-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60076-4).
8. Gökçe M., Burgaz G., Gökçe A.G. Cerium doped glasses containing reducing agent for enhanced luminescence. *J. Lumin.*, **2020**, 222, No.-, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117175>.
9. Eagleman Y., Weber M., Chaudhry A., Derenzo S. Luminescence study of cerium-doped $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$: Effects due to trivalent and tetravalent cerium and oxygen vacancies. *J. Lumin.*, **2012**, 132, No.11, 2889–2896. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.06.002>.
10. Wang L., Zhuang L., Xin H., Huang Y., Wang D. Semi-Quantitative Estimation of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Ratio in $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ Phosphor under Different Sintering Atmosphere. *Open J. Inorg. Chem.*, **2015**, 05, No.1, 12–18. <https://doi.org/10.4236/ojic.2015.51003>.
11. Li T., Li P., Wang Z., Xu S., Bai Q., Yang Z. Coexistence phenomenon of Ce^{3+} - Ce^{4+} and Eu^{2+} - Eu^{3+} in Ce/Eu co-doped $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$ phosphor: Luminescence and energy transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, No.5, 4131–4138. <https://doi.org/10.1039/c6cp07494d>.
12. Génois R., Jobic S., Ouvrard G., Massuyeau F., Gautier R. The crucial impact of cerium reduction on photoluminescence. *Appl. Mater. Today.*, **2020**, 20, No.3, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100643>.
13. Chen X., Zhang F., Shi Y., Sun Y., Yang Z., Pan S. $\text{MBaYB}_6\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$): Two new rare-earth borates with large birefringence and short ultraviolet cutoff edges. *Dalt. Trans.*, **2018**, 47, No.3, 750–757. <https://doi.org/10.1039/c7dt04223j>.
14. Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kaneva V., Uralbekov B., Svetlichnyi V.A., Kokh A.E. Synthesis and growth of new rare earth borates $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd). *J. Solid State Chem.*, **2020**, 282, No.-, 121091. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121091>.
15. Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Bolatov A., Kokh K. Novel compounds in the $\text{MMeR}(\text{BO}_3)_2$ borate family ($\text{M} = \text{alkali metal}, \text{Me} = \text{alkaline earth metal}, \text{R} = \text{rare-earth element}$): Syntheses, crystal structures and luminescent properties. *J. Lumin.*, **2019**, 216, No.116712, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116712>.
16. Toby B.H., Von Dreele R.B., GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J. Appl. Crystallogr.*, **2013**, 46, 544–549.

<https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.

17. Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Seryotkin Y. V., Bolatov A.K., Abdullin K.A., Uralbekov B.M., Burkitbayev M. Syntheses, crystal structure and luminescence properties of the novel isostructural $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$ with $\text{R} = \text{Y, Yb, Tb}$. *J. Alloys Compd.*, **2017**, 711, 440–445. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.322>.

18. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A.*, **1976**, 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.