Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи



Токарев Денис Сергеевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНО- И МИКРОННЫХ ПОРОШКОВ Al, Mo И W

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, доцент
Мостовщиков Андрей Владимирович

Томск – 2026

Оглавление

Введение 4
Глава 1 Обзор литературы 11
1.1 Люминесценция. Понятие и характеристики 11
1.2 Неорганические люминесцентные материалы 15
1.2.1 Группа алюминатов щелочноземельных металлов 17
1.2.2 Группа вольфраматов и молибдатов 24
1.3 Основные методы синтеза люминофоров 27
1.3.1 Твердофазный синтез 29
1.3.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез 32
1.4 Выводы по главе 1 34
Глава 2 Методы и характеристики объектов исследования 37
2.1 Подготовка образцов для исследования 38
2.1.1 Характеристики исходных компонентов 38
2.1.2 Методики пробоподготовки и синтеза образцов 40
2.2 Методы исследования люминесцентных, структурных и фазовых характеристик получаемых составов 44
2.2.1 Рентгенофазовый анализ образцов 44
2.2.2 Определение люминесцентных характеристик 46
2.2.3 Определение морфологии образцов 47
2.2.4 Элементный анализ 47
2.3 Методология работы 48
Глава 3 Синтез фотолюминесцентных материалов на основе алюминатных систем 49
3.1 Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в образцах на основе нанопорошка алюминия 49
3.2 Твердофазный синтез алюминатов 59
3.2.1 Динамика фазообразования алюмината кальция в системах с нано и микронными порошками алюминия 59

3.2.2 Получение люминесцентного материала. Введение активатора Mn^{4+} в систему металлический алюминий – гидроксид кальция 86
3.2.3 Твердофазный синтез $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 95
3.3 Выводы по главе 3 100
Глава 4 Синтез вольфраматов и молибдатов щелочноземельных металлов 103
4.1 Твердофазный синтез вольфраматных систем 103
4.1.1 Динамика фазообразования системы $ZnO–WO_3$ 103
4.1.2 Твердофазный синтез вольфраматных систем 108
4.2 Твердофазный синтез молибдатных систем 131
4.3 Выводы по главе 4 142
Глава 5 Практическое применение получаемых материалов 145
5.1 Область практического применения люминесцентных материалов 145
5.2 Визуализация синхротронного излучения 146
5.3 Визуализация рентгеновского излучения 148
Заключение 150
Список сокращений и условных обозначений 152
Список использованных источников 153
Приложение А Спектры люминесценции вольфрамата цинка, полученные при различном времени выдержки и температурах выдержки 800 °С и 1000 °С 172
Приложение Б Дифрактограммы РФА серии образцов молибдата кальция и их люминесцентные спектры 174
Приложение В Акт испытаний люминесцентных материалов 183
Приложение Г Акт испытания люминесцентной бумаги 185

Введение

Актуальность исследования

Широко распространенным методом синтеза неорганических люминофоров на основе сложных оксидных соединений является метод высокотемпературного твердофазного синтеза. Несмотря на свою простоту, метод имеет ряд недостатков, а именно низкую скорость диффузии ионов через твердофазные слои продукта, возможное формирование нежелательных и промежуточных фаз, агломерацию частиц и существенные энергетические затраты.

Переход от наиболее применяемой системы реагентов, представляющей сочетание оксидов металлов, к системе «порошок металла – оксид металла» создаёт принципиально иные условия синтеза люминофоров, потенциально устраняя перечисленные недостатки, поскольку порошки металлов вносят дополнительное энерговыделение, обусловленное экзотермическим процессом окисления. При использовании нанопорошков металла на процессе синтеза также положительно сказывается более высокая реакционная способность, обусловленная высокой удельной поверхностью порошка, а также повышенной энергией и дефектностью поверхности. Эта стратегия демонстрирует универсальность для различных типов люминесцентных материалов, различающихся как по механизму люминесценции, так и по диапазону оптимальных температур синтеза.

Несмотря на возможный положительный эффект, при реализации такого подхода могут возникнуть также негативные эффекты и ограничения, обусловленные технологическими особенностями синтеза люминесцентных материалов. К наиболее значимым факторам можно отнести тип атмосферы синтеза, наличие примесей, воздействие вспомогательных компонентов (плавень) и распределение активатора.

Все это указывает на необходимость и целесообразность комплексного исследования подхода использования порошков металлов (Al, W, Mo) в качестве одного из реагентов для синтеза люминесцентных материалов.

Степень разработанности темы диссертационного исследования

Большинство научных исследований по тематике диссертации посвящено изучению свойств люминесцентных материалов на основе органических соединений (В. Н. Лосев и др.), а также различных неорганических соединений. Вопросы исследования свойств люминесцентных материалов на основе алюминатных, вольфраматных и молибдатных групп рассматривались рядом зарубежных (R. Panda, R. A. Kumar, P. Belli, L. Li и др.) и отечественных (А. Ф. Банишев, В. А. Важенин и др.) ученых. Часть работ, посвященная условиям формирования таких структур, рассматривает процессы в системах на основе оксидов металла. Применение порошков металлов при синтезе данных соединений по большей части отражено в работах О. Б. Томилина и других авторов по реализации метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В отношении наноразмерных материалов имеется работа К. Е. Лукьяшина, рассматривающая твердофазный синтез алюмоиттриевого граната с применением наноразмерных порошков оксида алюминия.

Объект исследования

Люминесцентные материалы на основе алюминатов, вольфраматов и молибдатов двухвалентных металлов, синтезированные методом высокотемпературного спекания в атмосфере воздуха, а также методом СВС-синтеза.

Предмет исследования

Физико-химические закономерности протекания процессов синтеза и характеристики люминесцентных материалов, получаемых с применением наноразмерных и микронных порошков металлов.

Цель исследования

Разработка физико-химических основ технологии получения люминесцентных материалов на основе сложных оксидных соединений (алюминатов, вольфраматов, молибдатов) с использованием микро- и наноразмерных порошков металлов (Al, W, Mo).

Для достижения поставленной цели были выделены следующие **задачи**:

1. Подбор групп люминофоров на основе сложных оксидных соединений, обладающих высоким прикладным и научным потенциалом, для апробации предлагаемых технических решений.

2. Разработка способов синтеза люминесцентных материалов на основе нанопорошков металлов.

3. Исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава выбранных групп материалов, получаемых с применением наноразмерных порошков Al, W, Mo.

4. Разработка технологических режимов получения люминесцентных материалов на основе металлических порошков Al, W, Mo.

5. Исследование влияния технологических режимов синтеза люминофоров, полученных с применением микро- и наноразмерных порошков Al, W, Mo, на фазовый состав и спектры возбуждения и излучения люминесценции.

6. Сравнительный анализ свойств люминесцентных материалов на основе наноразмерных и микронных порошков Al, W, Mo, а также их оксидов, полученных при оптимальных параметрах синтеза.

Научная новизна работы

1. Впервые установлено, что процессы высокотемпературного формирования $CaAl_4O_7$ в системах $Ca(OH)_2$–Al при мольном соотношении 1:5 (с избытком алюминия) протекают с образованием промежуточной фазы $CaAl_2O_4$. Притом в системе с микронным порошком Al процессы фазообразования промежуточной $CaAl_2O_4$ и конечной $CaAl_4O_7$ фаз идут одновременно, а в системе с нанопорошком алюминия первоначально появляется фаза $CaAl_2O_4$, и только после нее формируется фаза $CaAl_4O_7$.

2. Показано, что в процессе твердофазного синтеза $CaAl_4O_7$ в системе $Ca(OH)_2$–Al переход от микронного к нанопорошку алюминия способствует более равномерному окислению алюминия. Микронный порошок алюминия плавится без разрушения оксидной оболочки, разрыв которой происходит только при температурах свыше 1100 °C, что приводит к резкому фазообразованию различных

оксидов алюминия, а также частичному сплавлению порошкового продукта. Нанопорошок при аналогичных условиях синтеза окисляется постепенно.

3. Впервые установлено, что добавка 5 масс. % H_3BO_3 в систему $Ca(OH)_2$–Alнп при осуществлении твердофазного синтеза не только способствует ускорению процесса фазообразования алюминатов кальция, но и выступает в роли ингибитора промежуточной реакции образования $CaCO_3$.

4. Экспериментально показано, что переход от WO_3 к нанопорошку W при твердофазном синтезе $ZnWO_4$ существенно сокращает время высокотемпературной выдержки, необходимое для достижения наибольшего значения максимума спектра излучения люминесценции, при одинаковой температуре синтеза.

Теоретическая значимость

Получены новые данные о процессах фазообразования сложных оксидных соединений, получаемых с применением нанопорошков металлов, о влиянии добавок (активатор, плавень, окислитель) на характеристики конечных продуктов, а также данные об оптимальных режимах синтеза и свойствах полученных материалов, позволяющие расширить научные представления о физико-химических процессах высокотемпературного синтеза люминесцентных материалов.

Практическая значимость работы

1. Разработаны физико-химические основы технологии получения люминесцентных материалов на основе алюминатов стронция с применением нанопорошка алюминия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (патент РФ № 2815085).

2. Продемонстрирована возможность применения порошков алюминия для синтеза люминесцентных материалов на основе $CaAl_4O_7:Mn^{4+}$ и $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ Показаны ключевые отличия при использовании микронного и наноразмерного порошков алюминия. Определены температурные границы формирования фаз матриц люминофора, определен оптимальный метод введения активатора, а также

обосновано применение плавня при использовании порошков алюминия для синтеза данных люминофоров.

3. Предложен технологический режим получения люминесцентных материалов на основе вольфраматов двухвалентных металлов (патент РФ № 2827938). Определены оптимальные технологические режимы синтеза люминесцентного материала на основе $ZnWO_4$ из микронного и наноразмерного порошков W. Показано, что применение нанопорошка W позволяет сформировать фазу $ZnWO_4$ во всем объеме получаемого продукта при температуре синтеза 800 °C и минимальном времени выдержки (без выдержки).

4. Предложен технологический режим получения люминесцентных материалов на основе молибдатов металлов II группы (патент РФ № 2832128). Определены оптимальные технологические режимы синтеза люминесцентного материала на основе $CaMoO_4$ из микронного и наноразмерного порошков Mo.

Методологические основы и методы исследования

В основе методологии работы лежит гипотеза, что применение порошков металлов (Al, W, Mo) в качестве исходных реагентов при реализации метода твердофазного синтеза для получения люминесцентных материалов на основе алюминатов, вольфраматов и молибдатов способствует сокращению требуемого времени выдержки за счет дополнительной теплоты, вносимой в систему при окислении порошков металлов.

Полученные в рамках работы люминесцентные материалы исследовали с применением современных физико-химических методов. Фазовый состав и кристаллическую структуру материалов определяли с применением методов рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Морфология частиц порошковых образцов исследована с применением сканирующей электронной микроскопии. Количественная характеризация элементного состава полученных порошковых люминофоров выполнена с использованием рентгенофлуоресцентного анализа. Также для характеризации люминесцентных свойств использованы спектры возбуждения и излучения люминесценции, полученные с применением спектрофлуориметра.

Положения, выносимые на защиту

1. Дисперсность порошка алюминия в системах $Ca(OH)_2$–Al оказывает влияние на механизм фазообразования алюминатов кальция. Микронный порошок плавится без разрушения оксидной оболочки при нагревании до ~ 1100 °C, что приводит к одновременному образованию различных фаз оксидов алюминия и алюминатов кальция после разрыва оксидной оболочки. Нанопорошок алюминия при нагревании раньше разрушает оболочку, что способствует постепенному окислению и фазообразованию $CaAl_4O_7$ через промежуточную фазу $CaAl_2O_4$.

2. Добавление плавня H_3BO_3 в систему $Ca(OH)_2$–Alнп не оказывает влияния на процесс окисления нанопорошка алюминия, при этом замедляет образование $CaCO_3$ и повышает скорость фазообразования $CaAl_4O_7$.

3. Переход от WO_3 к нанопорошку W при твердофазном синтезе $ZnWO_4$ сокращает время выдержки, необходимое для формирования структуры и достижения наибольшего значения максимума спектра излучения люминесценции.

Достоверность результатов исследования

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов исследования с применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, многократным повторением экспериментов, обсуждением основных положений работы на научных конференциях и их публикацией в открытой печати. Также полученные результаты не противоречат данным имеющихся исследований.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях:

25th International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM), Алтай, Россия, 2024;

XIX Международная конференция «Высокоэнергетические и специальные материалы: антитерроризм, безопасность и гражданское применение» (HEMS-2024), Томск, Россия, 2024;

XXII Научно-техническая конференция «Молодежь в науке», Саров, Россия, 2024;

XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия, 2025;

VI Международная научная конференция «Наука будущего – наука молодых», Саратов, Россия, 2025;

Международная конференция «Конгресс пользователей ЦКП СКИФ: перспективные исследования с использованием синхротронного излучения», Новосибирск, Россия, 2025.

Личный вклад автора

Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем. Пробоподготовка и синтез образцов были выполнены лично или при непосредственном участии автора на базе лабораторий Отделения химической инженерии ИШПР ТПУ. Обработка и анализ результатов экспериментальных исследований морфологии частиц, фазового и элементного состава, кристаллической структуры и люминесцентных характеристик были выполнены лично автором.

Публикации по теме диссертации

По материалам выполненных исследований опубликовано 14 научных работ. Среди них 4 статьи в базах Scopus и WoS, из которых 2 относятся к первому квартилю (Q1), а также 3 патента на изобретение.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников, включающего 151 работу. Содержит 171 страницу текста, 43 рисунка, 29 таблиц и 4 приложения.

Благодарности

Автор благодарит М. С. Сыртанова, Б. Г. Гольденберга, М. Р. Шарафутдинова, А. Н. Николаеву за помощь и ценные советы при выполнении работы. Работа выполнена при частичной поддержке проекта FEMN-2026-0006.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Люминесценция. Понятие и характеристики

Под люминесценцией подразумевают излучение света, возникающее после воздействия на люминофор определенного вида внешней энергии, представляющее собой нетепловое излучение. Важным критерием, отличающим люминесценцию от других видов нетеплового излучения, является то, что свечение продолжается в течение времени, значительно превышающем периоды световых колебаний. В зависимости от времени послесвечения можно разделить люминесценцию на процессы флуоресценции (послесвечение составляет порядка 10^{-2} с) и фосфоресценции (послесвечение может доходить до нескольких десятков часов) [1].

Люминесценцию можно классифицировать по различным признакам. Наиболее распространена классификация люминесценции по виду энергии возбуждения. Так, исходя из данной классификации, можно выделить следующие виды:

– Хемилюминесценция – это излучение света в результате химических реакций определенных веществ [2].

– Электролюминесценция – оптоэлектронный процесс, при котором материалы излучают свет в ответ на прохождение через них электрического тока [2].

– Триболюминесценция – излучение света, возникающая вследствие воздействия механических деформаций (измельчение, разрыв) на определенные кристаллические соединения [3].

– Катодолюминесценция – люминесценция, при которой пучок электронов ударяется о люминесцентный материал, вызывая испускание фотонов различных длин волн в видимой области электромагнитного спектра [1].

– Термолюминесценция – люминесценция, возникающая при воздействии температуры выше порогового значения, при котором ранее поглощенная энергия излучается в виде фотонов [4].

– Криолюминесценция – это форма термолюминесценции, которая излучает свет при охлаждении материала.

– Фотолюминесценция – тип люминесценции, при котором фотовозбуждение люминофора вызывает излучение УФ и видимого света [1].

– Рентгенолюминесценция – люминесценция, возбуждаемая рентгеновским и гамма-излучением, являющаяся частным случаем радиолюминесценции [5].

– Радиолюминесценция – люминесценция вещества, вызванная воздействием ионизирующего излучения (альфа-частиц, бета-частиц и гамма-излучения) [5].

– Биолюминесценция – способность живых организмов производить свет в результате ферментативной химической реакции, протекающей в клетках без выделения тепла. Процесс обусловлен ферментативным окислением субстратов (люциферинов), катализируемых ферментами (люциферазами). В результате данного процесса продукт окисления образуется в возбужденном электронном состоянии с последующим излучением фотонов в видимом спектральном диапазоне [6].

Люминесценция характеризуется рядом физических и оптических параметров, среди которых наиболее важными являются:

– спектр поглощения,

– квантовый и энергетический выход свечения,

– интенсивность люминесценции,

– спектр излучения (люминесценции),

– спектр возбуждения люминесценции,

– параметры кинетики затухания люминесценции (время жизни люминесценции).

Поглощение света в веществе описывается законом Бугера–Ламберта:

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \cdot \exp(-k_\nu d), \tag{1.1}$$

где $\Phi_0(\nu)$ – поток плоской световой волны, падающей нормально на поверхность тела с частотой ν; $\Phi(\nu)$ – световой поток после прохождения им слоя вещества толщиной d. Величина k_ν называется коэффициентом поглощения света частоты ν и измеряется в см$^{-1}$.

Спектром поглощения вещества называется зависимость коэффициента поглощения k_ν от частоты, он характеризует поглощающую способность вещества по отношению к свету различной частоты ν.

Квантовый выход люминесценции ($\eta_{кв}$) – это отношение количества испускаемых квантов люминесценции $N_{изл}$ к количеству поглощенных квантов возбуждающего излучения $N_{погл}$:

$$\eta_{кв} = \frac{N_{изл}}{N_{погл}}. \tag{1.2}$$

Энергетический выход люминесценции – это мера эффективности преобразования поглощенной энергии в излучаемый свет, выраженная в долях или процентах. В отличие от квантового выхода энергетический выход учитывает энергию каждого фотона, а не просто их количество. Он определяется как отношение излученной энергии $W_{изл}$ к поглощенной в веществе энергии возбуждения $W_{погл}$:

$$\eta_э = \frac{W_{изл}}{W_{погл}}. \tag{1.3}$$

Интенсивность люминесценции J – величина, пропорциональная количеству излучаемых квантов, которую можно определить по формуле (1.4):

$$J = k \cdot \eta_{кв} \cdot N_{погл}, \tag{1.4}$$

где k – коэффициент пропорциональности. На интенсивность люминесценции влияют многие факторы, включая концентрацию люминофора, интенсивность возбуждающего света и температуру.

Спектр излучения (люминесценции) – это зависимость интенсивности люминесцентного излучения от длины волны испускаемого света. Спектр люминесценции может быть выражен функцией распределения интенсивности

излучения от частоты $J(\nu)$, или от длины волны $J(\lambda)$, или от энергии излучения квантов $J(E)$.

Спектр возбуждения люминесценции – это зависимость интенсивности люминесцентного излучения от частоты (или длины волны) возбуждающего света. Эта характеристика показывает, на каких длинах волн вещество наиболее эффективно поглощает энергию для последующего люминесцентного излучения. Можно описать спектр возбуждения люминесценции функцией:

$$B(\nu) = J(\nu)_{люм} / J_0(\nu), \quad (1.5)$$

где $J(\nu)_{люм}$ – интенсивность люминесценции, $J_0(\nu)$ – интенсивность падающего на люминофор возбуждающего света с частотой ν.

Время жизни люминесценции – это среднее время, в течение которого молекула или атом находятся в возбужденном состоянии до возврата в основное состояние с испусканием фотона.

По характеру процесса, вызывающего свечение, можно выделить внутрицентровую и рекомбинационную люминесценцию.

Рекомбинационная люминесценция обусловлена возбуждением электрона энергией, превышающей или равной энергии ширины запрещенной зоны, что провоцирует переход электрона из валентной зоны в зону проводимости, образовывая ионизированный дефект (дырку). Такой электрон теряет связь с образованным дефектом и перемещается по кристаллу до тех пор, пока не встретит новый дефект решетки. Свечение возникает при рекомбинации электрона и дырки: подвижный электрон из зоны проводимости переходит в валентную зону, воссоединяясь с ионизированным дефектом, отдавая избыток энергии в виде фотона. В случае наличия примесей и вакансий в кристаллической структуре материала в запрещенной зоне могут формироваться дополнительные уровни, в связи с чем переход электрона в валентную зону может происходить через них. Данный механизм наиболее характерен для сульфидов и менее распространен, чем внутрицентровой. Кроме того, данный механизм характеризуется большими энергиями возбуждения, чем при внутрицентровой люминесценции. Поскольку возбуждение генерирует свободные носители, то кристаллическая решетка активно

участвует в процессе люминесценции, обеспечивая миграцию носителей заряда, что приводит к гиперболической форме затухания. Спектры представлены широкими полосами, процессы релаксации приводят к большому стоксовскому сдвигу.

Механизм внутрицентровой люминесценции характерен для активированных люминофоров с широкой запрещенной зоной. Возбуждение поглощается локальным центром свечения – ионом-активатором, представленным редкоземельными или переходными металлами, где электрон переходит с основного уровня на возбужденный внутри запрещенной зоны решетки люминофора, оба уровня локализованы на одном атоме. Релаксация с излучением происходит независимо в каждом центре: нет ионизации или выхода носителей в зону проводимости и валентную зону решетки. Затухание имеет экспоненциальную форму, время жизни определяется внутренней вероятностью перехода. Спектры возбуждения и излучения представлены узкими полосами, стоксовский сдвиг мал (~0,1–0,5 эВ). В случае внутрицентровой люминесценции цвет излучения определяется не только самим ионом-активатором, но и формой расщепления энергетических уровней d- и f-орбиталей. Согласно теории кристаллического поля расположение анионных групп может оказывать значимое влияние на характер расщепления энергетических уровней. В случае координации одного и того же центра активации в различном анионном окружении (к примеру, тетраэдрические или октаэдрические позиции) может меняться характер расщепления уровней, что изменяет энергии возбуждения и излучения люминесценции. Таким образом, в случае внутрицентровой люминесценции тип и кристаллическая структура матрицы также оказывают влияние на характер люминесценции.

1.2 Неорганические люминесцентные материалы

Большая часть неорганических люминесцентных материалов состоит из решетки-хозяина (матрицы), в которую намеренно вводится легирующая примесь (активатор). Концентрации примесей обычно низкие ввиду того, что при более

высоких концентрациях эффективность процесса люминесценции обычно снижается, что связано с процессом концентрационного гашения. В большинстве случаев эмиссия происходит на ионах примесей. Когда ионы активатора показывают слишком слабое поглощение, могут быть добавлены примеси второго типа (сенсибилизаторы и соактиваторы), которые поглощают энергию и впоследствии передают ее активаторам. Довольно часто цвет излучения можно отрегулировать, выбрав подходящий примесный ион, не меняя матрицу, в которую включены примесные ионы [7]. Также в некоторых люминесцентных материалах роль активатора свечения выполняет анионная группа матрицы люминофора.

Требования к люминесцентным материалам определяются их применением (светодиоды, дисплеи, сцинтилляторы, декор). Основные критерии охватывают оптические, кинетические, термические и эксплуатационные характеристики. Получаемые люминесцентные материалы должны обладать высокой конверсией энергии. Для применения в светотехнике важны характеристики квантовой и световой отдачи, индекса цветопередачи. Спектр поглощения должен располагаться в УФ и синем диапазонах для сенсибилизации люминофора от излучения полупроводниковых материалов, спектр излучения должен характеризоваться небольшим стоксовским сдвигом для минимизации потерь энергии и низким коэффициентом отражения УФ-излучения.

Область возможного применения люминесцентного материала определяется такими параметрами, как высокая термодинамическая стабильность, химическая стойкость к воде и различным агрессивным средам, устойчивость к УФ-излучению, радиационная стойкость. Для обеспечения интеграции материала в различные системы (подложки, пленки LED-панелей, лаки, краски) важными характеристиками являются монодисперсность материала, а также его химическая инертность в таких средах. Качество материала определяется также структурной чистотой (монокристалличностью фазы). Параметр времени жизни возбуждения (люминесценции) определяет применимость материала: при низких значениях – в роли сцинтилляторов, требующих быстрого высвечивания, при высоких – в

фосфоресцентных люминесцентных системах. Также при выборе люминесцентного материала учитывается стоимость синтеза.

1.2.1 Группа алюминатов щелочноземельных металлов

Семейство алюминатов щелочноземельных металлов устойчиво закрепилось в качестве фотолюминофоров. Наиболее широко распространён алюминат стронция $SrAl_2O_4$, легированный различными редкоземельными элементами. За счет долгого времени послесвечения, составляющего до 24 часов, материал получил широкое распространение в качестве добавки в лакокрасочные покрытия, которая применяется при производстве циферблатов и стрелок часов, указательных знаков, дорожных разметок, эвакуационных планов, элементов декора и многого другого [8, 9]. Также хорошими фотолюминесцентными свойствами обладают алюминаты кальция и магния. Данные алюминаты при легировании ионами редкоземельных металлов обеспечивают высокий квантовый выход наряду с узкой полосой излучения и широким диапазоном температурной стабильности.

Внутрицентровая люминесценция в алюминатах типична для легированных материалов с широкой запрещенной зоной (>4 эВ), где активатор поглощает энергию и излучает автономно, без ионизации или миграции носителей по решетке. Активатор замещает катион (к примеру Sr^{2+} или Ca^{2+}), его локальные уровни лежат внутри запрещенной зоны; возбуждение локализовано на активаторе (переход на d- или f-орбитали в зависимости от активатора), релаксация также происходит внутри иона. Фосфоресценция алюминатов обеспечивается захватом фотоионизированных электронов в глубинных ловушках (например, дырочные центры на позициях кислорода или щелочноземельного металла) с последующей их термической рекомбинацией и передачей энергии на ион-активатор для внутрицентровой люминесценции.

1.2.1.1 Алюминаты стронция

Наиболее распространенным люминесцирующим алюминатом является алюминат стронция, что связано с высоким квантовым выходом, длительным

послесвечением и лучшей термической стабильностью в сравнении с другими щелочноземельными алюминатами [10]. Алюминат стронция, как и вся группа алюминатов, является относительно новым люминофором. Впервые тип зеленого люминофора на основе $SrAl_2O_4$:Eu, Dy был представлен в 1996 г. в работе Мацузавы и др. [11]. Дальнейшие исследования показали способность люминесценции у многих других алюминатов, легированных различными добавками.

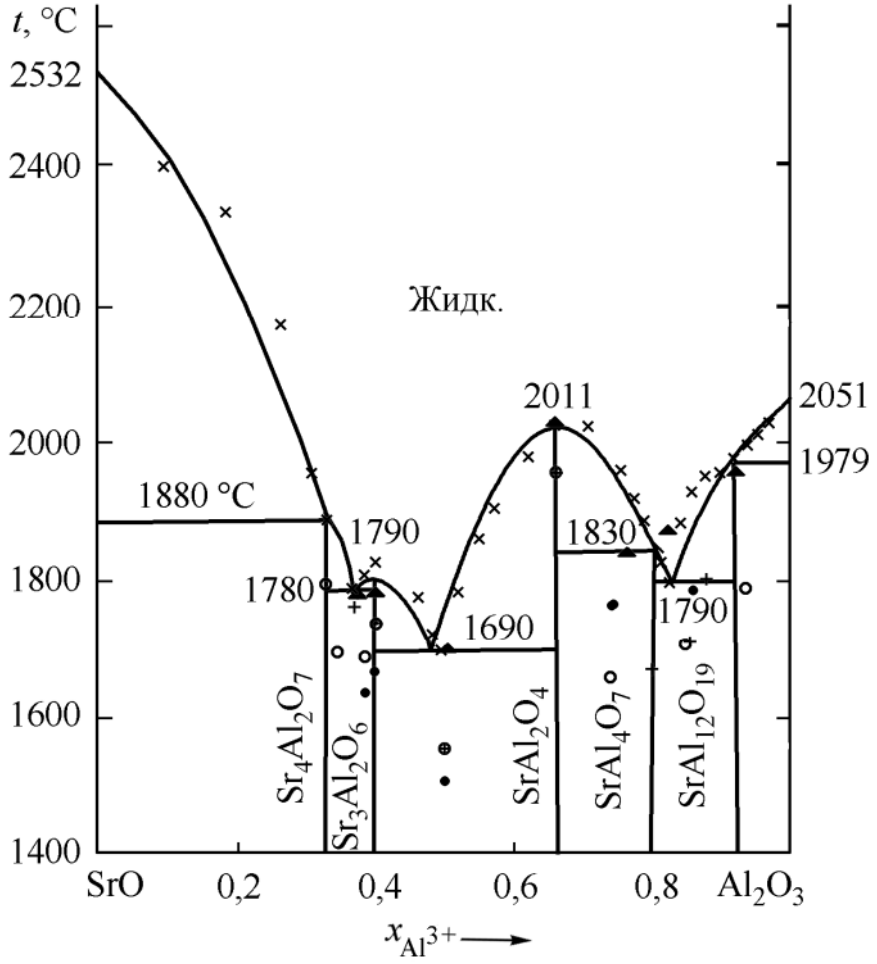


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы $SrO–Al_2O_3$ [12]

Согласно диаграмме состояния системы $SrO–Al_2O_3$ (рис. 1.1) может образовываться множество фаз соединения: $Sr_3Al_2O_6$, $SrAl_2O_4$, $SrAl_{l4}O_7$, $SrAl_{12}O_{19}$, $Sr_2Al_6O_{11}$, $Sr_7Al_{12}O_{25}$, $Sr_4Al_{14}O_{25}$, $Sr_{10}Al_6O_{19}$, $Sr_{12}Al_{14}O_{33}$, наиболее стабильными из которых являются алюминаты стронция $SrAl_2O_4$, $SrAl_4O_7$, $SrAl_{12}O_{19}$, $Sr_3Al_2O_6$ [12, 13, 14, 15].

Помимо уже упомянутой в работе активации $SrAl_2O_4$ ионами Eu и Dy [16] имеется множество англоязычных работ, посвященных активации моноалюмината стронция различными редкоземельными элементами [17, 18, 19]. Также имеются работы, посвященные безактивационной люминесценции наноструктурного моноалюмината стронция [20]. Люминесцентные характеристики рассматриваемых алюминатов стронция $SrAl_2O_4$, $SrAl_4O_7$, $Sr_3Al_2O_6$ некоторыми активаторами приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Люминесцентные материалы на основе алюминатов стронция

№	Фаза алюмината стронция	Активатор	Максимум поглощения, нм	Максимум излучения, нм	Ссылка на источник
1	$SrAl_2O_4$	Eu^{2+}, Dy^{3+}	270, 330	530	[11, 16, 21]
2	$SrAl_2O_4$	Ce^{3+}, Mn^{2+}	270	320	[17]
3	$SrAl_2O_4$	Ce^{3+}	320, 355	427	[22]
4	$SrAl_2O_4$	Ce^{3+}, Li^{+}	340	427	[22]
5	$SrAl_2O_4$	Dy^{3+}	350	480, 572, 663	[23]
6	$SrAl_4O_7$	Eu^{2+}	370	490	[24]
7	$SrAl_4O_7$	Eu^{2+}, Dy^{3}	325	475	[24]
8	$SrAl_4O_7$	Tb^{3+}	377	542	[25]
9	$SrAl_4O_7$	Sm^{3+}	403	561, 594, 642	[26]
10	$SrAl_4O_7$	Pr^{3+}	360	395, 520, 790	[27]
12	$Sr_3Al_2O_6$	Eu^{3+}	240, 394	592, 612, 658	[28, 29]
13	$Sr_3Al_2O_6$	Pr^{3+}, Sm^{3+}	226	565, 609, 660	[30]
14	$Sr_3Al_2O_6$	Ce^{3+}, Li^{+}/Na^{+}/K^{+}	395	460	[31]

Из таблицы 1.1 видно, что активаторы в основном представлены редкоземельными металлами. Значительная часть исследований также рассматривает применение соактиватора для повышения качества люминесцентных свойств. Применение различных редкоземельных активаторов позволяет охватить значительную часть видимого цветового диапазона.

1.2.1.2 Алюминаты кальция

На основе диаграммы фазовых состояний системы $CaO–Al_2O_3$ (рис. 1.2) можно выделить 5 стабильных фаз алюмината кальция: моноалюминат кальция $CaAl_2O_4$, диалюминат кальция $CaAl_4O_7$, гексаалюминат кальция $CaAl_{12}O_{19}$, алюминат трикальция $Ca_3Al_2O_6$ и гептаалюминат додека-кальция (майенит) $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ [32, 33]. Кроме того, еще три соединения алюмината кальция могут

возникать при особых условиях, таких как высокое давление (более 2500 МПа) или повышенная температура. К этим соединениям относятся дикальцийалюминат Ca_2Al_2O5, пентакальцийтриалюминат $Ca_2Al_6O_{14}$ и тетракальцийтриалюминат $Ca_4Al_6O_{13}$ [33].

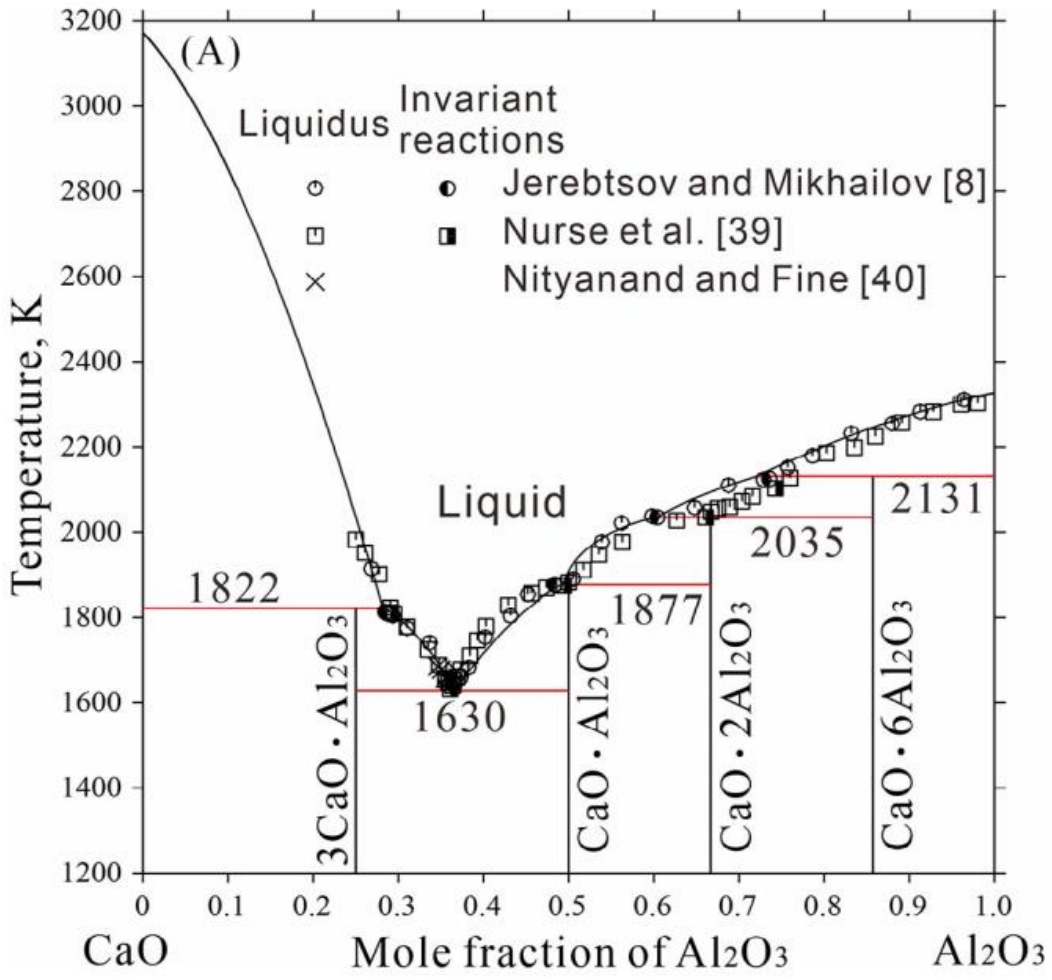


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы $CaO–Al_2O_3$ [32]

Интерес для люминесцентных материалов представляют только стабильные при нормальных условиях фазы алюмината кальция.

Фазовое образование моноалюмината кальция и диалюмината кальция в системе $CaO–Al_2O_3$ в диапазоне 230–1450 °C свойственно образование промежуточной фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, наблюдающееся при 430 °C. При 1100 °C происходит появление $CaAl_4O_7$ и к-Al_2O_3. Интенсивное образование фазы $CaAl_2O_4$ начинается при 1170 °C. В диапазоне 1250–1400 °C количество $CaAl_2O_4$ заметно увеличивается, в то время как доля $CaAl_4O_7$ практически не меняется. Окончательное формирование целевых фаз $CaAl_2O_4$ и

$CaAl_4O_7$ происходит за 2 часа при температуре 1450 °C. Синтез $CaAl_2O_4$ и $CaAl_4O_7$ контролируется диффузией Ca^{2+} внутрь обогащенных алюминием ядер сферолитов [34].

Наряду с $CaAl_2O_4$ и $CaAl_4O_7$ гексаалюминат кальция $CaAl_{12}O_{19}$ также представляет значительный интерес для люминесцентных материалов благодаря высокой термической и химической стабильности, кроме того, гексаалюминат кальция практически не гидролизуется в отличие от других алюминатов кальция. По сравнению с широко используемым алюминатом стронция $CaAl_{12}O_{19}$ обладает несколько меньшей яркостью, но существенно выигрывает в устойчивости к влаге и термической стабильности, что расширяет возможности его эксплуатации в условиях повышенной влажности, перепадов температур или агрессивных сред.

Люминесценция легированных алюминатов кальция так же, как и в случае с алюминатами стронция, представлена обширным перечнем исследований. В таблице 1.2 приведены некоторые легирующие активаторы и их свойства свечения для моноалюмината, диалюмината, гексаалюмината кальция и алюмината трикальция.

Таблица 1.2 – Свойства свечения алюминатов кальция

№	Фаза алюмината кальция	Активатор	Длина волны воздействия, нм	Максимумы излучения, нм	Ссылка на источник
1	$CaAl_2O_4$	Eu^{2+},	340–350	440	[35, 36]
2	$CaAl_2O_4$	Eu^{2+}, Nd^{+3}	325	440–445	[37, 38]
3	$CaAl_2O_4$	Tb^{3+}, Bi^{3+}	367	545	[39]
4	$CaAl_2O_4$	Tb^{3+}	325	493,543,590	[40, 41]
5	$CaAl_2O_4$	Yb	360	390, 520	[42]
6	$CaAl_4O_7$	Eu^{3+}	464	611	[43, 44]
7	$CaAl_4O_7$	Sm^{3+}	403	601	[45]
8	$CaAl_4O_7$	Dy^{3+}	347	485,576,	[46]
9	$CaAl_4O_7$	Mn^{4+}	320–400	644, 656, 666, 671	[47, 48]
10	$Ca_3Al_2O_6$	Eu^{3+}	334	445	[49]
12	$Ca_3Al_2O_6$	Tb^{3+}	246, 278	378, 419, 437, 447, 487, 544	[50]
13	$Ca_3Al_2O_6$	Pr^{3+}	446	488, 525–550, 611–614, 648, 733	[51]
14	$Ca_3Al_2O_6$	Sm^{3+}	359	565, 602, 649, 714	[52]
15	$Ca_3Al_2O_6$	Dy^{3+}	369	480, 573, 664, 756	[52]
16	$CaAl_{12}O_{19}$	Mn^{4+}	340, 390, 469	639, 655, 661	[53, 54]
17	$CaAl_{12}O_{19}$	Cr^{3+}	418, 580	685	[53]
18	$CaAl_{12}O_{19}$	Ce^{3+}	331	440	[55]

Из таблицы 1.2 видно, что все основные стабильные фазы алюмината кальция легируют различными активаторами. На основе данных фаз можно получать люминесцентные материалы, охватывающие широкую область видимого диапазона от синего (Eu^{2+} и Ce^{3+}) до красного (Eu^{3+}, Sm^{3+} и др.). Кроме того, некоторые исследования охватывают использование в качестве активатора не только редкоземельных элементов, но и переходных металлов (Mn, Cr), что обеспечивает доступность сырья и снижение себестоимости продукции.

Так же, как и в случае с моноалюминатом стронция, в литературе имеются исследования, посвященные люминесценции нелегированного наноразмерного моноалюмината кальция, где центром свечения принято считать собственные дефекты, такие как вакансии кислорода [56]. Так, согласно источнику [56], наблюдается синее послесвечение с максимумов 440 нм, возникающее после воздействия УФ-лазера, которое может длиться до 10 с.

1.2.1.2 Алюминат магния

В отличие от алюминатов стронция и кальция алюминаты магния представлены преимущественно фазой $MgAl_2O_4$, имеющей гранецентрированную кубическую решетку [57].

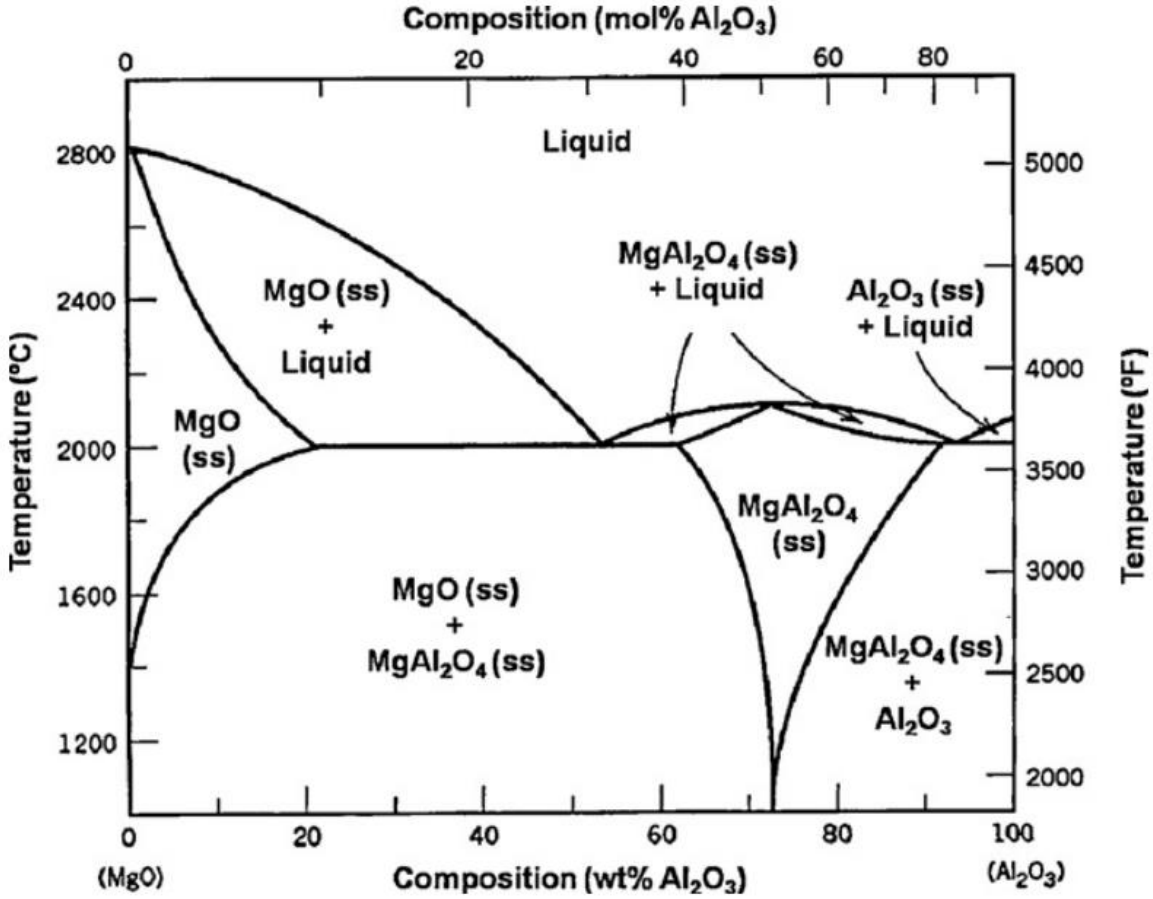


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы $MgO–Al_2O_3$ [58]

Фазовая диаграмма $MgO–Al_2O_3$ (рис. 1.3) показывает, что при комнатной температуре $MgAl_2O_4$ является единственной термодинамически стабильной фазой [58]. Экспериментальные исследования фазовых соотношений в системе $MgO–Al_2O_3$ показали, что при более низких температурах магний-алюминатная шпинель является почти стехиометрическим соединением, в то время как при температурах выше 1473 К диапазон ее однородности увеличивается в направлении Al_2O_3. Согласно фазовым диаграммам состояний системы $MgO–Al_2O_3$ алюмомагниевая шпинель при равных соотношениях оксида алюминия (III) и оксида магния (II) является термодинамически стабильной вплоть до температур около 2 370 К [59].

Также, помимо алюмомагниевой шпинели, выделяют фазы, образующиеся при избытке MgO, такие как $Mg_4Al_2O_7$ (температура синтеза 1400 °C) [60], а также метастабильные фазы, формирующиеся при высоких значениях давления и температуры, к примеру $Mg_2Al_2O_5$ [61].

Легированный различными добавками $MgAl_2O_4$ проявляет фотолюминесцентные свойства. Примеры некоторых люминофоров на основе алюмината магния приведены в таблице 1.3. Кроме того, активированный (Dy^{3+}, Tm^{3+}, Eu^{2+}) алюминат магния обладает оптической и термостимулированной люминесценцией, что делает его весьма перспективным материалом для дозиметрического применения [62, 63, 64].

Таблица 1.3 – Люминесцентные материалы на основе алюмината магния

№	Фаза алюмината кальция	Активатор	Длина волны воздействия, нм	Максимумы излучения, нм	Ссылка на источник
1	$MgAl_2O_4$	Ni^{2+}/Zr^{4+}	390	1230	[65]
2	$MgAl_2O_4$	Mn^{4+}	300, 454	651, 620–720	[66, 67]
3	$MgAl_2O_4$	Ni^{2+}	365	1000–1600	[68]
4	$MgAl_2O_4$	Eu^{3+}	392	480–680, 578, 592, 615, 653, 704	[69, 70]
5	$MgAl_2O_4$	Tb^{3+}	377	488, 544, 588	[71]
6	$MgAl_2O_4$	Ce^{3+}	350	500	[72]
7	$MgAl_2O_4$	Mn^{2+}	455	525	[73]

Как видно из таблицы 1.3, имеются работы, посвященные исследованию ИК-люминофоров, также встречаются люминофоры, с излучением в видимом диапазоне. Тем не менее данная матрица имеет меньший диапазон легирующих компонентов, способных успешно встраиваться в структуры материала, обеспечивая люминесцентные центры.

1.2.2 Группа вольфраматов и молибдатов

Люминесцентная группа вольфраматов щелочноземельных металлов и кадмия известна еще с 40-х годов прошлого века, проявляет катодо- и рентгенолюминесцентные свойства наряду с сульфидными люминофорами [74]. Особенностями люминофоров данной группы являются безактивационное (беспримесное) свечение, хорошая термическая устойчивость, хорошая химическая стойкость (стабильность физико-химических свойств) и широкий диапазон светимости при воздействии ближнего УФ-излучения.

Фотолюминесценция вольфраматов со структурой шеелита и вольфрамита, обусловлена свечением анионных оксикомплексов $[WO_4]^{2-}$ и $[WO_6]^{6-}$

соответственно. При поглощении УФ-излучения в этих комплексах образуются автолокализованные экситоны, которые релаксируют с излучением света в синей или зеленовато-голубой области спектра (обычно 400–500 нм).

Экситоны с переносом заряда в вольфраматах представляют собой квазичастицы, образующиеся при возбуждении в анионных комплексах, где электрон переходит от лигандов (O^{2-}) к центральному атому (W^{6+}), создавая временную пару электрон-дырка с сильной локализацией. Электрон делокализуется по тетраэдру [WO_4] или октаэдру [WO_6], а дырка локализуется на кислороде. Этот процесс приводит к деформации решетки (эффект Яна–Теллера), что снижает энергию экситона и сдвигает длину волны излучения рекомбинационной эмиссии. Поскольку процесс разрешен по дипольным правилам, он быстр (нс) и эффективен для УФ-/рентгеновского возбуждения. Также благодаря высоким значениям энергии экситона вольфраматы достаточно устойчивы к термическому тушению [75, 76].

Вольфраматы хорошо зарекомендовали себя в качестве рентгено- и радиолюминофоров и применяются в качестве сцинтилляционных материалов вплоть до настоящего времени. Однако, наряду с явными преимуществами, у вольфраматов существуют и недостатки. Так, при детектировании ИИ, как правило, используются монокристаллы, но получение монокристаллов вольфраматов, необходимых для регистрации гамма-излучения, является достаточно сложным процессом. Также имеются проблемы, связанные со световым выходом и токсичностью кристаллов $PbWO_4$ и $CdWO_4$ [77].

Молибдаты относятся к схожей по своим качественным характеристикам с вольфраматами группой. Исследование группы молибдатов так же, как и в случае с вольфраматами, началось с изучения щелочноземельных молибдатов. Было установлено, что данные соединения имеют меньший световой выход в сравнении с вольфраматами. Из молибдатов щелочноземельных металлов наибольший интерес представляет молибдат кальция ($CaMoO_4$), имеющий наиболее интенсивное безактивационное свечение. Также молибдаты имеют меньшие температуры плавления и, следовательно, требуют меньшую температуру синтеза.

Несмотря на более чем 80-летнюю историю исследований, группа соединений вольфраматов и молибдатов не утратила своей актуальности. Так, в настоящее время перспективно использование вольфраматов для детектирования ионизирующего излучения при низких (криогенных) температурах [78, 79], регистрирование гамма- и рентгеновского излучения для медицинского применения (медицинской визуализации) [80]. Обширный и постоянно дорабатываемый пул методик получения монокристаллов позволил обойти проблему получения монокристаллов, связанную с высокотемпературным изменением сингонии оксида вольфрама, что открыло новые возможности для данных групп материалов [81, 82].

Следует отметить, что широкий пласт современных научных работ ориентирован на применимость вольфрамитов щелочноземельных металлов в качестве фотолюминесцентных материалов. К примеру, на текущий момент белый порошок вольфрамата цинка был легирован многими редкоземельными элементами (табл. 1.4). Наличие широкой полосы собственного свечения вольфрамата, а также возможность дополнительного легирования матрицы редкоземельными элементами позволили в значительной степени расширить цветность излучения материала. Так, сочетание собственного свечения $ZnWO_4$ с дополнительным излучением на ионе диспрозия позволяет добиться белого свечения [83]. Некоторые варианты легирования вольфраматов двухвалентных металлов представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Фотолюминесцентные характеристики вольфрамата цинка

№	Вольфрамат	Активатор	Длина волны воздействия, нм	Максимумы излучения, нм	Ссылка на источник
1	$ZnWO_4$	-	297	474	[84]
2	$ZnWO_4$	Ce	320	490	[85]
3	$ZnWO_4$	Pr^{3+}, Li^{+}	490	607	[86]
4	$ZnWO_4$	Sm^{3+}	325, 349, 364, 379, 405, 420 и 479	561, 600, 642 и 700	[84]
5	$ZnWO_4$	Eu^{3+}	280	615	[87]
6	$ZnWO_4$	Gd^{3+}	325	499	[88]
7	$ZnWO_4$	Tb^{3+}	274	546	[87]
8	$ZnWO_4$	Dy^{3+}	298	480, 489, 580, 670	[89]
9	$ZnWO_4$	Ho^{3+}, Yb^{3+}	980	540, 660, 758	[90]
10	$ZnWO_4$	Er^{3+}, Yb^{3+}	350	498, 524, 549, 656	[91]

Молибдаты в большей степени рассматриваются для применения в таких областях, как носители для лазеров, активируемых лантаноидами, люминесцентные материалы, микроволновые устройства и катализаторы [92–94]. Легирование группы молибдатов примесными добавками способствует повышению их люминесцентных свойств (увеличивает интенсивность, расширяет и преобразовывает спектр свечения, повышает световыход при воздействии ИИ), что в свою очередь позволяет рассматривать их для применения в светодиодных LED-панелях, а также повышает конкурентоспособность на фоне других сцинтилляционных материалов [95–98]. В таблице 1.5 приведены фотолюминесцентные характеристики некоторых молибдатов.

Таблица 1.5 – Фотолюминесцентные характеристики молибдатов

№	Молибдат	Активатор	Длина волны воздействия	Максимумы излучения	Ссылка на источник
1	$MgMoO_4$	-	375	524	[99]
2	$CaMoO_4$	-	284	435	[99]
3	$CaMoO_4$	Dy^{3+}/Li^{+}	301	574	[98]
4	$CaMoO_4$	Eu^{3+}/K^{+}	395	616	[100]
5	$ZnMoO_4$	Sm^{3+}/Na^{+}	401	656	[101]
6	SrMoO4	-	217	378	[99]

1.3 Основные методы синтеза люминофоров

Синтез неорганических люминофоров возможен различными способами, среди которых чаще всего выделяют шесть методов синтеза: твердофазный синтез, золь-гель синтез, синтез горением, гидротермальный синтез, синтез с применением СВЧ-излучения и синтез методом совместного осаждения.

Каждый из методов синтеза имеет свои преимущества и недостатки. Каждый метод оказывает влияние на структурные, оптические и функциональные свойства получаемого продукта. От выбора метода синтеза зависит форма, морфология, кристалличность, чистота, распределение ионов активатора в матрице и люминесцентные свойства получаемого материала. Кроме этого, к определяющим критериям относятся стоимость, затрачиваемая на реализацию синтеза и возможность масштабирования метода.

Преимущества и недостатки различных методов синтеза представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Преимущества и недостатки методов синтеза

Метод синтеза	**Преимущества**	**Недостатки**
Твердофазный синтез	- Высокая чистота и кристалличность конечного продукта. - Контролируемая стехиометрия и состав. - Простота реализации. - Универсальность. - Масштабируемость промышленного применения.	- Необходимость высоких температур. - Длительное время реакции. - Фазовые примеси. - Ограниченный контроль над размером и морфологией частиц.
Золь-гель синтез	- Низкие температуры синтеза. - Высокая однородность и точный контроль состава. - Потенциал для сложных композиций.	- Длительный процесс из-за многоэтапности. - Необходимость тщательной сушки и термической обработки. - Образование аморфного осадка. - Последующий отжиг.
Синтез горения	- Быстропротекающий метод. - Высокая пористость материала. - Минимальное количество энергии на осуществление синтеза.	- Сложности контроля экзотермических реакций. - Проблема безопасности, связанная с выделением газообразных продуктов. - Сложности производства неоксидных соединений.
Гидротермальный синтез	- Возможность низкотемпературного синтеза. - Хороший контроль над морфологией и кристалличностью. - Возможность производства однофазных материалов.	- Высокая стоимость оборудования. - Длительное время реакции. - Необходимость использования автоклава. - Повышенные меры безопасности.
Микроволновый синтез	- Быстрое время нагрева и синтеза. - Равномерный нагрев. - Возможность производства наноразмерных материалов.	- Высокая стоимость оборудования. - Повышенные требования к безопасности. - Возможные сложности с масштабированием.
Метод соосаждения	- Простота реализации. - Производство однородных смесей. - Контроль размера кристаллитов, морфологии и состава.	- Сложность контроля стехиометрии. - Необходимость тщательной промывки для удаления примесей. - Возможность наличия примесей в конечном продукте.

Ниже более подробно описаны два метода: метод твердофазного высокотемпературного синтеза, являющийся наиболее распространенным в производстве, и метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза,

характеризуемый быстротой и простотой реализации. Применение нанопорошковых материалов при реализации данных методов может представлять существенный интерес.

1.3.1 Твердофазный синтез

Это традиционный и широко используемый метод синтеза люминофоров, активированных редкоземельными люминофорами. Этот метод включает нагревание твердых исходных материалов – реагентов матрицы и легирующих материалов – до температур, приближенных к температуре плавления, иногда выше температур разложения исходных компонентов с последующей выдержкой при данной температуре с целью протекания реакции синтеза в твердой фазе.

Для реализации метода, как правило, применяется твердое сырье в виде оксидов, карбонатов и подобных химических соединений, содержащее ионы-матрицы носителя и легирующие ионы (редкоземельные ионы). Реагенты тщательно перемешиваются или измельчаются в мелкий порошок. Стехиометрия и состав смеси тщательно контролируются для достижения желаемых свойств люминофора. После этого смешанный порошок-предшественник помещают в подходящий тигель и нагревают в высокотемпературной печи.

Твердая диффузия атомов происходит между частицами-предшественниками с повышением температуры. Эта диффузия обеспечивает смешивание ионов металлов на молекулярном уровне в твердой матрице. Температура во время синтеза влияет на кинетику реакции и фазовую однородность конечного продукта. Могут происходить химические реакции, такие как восстановление, окисление и твердотельный ионный обмен, что приводит к образованию желаемых фаз. Более высокие температуры могут способствовать лучшей кристалличности, но также могут привести к нежелательным фазовым превращениям. После завершения реакции температура печи постепенно понижается до комнатной температуры. Медленное охлаждение помогает предотвратить дефекты и фазовую сегрегацию в материале люминофора. Затем охлажденный материал извлекается из печи и обрабатывается для получения

конечного продукта. К процессам конечной обработки можно отнести измельчение, просеивание и дальнейшие этапы очистки для достижения желаемого размера частиц и морфологии [102].

Метод показывает высокую эффективность и является универсальным. Однако основными недостатками метода являются требование высоких температур и долгое время протекания реакции. Эти недостатки обусловлены длительностью процесса диффузии ионов между исходными фазами. Даже хорошее перемешивание реагентов позволяет достичь однородности распределения компонентов на уровне отдельных частиц, что для микронных порошков определяет масштаб гомогенизации 1–100 мкм. Однако при переходе на атомарный уровень исходные компоненты имеют высокую неоднородность (на атомном уровне смесь полностью разделена на реагенты). В связи с этим для объединения атомов различных элементов в правильном соотношении для образования желаемого продукта требуется значительное количество перемешиваний атомов или ионов между частицами исходных компонентов, что в твердофазном методе достигается за счет твердофазной противодиффузии. Этот процесс обусловливает длительность времени синтеза, в то время как жидкостные методы синтеза позволяют достичь хорошей гомогенизации исходных компонентов на атомарном уровне путем переноса частиц в жидкой фазе, что существенно сокращает время реакции.

В твердофазном синтезе можно выделить зарождение кристаллов (нуклеацию) и последующий их рост. Для того чтобы ядра кристаллов были стабильными и не распадались самопроизвольно сразу после образования, они обычно должны иметь размер в несколько десятков ангстремов, то есть быть значительно больше одной элементарной ячейки и, следовательно, содержать много десятков атомов. Критический размер ядер представляет собой баланс между отрицательной свободной энергией образования продукта внутри ядер и положительной поверхностной энергией ядер. Процесс нуклеации значительно облегчается, если он гетерогенен и ядра продуктов могут образовываться на поверхности существующей структуры.

Когда структурное сходство между подложкой и зародышем кристалла ограничивается двумерной границей раздела, ориентированный рост кристалла происходит в виде слоя, повторяющего решетку подложки, и называется эпитаксией. Этот процесс происходит через перекристаллизацию аморфного или неупорядоченного слоя на подложке при нагреве без участия жидкой или газовой фазы. В случае структурного сходства между подложкой и зародышем рост кристалла распространяется на трехмерное пространство и называется топотаксией. При топотаксии наследуется ориентация исходных твердых реагентов благодаря их топологической близости и минимальным диффузионным перемещениям атомов. В отличие от эпитаксии, топотаксия не требует подложки как шаблона, а ориентированный рост возникает из-за прямой структурной преемственности между реагентами и продуктами. Это актуально в синтезе оксидных и сложных материалов, где сохраняются когерентные соотношения решеток [103].

Ориентированный рост кристаллов описанных выше типов относительно легко осуществляется при условии, что соответствующие атомы для образования ядер продукта находятся поблизости и имеется хорошее соответствие кристаллической решетки между подложкой и ядром; например, расстояние между ионами O^{2-} должно быть одинаковым в обеих структурах. Если соответствие решетки хорошее, может образоваться когерентный интерфейс; если соответствие решетки плохое, быстро возникают большие деформации, когерентный интерфейс может быть потерян, и ядро отделится от подложки [103].

Хотя первые несколько атомных слоев зародышей продукта могут образовываться относительно легко, последующий рост или утолщение продукта происходит гораздо сложнее, поскольку между двумя реагентами образуется довольно непроницаемый слой продукта. Дальнейший рост кристаллов обусловлен сложным процессом противодиффузии, в котором ионы одного регента диффундируют через слой продукта к границе раздела продукта с другим реагентом. По мере протекания реакции слой продукта утолщается, длина диффузионного пути увеличивается, и, следовательно, реакция замедляется.

Для осуществления процесса диффузии необходимы дефекты, в частности, вакантные места, куда могут перескакивать соседние ионы. Также необходимы очень высокие температуры, чтобы ионы обладали достаточной тепловой энергией для того, чтобы время от времени колебаться или перескакивать из одного места в соседнюю вакансию или междоузлие. Таким образом, реакция твердофазного синтеза протекает с трудом, поскольку оставшиеся реагенты все больше отдаляются друг от друга. Важным способом ускорения реакций является измельчение частично прореагировавших смесей. Это разрушает границы раздела реагентов и продуктов и приводит к контакту новых поверхностей реагентов. Другой способ – это перенос вещества в газовой или жидкой фазе, в этом случае реагенты могут быть сведены вместе без необходимости диффузии в твердом состоянии на большие расстояния. Небольшое количество жидкого или газообразного транспортирующего агента может быть очень эффективным для повышения скорости реакции [103].

1.3.2 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или синтез горением также применяется для синтеза люминесцентных материалов. Эта технология включает в себя инициирование высокоэкзотермической реакции между топливом и окислителем, что приводит к образованию желаемых люминесцентных соединений. Исходные материалы, как правило, состоят из топлива и окислителя. Нитраты металлов и нитраты аммония служат окислителями. Использование этих соединений в качестве окислителей обусловлено их более низкой температурой разложения и достаточной растворимостью в воде, обеспечивающей необходимый для горения кислород. Обычно используемым топливом в синтезе горения являются соединения на основе мочевины, сахарозы, глицина и гидразина. Эти соединения обеспечивают систему углеродом и водородом. Нитраты металлов (окислитель) и топливо (восстановитель) тщательно смешиваются в соответствующих стехиометрических соотношениях. Дополнительные добавки, такие как флюсы или поверхностно-

активные вещества, могут быть включены для контроля размера частиц, морфологии и повышения однородности.

После смешивания реагентов смесь обычно воспламеняется путем подачи тепла. Реакция горения является высокоэкзотермической, генерируя значительное количество тепла и газов, таких как N_2, NH_3, CO_2 и другие, что приводит к образованию пенистого твердого вещества. Реакция быстро распространяется по смеси, даже если внешняя подача энергии прекращается, реакция горения продолжается благодаря самоподдерживающемуся характеру. Во время горения высокие температуры и быстрая кинетика реакции способствуют образованию различных соединений, в том числе люминесцентных [104, 105]. Продукты реакции обычно находятся в форме порошка и состоят из целевого материала вместе с некоторыми побочными продуктами горения. После завершения горения полученный порошок охлаждается естественным образом. Затем охлажденный порошок извлекается из реакционного сосуда, после чего промывается и высушивается для удаления любых остаточных побочных продуктов горения или непрореагировавших реагентов [106].

Синтез горения обладает такими преимуществами, как скорость, простота, равномерное распределение размера частиц, полнота реакции и разложение реагентов. Однако достижение точного контроля над составом и кристалличностью требует тщательного рассмотрения параметров процесса для эффективного управления качеством и чистотой продукта. Быстрый и иногда неконтролируемый характер процесса горения может создавать проблемы для достижения точного контроля над составом и кристалличностью фосфорных материалов. Кроме того, дефекты поверхности могут возникать из-за различных факторов во время синтеза, включая неполное сгорание, быстрые изменения температуры и изменения в смешивании реагентов. Эти дефекты могут нарушать кристаллическую решетку, что приводит к локализованным энергетическим состояниям, которые могут захватывать носители заряда. В случае люминофоров такие дефекты могут существенно влиять на свойства люминесценции, обеспечивая пути безызлучательной рекомбинации. Это в свою очередь провоцирует потерю энергии

и снижение эффективности люминесценции. Более медленные процессы горения или контролируемые атмосферы могут помочь смягчить образование поверхностных дефектов. К тому же этот метод ограничен определенными составами [106].

Следует отметить, что имеются примеры реализации СВС люминофоров, в основе которых лежит применение смеси оксидов металлов (основные реагенты), оксидов редкоземельных элементов (активатора), определенной доли порошка металла (горючее), обеспечивающего нагрев материала и протекание реакции синтеза за счет окисления порошка металла, а также дополнительного окислителя, к примеру перхлората натрия ($NaClO_4$) [107, 108]. В работе [107] описан метод синтеза, при реализации которого весь недостающий в системе кислород поступает в систему при разложении окислителя перхлората натрия. В работе [108] предлагается использование сверхстехиометрических количеств перхлората натрия в диапазоне 15,55–23,07 масс. %. Недостатком такого подхода является вероятность разлета продуктов реакции, в ряде случаев связанная с достаточно высоким содержанием перхлората натрия, что, как и в случае с нитратными компонентами, требует условий повышенной безопасности. Помимо этого, остается недостаток, связанный с загрязнением люминофора продуктами разложения.

1.4 Выводы по главе 1

1. В рамках первой главы диссертации проведен краткий анализ неорганических люминесцентных материалов, охватывающий три класса соединений: алюминаты, вольфраматы и молибдаты щелочноземельных металлов. Рассмотрены механизмы люминесценции для данных групп материалов, а также факторы, влияющие на люминесцентные свойства. Люминесценция алюминатной группы по большей части характеризуется внутрицентровым механизмом. В связи с этим спектр излучения люминесценции кардинально меняется при использовании различных ионов-активаторов, а также зависит от типа матрицы. Обширное количество применяемых активаторов и алюминатных структур

позволяет подобрать люминофоры, не накладывающие ограничения на применение порошков алюминия при реализации синтеза. К примеру, $CaAl_4O_7:Mn^{4+}$ при получении не требует наличия восстановительной или инертной среды, что позволяет осуществлять синтез в окислительной атмосфере, обеспечивающей окисление порошка алюминия.

2. Люминесценция вольфраматов и молибдатов обусловлена свечением анионных оксикомплексов самой кристаллической решетки вольфраматов и молибдатов, что делает спектр излучения люминесценции таких материалов менее вариативным. Тем не менее, возможно дополнительное легирование группы вольфраматов и молибдатов различными активаторами, которое обеспечивает появление новых максимумов излучения люминесценции, что позволяет дополнять и корректировать общую цветность спектра. Данная группа материалов, как правило, синтезируется в атмосфере воздуха, что не накладывает ограничений на применение порошков металлов при реализации методов синтеза.

3. В рамках литературного обзора также кратко рассмотрено шесть основных методов синтеза люминофоров: твердофазный синтез, золь-гель, синтез горением, гидротермальный, микроволновой и соосаждение. Среди методов выделены твердофазный синтез и самораспространяющийся высокотемпературный синтез, при реализации которых возможна достаточно простая интеграция порошков металлов в качестве реагентов реакции синтеза.

4. Переход от традиционных оксид-оксидных систем к комбинациям «металлический порошок – оксид металла» потенциально объединяет преимущества классического твердофазного метода (технологическая простота, высокая степень кристалличности, масштабируемость) с особенностями высокотемпературных процессов, способствуя повышению скорости реакции и энергоэффективности. Систематическое изучение этого подхода на примере различных классов люминесцентных материалов – от высокотемпературных алюминатов до молибдатов с пониженной температурой синтеза – может способствовать выявлению общих закономерностей протекания окислительно-

восстановительных процессов и формированию методических основ для оптимизации параметров синтеза.

Глава 2 Методы и характеристики объектов исследования

В главе 1 рассмотрены различные люминофоры на основе алюминатов щелочноземельных металлов, а также вольфраматов и молибдатов различных двухвалентных металлов. Для исследования процессов твердофазного синтеза люминофоров с внутрицентровым механизмом свечения в системе нанопорошок металла – микронный порошок соединения двухвалентного металла из многообразия алюминатов выбрана фаза алюмината кальция $CaAl_4O_7$, активированная ионом переходного металла Mn^{4+}. Выбор данного соединения обусловлен рядом факторов. Во-первых, данный алюминат высокоалюминирован, что позволяет непосредственно оценить вклад металлического порошка алюминия при формировании структуры. Во-вторых, кинетика фазообразования в системе $CaO–Al_2O_3$ достаточно изучена [34], что позволяет выявить явные отличия в кинетике фазообразоваия при использовании порошков алюминия. И, в-третьих, люминофор может быть получен с использованием переходного металла в степени окисления Mn^{4+}, что позволяет производить синтез в кислородсодержащей воздушной атмосфере без последующей прокалки в восстановительной атмосфере.

Для исследования процессов твердофазного синтеза люминофоров с рекомбинационным механизмом свечения в системе нанопорошок металла – микронный порошок соединения двухвалентного металла выбраны представители группы вольфраматов и молибдатов, а именно $ZnWO_4$ и $CaMoO_4$, обладающие хорошим световыходом и спектром излучения в видимом диапазоне.

При включении нанопорошка металла в систему исходных компонентов реакция синтеза может частично или полностью проходить через процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для оценки вклада данного механизма в формирование конечного продукта в работе отдельно рассмотрен процесс СВС алюмината стронция $SrAl_2O_4$:Eu, Dy. Выбор материала обусловлен возможностью исследования формирования восстановительной/окислительной среды в ходе реакции за счет индикации восстановления иона Eu^{3+} до Eu^{2+}, а также наличием ряда патентов и научных

работ, исследующих СВС данного соединения с микронным порошком алюминия [108–110].

2.1 Подготовка образцов для исследования

2.1.1 Характеристики исходных компонентов

Для синтеза матрицы люминесцентных материалов были использованы химически чистые порошки оксида цинка, гидроксиды кальция и стронция микронной размерности. В методах твердофазного синтеза люминесцентных материалов также достаточно часто применяют карбонаты, однако выделяющийся в ходе их разложения углекислый газ может препятствовать процессу окисления порошков металлов, поэтому в рамках настоящей работы они не использовались. При реализации СВС, а также для подготовки сравнительных образцов на основе оксидных систем применялись также γ-Al_2O_3, WO_3 и MoO_3. В таблице 2.1 приведены характеристики применяемых соединений.

Таблица 2.1 – Исходные характеристики неметаллических реактивов

Наименование показателя	**Компонент**					
	ZnO	**$Ca(OH)_2$**	**$Sr(OH)_2$**	**γ-Al_2O_3**	**WO_3**	**MoO_3**
Молярная масса	81,390	74,093	121,630	101,960	231,800	143,960
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,9	97,0 (не более 1,5 % $CaCO_3$)	98,0	98,0	99,9	99,0
Гранулометрический состав	Мелкодисперсный (0–100 мкм)	Мелкодисперсный (0–100 мкм)	Мелкодисперсный (0–100 мкм)	Мелкодисперсный (0–100 мкм)	Средний размер частиц 17 мкм	Мелкодисперсный (0–100 мкм)
Цвет	Белый	Белый	Белый/ Бесцветные кристаллы	Белый	Зелено-желтый	Светло-серый
Страна-изготовитель	Россия	Китай	Китай	Россия	Россия	Россия
Чистота	ХЧ	ЧДА	Ч	Ч	Чистый	ЧДА
Дата изготовления	03.2024	07.2024	08.2024	05.2020	12.2023	06.2022

Также для подготовки исходных составов использованы наноразмерные и микронные порошки металлов (алюминия, вольфрама, молибдена).

Наноразмерный порошок алюминия получен методом электрического взрыва проводника в среде аргона ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск) и пассивирован малыми добавками воздуха. Максимум нормального логарифмического распределения размерности частиц алюминия составлял 120 нм. В качестве микронного порошка алюминия использован промышленный микронный порошок марки АСД-6 производства ООО «СУАЛ-ПМ» (г. Шелехов) со средним размером частиц 2,5 мкм.

Наноразмерные порошки вольфрама и молибдена также получены методом электровзрыва проводника в среде аргона ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск) и пассивирован малыми добавками воздуха. Максимумы нормального логарифмического распределения частиц наноразмерных порошков вольфрама и молибдена составили 100 нм и 170 нм соответственно.

В качестве микронных порошков вольфрама и молибдена использованы промышленные порошки марок ПВЧ и МПЧ со средним размером частиц 20 мкм и 50 мкм для порошков вольфрама и молибдена соответственно.

В качестве активаторов применялись оксиды европия, диспрозия, марганца, нитраты европия и диспрозия, карбонат марганца и сульфат марганца. Характеристики химических соединений активаторов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристика соединений активаторов

Наименование показателя	**Активатор**						
	Eu_2O_3	**Dy_2O_3**	**$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$**	**$Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$**	**$MnSO_4 \cdot 5H_2O$**	**$MnCO_3$**	**Mn_2O_3**
Молярная масса	352,00	373,00	428,11	438,61	241,01	114,95	157,88
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,999	99,999	99,990	99,990	98,000	99,000	99,990
Гранулометрический состав	Мелкодисперсный (0–100 мкм)	Мелкодисперсный (0–100 мкм)	Кристаллогидраты различной размерности	Кристаллогидраты различной размерности	Мелкодисперсный (0–100 мкм)	Мелкодисперсный (0–100 мкм)	Мелкодисперсный (0–100 мкм)
Цвет	Белый	Белый	Белый	Светло-зеленый	Белый	Бежевый	Черный
Страна-изготовитель	Китай	Китай	Россия	Россия	Россия	Китай	Россия
Чистота	осч	осч	чда	чда	ЧДА	ХЧ	осч
Дата изготовления	09.2022	09.2022	11.2023	11.2023	04.2024	08.2022	10.2023

В качестве плавня в ряде образцов использована борная кислота H_3BO_3 ХЧ, страна-изготовитель – Россия. В качестве окислителя был использован перхлорат натрия одноводный $NaClO_4 \cdot 1H_2O$, страна изготовитель – Китай.

2.1.2 Методики пробоподготовки и синтеза образцов

Навески образцов подготовлены с учетом стехиометрических соотношений компонентов химических реакций (2.1) – (2.8):

$$Ca(OH)_2 + 4Al + 3O_2 \longrightarrow CaAl_4O_7 + H_2O, \quad (2.1)$$

$$Ca(OH)_2 + 2Al_2O_3 \longrightarrow CaAl_4O_7 + H_2O, \quad (2.2)$$

$$Sr(OH)_2 + 2Al + 1{,}5O_2 \longrightarrow SrAl_2O_4 + H_2O, \quad (2.3)$$

$$Sr(OH)_2 + 2Al \longrightarrow SrAl_2O_4 + H_2O, \quad (2.4)$$

$$ZnO + W + 1{,}5O_2 \longrightarrow ZnWO_4, \quad (2.5)$$

$$ZnO + WO_3 \longrightarrow ZnWO_4, \quad (2.6)$$

$$Ca(OH)_2 + Mo + 1{,}5O_2 \longrightarrow CaMoO_4 + H_2O, \quad (2.7)$$

$$Ca(OH)_2 + MoO_3 \longrightarrow CaMoO_4 + H_2O. \quad (2.8)$$

Плавень H_3BO_3 и окислитель $NaClO_4$ вводились в некоторые образцы в сверхстехиометрических количествах. Легирующие добавки до 1 мол. % вводились в сверхстехиометрических количествах, свыше 1 мол. %, при расчете масс исходных компонентов учитывалось замещение иона матрицы носителя ионом активатором со схожим размером ионного радиуса.

Исходные реагенты матрицы носителя смешивались в агатовой ступке агатовым пестиком до достижения однородности смеси не менее 3 минут.

Стоит отдельно отметить сложность гомогенизации реагента, отвечающего за внедрение активатора свечения, характерную для методов, использующих твердофазные реагенты. Сложность гомогенизации обусловлена малым количеством активатора, требуемого в системе, ввиду чего перемешивания в ступке до однородности цвета может быть недостаточно. Проблема требуемого равномерного распределения активирующей добавки по объему материала во

многих работах решается долгим перемешиванием (порядка 20 часов) материалов в спиртовых средах в шаровой мельнице [47] или применением дорогостоящего технически сложного оборудования – планетарной мельницы для гомогенизации материала в течение порядка 20 минут [48, 110]. Ввиду этого химические соединения активатора вводились тремя способами. В случае использования не растворимых в воде химических соединений активатор добавлялся в порошковом виде и перемешивался вместе с исходными компонентами матрицы, во-втором случае для инертных реагентов растворимое химическое соединение активатора вводилось в гомогенизированную систему реагентов матрицы в виде раствора, а в случае наличия химически активного порошка металла в составе реагентов раствор активатора водился в химически инертную часть реагентов матрицы, просушивался и смешивался с химически активными порошками металлов для предотвращения снижения их реакционной способности при контакте с водой.

Плавень H_3BO_3 добавлялся в матрицу на стадии гомогенизации реагентов матрицы. Окислитель $NaClO_4$ ввиду малого количества вмешивался непосредственно в порошок металла, после чего подмешивались оставшиеся компоненты подготавливаемой смеси.

Для осуществления твердофазного синтеза подготовленные образцы алюмината кальция помещались в высокотемпературные керамические тигли. Для синтеза алюминатов кальция применялась высокотемпературная лабораторная камерная электропечь СНОЛ 12-16 с трубчатыми нагревателями из хромита лантана. Характеристики печи представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Технические характеристики СНОЛ 12-16

Характеристика	**Значение**
Максимальная температура, °С	1650
Рабочая температура	1600
Номинальная мощность, кВт	8
Напряжение питания, В	220
Число фаз	1
Частота, Гц	50
Среда в рабочем пространстве	Воздух
Размер рабочей камеры, мм Ширина × глубина × высота	200 × 300 × 200
Габаритные размеры, мм Ширина × длина × высота	550 × 700 × 850
Масса, кг	100

Подготовленные образцы алюминатов кальция в высокотемпературных тиглях помещались в рабочее пространство печи и размещались на керамической плитке из оксида алюминия для предотвращения прямого контакта тиглей с теплоизоляционными плитами камеры на основе алюмооксидных волокон. Температурный режим синтеза (скорость нагрева, время выдержки) задавался с помощью измерителя-регулятора температуры серии ПТ-200-20. Температурные режимы синтеза подбирались с учетом особенностей эксплуатации печи, а именно для повышения срока службы нагревателей скорость нагрева задавалась в оптимальном диапазоне 5–10 ℃/мин. Контроль температуры осуществлялся с помощью установленной в рабочем пространстве термопары ТПР ПР (В), подведенной к измерителю регулятору температуры ПТ-200-20. Дискретность индикации температуры составляла 1 ℃, дискретность индикации рассогласования 0,1 ℃. Поскольку в соответствии с правилами эксплуатации не рекомендуется производить открытие дверцы электропечи при температуре более 400 ℃, по завершении выдержки получаемые образцы остывали до комнатной температуры внутри рабочего пространства.

Образцы, требующие температуры синтеза менее 1200 ℃ (вольфраматы и молибдаты), синтезированы в электропечи сопротивления СКВ 12/12-В. Характеристики печи приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технические характеристики электропечи СКВ 12/12-В

Характеристика	**Значение**
Максимальная температура, ℃	1200
Рабочая температура	1100
Емкость, л	12
Номинальная мощность, кВт	3,5
Напряжение питания, В	220
Число фаз	1
Частота, Гц	50
Среда в рабочем пространстве	Воздух, химически активная
Размер нагревательной камеры, мм Ширина × глубина × высота	210 × 330 × 190
Габаритные размеры, мм Ширина × длина × высота	500 × 680 × 750
Масса, кг	65

Аналогично алюминатным образцам подготовленные вольфраматные и молибдатные образцы размещались в нагревательную камеру электропечи СКВ 12/12-В с целью нагрева и осуществления твердофазного синтеза. Температурный режим синтеза также задавался с помощью встроенного измерителя-регулятора температуры серии ПТ-200-20. Контроль температуры осуществлялся с помощью установленной в рабочем пространстве термопары ТХА ХА(К). Скорость нагрева вольфраматных и молибдатных образцов составила 10 °С/мин. Остывание образцов до комнатной температуры по завершении выдержки также осуществлялось внутри нагревательной камеры.

Для исследования процессов СВС с применением нанопорошка алюминия порошки гидроксида стронция, оксида алюминия, борной кислоты и нанопорошка алюминия в заданных соотношениях смешивали путем истирания в агатовой ступке до достижения однородности цвета материала, после производили легирование смеси реагентов водными растворами нитратов европия и диспрозия путем введения раствора заданной концентрации до достижения влажного состояния всего объема порошка. Смоченный порошок помещали в цилиндрическую пресс-форму и подпрессовывали вручную с небольшим усилием, в результате чего были получены цилиндрические образцы размерами 40 мм в высоту и 6 мм в диаметре. После процедуры прессования образцы помещали в сушильный шкаф, где при температуре 250 °С в течение часа просушивали. Просушенные образцы помещали на керамическую подставку, размещенную в вытяжном шкафу, и с помощью газовой горелки Dremel производили инициирование СВС. Реакцию инициировали в верхней части образца, после чего волна горения постепенно распространялась по образцу сверху вниз. Последующее остывание образца также производилось в атмосфере воздуха под вытяжкой.

2.2 Методы исследования люминесцентных, структурных и фазовых характеристик получаемых составов

2.2.1 Рентгенофазовый анализ образцов

Фазовый состав получаемых люминесцентных материалов определен методом ex situ рентгенофазового анализа. Анализ выполнен с помощью настольного рентгеновского дифрактометра Дифрей 401. Исследование динамики фазообразования алюминатов кальция произведено методом in situ рентгенофазового анализа. Эксперименты проведены на станции «Дифракционное кино» канала 5б ускорительного комплекса ВЭПП-3. Исследование динамики фазообразования вольфрамата цинка произведено методом in situ рентгенофазового анализа с помощью комплектной приставки дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Ниже более подробно приведены характеристики применяемого оборудования.

2.2.1.1 Ex situ рентгенофазовый анализ

Дифракционные картины кристаллической структуры конечных продуктов синтеза получены с применением настольного рентгеновского дифрактометра Дифрей 401.

Анализ порошковых составов, полученных в работе, производился с применением рентгенооптичской схемы Брэгга–Брентано. Агломерированные порошковые материалы подвергались предварительному измельчению до монодисперсного состояния в агатовой ступке в соответствии с методикой пробоподготовки. Анализ производился в широком диапазоне углов 2θ от 20° до 110°. Съемка, обработка и сшивка полученных дифракционных картин производилась с помощью комплектного программного пакета Difract, состоящего из основных модулей Difract_Mesuaring.exe, Difract_Work.exe и Difract_Base.exe.

2.2.1.2 РФА in situ

Исследование влияния температуры на фазовый состав получаемых материалов производилось методом in situ рентгенофазового анализа. Для вольфраматных материалов применялся рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000, оснащенный высокотемпературной приставкой НА-1001.

Дифрактометр XRD-7000 предназначен для комплексного анализа кристаллических материалов, включая качественное и количественное определение фазового состава, определение параметров кристаллической решетки, расчет размеров кристаллитов и степени кристалличности. В сочетании с высокотемпературной приставкой НА-1001 прибор позволяет осуществлять исследование фазовых превращений, происходящих при изменении температуры, что особенно актуально для анализа процессов синтеза керамических и неорганических соединений.

Высокотемпературная приставка НА-1001 позволяет нагревать образцы со скоростью до 15 °С/мин в контролируемой атмосфере (воздух, инертный газ или вакуум). Точность поддержания температуры составляет ± 1–2 °С, что обеспечивает надежное отслеживание процессов фазовых превращений и кристаллизации. Образец помещается на платиновый нагреватель. Регистрация дифракционных картин in situ при нагреве осуществляется в ограниченном диапазоне углов 2θ от 17,5°.

Фазовый анализ полученных дифрактограмм и определение кристаллографических параметров производились с применением программного обеспечения, включенного в состав дифрактометра (XRD-7000 Analysis Software).

In situ синхротрон

Исследование фазовых превращений и процессов кристаллизации в алюминатах кальция при высоких температурах проводилось методом синхротронной рентгеновской дифракции (in situ синхротронная РФА) на экспериментальной станции «Дифракционное кино» канала 5б ускорительного комплекса ВЭПП-3, расположенной на базе Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (Новосибирск). Данная станция предназначена для

исследования фазового состава и структурных изменений различных материалов в режиме реального времени при заданных температурных режимах.

Применение синхротронного излучения обеспечило следующие преимущества по сравнению с лабораторными методами: высокая интенсивность и малая расходимость рентгеновского пучка, позволяющие регистрировать слабые рефлексы с высоким пространственным разрешением; короткие времена экспозиции, обеспечивающие возможность изучения быстрых фазовых превращений в динамике; высокая монохроматичность излучения ($\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$) и стабильность интенсивности пучка, гарантирующие высокую воспроизводимость и точность измерений.

Рентгеновское излучение генерируется на ускорительном комплексе ВЭПП-3 (энергия электронов 2,0 ГэВ) с использованием волнистого магнита, создающего два независимых пучка синхротронного излучения высокой интенсивности [111]. На станции производится выделение монохроматического пучка с регулируемой энергией фотонов в диапазоне 6–20 кэВ в зависимости от задач экспериментов.

Регистрация дифрактограмм осуществлялась однокоординатным детектором ОД-3М [112]. Угол размещения детектора был подобран, чтобы производить съемку в диапазоне углов 22–53,5°. Длина волны излучения – 1,500 Å. Образцы тонким слоем размещались на платиновой пластине. Нагрев пластины осуществлялся со скоростью 30 °С/мин в диапазоне температур 25–1350 °С. Температура на пластине фиксировалась с помощью подведенной к ней термопары. Время набора одной дифрактограммы спектра составило 30 с. Поскольку набор спектра каждой дифрактограммы производился в течение 30 с, а нагрев производился непрерывно с постоянной скоростью, в качестве температурного значения каждой дифрактограммы принято среднее значение, между температурами начала и конца съемки этой дифрактограммы.

2.2.2 Определение люминесцентных характеристик

Спектры поглощения и излучения люминесценции получаемых люминофоров определялись с применением спектрофлуориметра «Флюорат-02-

Панорама», оснащенном специальной приставкой «Лягушка», позволяющей снимать спектры порошковых люминофоров.

Область применения спектрофлуориметра – аналитический контроль объектов окружающей среды, санитарный контроль, контроль технологических процессов, а также научные исследования.

Прибор может быть использован в качестве автоматического детектора при исследовании спектров возбуждения и регистрации люминесценции и изучении фотометрических характеристик и характеристик фосфоресценции анализируемых объектов, а также в хроматографии.

Прибор использует светосильные монохроматоры в каналах возбуждения и регистрации для сканирования спектров в режимах синхронного, асинхронного или двумерного анализа. Приставка «Лягушка» позволяет измерять порошковые образцы вне кюветы, преобразовывая их люминесценцию в электрический сигнал с последующей цифровой обработкой.

2.2.3 Определение морфологии образцов

Морфология получаемых люминесцентных материалов определялась с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения получены на базе сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3.

Данный прибор обеспечивает одновременный анализ морфологии поверхности и локального элементного состава в реальном времени через ПО TESCAN Essence.

TESCAN VEGA 3 работает на общем принципе сканирующего электронного микроскопа: термоэмиссионный вольфрамовый катод генерирует электронный пучок, который фокусируется электромагнитными линзами и сканирует поверхность образца по растру.

2.2.4 Элементный анализ

Определение элементного состава полученных порошковых люминофоров выполнено с помощью флуоресцентного рентгеновского анализа с применением

энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Shimadzu EDX-720. Также в ряде случаев для определения элементного состава применялся сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3, характеристики которого представлены в предыдущем подразделе.

Shimadzu EDX-720 представляет собой компактный настольный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр (ED-XRF) для экспресс-анализа элементного состава твердых, жидких и порошковых проб. Конфигурация системы представлена спектрометром и компьютером. Спектрометр использует рентгеновское излучение для возбуждения флуоресцентного возбуждения в образце. Рентгеновская трубка (Rh-анод, 5–50 кВ, 1–1000 мкА) возбуждает флуоресцентное излучение атомов пробы; Si(Li)-детектор измеряет энергию характеристических фотонов, автофильтры и коллиматоры (1–10 мм) снижают фон. Также для снижения шума детектор охлаждается жидким азотом. Компьютер обрабатывает данные, полученные на спектрометре в результате измерений.

Спектрометр позволяет определить содержание элементов от Na (11) до U (92) в порошковых, жидких и твердых пробах и отлично подходит для контроля примесных тяжелых веществ в пластиках, металлах, покрытиях; почве, осадках, рудах и нефтепродуктах.

2.3 Методология работы

В основе методологии работы лежит гипотеза, что применение порошков металлов (Al, W, Mo) в качестве исходных реагентов при реализации метода твердофазного синтеза для получения люминесцентных материалов на основе алюминатов, вольфраматов и молибдатов способствует сокращению требуемого времени выдержки за счет дополнительной теплоты, вносимой в систему, при окислении порошков металлов.

Глава 3 Синтез фотолюминесцентных материалов на основе алюминатных систем

3.1 Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в образцах на основе нанопорошка алюминия

Благодаря значительной тепловой энергии, выделяемой при окислении алюминия, а также за счет высокой площади удельной поверхности нанопорошковых материалов влияние процессов СВС при синтезе алюминатов с применением нанопорошка алюминия весьма существенно [113]. Для исследования процессов СВС с применением нанопорошков алюминия в работе подготовлен ряд образцов, составы которых представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Составы образцов для исследования процессов СВС на 5 г конечного продукта

№ образца	Массовый состав алюминий-содержащих компонентов, г		Мольное соотношение алюминий-содержащих компонентов	Масса стронций-содержащего	Масса активатора, вводимого в систему, г		Доля плавня, масс. %	Доля окислителя, %
	Al	Al_2O_3	Al/Al_2O_3	$Sr(OH)_2$	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	H_3BO_3	$NaClO_4$
A	0,656	1,234	2:1	2,958	0,0542	0,0555	5,0	-
B	0,827	0,875	4:1	2,958	0,0542	0,0555	5,0	-
C1	0,788	0,992	3:1	2,958	0,0542	0,0555	5,0	-
C2	0,788	0,992	3:1	2,958	0,0542	0,0555	10,0	-
D	0,722	1,116	22:9	2,958	0,0542	0,0555	2,5	2,5

Как и в случае с аналогами метода СВС на базе микронных порошков [108–110], при реализации метода использовалось сочетание Alнп–Al_2O_3 в качестве алюминийсодержащего исходного компонента.

Изначально СВС был инициирован на образце А, после инициации реакция синтеза прошла по ~1/5 части образца и затухла. На поверхности образца при воздействии света длиной волны 391 нм наблюдалась устойчивая люминесценция.

Для исследования фазового состава был отобран скол продукта и проведен РФА. Результат РФА образца А представлен на рисунке 3.1.

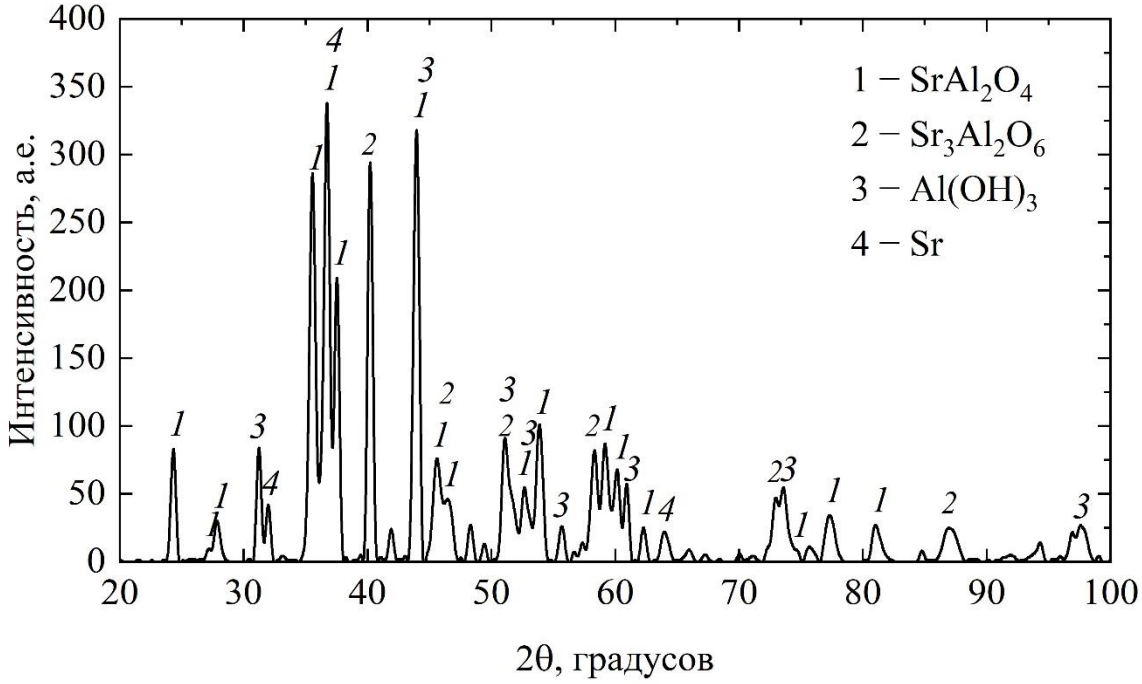


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма образца А

Из дифрактограммы РФА (рис. 3.1) определено, что фазовый состав конечного продукта включает несколько фаз алюмината стронция ($Sr_3Al_2O_6$ и $SrAl_2O_4$), также рефлексы на интервале углов 31°–34°, вероятно, относятся к фазам металлического стронция (Sr) и гидроксиду алюминия $Al(OH)_3$ соответственно. Для идентификации рефлексов на рисунке приведены эталонные дифрактограммы веществ базы данных ICDD с указанием номеров карт PDF.

Наличие фазы металлического Sr в составе частично прореагировавших материалов указывает на то, что реакция синтеза протекает не только через стадию термического разложения гидроксида стронция:

$$Sr(OH)_2 \xrightarrow{T} SrO + H_2O, \quad (3.1)$$

но также через восстановление металлического стронция алюминием:

$$3Sr(OH)_2 + 2Al \longrightarrow 3Sr + Al_2O_3 + 3H_2\uparrow. \quad (3.2)$$

Из-за высокой стабильности ионов стронция протекание данной реакции требует высоких температур (более 1000 °C) и инертной или восстановительной

атмосферы. Фактор достижения высоких температур определяется значительным и резким энерговыделением при окислении алюминия на внешних слоях образца, а фактор наличия восстановительной атмосферы определяется сложностью проникновения кислорода к внутренним слоям образца наряду с удалением имеющегося кислорода за счет окисления алюминия.

Также следует отметить, что наличие фазы $Al(OH)_3$ в составе конечных продуктов указывает на частичность протекания процесса синтеза. Данная фаза, вероятно, была образована в результате реакции непрореагировавшего алюминия и паров воды, выделяемых при разложении $Sr(OH)_2$, и воды, имеющейся в атмосфере внешней среды:

$$2Al+6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3+3H_2\uparrow. \quad (3.3)$$

Стоит также отметить, что разложение $Al(OH)_3$ происходит при относительно низких температурах (примерно 180 °C), поэтому наличие фазы гидроксида возможно в областях частичного нагрева и затухания реакции.

Поскольку мольного соотношения нанопорошка Al к Al_2O_3, равного 2:1, оказалось недостаточно для полного протекания СВС по всему объему образца последующие образцы содержали большую долю алюминия.

Реакция СВС образца В с наибольшей долей алюминия сопровождалась поверхностным горением с протеканием явной волны горения сверху (место инициации) вниз. Примерное время прохождение волны горения составило менее 1 с.

В образцах С1 и С2 доля алюминия в сравнении с образцом В была уменьшена, также для оценки вклада борной кислоты составы содержали 5 масс. % и 10 масс. % от массы конечного продукта. Реакция СВС прошла по всему объему образцов, волна горения распространялась сверху вниз и не сопровождалась поверхностным горением, время протекания реакции составило примерно 8 с.

Также подготовлены образцы аналогичного С1 и С2 состава с применением микронного порошка, однако у данных образцов не удалось инициировать реакцию СВС в пламени газовой горелки и в высокотемпературной печи, нагретой до температуры 600 °C. Это может быть связано с большей температурой инициации

воспламенения микронных порошков алюминия [114, 115], а также обусловлено меньшей удельной поверхностью микронного порошка, влияющей на возможность распространения возникающей локальной экзотермической реакции окисления.

Необходимо отметить, что структура получаемого материала (образцы A, B, C1 и C2) имеет преимущественно черный цвет, что характерно для неокисленного нанопорошка алюминия, входящего в состав реагентов. Для анализа фазового состава образцов B и C1 на рисунке 3 представлены дифрактограммы данных материалов.

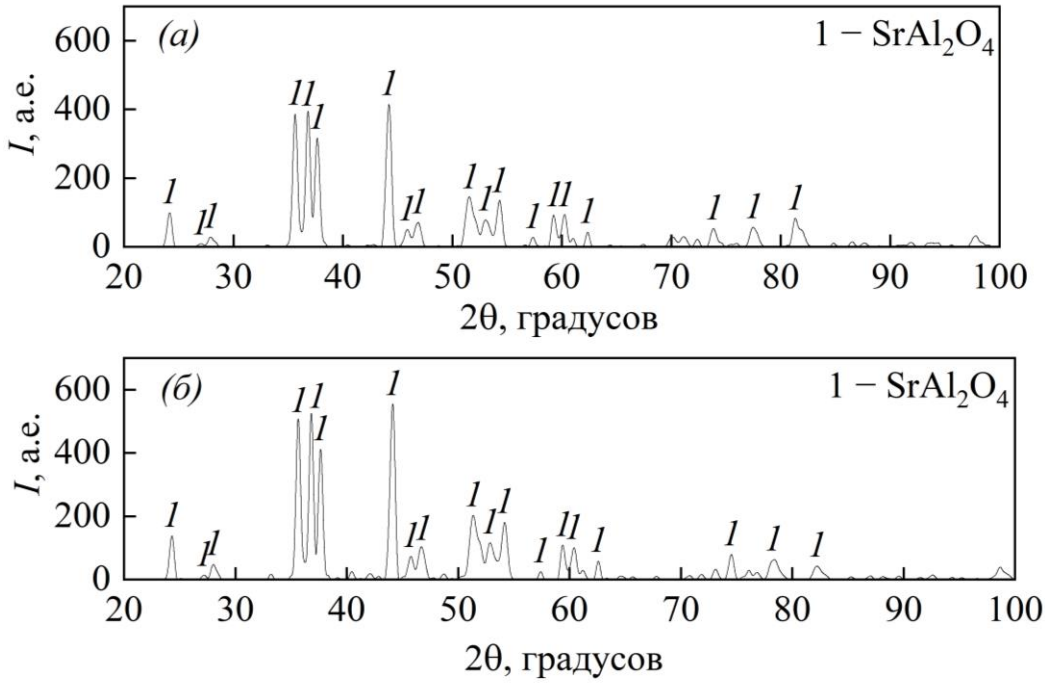


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы образцов B (а) и C1 (б)

Как видно из рисунка 3.2, образцы имеют четкую кристаллическую структуру алюмината стронция $SrAl_2O_4$. Нет явных рефлексов, характерных исключительно для фаз SrO или Al_2O_3. Также отсутствуют рефлексы, указывающие на наличие металлического алюминия, несмотря на явное присутствие доли неокисленного алюминия в составе образца по цветовому критерию. Факт отсутствия рефлексов алюминия, вероятно, связан с аморфностью данной фазы, связанной с возможными процессами бескислородного плавления, быстрого нагрева и относительно быстрого охлаждения. Также сложность детектирования рефлексов фазы алюминия может обусловливаться небольшой долей его содержания в конечном продукте. Несмотря на низкое содержание алюминия в

конечном продукте, за счет высокой удельной площади поверхности нанопорошок оказывает значительное влияние на цвет продукта.

Анализируя полученные дифрактограммы (рис. 3.2), необходимо также отметить большую интенсивность рефлексов образца С1 в сравнении с образцом В, что может являться следствием наличия большей доли $SrAl_2O_4$, входящей в состав конечного продукта, или лучшей кристалличностью получаемой структуры. Оба этих фактора могут быть связаны со снижением скорости протекания реакции и соответственно более длительным временем нагрева материала образца С1.

Для анализа влияния повышения доли флюса (борной кислоты) рассмотрен срез образцов С1 и С2, который представлен на рисунке 3.3. Также на рисунке приведен вид образцов при воздействии света длиной волны 391 нм. Под излучением света у данных образцов наблюдалось устойчивое зеленое свечение.

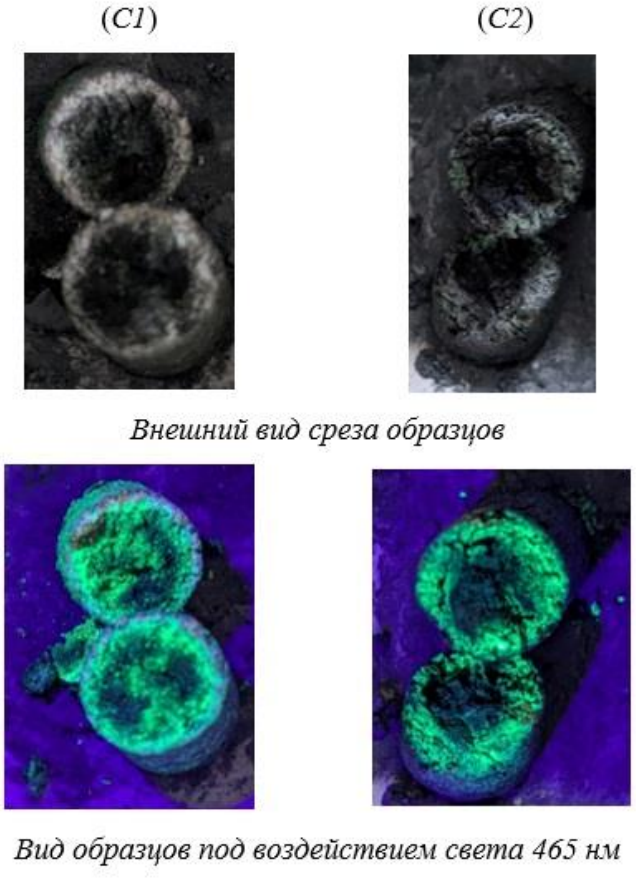


Рисунок 3.3 – Внешний вид среза образцов С1 и С2

Из рисунка 3.3 видно, что излишек борной кислоты (образец С2) не вызвал положительного эффекта формирования конечного продукта, а лишь ухудшил протекание реакции в середине материала. Данное явление может объясняться

сложностью миграции кислорода в центр спрессованной таблетки через покрывающие частицы продукта расплав борной кислоты. Также на фотографии конечного продукта (рис. 3.3) видно явное окисление алюминия в периферийных слоях образцов, обусловленное прямым контактом с атмосферным кислородом и диффузией атмосферного кислорода в приграничные слои. Отсутствие окисления в серединных и центральных слоях связано с отсутствием внутреннего кислорода в системе и сложностью его быстрой диффузии из атмосферы воздуха. Свечение же серединных слоев обусловлено реакцией синтеза имеющегося в системе оксида алюминия Al_2O_3 и SrO, образованного за счет разложения соответствующего гидроксида. Хорошо заметен, в особенности на образце С1, характер протекания нагрева материала от периферии к центру, обусловленный окислением и соответственно выделением тепловой энергии в периферийных слоях. Соответственно, отсутствие свечения в центральной части материала указывает на недостаточный для протекания синтеза нагрев данного участка материала.

Акцентируя внимание на виде образцов под воздействием света 391 нм (рис. 3.3), также можно увидеть, что люминесцирующие периферийные области имеют ровное, однородное свечение. Учитывая малую долю активатора (0,5 мол. %), следует отметить, что предложенный метод гомогенизации пропиткой раствора активатора по объему материала обеспечивает распределение ионов Eu^{2+} в полном объеме и является высокоэффективным.

Для подтверждения принадлежности излучаемой люминесценции образцов к излучению, характерному для $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}, был снят спектр свечения образца С1, который представлен на рисунке 3.4.

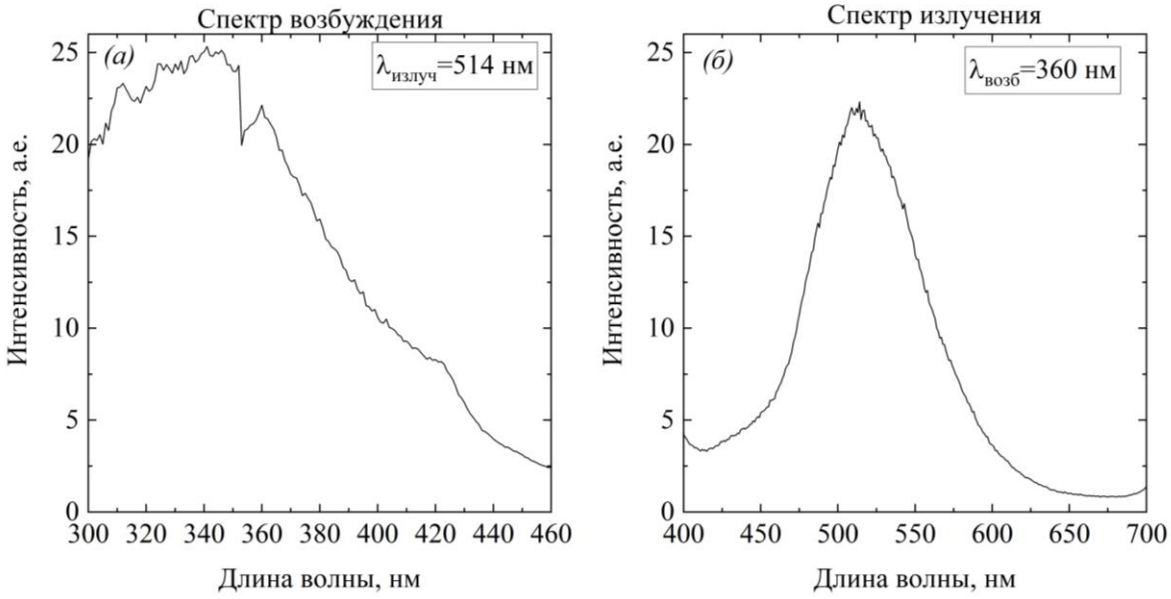


Рисунок 3.4 – Спектры возбуждения (*а*) и излучения (*б*) люминесценции образца С1

Полученные спектры возбуждения и излучения люминесценции образца С1 (рис. 3.4) характерны для $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, Dy^{3+}, что подтверждается работами [11, 16, 21]. Из рисунка видно, что материал проявляет зеленую люминесценцию в диапазоне длин волн 425–625 нм с максимумом, соответствующим 514 нм. Возбуждение люминесценции, согласно данным спектра, наблюдается в широком диапазоне ближнего УФ-излучения с максимумами 330 и 360 нм.

Для повышения доли окисленного нанопорошка алюминия внутри структуры конечного продукта образец D был подготовлен с добавлением 2,5 масс. % $NaClO_4$ от массы конечного продукта, доля H_3BO_3 была сокращена до 2,5 масс. %. Также в составе образца D сокращена доля алюминия в сравнении с образцами С1 и С2. Инициирование реакции СВС вызвало устойчивую волну горения, распространяющуюся сверху вниз по всему объему образца, время протекания реакции также значительно возросло (порядка 30–40 с). Полученный продукт имеет более светлую структуру в сравнении с предыдущими образцами. Внешний вид среза и внутренняя структура показаны на рисунке 3.5. Однако люминесценция при воздействии света с длиной волны 391 нм наблюдается только на отдельных участках материала, что говорит об окислении Eu^{2+} до Eu^{3+} в структуре образца. Для определения фазового состава образца D в работе также

проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рисунке 3.6.



Вид среза *Первая стадия помола*

Рисунок 3.5 – Внешний вид образца D

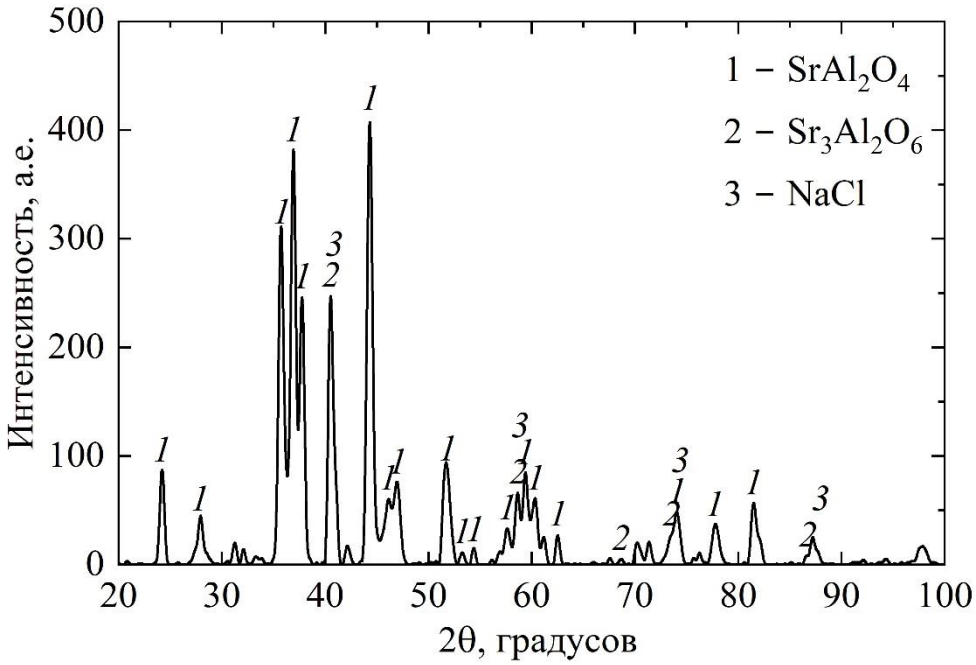


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма образца D

Согласно данным РФА, представленным на рисунке 3.6, в фазовом составе конечного продукта образца D присутствует фаза $SrAl_2O_4$ (основная фаза), а также фазы $Sr_3Al_2O_6$ и NaCl. Сложность идентификации фаз $Sr_3Al_2O_6$ и NaCl заключается в близком расположении рефлексов эталонов данных соединений. Однако с учетом соотношения интенсивности рефлексов на углах около 40° и около 60° в эталонах $Sr_3Al_2O_6$ и NaCl и на полученной дифрактограмме более подходящей является фаза $Sr_3Al_2O_6$. Наличие NaCl в следовом количестве в продуктах образца также допускается и обусловливается разложением $NaClO_4$.

Для подтверждения связи отсутствия люминесценции образца D с окислением иона Eu был проведен отжиг несветящихся частиц образца в восстановительной атмосфере при температуре 700 °C, в результате чего материал возобновил люминесцентные свойства, однако существенно сократилось послесвечение, что свидетельствует о восстановлении ионов Dy^{3+} до Dy^{2+}.

Таким образом по результатам серии экспериментов можно установить следующие закономерности:

– Для рассматриваемых условий синтеза и применяемых реагентов в зависимости от мольного соотношения Al/Al_2O_3, где Al представлен наноразмерной фракцией, а Al_2O_3 – микронной, реакция СВС протекает с разной скоростью. При мольном соотношении 2:1 реакция протекает не в полном объеме, для соотношения 4:1 реакция протекает по всему объему материала достаточно быстро. Более оптимальными являются соотношения 3:1 и 22:9, при которых время протекания реакции составляет примерно 8 и 35 с соответственно.

– Показано, что конфигурация составов исходных соединений, используемых в работе, не приводит к разлету образцов и позволяет осуществить протекание волны горения по всему объему материала.

– Выявлено, что повышение доли плавня с 5 масс. % до 10 масс. % от массы конечного продукта препятствует диффузии кислорода в глубь структуры материала и ухудшает качество конечного продукта.

– Показано, что метод распределения активатора в виде пропитки по объему материала обеспечивает хорошую гомогенизацию.

– Обнаружено, что при протекании СВС по объему спрессованной таблетки (образца) возникают сложности с диффузией дополнительного кислорода во внутренние слои таблетки, что в свою очередь препятствует окислению алюминия и энерговыделению в данной области и не обеспечивает полноценный синтез внутреннего слоя (центра). Однако неполное окисление алюминия приводит к созданию восстановительной среды внутри образца, что обеспечивает восстановление степени окисления ионов Eu^{3+}, в которой он находился в молекуле

соответствующего нитрата, до иона Eu^{2+}, обеспечивающего характерное зеленое свечение.

– Установлено, что добавление небольшого количества (2,5 масс. % от массы конечного продукта) окислителя $NaClO_4$ в систему способствует окислению значительной доли имеющегося алюминия, однако приводит к окислению ионов активатора.

Дальнейшие исследование соотношений Al/Al_2O_3 при доработке технологии в части изначальной пропитки инертных компонентов системы с последующей сушкой и дальнейшим смешиванием с порошком алюминия для предотвращения снижения химической активности порошка алюминия водным раствором показало возможность протекания реакции при мольном соотношении Al/Al_2O_3 равном 2:1. Соотношение Al/Al_2O_3 22:9 и 2:1 соответствуют массовому содержанию алюминия в исходной системе 15 масс. % и 13,5 масс. %. При доле нанопорошка алюминия в составе реагентов менее 13,5 масс. % реакция СВС не протекает. Доля алюминия в 15 масс. % согласуется с имеющимися решениями по СВС алюминатов на базе микронных порошков алюминия [108]. Ключевым отличаем от имеющихся решений является более простое смешивание исходных продуктов без применения технически сложного оборудования – шаровой планетарной мельницы, которая в случае микронных порошков не только обеспечивает хорошую гомогенизацию реагентов, но и повышает дисперсность и химическую активность исходных компонентов за счет механоактивации.

Применение нанопорошка алюминия для целей синтеза алюминатных люминофоров методом СВС имеет высокую перспективность в части упрощения процесса пробоподготовки. Однако повышение доли окислителя в системе приводит к значительному росту энерговыделения, что в случае существенного прессования исходных компонентов приводит к плавлению продукта, а без применения прессования – к разлету продукта. Все это накладывает определенные ограничения на метод и требует применения специализированных СВС реакторов для обеспечения полноты окисления горючего и повышения безопасности.

При реализации метода СВС для синтеза алюминатов с применением нанопорошка алюминия без окислителя [116, 117] алюминий проявляет восстановительные свойства по отношению к активатору. Это обеспечивает восстановление ионов редкоземельных элементов, выступающих в роли активаторов, до требуемой степени окисления. Однако в случае применения окислителя для обеспечения люминесцентных свойств большинства алюминатных люминофоров требуется дополнительная выдержка при высоких температурах в восстановительной среде. Это также накладывает ограничения на возможность использования данного метода.

3.2 Твердофазный синтез алюминатов

Синтез некоторых активационных люминофоров может происходить в окислительной среде. Одним из представителей алюминатов является $CaAl_4O_7:Mn^{4+}$. Такая степень окисления марганца позволяет производить твердофазный синтез с применением нанопорошков и микронных порошков одностадийно в атмосфере воздуха. В настоящем подразделе подробно рассмотрены особенности формирования фазы матрицы данного люминофора с применением порошков алюминия, оценено влияние плавня на систему, включающую нанопорошок алюминия, а также рассмотрено несколько путей внедрения активатора в такую систему.

3.2.1 Динамика фазообразования алюмината кальция в системах с нано и микронными порошками алюминия

Для исследования особенностей твердофазного синтеза диалюмината кальция $CaAl_4O_7$ в работе подготовлено 3 образца. В качестве кальцийсодержащей составляющей был выбран $Ca(OH)_2$, в качестве алюминийсодержащей составляющей в разных образцах применялись нано, микронный порошки алюминия и γ-Al_2O_3. Состав каждого из образцов представлен в таблице 3.2. Образцы подготовлены в соответствии с методикой, описанной в главе 2.

Таблица 3.2 – Состав образцов

Образец	**Состав реагентов, мол. %**			
	$Ca(OH)_2$	**Alнп**	**Alмк**	**γ-Al_2O_3**
A	16,7	83,3	-	-
B	16,7	-	83,3	-
C	28,6	-	-	71,4

По результатам проведения in situ РФА получено 3 массива данных, отражающих изменение дифракционных картин в зависимости от температуры нагрева для трех рассматриваемых образцов. Полученные дифракционные картины структур исследуемых материалов приведены на рисунке 3.7.

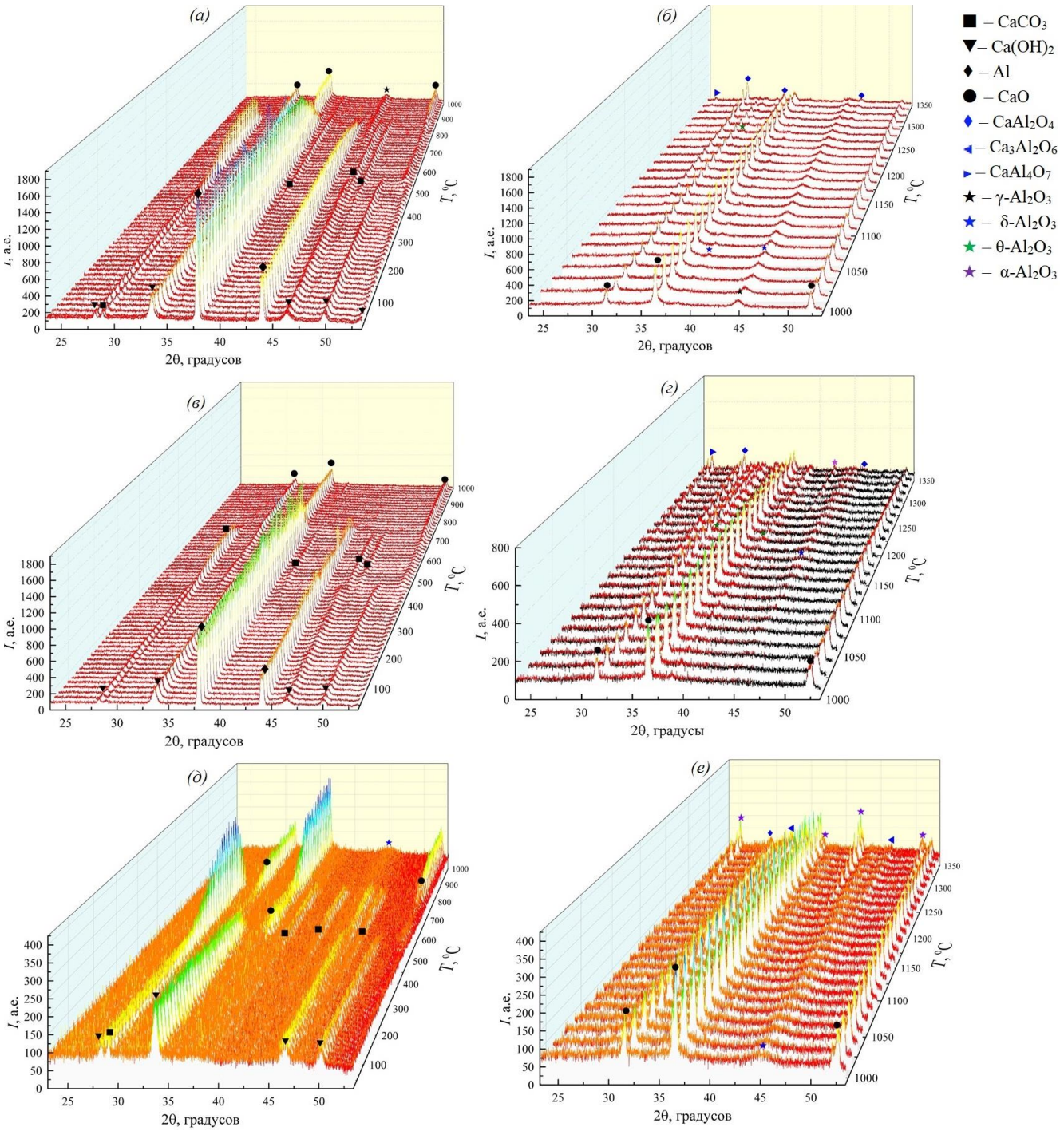


Рисунок 3.7 – Серия дифракционных картин исследуемых образцов:

а и *б* – образец А, *в* и *г* – образец В, *д* и *е* – образец С

Для детального анализа фазовых изменения в рассматриваемых системах была проведена выборка основных дифрактограмм, отражающих наиболее значимые фазовые переходы для каждого рассматриваемого образца.

3.2.1.1 Фазообразование в системе с нанопорошком алюминия

Изначальный фазовый анализ состава образца А показал наличие фаз Al и $Ca(OH)_2$, также в небольшом количестве присутствовала фаза $CaCO_3$. В процессе нагрева образца в температурном диапазоне до 400 °С изменений фазового состава не происходило.

Для лучшего восприятия процессов динамики изменения фазового состава при нагреве в работе выделен ряд дифрактограмм, соответствующих температурным интервалам от 400 °С до 600 °С, от 600 °С до 900 °С и от 900 °С до 1350 °С. На рисунке 3.8 представлены дифрактограммы, соответствующие характерным температурным границам начала и завершения фазовых превращений, происходящих на интервале.

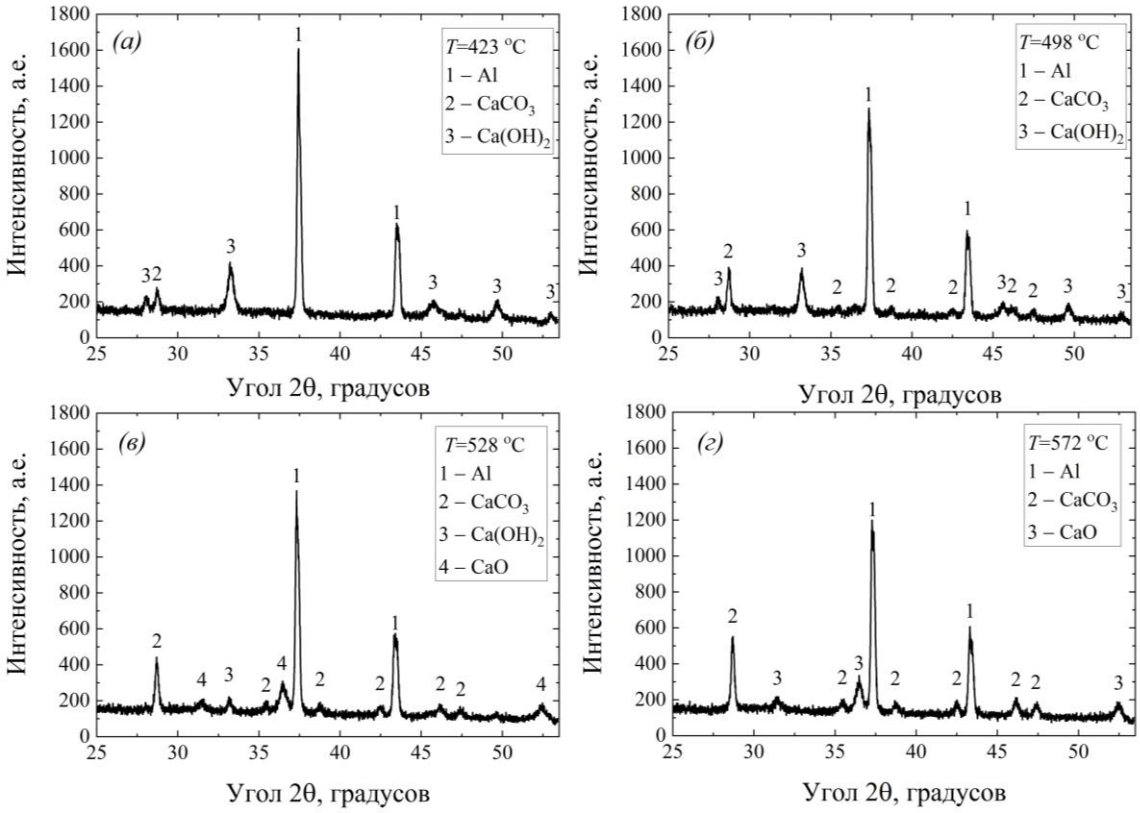


Рисунок 3.8 – Выборка дифрактограмм образца А в температурном диапазоне 400–600 °С

При постепенном равномерном нагреве изменение дифракционной картины начинает наблюдаться при температуре 420 °С. На интервале температур начинает происходить рост фазы $CaCO_3$, который обусловлен взаимодействием гидроксида кальция с атмосферным углекислым газом:

$$Ca(OH)_2+CO_2—CaCO_3+H_2O. \quad (3.4)$$

При дальнейшем нагреве до 498 ℃ начинается процесс частичного разложения $Ca(OH)_2$ в результате чего происходит образование CaO. При температуре 528 ℃ наблюдается заметное снижение интенсивности $Ca(OH)_2$, которое связано с достижением температуры его плавления, наблюдается постепенный рост $CaCO_3$, появляется четкий рефлекс CaO. В диапазоне температур 572 ℃ продолжаются процессы образования $CaCO_3$, происходит полное плавление $Ca(OH)_2$. Рисунок 3.9 характеризует температурный интервал 600–900 ℃.

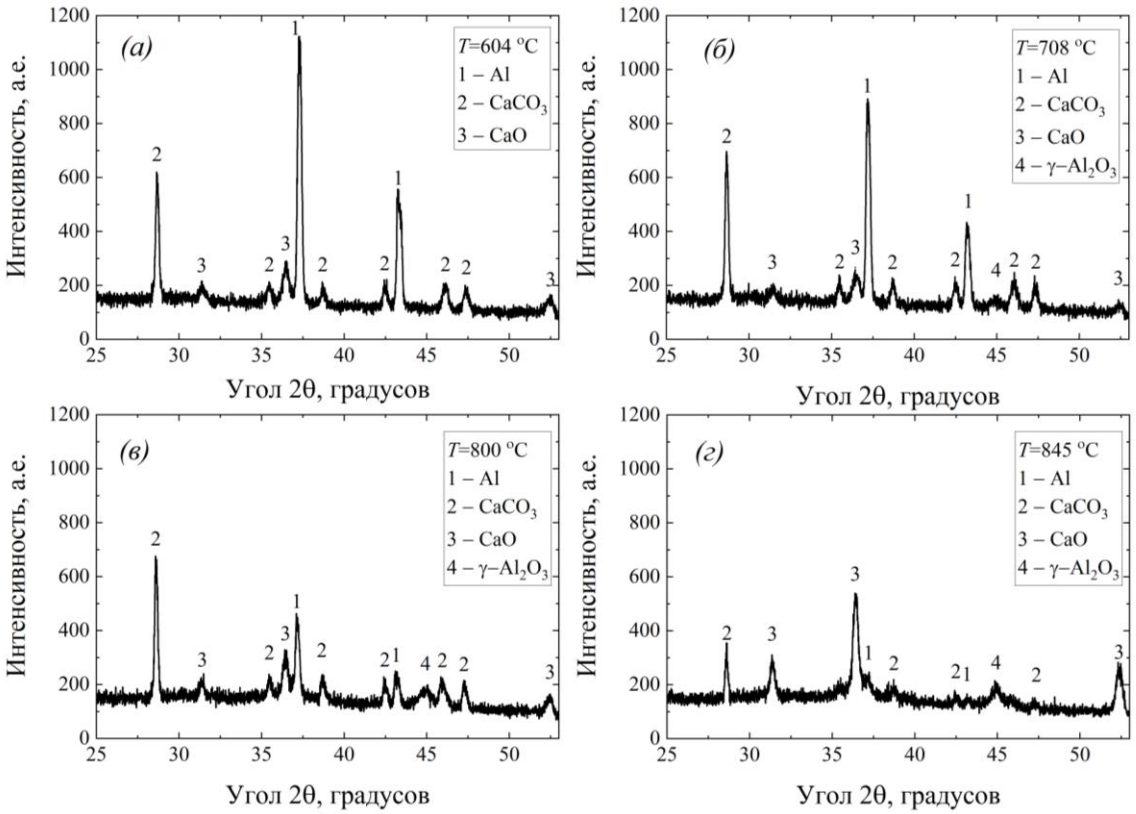


Рисунок 3.9 – Выборка дифрактограмм образца А в температурном диапазоне 600–900 ℃

При 603 ℃ существенных отличий с дифрактограммой для 572 ℃ не наблюдается. При достижении 708 ℃ продолжается рост фазы $CaCO_3$, также начинают наблюдаться процессы окисления нанопорошка алюминия, прослеживается образование гамма-фазы Al_2O_3. Из дифрактограммы для 708 ℃ видно, что рост фазы $CaCO_3$ прекратился при достижении данной температуры, также при 708 ℃ происходит существенное снижение кристаллической фазы алюминия, обусловленное его переходом в аморфную и гамма-оксидную форму. При достижении 845 ℃ практически полностью окисляется нанопорошок

алюминия, также происходят процессы разложения $CaCO_3$, что отражено на дифрактограмме резким снижением фазы $CaCO_3$ и возрастанием фазы CaO.

Широкий температурный интервал окисления алюминия и существенное отличие от справочного значения температуры плавления материала обусловлены параметрами эксперимента. Поскольку термопара экспериментального стенда фиксирует температуру платинового нагревателя (подложки), то температура в самом порошковом материале может быть меньше. Вместе с этим проявляются физические особенности самого материала, а именно высокая удельная площадь поверхности наноразмерных порошков. Эти факторы обеспечивают существенный теплоотвод энергии теплопередачей в окружающую среду, что в свою очередь удлиняет процесс прогревания и плавления частиц алюминия на температурном участке. Дифрактограммы температурного интервала 900–1350 °C показаны на рисунке 3.10.

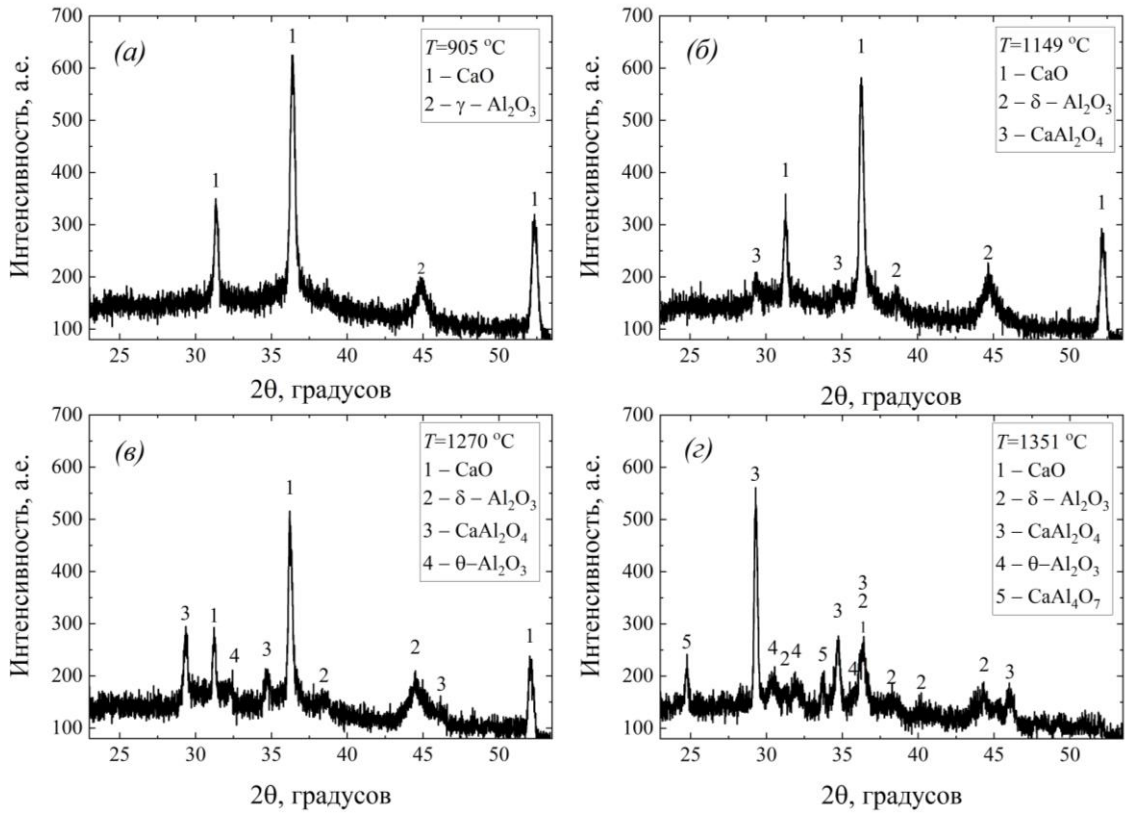


Рисунок 3.10 – Выборка дифрактограмм образца А в температурном диапазоне 900–1350 °C

При 905 °C в порошковой смеси остаются только фазы CaO и γ-Al_2O_3. При достижении температуры 1150 °C начинает формироваться фаза $CaAl_2O_4$, также

начинает появляться второй рефлекс переходной фазы оксида алюминия. В дополнение к этому, вероятно, начинают происходить процессы перестройки кристаллической структуры γ-Al_2O_3 в δ-Al_2O_3, поскольку γ-Al_2O_3 термодинамически нестабилен при температурах более 1000 ℃ [118]. Данные модификации оксида алюминия имеют схожую кристаллическую структуру [119], что затрудняет идентификацию образования δ-Al_2O_3, однако структура δ-Al_2O_3 имеет меньшую дефектность и лучшую упорядоченность, что способствует образованию дополнительных рефлексов и повышению их интенсивности.

При температуре 1270 ℃ начинает формироваться тэта-модификация оксида алюминия (θ-Al_2O_3), также продолжается рост фазы $CaAl_2O_4$. Дальнейший нагрев показал, что фаза $CaAl_4O_7$ начинает образовываться только при температуре порядка 1330 ℃ и становится четко различимой при достижении окончательной температуры нагрева 1350 ℃.

3.2.1.2 Образец с микронным порошком алюминия

Образец В отличается от образца А размерностью порошка алюминия (микронный). В работе также рассмотрены характерные температурные диапазоны. На рисунке 3.7в и 3.7г приведено изменение дифракционной картины на протяжении всего исследуемого диапазона. На рисунке 3.11 приведены конкретные дифрактограммы, отражающие основные структурные изменения на участке температур 25–800 ℃.

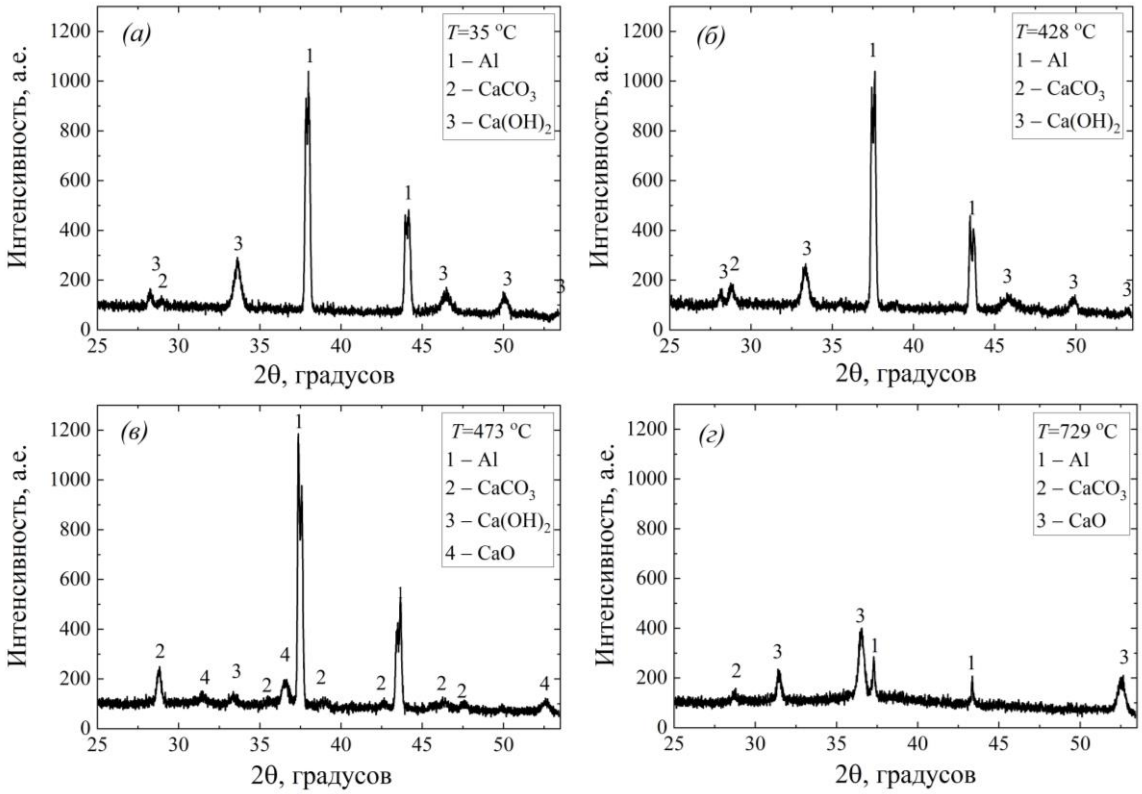


Рисунок 3.11 – Выборка дифрактограмм образца В в температурном диапазоне 25–800 ℃

На рисунке 3.11а отражен изначальный состав фазы, идентичный составу образца А1 и включающий микронные порошки Al, $Ca(OH)_2$ и небольшую долю $CaCO_3$. При дальнейшем нагреве до 400 ℃ реагенты не испытывают каких-либо изменений. При достижении температуры в 427 ℃ (рис. 3.11б) начинается рост фазы $CaCO_3$. При дальнейшем нагреве до 473 ℃ происходит плавление $Ca(OH)_2$, начинают появляться рефлексы CaO, также продолжается рост $CaCO_3$. Процессы плавления и окисления алюминия начинаются при температурах 715 ℃, на дифрактограмме (рис. 3.11г) для температуры 730 ℃ виден резкий спад интенсивности рефлексов фазы Al. Также при достижении температуры 730 ℃ происходит разложение $CaCO_3$ и формирование значительной доли CaO.

Существенными отличиями динамики фазообразования данного образца в сравнении с образцом А, в составе которого применялся нанопорошок алюминия являются пониженные температуры плавления (разложения) $Ca(OH)_2$ (473 ℃ вместо 528 ℃) и разложения $CaCO_3$ (730 ℃ вместо 845 ℃). Кроме того, спад интенсивности данных фаз носит резкий характер в отличие от постепенно

убывающего в образце А, также в образце из микронного порошка Al отсутствует фазообразование γ-Al_2O_3.

На интервале температур 730 ℃ – 1195 ℃ изменений фазового состава не наблюдалось. На рисунке 3.12 показаны отдельные дифрактограммы, отражающие фазовый состав при температурах от 1000 до 1350 ℃.

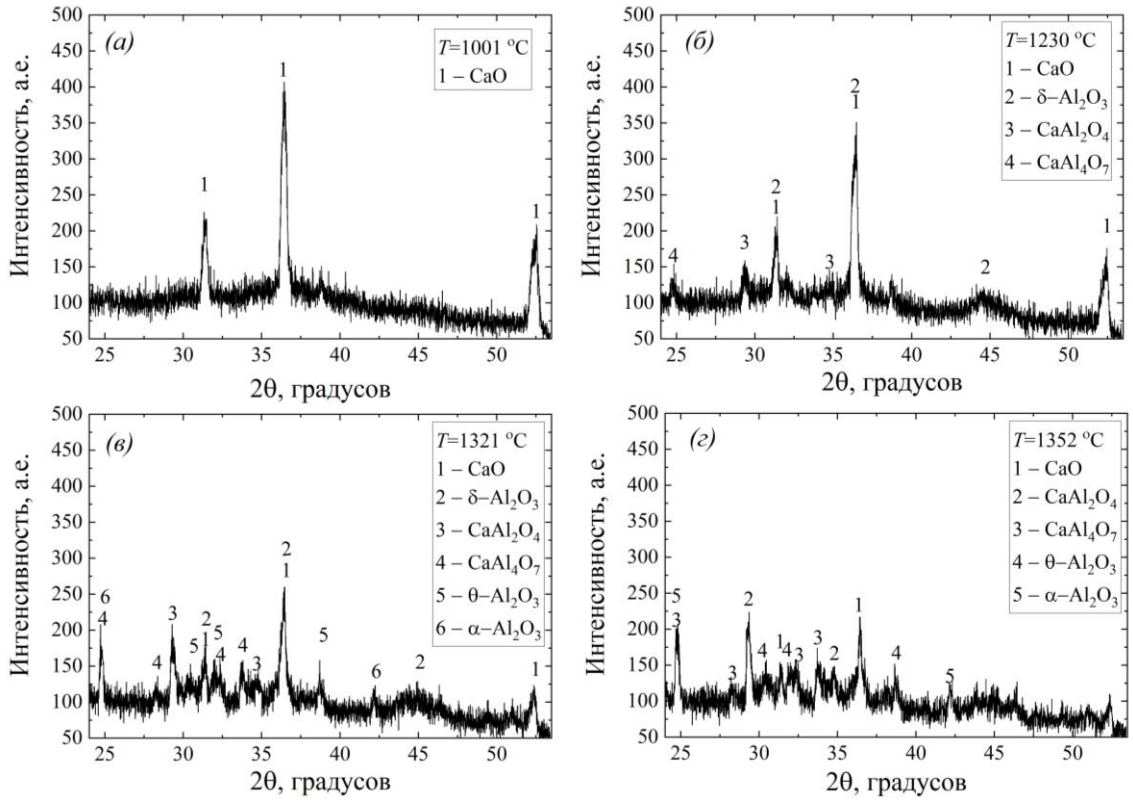


Рисунок 3.12 – Выборка дифрактограмм образца В в температурном диапазоне 1000–1350 ℃

Как видно из рисунка 3.12а, при 1000 ℃ в кристаллическом составе материала присутствует только фаза CaO. При дальнейшем нагреве только при 1120 ℃ появляется незначительный рефлекс, отвечающий за фазу δ-Al_2O_3. При 1185 ℃ начинает прослеживаться рефлекс фазы $CaAl_2O_4$, а при дальнейшем росте температуры до 1215 ℃ происходит формирование фазы $CaAl_4O_7$. Данные рефлексы становятся хорошо различимы при температуре 1230 ℃ (рис. 3.12б). При дальнейшем нагреве до 1290 ℃ происходит медленный рост интенсивности рассматриваемых фаз $CaAl_2O_4$ и $CaAl_4O_7$. По достижении данной температуры помимо имеющихся фаз при дальнейшем нагреве образца происходит образование многочисленных фаз оксида алюминия. Более различимыми фазы становятся при

температуре 1320 ℃. Как видно из рисунка 3.12в, в образце детектируются фазы CaO, $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$, δ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3, α-Al_2O_3. Дальнейший рост температуры до 1350 ℃ приводит к постепенному росту интенсивности новообразованных фаз (рис. 3.12г), за исключением фазы δ-Al_2O_3, детектирование которой становится при высокой температуре затруднительно ввиду сильного фонового шума. Также рассматривая динамику фазообразования, необходимо отметить постепенное снижение интенсивности рефлексов фазы CaO при нагреве образца в интервале 1185–1350 ℃, что обусловлено снижением его концентрации в составе образца ввиду образования различных фаз алюмината кальция.

Сравнивая динамику фазообразования в температурном интервале 1000–1350 ℃ образцов из нано (А) и микронного (В) порошков алюминия, необходимо отметить следующие различия:

– фазообразование $CaAl_2O_4$ у А начинается при 1150 ℃, а у В при 1185 ℃;

– фазообразование $CaAl_4O_7$ у А происходит при 1330 ℃, а у В при 1215 ℃;

– в образце В фаза δ-Al_2O_3 начинает наблюдаться только при 1120, γ-Al_2O_3 на всем температурном диапазоне не наблюдается. В образце А при 708 ℃ происходит образование фазы γ-Al_2O_3, которая предположительно при температурах свыше 1100 ℃ переходит в похожую фазу δ-Al_2O_3;

– в образце В при температурах свыше 1290 ℃ помимо δ-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3 появляется также фаза α-Al_2O_4, которая не присутствует в образце А. Рост интенсивностей дифракционных максимумов данных фаз в образце В наблюдается практически одновременно.

Совокупность вышеприведенных отличий в динамике фазообразования образцов А и В можно объяснить структурными особенностями частиц микронного и наноразмерного алюминия. Так, в образце В, в основе которого присутствует микронный порошок алюминия, при достижении температур свыше 700 ℃ происходит полное плавление частиц металлического алюминия, ввиду чего частица теряет кристаллическую структуру и алюминий «исчезает» на дифрактограмме из фазового состава системы. В связи с тем, что микронные частицы алюминия имеют достаточно прочную малодефектную сферическую

внешнюю оксидную оболочку, после плавления внутренней части (металлического алюминия) разрыва внешней оксидной оболочки не происходит и, соответственно, в систему не поступает необходимый для фазообразования алюминатов алюминий. В таком состоянии частицы алюминия находятся вплоть до температуры 1120 ℃, после чего оксидная оболочка на поверхности некоторых частиц начинает разрушаться (лопаться) и в систему начинает поступать незначительная доля алюминия, который окисляется на воздухе и образует фазу δ-Al_2O_3. Дальнейший рост температуры приводит к постепенному, более динамичному разрушению оксидной оболочки частиц, что позволяет насытить систему алюминием и приводит к практически одновременному появлению фаз $CaAl_2O_4$, $CaAl_4O_7$ при температуре порядка 1200 ℃. Дальнейший рост температуры до значений 1300 ℃ приводит к резкому разрыву оксидной оболочки оставшихся частиц алюминия, что в свою очередь приводит к избыточности алюминия в системе и провоцирует одновременный рост (появление) различных фаз оксида алюминия. При всем этом полученная избыточность алюминия в системе наряду с дальнейшим ростом температуры и времени выдержки приводит к постепенному, равномерному и одновременному росту различных фаз алюминийсодержащих соединений [120, 121].

Динамика фазообразования образца А, в основе которого присутствует нанопорошок алюминия, кардинально отличается от вышеописанной. В отличие от микронных частиц наночастицы алюминия в своей структуре имеют более дефектную оксидную оболочку и большую площадь удельной поверхности, что делает оболочку менее устойчивой к разрушению при повышенных температурах, а также говорит о присутствии большей доли окисленного алюминия (за счет площади удельной поверхности) в изначальной системе. Уже при достижении температуры плавления частиц алюминия происходит разрыв внешней оксидной оболочки некоторых частиц алюминия, сопровождаемый последующим окислением и соответственно образованием фазы γ-Al_2O_3. Дальнейший рост температурных и временных параметров приводит к постепенному и равномерному увеличению доли оксидной фазы алюминия и при достижении

температуры, достаточной для образования структуры алюмината, происходит образование фазы $CaAl_2O_4$. Ввиду высокой равномерности распределения наночастиц по объему образца и значительной обволакиваемости микронных частиц CaO наноразмерными частицами алюминия в системе отсутствуют области повышенного содержания алюминия, из-за чего дальнейший рост температуры и временной выдержки приводит к повышению доли (росту интенсивности рефлексов) фазы $CaAl_2O_4$. Образование фазы θ-Al_2O_3 при температурах свыше 1270 ℃ скорее связано с высокотемпературной модификацией из имеющейся фазы δ-Al_2O_3, нежели с избыточностью образуемого в системе нового оксида алюминия. И только при температуре свыше 1330 ℃ доля алюминия, вносимая в систему за счет разрушения оксидной оболочки частиц, начинает превышать требуемое количество и приводит к образованию фазы $CaAl_4O_7$. Это в конечном итоге при достижении окончательной температуры исследования в 1350 ℃ приводит к наличию в конечной фазовой системе значительной доли $CaAl_2O_4$ и малого количества фазы $CaAl_4O_7$ [120, 121].

Учитывая одинаковое время набора (съемки) дифрактограмм конечного состояния образцов, следует отметить более высокую интенсивность основного рефлекса $CaAl_2O_4$ системы образца А (550 а. е.) наряду с интенсивностью основного рефлекса $CaAl_4O_7$ порядка 220 а. е., тогда как в системе образца В интенсивность основных рефлексов фаз $CaAl_2O_4$ и $CaAl_4O_7$ составляет порядка 200 а. е., что свидетельствует как о лучшей кристалличности получаемой фазовой структуры $CaAl_2O_4$ в образце А, так и о значительно большем количестве данной фазы, полученной за одинаковый временной и температурный диапазон исследования в сравнении с образцом В. Также, учитывая примерно одинаковую интенсивность основных рефлексов фазы $CaAl_4O_7$ в образцах А и В (примерно 200 а. е), можно считать их массовое количество в системах сопоставимым.

3.2.1.3 Образец с γ-Al_2O_3

Образец С представляет из себя смесь порошков $Ca(OH)_2$ и γ-Al_2O_3 микронных размеров. Динамика фазообразования в данной системе в интервале

температур 25–1100 °С представлена выборкой дифрактограмм рассматриваемого температурного диапазона и приведена на рисунке 3.13.

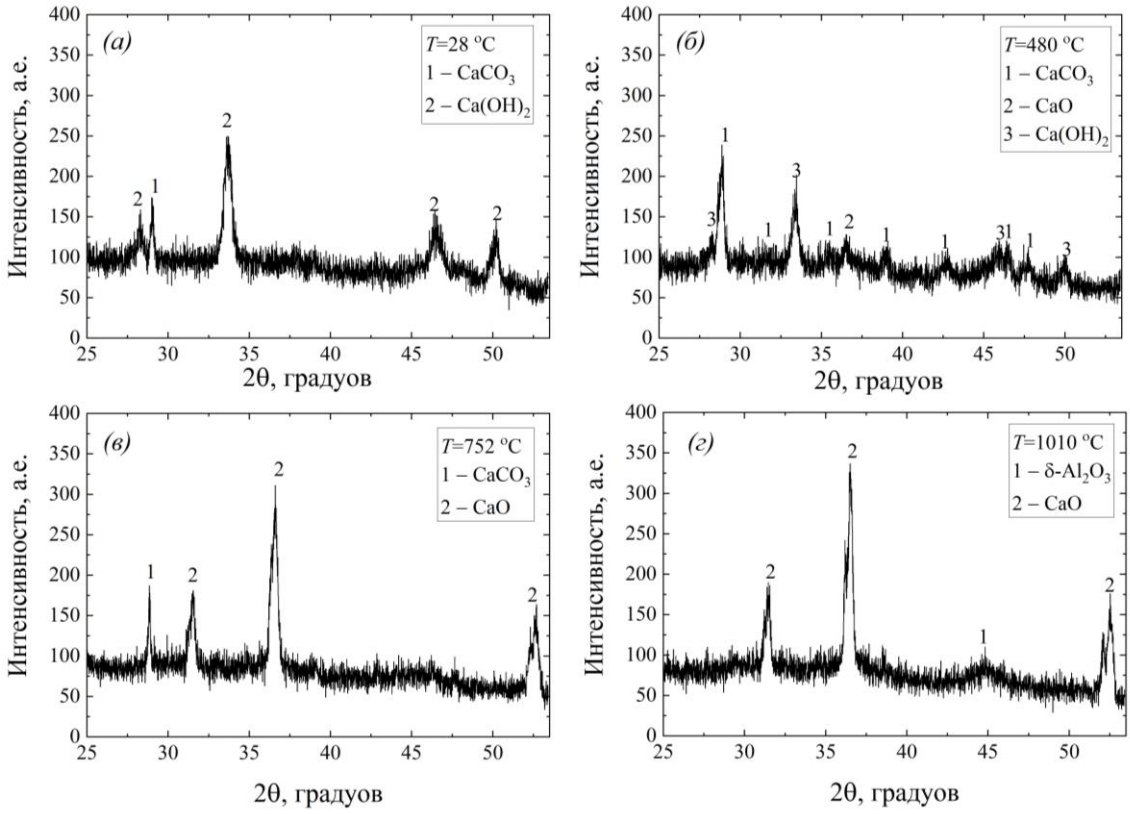


Рисунок 3.13 – Выборка дифрактограмм образца С в температурном диапазоне 25–1100 °С

Как видно из рисунка 3.13а, изначальный фазовый состав (температура 28 °С) представлен фазой $Ca(OH)_2$ с долей $CaCO_3$. Фаза γ-Al_2O_3 при угле 45° не выражена и сливается с фоновым шумом.

Плавный рост температуры с 25 °С до 480 °С приводит к постепенному снижению интенсивности рефлексов фазы $Ca(OH)_2$ и росту рефлексов фазы $CaCO_3$. По достижении температуры 480 °С (рис. 3.13б) и последующем ее повышении наблюдается резкий спад интенсивности фазы $Ca(OH)_2$, обусловленный плавлением данной фазы и существенный рост фазы $CaCO_3$. Также на данной температурной границе происходит формирование незначительной доли фазы CaO. Дальнейший рост температуры на интервале с 480 °С до 750 °С характеризуется постепенным ростом фазы $CaCO_3$. При повышении температуры сверх данного значения (рис. 3.13в) происходит резкий спад интенсивности рефлексов фазы $CaCO_3$ и рост фазы CaO соответственно, что говорит о разложении

$CaCO_3$ на данной температурной границе. При данной температуре начинает прослеживаться расщепление максимумов рефлексов фазы CaO, что может быть обусловлено дефектностью кристаллической решетки полученной структуры вследствие высокой скорости процесса разложения карбоната кальция. Дальнейший рост температуры до значения 1000 ℃ не приводит к существенному изменению дифракционной картины (рис. 3.13г), однако наблюдается явное усиление выраженности раздвоения рефлексов фазы CaO, также при угле 45° начинает проявляться рефлекс фазы δ-Al_2O_3, что может быть обусловлено изменением морфологии кристаллической структуры Al_2O_3 ввиду перехода от γ-Al_2O_3 к δ-Al_2O_3, сопровождаемого снижением дефектности решетки и, следовательно, ростом интенсивности. Можно предположить, что разделение рефлексов при угле ≈36,6° обусловлено разделением двух близких рефлексов фаз CaO и δ-Al_2O_3, однако схожее разделение рефлекса наблюдается и при угле 52,5°, который обусловлен только фазой CaO и не содержит вблизи данного угла рефлексов прочих возможных фаз.

Динамика изменения фазового состава образца С в температурном интервале 1100–1350 ℃ охарактеризована дифрактограммами, представленными на рисунке 3.14.

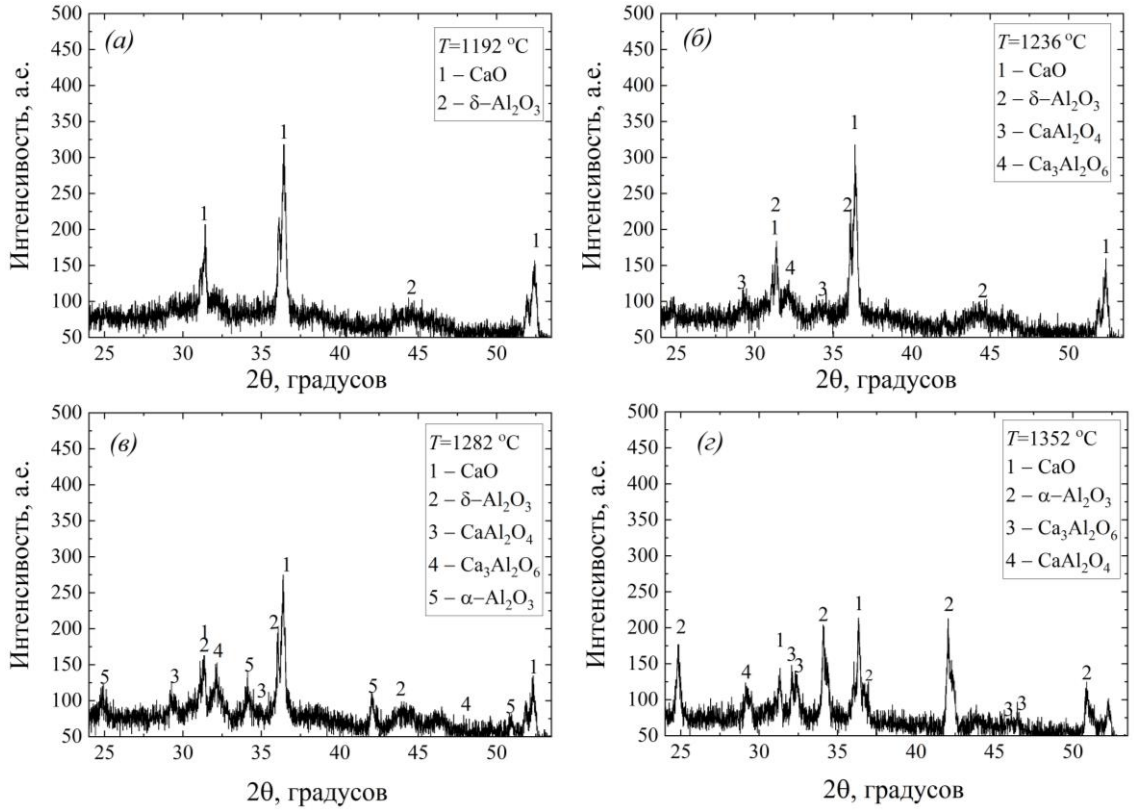


Рисунок 3.14– Выборка дифрактограмм образца С в температурном диапазоне 1100–1350 ℃

Как видно из рисунка 3.14а, дифракционная картина, как и фазовый состав образца, в диапазоне температур от 1000 ℃ вплоть до температур 1190 ℃ остаются неизменными. На данном интервале происходит плавное повышение интенсивности рефлекса, характеризующего фазу δ-Al_2O_3. В области температур 1175–1205 ℃ начинают формироваться фазы $CaAl_2O_4$ и $Ca_3Al_2O_6$. Притом сначала в диапазоне температур сверх 1190 ℃ начинает различаться рефлекс фазы $Ca_3Al_2O_6$, после чего при 1205 ℃ становится различим рефлекс фазы $CaAl_2O_4$. Более выраженными рефлексы данных фаз становятся при температуре 1235 ℃ (рис. 3.14б).

Последующий рост температуры помимо постепенного увеличения интенсивности сформированных и появления новых (не основных) рефлексов алюминатных фаз провоцирует образование фазы α-Al_2O_3. Изначальное появление фазы α-Al_2O_3 происходит при значениях температуры 1235 ℃, и при достижении температуры 1280 ℃ рефлексы фазы становятся явно различимыми (рис. 3.14в).

Дальнейший рост температуры до конечной границы исследуемого температурного диапазона, представленного на рисунке 3.14г (1350 ℃), приводит к существенному спаду интенсивности рефлексов фазы CaO, что обусловлено снижением концентрации данной фазы в связи с образованием новых кальцийсодержащих фаз ($Ca_3Al_2O_6$ и $CaAl_2O_4$). Кроме этого, можно отметить незначительное (с 146 до 130 а. е.) снижение интенсивности основного рефлекса фазы $Ca_3Al_2O_6$, а также достаточно существенное повышение интенсивности рефлексов α-Al_2O_3 и устойчивый рост интенсивности рефлексов фазы $CaAl_2O_4$, что соответственно является следствием роста доли α-Al_2O_3 и $CaAl_2O_4$ и снижением доли $Ca_3Al_2O_6$ в конечном фазовом составе.

Анализируя динамику фазообразования образца С, можно установить ключевые различия с динамикой фазообразования, наблюдаемой в образцах с порошками металлического алюминия. Такими ключевыми различиями являются:

– появление в фазовом составе образца С значительной доли кристаллической структуры α-Al_2O_3 уже при температурах 1235 ℃, тогда как в образце В данная фаза становится четко различимой в температурной границе 1290 ℃, а в образце А отсутствует;

– образование при 1190 ℃ в образце С фазы $Ca_3Al_2O_6$, тогда как в образцах А и В данная фаза не образуется (отсутствует);

– явное повышение температуры фазообразования $CaAl_2O_4$ (1205 ℃) в образце C_3 в сравнении с образцами А (1150 ℃) и В (1185 ℃);

– в рассматриваемой температурной области эксперимента 25–1350 ℃ при скорости нагрева заданного значения 30 ℃/мин в образце С отсутствует фаза $CaAl_4O_7$, в то время как в образцах А и В при эквивалентных параметрах нагрева данная фаза формируется.

Данные различия в динамике фазообразования образца С обусловлены структурными и физическими характеристиками частиц исходного состава образца. В то время как в образце А наноразмерные частицы Al изначально «обволакивают» поверхность микронных частиц $Ca(OH)_2$ за счет различия размерности частиц в несколько порядков, а в образце В расплав Al, вытекая

вследствие разрушения оксидной оболочки, «обволакивает» частицы образованного CaO и окисляется в атмосфере воздуха при высоких температурах, в образце С контактная площадь границы $CaO–Al_2O_3$ не претерпевает существенных изменений и ограничивается зонами соприкосновения микронных частиц Al_2O_3 и CaO. Ввиду этого фаза образца С имеет заметно меньшую контактную площадь границ $CaO–Al_2O_3$, чем в образцах А и В. Такое различие приводит к заметному снижению темпов диффузии ионов Al^{3+} в структуру CaO, что в свою очередь провоцирует образование фазы $Ca_3Al_2O_6$ при температуре 1190 ℃, содержащей наименьшую долю алюминия среди всех фаз алюминатов кальция. Рост температуры приводит к повышению скорости диффузии ионов Al^{3+}, что позволяет сформировать более насыщенную алюминием фазу $CaAl_2O_4$, а также провоцирует миграцию ионов Al^{3+} в образованную фазу $Ca_3Al_2O_6$, приводя к ее перестройке (модификации) в $CaAl_2O_4$ и общему снижению фазы $Ca_3Al_2O_6$ в составе конечного материала. Факторы длительности процесса диффузии ионов и низкой контактной площади $CaO–Al_2O_3$ в материале определяют большую долю не задействованного в процессе фазообразования Al_2O_3, который под воздействием температурного фактора претерпевает изменение модификации δ-Al_2O_3 в термодинамически стабильную модификацию α-Al_2O_3, несмотря на более энергетически выгодный процесс фазообразования алюминатов кальция [120, 121].

3.2.1.4 Морфология частиц

На рисунке 3.15 приведены снимки электронной микроскопии в двух приближениях для рассматриваемых образцов А, В и С.

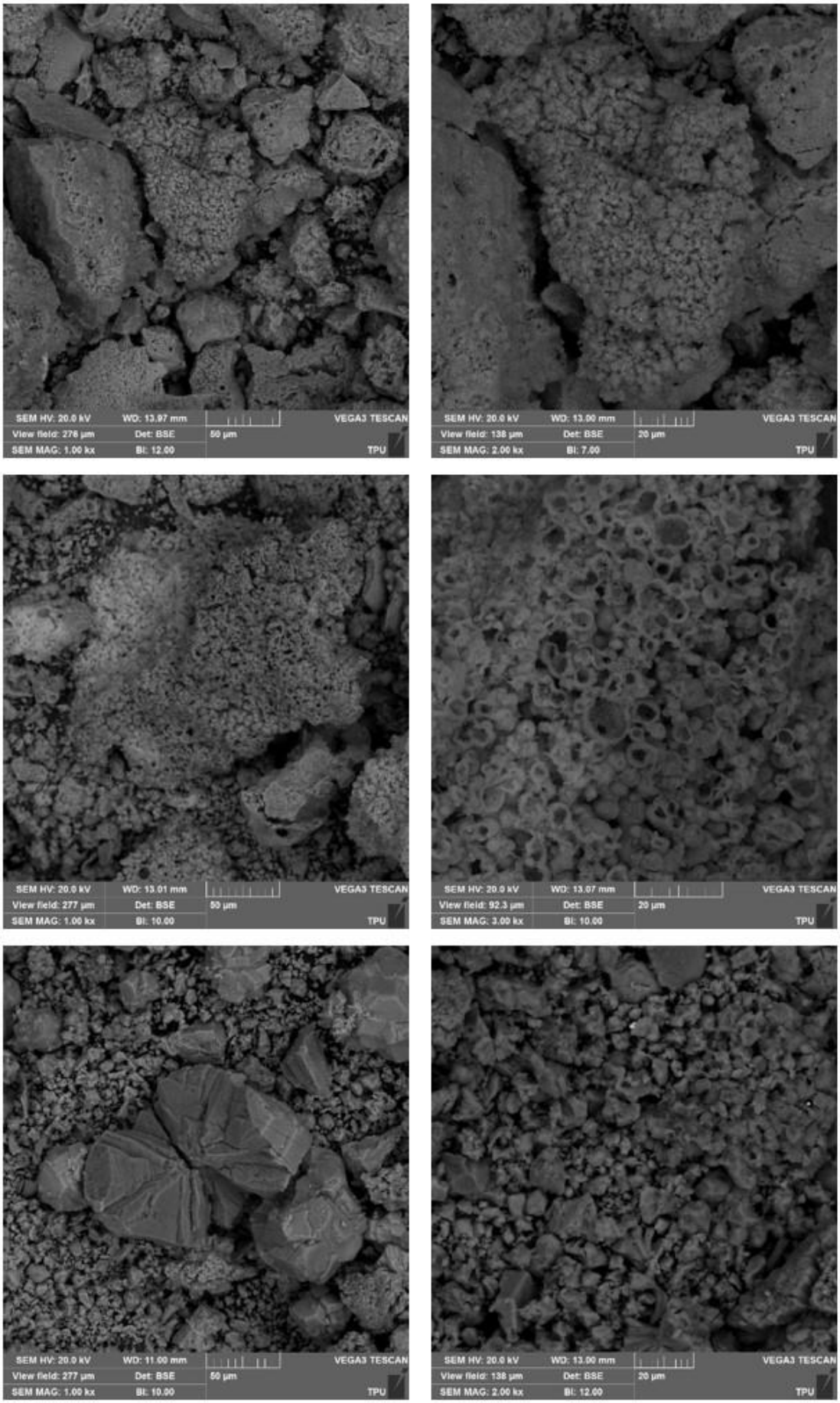


Рисунок 3.15 – Электронная микроскопия образцов: *а* – А, *б* – В, *в* – С

Согласно результатам растровой электронной микроскопии SEM (рис. 3.15), продукты реакции с нанопорошком алюминия представляют собой агломераты из мелких частиц. Продукты синтеза с микронным порошком алюминия представляют собой рыхлую структуру с частицами формы, близкой к сферической. Продукты синтеза на основе гамма-оксида алюминия представляют собой преимущественно кристаллиты с выраженными гранями роста. Таким образом, синтез с микронным порошком алюминия позволяет получать более рыхлый по своей структуре продукт, а гамма-оксид алюминия – наиболее окристаллизованный продукт.

Также стоит отметить, что образец, полученный из микронного порошка (рис. 3.15б), имеет на поверхности структуры, образованные из лопнувших оболочек микронного порошка алюминия. Это хорошо соотносится как с механизмом фазообразования, предложенным при описании РФА in situ, так и с литературными данными, описывающими процессы окисления микронного порошка алюминия [122].

3.2.1.5 Влияние плавня на поведение системы металлический алюминий- гидроксид кальция

Как известно, при синтезе люминофоров для лучшего протекания реакции и повышения люминесцентных свойств конечного продукта довольно часто в составе реагентов используют плавень. Эффект ускорения протекания реакции синтеза основан на существенном возрастании переноса ионов между частицами основных реагентов в жидкой фазе расплава материала плавня, что в случае с оксидными система ускоряет диффузию. Однако при переходе к металлическим порошкам наличие плавня в твердофазной системе при высоких температурах может мешать процессам окисления, как было показано на примере избытка плавня в случае СВС процессов. Поэтому для исследования процессов влияния плавня на твердофазную систему, содержащую металлический порошок алюминия, при твердофазном синтезе $CaAl_4O_7$ в дополнение к предыдущим образцам был подготовлен образец D, аналогичный составу образца А с добавлением 5 масс. % плавня сверх используемого соотношения. В качестве плавня была выбрана H_3BO_3,

довольно часто используемая при синтезе алюминатных систем. Ниже представлены результаты сравнения фазообразования в системах Alнп–$Ca(OH)_2$ без добавления H_3BO_3 и с добавлением.

Наборы дифрактограмм, полученные по результатам in situ РФА, отражающие зависимость фазового состава от температуры для сравнения образцов, представлены на рисунке 3.16.

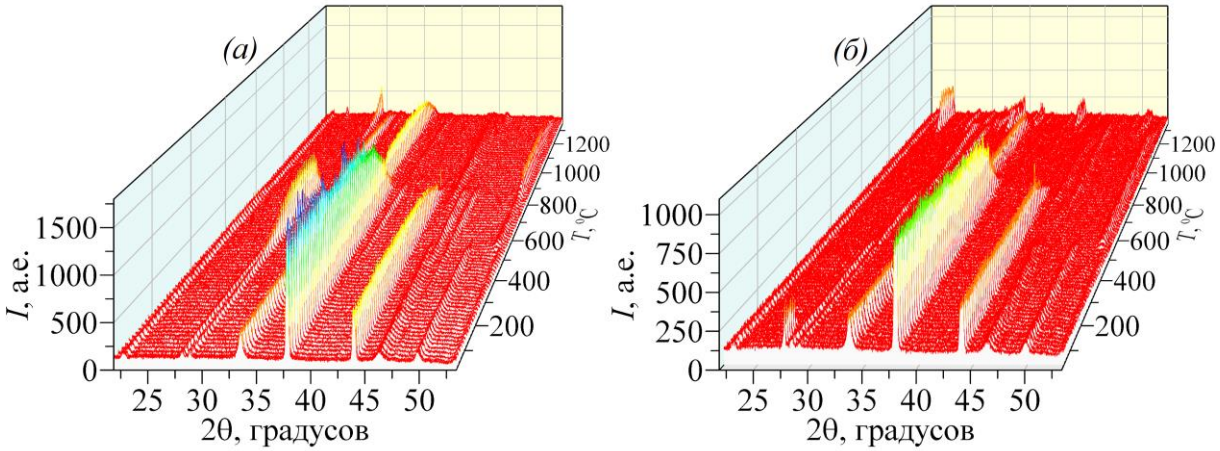


Рисунок 3.16 – Изменение фазового состава рассматриваемых систем в зависимости от температуры: *а*– образец А, *б* – образец D

Совокупность дифрактограмм (рис. 3.16) отражает общую тенденцию изменения кристаллической структуры образцов в зависимости от температуры платинового нагревателя. Сравнивая поведение образца А (рис. 3.16а) и борсодержащего образца D (рис. 3.16б), видны явные различия в характере и выраженности интенсивности динамики фазообразования на температурном участке свыше 1000 °С, связанные с образованием алюминатных фаз. Динамика фазового состава до 1000 °С отражает преимущественно промежуточные процессы трансформации исходных компонентов, такие как плавление, разложение, окисление и карбонизацию.

Данные дифрактограммы структурированы в группы температурных интервалов 25–1000 °С (рис. 3.17) и 1000–1350 °С (рис. 3.18). Графики на рисунках 3.17 и 3.18 построены с применением логарифмической шкалы с целью выявления изменений интенсивности рефлексов, характеризующих фазовые процессы в рассматриваемых образцах.

Поскольку процессы промежуточных фазообразований образца A подробно рассмотрены в предыдущем подразделе, большая часть описания графического материала в данном подразделе посвящена процессам фазообразования, протекающим в образце D, и сравнительному анализу рассматриваемых систем.

Дифрактограммы, соответствующие температуре 25 °C, отражают начальный фазовый состав исследуемых образцов (рис 3.17а и 3.17б). В образце A (рис. 3.17а) имеются рефлексы, соответствующие металлическому алюминию и гидроксиду кальция, также в образце присутствует небольшая доля карбоната кальция, образованная в результате контактного взаимодействия гидроксида кальция с атмосферным углекислым газом [123]. В образце D (рис. 3.17б), помимо вышеуказанных компонентов, присутствует рефлекс (2θ=27°), свидетельствующий о наличии борной кислоты в исходном фазовом составе. При температуре свыше 100 °C наблюдается устойчивое снижение интенсивности рефлекса, обусловленное началом процесса плавления флюса. При температуре 142 °C достигается полное плавление борной кислоты в порошковой системе (исчезновение рефлекса борной кислоты).

Дальнейшие существенные фазовые изменения наступают при температуре свыше 480 °C. В системе образца B на температурном участке 474–534 °C происходит дегидратация $Ca(OH)_2$ с образованием фазы CaO (рис. 3.17в). Однако в отличие от образца A в системе с добавлением H_3BO_3 практически отсутствует ростр рефлексов фазы $CaCO_3$. Данное явление можно объяснить влиянием H_3BO_3, оказываемым на рассматриваемую систему. При нагревании порошковых компонентов выше 100 °C происходит поэтапное термическое разложение H_3BO_3:

$$H_3BO_3 \xrightarrow{T=97°C} HBO_2 + H_2O, \quad (3.5)$$

$$2HBO_2 \xrightarrow{T=140°C} B_2O_3 + H_2O, \quad (3.6)$$

в результате чего образуется стеклофаза B_2O_3 [124, 125], которая покрывает частицы исходных компонентов тонким стеклообразным слоем и создает некий барьер, препятствующий диффузии атмосферного CO_2 в структуру $Ca(OH)_2$. Дополнительный эффект оказывает относительная близость температуры

плавления B_2O_3 $T_{пл}$~450 °C [126] и температурного диапазона дегидратации $Ca(OH)_2$ 450–510 °C [127], где наблюдается наиболее интенсивное образование фазы $CaCO_3$ у образца А. Достигая температуры плавления, B_2O_3 переходит в вязкотекучее состояние, что способствует дополнительному распределению расплава по поверхности частиц $Ca(OH)_2$, а также исключает механизм разрушения образованной пленки при дегидратации компонента до CaO и предотвращает нежелательный контакт новообразованного CaO с атмосферным CO_2. В результате этого механизма дополнительное фазообразование $CaCO_3$ практически полностью отсутствует.

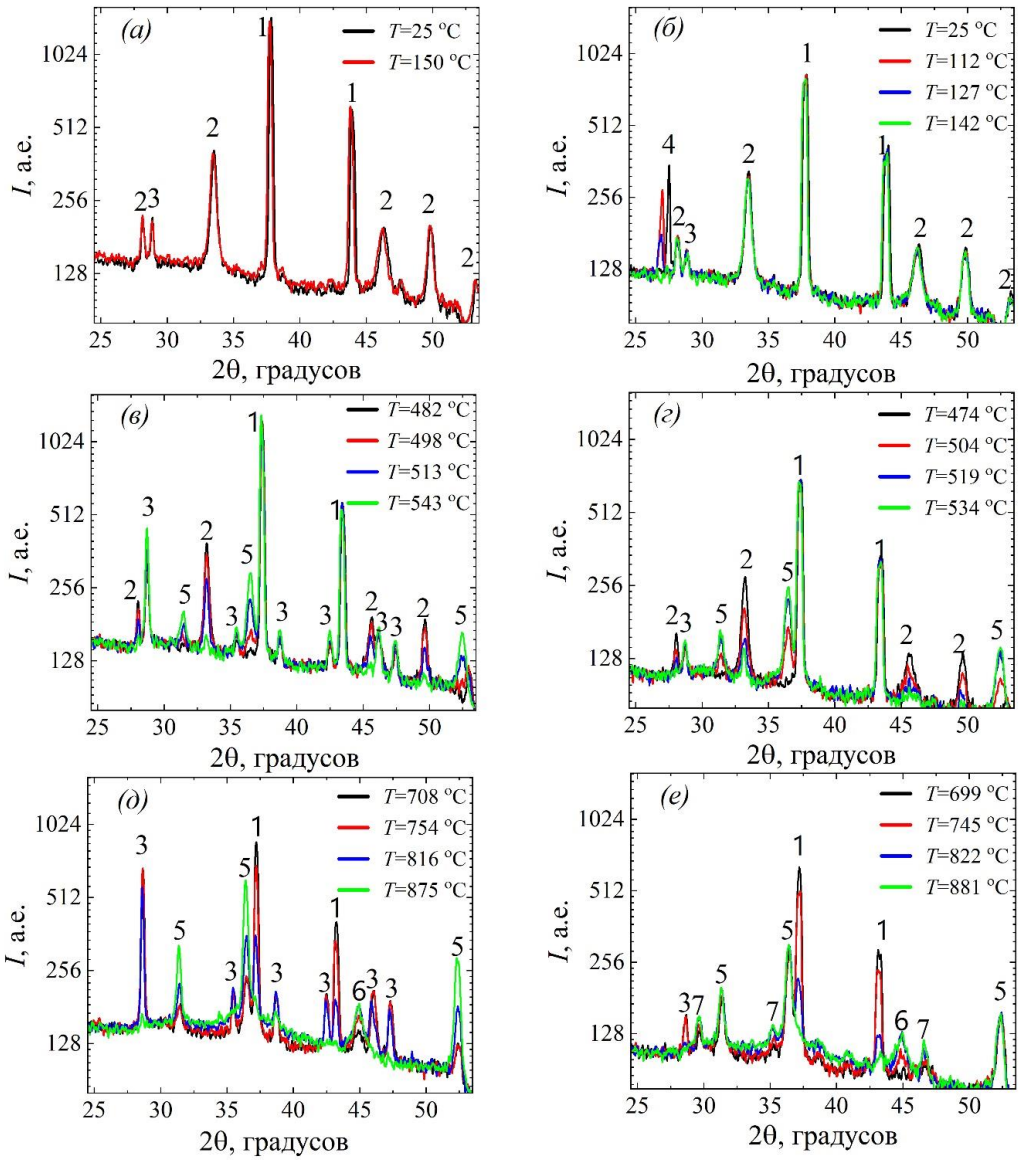


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы фазовых изменений при различных температурных значениях в области 25–1000 °C для образцов А (*а*, *в*, *д*) и D (*б*, *г*, *е*): 1 – Al, 2 – $Ca(OH)_2$, 3 – $CaCO_3$, 4 – H_3BO_3, 5 – CaO, 6 – γ-Al_2O_3, 7 – $Ca_3B_2O_6$

Изменение фазового состава образца A в температурном диапазоне 700–900 °C (рис. 3.17д) связано с разложением $CaCO_3$, происходящим при достижении подложкой температуры, превышающей 816 °C. При температуре 875 °C фаза $CaCO_3$ практически полностью отсутствует. Вместе с тем проходит сопутствующий процесс образования дополнительного CaO:

$$CaCO_3 \xrightarrow{T} CaO + CO_2. \quad (3.7)$$

Также на всем рассматриваемом интервале 700–900 °C наблюдается постепенный процесс плавления и окисления нанопорошка алюминия (рис. 3.17д).

В образце D на аналогичном участке температурного диапазона (рис. 3.17е) также происходят процессы разложения $CaCO_3$ и плавления металлического нанопорошка алюминия. Поскольку процесс разложения проявляется для изначально находившейся в системе небольшой доли $CaCO_3$, он не приводит к существенному возрастанию доли CaO и выражен незначительным приростом данной фазы. Процессы плавления и окисления нанопорошка алюминия также растянуты по всему температурному интервалу, что сопровождается образованием рефлекса фазы γ-Al_2O_3. Существенным отличием от образца A является образование в системе образца D дополнительной фазы $Ca_3B_2O_6$, которая возникает в интервале температур 680–700 °C и постепенно возрастает с ростом температуры вплоть до 900 °C. Тем не менее, образование данной фазы существенно не сказывается на изменении интенсивности рефлексов фазы CaO, что, во-первых, говорит о небольшой доле этой фазы в материале, а во-вторых, позволяет предположить, что рост фазы $Ca_3B_2O_6$ преимущественно происходит за счет CaO, выделяемого при разложении $CaCO_3$ [128].

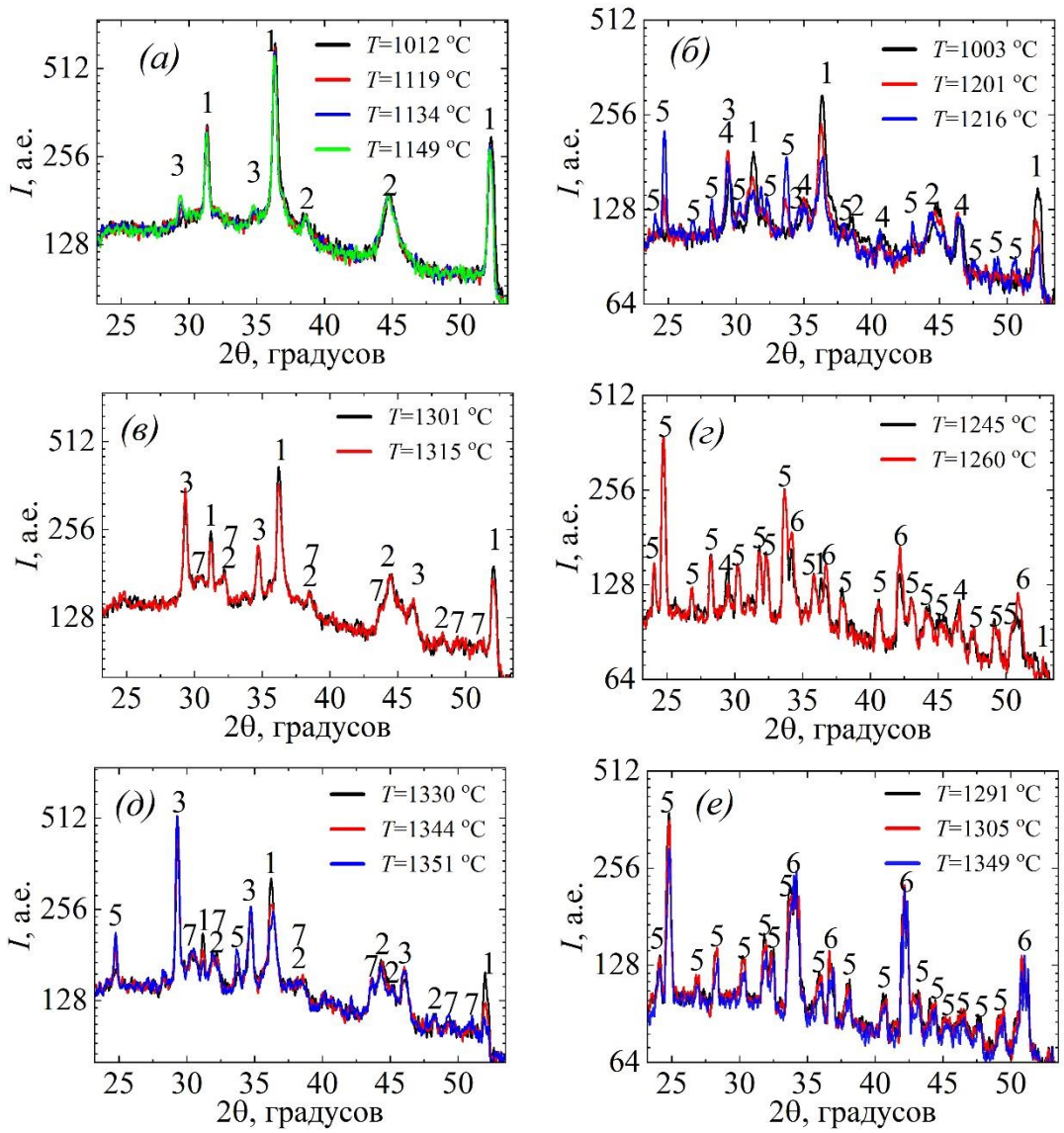


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы фазовых изменений при различных температурных значениях в области 1000–1350 °C для образцов A (*a*, *c*, *e*) и D (*b*, *d*, *f*): 1 – CaO, 2 – δ-Al_2O_3, 3 – $CaAl_2O_4$, 4 – $Ca_3B_2O_6$, 5 – $CaAl_4O_7$, 6 – α-Al_2O_3, 7 – θ-Al_2O_3

Поведение системы $Ca(OH)_2$–$Al_{нп}$ без борной кислоты (образец A) и $Ca(OH)_2$–$Al_{нп}$ с борной кислотой (образец D) в высокотемпературном диапазоне 1000–1350 °C отражает формирование целевой фазы алюмината кальция (рис. 3.18).

Как было отмечено ранее, в образце A при достижении 1150 °C начинает формироваться фаза моноалюмината кальция $CaAl_2O_4$ (рис. 3.18а), обусловленная реакцией твердофазного синтеза образованных оксидов:

$$CaO + Al_2O_3 \longrightarrow CaAl_2O_4. \qquad (3.8)$$

Дальнейший рост температуры в порошковой системе образца A сопровождается увеличением доли $CaAl_2O_4$ вплоть до конечной температуры 1350 °C, что отражается постепенным ростом интенсивности рефлексов данной фазы (рис. 3.18в и 3.18д). Также из рисунка 3.18в видно, что при достижении температур порядка 1300 °C в системе начинает прослеживаться фаза θ-Al_2O_3. Образование целевой фазы диалюмината кальция $CaAl_4O_7$ происходит только при достижении температуры 1330 °C (рис. 3.18д). Стоит отметить, что в конечном фазовом составе образца A при температуре 1350 °C отсутствует термодинамически стабильная фаза α-Al_2O_3.

Поведение системы образца B в температурном диапазоне 1000–1216 °C (рис. 3.18г) также характеризуется постепенной перестройкой кристаллической структуры оксида алюминия в более стабильные полиморфные модификации δ-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3. Основные фазовые изменения системы начинаются при достижении на платиновом нагревателе температуры 1110 °C. При этой температуре начинает формироваться структура моноалюмината кальция $CaAl_2O_4$, что в свою очередь приводит к повышению интенсивности рефлекса при угле 2θ=29,35° и расщеплению рефлекса при угле 2θ=35,06°, при росте температуры до 1200 °C. Дальнейший рост температуры приводит к стремительному фазообразованию диалюмината кальция $CaAl_4O_7$, притом с учетом снижения интенсивности рефлексов фазы $CaAl_2O_4$, образование диалюмината кальция происходит как через диффузионное взаимодействие исходных оксидов, так и через взаимодействие промежуточного продукта синтеза – образованного моноалюмината кальция – с оксидом алюминия:

$$CaO + 2Al_2O_3 \longrightarrow CaAl_4O_7, \quad (3.9)$$

$$CaAl_2O_4 + Al_2O_3 \longrightarrow CaAl_4O_7, \quad (3.10)$$

сопровождаемое сокращением доли и соответственно снижением интенсивности фазы CaO.

Процесс формирования фазы $CaAl_4O_7$ для системы образца D завершается в температурном диапазоне 1245–1260 °C, о чем свидетельствует окончание

стремительного роста интенсивности рефлексов данной фазы (рис. 3.18г). Прекращение фазообразования $CaAl_4O_7$ связано с тем, что в системе образца D израсходован CaO. В отсутствии CaO излишки оксида алюминия переходят в термодинамически стабильную фазу α-Al_2O_3 и не провоцируют рост более высокотемпературного алюмината кальция $CaAl_{12}O_{19}$, что обусловлено недостаточностью температуры системы. Остаток оксида алюминия в системе объясняется, во-первых, избытком алюминия в исходной системе, а во-вторых, частичным расходом CaO на образование $Ca_3B_2O_6$ [128]. Также в данном температурном диапазоне происходит исчезновение рефлексов фазы $Ca_3B_2O_6$ (рис. 3.18г).

Дальнейший рост температуры системы образца D (рис. 3.18д) до 1350 ℃ завершает формирование структуры α-Al_2O_3. Стоит отметить, что температуры и характер изменения модификации оксида алюминия γ-Al_2O_3 → (δ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3) → α-Al_2O_3 в системе с добавлением плавня хорошо согласуется с литературными данными по фазовым переходам в микронных частицах алюминия [115]. Также при росте температуры начинает происходить незначительное снижение интенсивности всех рефлексов системы, что, вероятно, обусловлено процессами роста кристаллитов.

Сравнивая динамику фазообразования рассматриваемых систем, можно отметить ряд ключевых различий. Наиболее значимым отличием в температурном интервале 25–1000 ℃ является механизм образования $CaCO_3$. В системе без добавления плавня (образец A) нагрев материала сопровождается постепенным образованием $CaCO_3$, которое значительно усиливается при достижении температуры разложения $Ca(OH)_2$. Система с добавкой борной кислоты демонстрирует заметно меньший рост $CaCO_3$ при нагревании, также при достижении температуры разложения $Ca(OH)_2$ рост $CaCO_3$ полностью отсутствует, и весь гидроксид переходит в CaO. В данном случае борная кислота выступает в роли ингибитора реакции образования $CaCO_3$. Такое различие не сильно критично для протекания классического твердофазного синтеза алюминатов кальция с применением в качестве исходного компонента оксида алюминия, поскольку

процессы формирования целевой фазы лежат выше температуры разложения $CaCO_3$. Однако для систем с применением порошка алюминия в качестве исходного компонента такое различие критично, поскольку образованный $CaCO_3$ может замедлять процесс окисления алюминия. При больших количествах исходного состава нагреваемый алюминий в системе начинает окисляться с выделением значительной доли тепла, которое не отводится в окружающую среду ввиду распределения материала тонким слоем, а идет на нагрев порошковой системы, провоцируя дальнейшее окисление алюминия и еще больший нагрев материала. Этот процесс может нагреть систему до температур протекания целевой реакции получения алюмината и обеспечить частичный или полный синтез продукта. Наличие же образованного $CaCO_3$ при резком нагреве системы провоцирует выделение CO_2, который препятствует стремительному процессу окисления алюминия и тормозит внутренний нагрев системы [128].

Вторым важным различием в температурном интервале 25–1000 °C является фазообразование $Ca_3B_2O_6$ в образце B ввиду наличия H_3BO_3 в исходной системе. Однако рефлексы данной фазы в составе конечного продукта отсутствуют, что говорит о ее взаимодействии с другими реагентами системы с образованием аморфной структуры. Полученные результаты свидетельствуют о том, что появление данной фазы вызвано не только достижением требуемой для синтеза структуры температуры, но и нехваткой кальцийсодержащего компонента в системе. Известно [47], что при синтезе образцов при температуре 1400 °C без флюса образуется исключительно $CaAl_4O_7$, а при увеличении количества H_3BO_3 доля $CaAl_4O_7$ постепенно уменьшается, доля $CaAl_{12}O_{19}$ увеличивается и становится доминирующей при содержании H_3BO_3 15 масс. %. Результаты данных исследований позволяют уточнить ранее предложенный механизм [47]: рост доли H_3BO_3 приводит к росту фазы $Ca_3B_2O_6$, что провоцирует недостаток CaO в системе и смещает стехиометрию системы в сторону менее кальцийсодержащей фазы алюмината кальция $CaAl_{12}O_{19}$.

Рассматривая различия динамики фазообразования систем образцов A и D в диапазоне температур 1000–1350 °C, можно видеть положительный эффект

смещения температур фазообразования $CaAl_2O_4$ и $CaAl_4O_7$ в борсодержащей системе, что является классическим эффектом влияния плавня. Вероятно, эффект проявляется при воздействии на частицы жидкого расплава B_2O_3, который смачивает твердые частицы, создавая капиллярную силу, способствующую переориентации зерен и уплотнению частиц материала [129].

Согласно данным [130], $Ca_3B_2O_6$ обеспечивает увеличение концентрации кислородных вакансий, что облегчает зернограничную диффузию O^{2-}. За счет этого в зоне контакта фаз $Ca_3B_2O_6$ и Al_2O_3 возникают локальные кислородно насыщенные области, в которых реакция образования $CaAl_4O_7$ протекает с максимальной скоростью через образование промежуточных комплексов $[Ca^{2+}]\cdot[AlO_2^-]_n$. В температурном диапазоне 1100–1250 °C $Ca_3B_2O_6$ является источником катионов Ca^{2+} для образования $CaAl_4O_7$.

Необходимо отметить, что по завершении формирования структуры $CaAl_4O_7$ на дифрактограммах отсутствует фаза $Ca_3B_2O_6$, что не может быть вызвано непосредственно ее плавлением, поскольку температура плавления данной фазы составляет 1479 °C [130]. Вероятно, отсутствие фазы $Ca_3B_2O_6$ связано с ее диффузионным взаимодействием с оставшимся в системе Al_2O_3 с образованием тройного соединения, к примеру $Ca_2Al_2B_2O_7$, которое при рассматриваемых температурах переходит в стеклофазу [131, 132].

3.2.2 Получение люминесцентного материала. Введение активатора Mn^{4+} в систему металлический алюминий – гидроксид кальция

Для внедрения легирующей добавки в матрицу с металлическими порошками алюминия в рамках работы рассмотрено 2 способа – твердофазное смешивание компонентов системы с активатором и внедрение активатора в виде раствора в предварительно гомогенизированные компоненты матрицы. Получены образцы $CaAl_4O_7$:Mn, где в качестве марганецсодержащего компонента применялись $MnSO_4$, $MnCO_3$ и MnO_4. Поскольку в рамках предыдущего подраздела установлено, что применение плавня способствует снижению температуры синтеза и ускорению процесса фазообразования целевого продукта, а также показано, что

плавень типа H_3BO_3 не оказывает существенного влияния на процесс окисления алюминия, во всех образцах также использован данный плавень.

В рамках работы получено 6 образцов $CaAl_4O_7$:Mn, исходный компонентный состав которых представлен в таблице 3.3. Доля марганца в алюминате кальция для всех образцов составляет 0,5 мол. %. Доля борной кислоты для образцов составляет 5 мас. % от массы конечного продукта. Все образцы подготовлены в соответствии с методикой одностадийного твердофазного синтеза, описанной в главе 2.

Таблица 3.3 – Компонентный состав образцов на 5 г

Образец	**CaO, г**	**Alмк, г**	**Alнп, г**	**Активатор, г**	**H_3BO_3, г**
1	1,078	2,076	-	0,0230 ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$)	0,250
2	1,078	2,076	-	0,0084 (MnO_2)	0,250
3	1,078	2,076	-	0,0110 ($MnCO_3$)	0,250
4	1,078	-	2,076	0,0230 ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$)	0,250
5	1,078	-	2,076	0,0084 (MnO_2)	0,250
6	1,078	-	2,076	0,0110 ($MnCO_3$)	0,250

На рисунке 3.19 представлены спектры люминесценции полученных материалов.

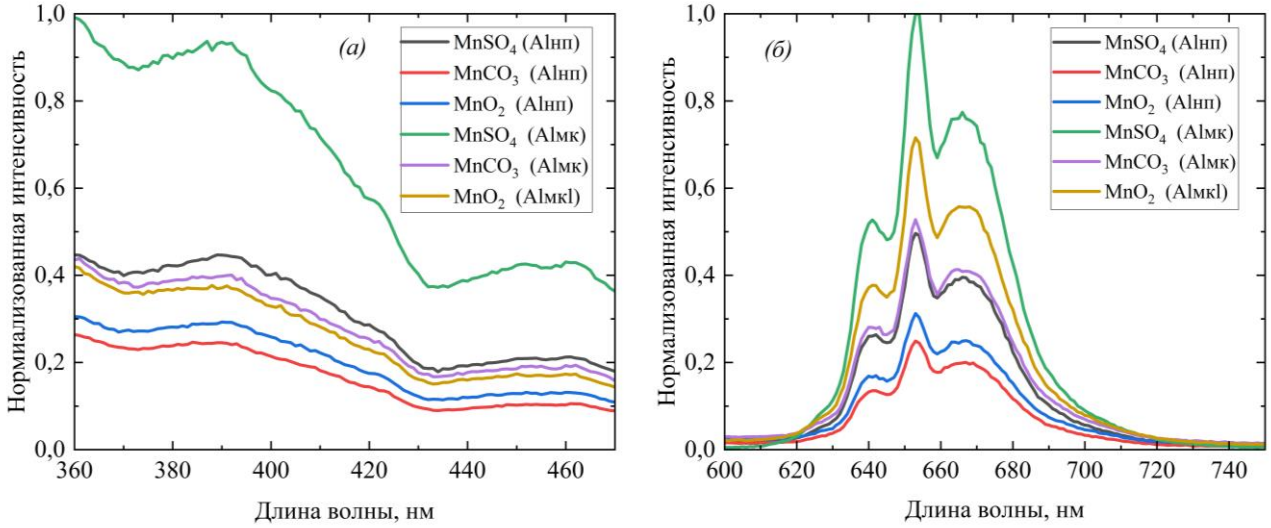


Рисунок 3.19 – Спектры люминесценции (*а* – возбуждения) (*б* – излучения)

Из спектров регистрации возбуждения и излучения флуоресценции (рис. 3.19) видно, что все полученные образцы люминесцируют при воздействии широкого диапазона излучения от 353 нм до 433 нм. На данном интервале имеется два максимума возбуждения люминесценции, соответствующие свету с длинами волн 391 нм и 465 нм, что соответствует разрешенным по спину переходам

$^4A_2 \rightarrow^2 T_1$ и $^4A_2 \rightarrow^4 T_2$ для иона Mn^{4+} [133]. Спектр регистрации люминесценции показал явное свечение всех полученных образцов в диапазоне от 631 нм до 695 нм с тремя максимумами излучения 641 нм, 654 нм и 667 нм. которые характерны для $2E \rightarrow^4 A_2$переходов [133].

Сравнивая люминесцентные характеристики полученных образцов, можно отметить, что интенсивность люминесценции образцов, полученных с применением внедрения раствора активатора в смесь реагентов матрицы, лучше, чем у образцов, полученных с применением сухой гомогенизации реагентов и активатора. Тем не менее, составы, в которых в качестве активатора использовался оксид марганца, проявляют большую интенсивность свечения в сравнении с составами с применением карбоната марганца. Исходя из этого, можно сказать, что оптимальная гомогенизация активатора по объему образца происходит при использовании водного раствора соли $MnSO_4$ в воде в качестве активатора, вводимого в смесь реагентов матрицы. Такое введение активатора обеспечивает относительное равномерное распределение ионов марганца по объему образца в процессе его смачивания раствором [134].

Оценивая группы образцов, полученных из микронных и нанопорошков алюминия, следует отметить, что интенсивность свечения образцов из микронных порошков алюминия примерно в 2 раза выше в сравнении с образцами из нанопорошков алюминия, что обуславливается большей концентрацией примесей железа в исходном нанопорошке алюминия и соответственно в конечном продукте. Элементный состав, характеризующий количество примеси железа в образцах, полученных с применением водного раствора $MnSO_4$, представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Элементный состав образцов, вес. %

Элемент	**Образец**	
	1	4
Al	77,268	81,192
Ca	22,377	18,570
Fe	0,159	0,065
Mn	0,196	0,173

Из таблицы 3.4 видно, что наблюдается небольшое смещение весового соотношения элементов в сторону алюминия, что также подтверждается наличием фазы оксида алюминия в составе конечного продукта. Вероятно, кальций-борсодержащая фаза, образуемая при взаимодействии оксида кальция с продуктами распада борной кислоты, при расплаве испаряется или мигрирует в стенки тигля, что обеспечивает смещение атомарного соотношения в сторону алюминия. Доля марганца в составе конечного продукта примерно сопоставима для образцов из микронного и нанопорошка алюминия. Кроме того, данные из таблицы 3.4 показывают, что образец из нанопорошка алюминия содержит примерно в 3 раза больше железа, чем образец из микронного порошка алюминия, что обусловлено наличием железа в составе исходного нанопорошка алюминия и связано с технологическими особенностями его получения.

Характеристика цветности излучения полученных образцов представлена в соответствии с международной колориметрической системой цветового пространства CIE 1931 xy. Результаты расчета цветовых координат представлены в таблице 3.5, а также на рисунке 3.20.

Таблица 3.5 – Параметры цветовых координат полученных образцов

Образец №	**Тип порошка алюминия**	**Тип активатора**	**Цветовые координаты**	
			x	**y**
1	Микро	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	0,7225	0,2775
2	Микро	MnO_2	0,7214	0,2785
3	Микро	$MnCO_3$	0,7213	0,2786
4	Нано	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	0,7220	0,2780
5	Нано	MnO_2	0,7210	0,2789
6	Нано	$MnCO_3$	0,7214	0,2786

Расположение полученного цвета для всех образцов в цветовом пространстве CIE 1931 показано на рисунке 3.20.

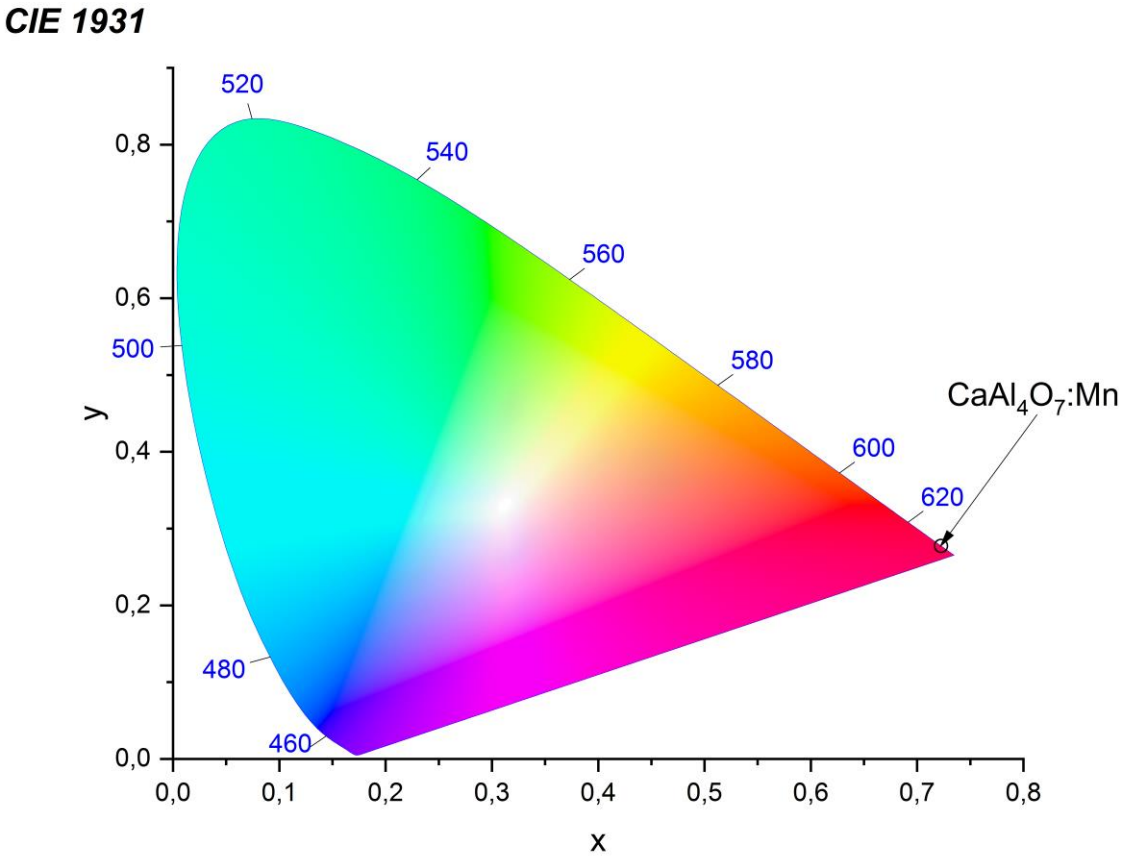


Рисунок 3.20 – Цвет пространства CIE 1931

Как видно из рисунка 3.20, все полученные образцы проявляют практически идентичное красное свечение люминесценции.

Для оценки фазового состава полученных материалов в работе применялся рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы полученных образцов представлены на рисунке 3.21.

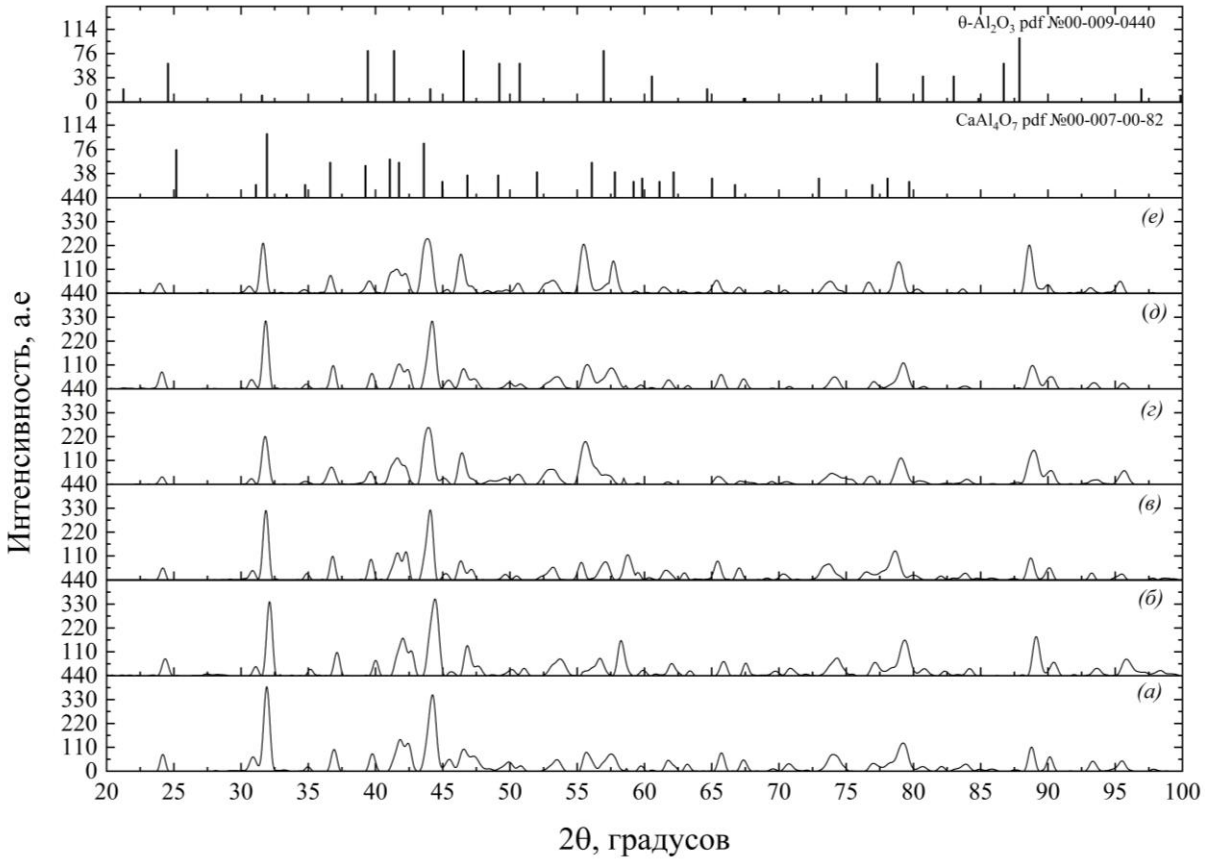


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы полученых образцов: а – из нп Al с MnO_2, б – из мк Al с MnO_2, в – из нп Al с $MnCO_3$, г – из мк Al с $MnCO_3$, д – из нп Al с $MnSO_4$, е – из мк Al с $MnSO_4$

На полученных дифрактограммах видно, что во всех исследуемых образцах имеется окристаллизованная фаза $CaAl_4O_7$, также во всех полученных образцах наблюдается небольшая доля фазы тэта-оксида алюминия. Интенсивность рефлексов диалюмината кальция у образцов, полученных из нанопорошка алюминия, выше, чем у образцов, полученных с применением микронного порошка. А интенсивность рефлексов фазы θ-Al_2O_3 у образцов, полученных из микронного порошка алюминия, выше в сравнении с нанопорошком. Притом интенсивность рефлексов тэта-оксида алюминия у образцов из нанопорошка примерно сопоставима, а у микронных порошков наибольшая интенсивность рефлексов фазы наблюдается у образца, полученного с применением раствора $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Стоит также отметить, что интенсивность двух основных рефлексов диалюмината кальция в случае применения активатора оксида марганца (MnO_2)

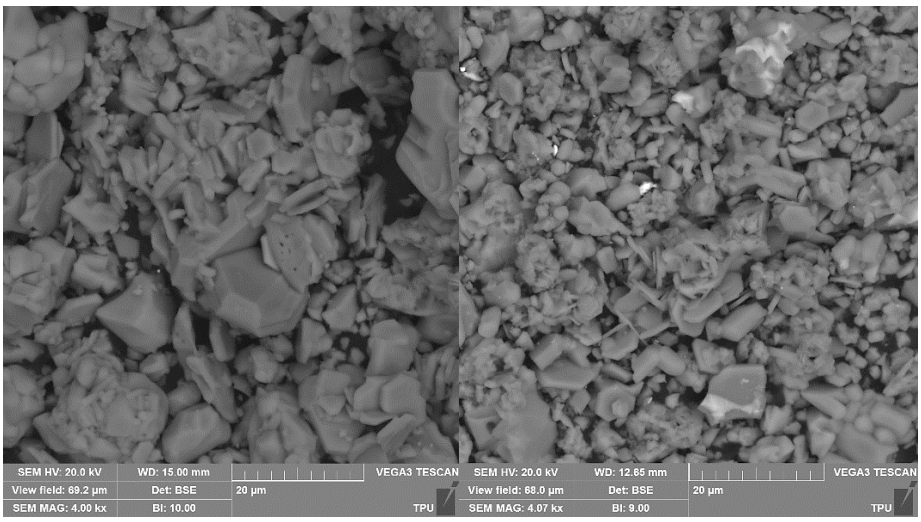
выше, чем у образцов с активаторами $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ и $MnCO_3$ как для образцов из микронного, так и для образцов из нанопорошка алюминия.

Анализируя полученные результаты, можно выделить некоторые особенности, связанные с исследуемым методом получения люминесцентного материала.

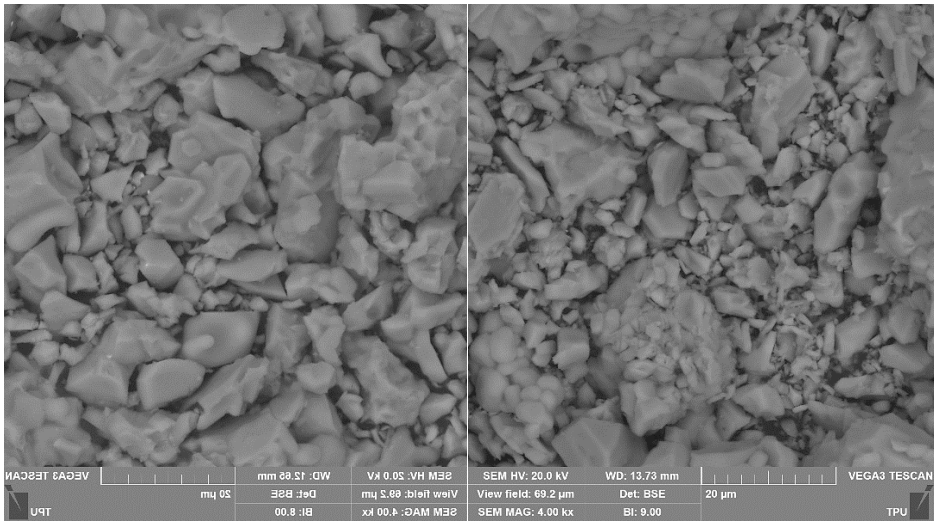
Как было отмечено, во всех полученных образцах присутствует θ-Al_2O_3. Образование этой фазы из частиц наноразмерного и микронного порошка алюминия показано при исследовании процессов фазообразования $CaAl_4O_7$ в предыдущем подразделе. Наличие же ее в конечном продукте обусловлено частичным расходованием кальцийсодержащего компонента на формирование промежуточных боратов кальция, что приводит к избытку непрореагировавшего оксида алюминия [135].

Пониженная интенсивность рефлексов θ-Al_2O_3 и повышенная интенсивность фазы целевого продукта в образцах из нанопорошков свидетельствует о получении лучшей кристаллической структуры материала, более однородном протекании реакции по объему образца и большему выходу конечного продукта при использовании нанопорошка алюминия. Данные особенности могут объясняться преимуществами нанопорошковых материалов, а именно большим энерговыделением в ходе окисления алюминия и большей контактной площадью миграции ионов в твердофазном синтезе за счет значительно меньшего размера частиц порошка и их высокой реакционной способности [136].

На рисунке 3.22 показана морфология полученных образцов из микронного (образец 1 и 2, таблица 3.5) и из наноразмерного (образцы 4 и 5, таблица 3.5) порошков алюминия.



(а) *(б)*



(в) *(г)*

Рисунок 3.22 – Изображения растровой электронной микроскопии полученных образцов: а) из Almк с активатором MnO_2, б) из Almк с активатором $MnSO_4$, в) из Alнп с активатором MnO_2, г) из Alнп с активатором $MnSO_4$

Согласно результатам электронной микроскопии, продукты синтеза представляют собой достаточно рыхлую структуру, состоящую из отдельных кристаллитов неправильной формы со следами огранения. При этом продукты синтеза с активирующей добавкой на основе сульфата марганца обладают более рыхлой структурой и меньшим числом крупных спеченных частиц, чем образцы с активирующей добавкой оксида марганца. Этот результат обусловлен тем, что процесс синтеза алюмината кальция с легирующей добавкой в виде оксида марганца идет путем непосредственного спекания исходных реактивов с оксидом

марганца. В случае использования сульфата марганца при нагревании происходит его разложение с образованием газообразного оксида серы и оксида марганца, способствуя незначительному разрыхлению образца, что и наблюдается по результатам микроскопии.

Для исследования параметров кристаллической структуры люминесцентного материала $CaAl_4O_7:Mn^{4+}$ были подготовлены образцы на основе Alнп и Alмк. Для учета влияния H_3BO_3 на кальцийсодержащий реагент и предотвращения появления остаточной фазы Al_2O_3 образцы подготовлены с избытком $Ca(OH)_2$, который составил 10 масс. % от стехиометрического количества $Ca(OH)_2$, Температура и время выдержки твердофазного синтеза составили 1350 ℃ и 4 часа соответственно. В таблице 3.6 представлены результаты параметров кристаллической структуры и области когерентного рассеяния исследуемых материалов, полученные при обработке рентгеновских дифрактограмм методом Ритвельда.

Таблица 3.6 – Параметры кристаллической структуры $CaAl_4O_7:Mn^{4+}$

Изначальный состав, г		**Фаза**	**Параметры кристаллической решетки**	**Область когерентного рассеяния, нм**
Alнп	2,077	$CaAl_4O_7$	a = 12,879 Å, b = 8,878 Å, c = 5,435 Å, α = 90°, β = 106,998°, γ = 90°	557,6
$Ca(OH)_2$	1,523			
Alмк	2,077	$CaAl_4O_7$	a = 12,859 Å, b = 8,867 Å, c = 5,432 Å, α = 90°, β = 106,890°, γ = 90°	438,4
$Ca(OH)_2$	1,523			

Как видно из таблицы 3.6, использование нанопорошка Al при синтезе $CaAl_4O_7$ повысило область когерентного рассеяния частиц (с 438,4 нм до 557,6 нм) по сравнению с образцом из микронного порошка Al. В то же время размер частиц порошка Al не сильно повлиял на параметры решетки. Отклонение по параметру a составило 0,15 %, по параметру b – 0,12 % и по параметру c – 0,06 %. Угол β изменился на 0,1 % при переходе от наноразмерного к микронному порошку Al при синтезе исследуемой фазы.

3.2.3 Твердофазный синтез $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$

Закономерности и эффекты, описанные в подразделах 3.2.1 и 3.2.2, также могут быть применены при синтезе схожей фазы алюмината кальция, а именно гексаалюмината кальция $CaAl_{12}O_{19}$.

На основании данных подраздела 3.2.1 установлено отсутствие фазы гексаалюмината кальция при исследовании фазовой динамики системы $Ca(OH)_2$–Alнп в температурном интервале 25–1350 ℃ со скоростью нагрева 30 ℃/мин, несмотря на смещение равновесия системы относительно фазы $CaAl_4O_7$ в сторону алюминия. Отсутствие фазы $CaAl_{12}O_{19}$ в рамках эксперимента свидетельствует о необходимости большего времени выдержки исходных компонентов при ее формировании. Учет формирования фазы $Ca_3B_2O_6$ при использовании плавня (H_3BO_3) в процессе синтеза люминофоров имеет более существенное влияние при получении $CaAl_{12}O_{19}$ ввиду меньшего содержания Ca в составе реагентов в сравнении с $CaAl_4O_7$. Учитывая данные подраздела 3.2.2, внедрение активатора раствором в состав инертной части реагентов должно также обеспечивать равномерность распределения активатора по объему конечного продукта $CaAl_{12}O_{19}$.

Для исследования специфики синтеза $CaAl_{12}O_{19}$ в рамках раздела получены образцы $CaAl_{12}O_{19}$ с применением наноразмерного и микронного порошков алюминия, а также микронного оксида алюминия при температуре 1300 ℃ и 1400 ℃. Составы и параметры синтеза приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Состав и температурные режимы синтеза образцов $CaAl_{12}O_{19}$

Образец	**Содержание реагентов, г**						**Параметры синтеза**
	Alнп	**Alмк**	**Al_2O_3**	**$Ca(OH)_2$**	**H_3BO_3**	**$MnSO_4 \cdot 5H_2O$**	
CA6_1	2,425	–	–	0,554	0,25	0,009	Температура синтеза 1400 ℃. Время выдержки 4 ч. Скорость нагрева 5 ℃/мин.
CA6_2	–	2,425	–	0,554	0,25	0,009	
CA6_3	–	–	4,581	0,554	0,25	0,009	
CA6_4	2,425	–	–	0,703	0,25	0,009	Температура синтеза 1300 ℃. Время выдержки 4 ч. Скорость нагрева 5 ℃/мин.
CA6_5	–	2,425	–	0,703	0,25	0,009	
CA6_6	–	–	4,581	0,703	0,25	0,009	

На рисунке 3.23 представлены дифрактограммы образцов CA6_1 – CA6_6.

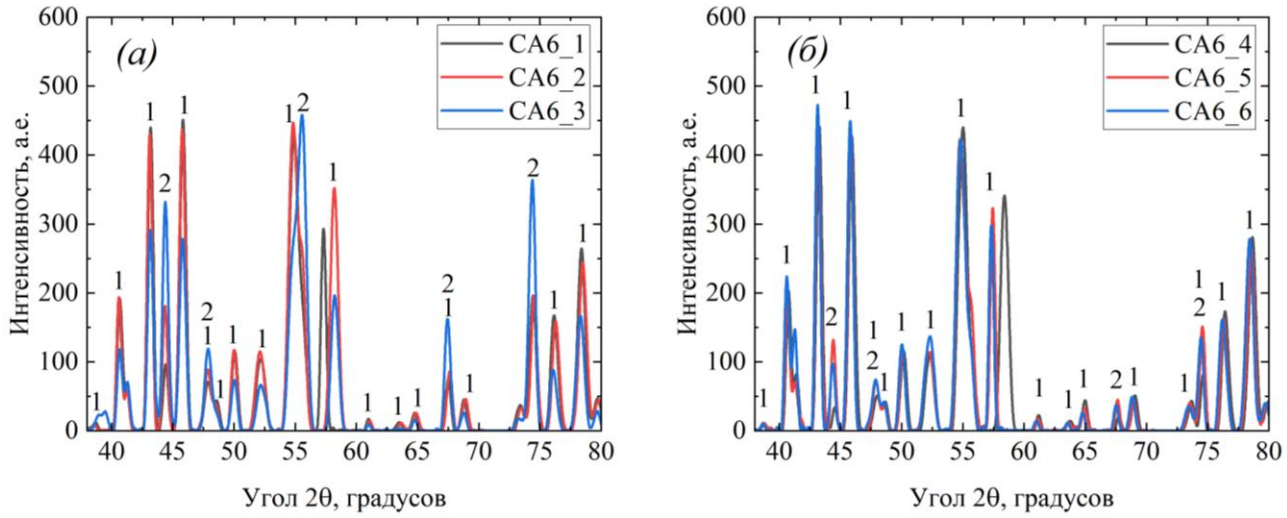


Рисунок 3.23 – Дифрактограммы образцов, полученных при температуре 1400 ℃ (а) и 1300 ℃ (б), с фазовым составом: 1 – $CaAl_{12}O_{19}$, 2 – α-Al_2O_3

Как видно из рисунка 3.23а, при синтезе $CaAl_{12}O_{19}$ без учета вклада борной кислоты в фазообразование конечных продуктов помимо целевой фазы $CaAl_{12}O_{19}$ образуется также избыток α-Al_2O_3. Для оценки количественного фазового состава был использован метод Ритвельда. Результаты анализа представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Фазовый состав и параметры кристаллической структуры образцов $CaAl_{12}O_{19}$

Образец	**Фаза**	**Содержание фазы, %**	**Параметры кристаллической решетки**
CA6_1	$CaAl_{12}O_{19}$	88,10	a = 5,5579 Å, b = 5,5579 Å, c = 21,9192 Å, α=90°, β = 90°, γ = 120°
	Al_2O_3	11,90	a = 4,7601 Å, b =4,7601 Å, c =12,9954 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
CA6_2	$CaAl_{12}O_{19}$	78,18	a = 5,5601 Å, b =5,5601 Å, c =21,9218 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
	Al_2O_3	21,82	a = 4,7617 Å, b = 4,7617 Å, c = 12,9993 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
CA6_3	$CaAl_{12}O_{19}$	83,32	a = 5,5579 Å, b = 5,5579 Å, c = 21,9192 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
	Al_2O_3	16,68	a = 4,7601 Å, b = 4,7601 Å, c = 12,9954 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°

Продолжение таблицы 3.8

Образец	**Фаза**	**Содержание фазы, %**	**Параметры кристаллической решетки**
CA6_4	$CaAl_{12}O_{19}$	94,00	a = 5,5579 Å, b = 5,5579 Å, c =21,9096 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
	Al_2O_3	6,00	a = 4,7617 Å, b = 4,7617 Å, c = 12,9992 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
CA6_5	$CaAl_{12}O_{19}$	84,57	a = 5,5563 Å, b = 5,5563 Å, c = 21,9044 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
	Al_2O_3	15,43	a = 4,7581 Å, b = 4,7581 Å, c = 12,9900 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
CA6_6	$CaAl_{12}O_{19}$	89,57	a = 5,5588 Å, b = 5,5588 Å, c = 21,9211 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°
	Al_2O_3	10,43	a = 4,7600 Å, b = 4,7600 Å, c = 12,9992 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°

В случае образцов CA6_1 и CA6_2 наблюдается наличие α-Al_2O_3, согласующееся с моделью фазообразования, предложенной для $CaAl_4O_7$, и объясняющееся появлением промежуточной фазы $Ca_3B_2O_6$, частично забирающей из системы долю CaO, что приводит к избытку в системе Al_2O_3. При рассмотрении вспомогательных фаз образца CA6_3, синтезированного из микронных оксидов, также наблюдается фаза Al_2O_3. Учитывая наличие фазы Al_2O_3 в исходных компонентах, синтез $CaAl_{12}O_{19}$ может протекать с образованием триоксидных фаз в системе ($CaO–Al_2O_3–B_2O_3$). В случае применения порошков алюминия недостаток кислорода в системе при промежуточных температурах синтеза препятствует образованию триоксидных фаз, вынуждая взаимодействовать находящиеся в системе оксиды B_2O_3 и CaO. Однако при использовании оксидной фазы алюминия в качестве реагента Al_2O_3 также может участвовать в синтезе борсодержащей фазы при промежуточных температурах нагрева, что вносит различие в фазовом составе продуктов синтеза. Анализируя фазовый состав, следует отметить, что наибольший выход целевой фазы имеет образец (CA6_1), полученный с применением Alнп. В случае образца, полученного из микронного

Al_2O_3 (CA6_3), доля $CaAl_{12}O_{19}$ на 4,78 % меньше, что может объясняться как низкой реакционной способностью исходных компонентов и более длительным процессом диффузии, так и отличным механизмом фазообразования промежуточных соединений. В случае использования Almк выход $CaAl_{12}O_{19}$ составил 78,18 %, что также указывает на низкую реакционную способность микронных частиц алюминия, покрытых устойчивой оксидной оболочкой.

На рисунке 3.23б показаны дифрактограммы образцов, в исходный состав которых внесен дополнительный $Ca(OH)_2$, рассчитанный из учета 75 % от используемой H_3BO_3, приходящийся на образование фазы $Ca_3B_2O_6$. Из рисунка видно, что внесение дополнительного кальцийсодержащего компонента способствует снижению доли фазы Al_2O_3 с учетом уменьшения интенсивности рефлексов данной фазы в сравнении с рисунком 3.23а, а также приводит к выравниванию интенсивности рефлексов целевой фазы во всех образцах, что свидетельствует о положительном влиянии добавки не только на системы с металлическим алюминием, но и на оксидную систему. И таблицы 3.8 видно, что сохраняется общая закономерность по выходу конечного продукта. Наибольший выход фазы $CaAl_{12}O_{19}$, равный 94 %, также характерен для образца из Alнп (CA6_4), а наименьший для образца из Almк (CA6_5). Несмотря на корректировку исходного состава по $Ca(OH)_2$, в образцах все еще присутствует фаза Al_2O_3, что объясняется недостаточностью доли внесенного $Ca(OH)_2$ для компенсации фазообразования $Ca_3B_2O_6$. Наличие остаточного Al_2O_3 также указывает на отсутствие других путей ухода B_2O_3 из системы (испарение, сублимация, диффузия расплава в стенки тигля). Также стоит отметить, что, несмотря на снижение температуры синтеза до 1300 °C, во всех рассматриваемых образцах сформирована целевая структура гексаалюмината, что говорит о достаточности данного температурного режима.

Из таблицы 3.8 также видно, что отклонение параметров кристаллической решетки $CaAl_{12}O_{19}$ для рассматриваемых образцов несущественно.

Спектры возбуждения и излучения люминесценции для образцов CA6_1 – CA6_6 представлены на рисунке 3.24.

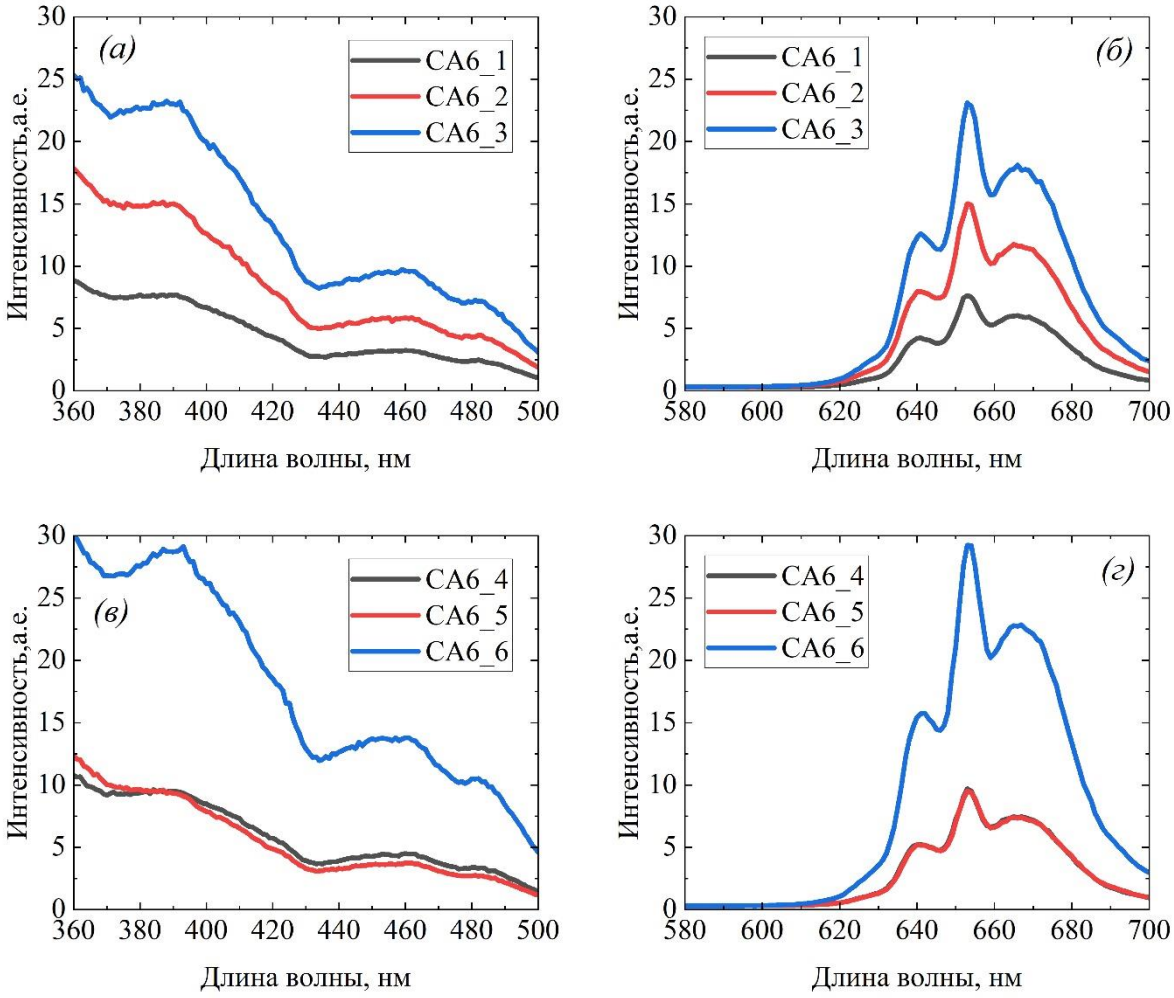


Рисунок 3.24 – Спектры люминесценции: а – спектры возбуждения образцов CA_1 – CA_3 при длине волны регистрации 653 нм, б – спектры излучения образцов CA_1 – CA_3 при возбуждении длиной волны 390 нм, в – спектры возбуждения образцов CA_4 – CA_6 при длине волны регистрации 653 нм, г – спектры излучения образцов CA_4 – CA_6 при возбуждении длиной волны 390 нм

Анализируя характер спектров люминесценции (рис. 3.24) синтезируемых алюминатов, стоит отметить, что при температуре синтеза 1400 °С более интенсивной люминесценцией обладает образец, полученный с применением оксида алюминия (CA6_3), а наименьшая интенсивность люминесценции наблюдается у образца, полученного из нанопорошка алюминия (CA_1). Интенсивность образца из микронного порошка алюминия показывает промежуточные значения. Такое распределение интенсивности в образцах объясняется большим содержанием примесного железа в составе металлических

порошков алюминия. Переход к температуре синтеза 1300 °С и корректировка соотношения реагентов (рис. 3.24, б и г) (образцы СА6_4 – СА6_6) приводит к повышению интенсивности в случае образцов из оксида алюминия (СА6_6) и нанопорошка алюминия (СА6_4) и значительному снижению интенсивности образца из микронного алюминия (СА6_5). Повышение интенсивности в случае образцов СА6_4 и СА6_6 обусловлено увеличением доли целевой люминесцентной фазы в составе конечного продукта. Снижение же интенсивности люминесценции образца СА6_5, вероятно, обусловлено повышением доли недоокисленных алюминиевых агломератов при снижении температуры синтеза, образуемых вследствие специфики механизма окисления микронного порошка алюминия.

Данные, отражающие примесный состав компонентов, получены при исследовании элементного состава методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии образцов СА6_1 – СА6_3 и представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Элементный состав образцов, масс. %

Элемент	**Образец**		
	СА6_1	**СА6_2**	**СА6_3**
Ca	8,230	7,108	8,093
Al	91,059	92,566	91,702
Mn	0,170	0,131	0,129
Fe	0,541	0,195	0,076

Данные элементного анализа (табл. 3.9) отражают примесное содержание железа и согласуются с характером величины интенсивности люминесценции в рассматриваемых образцах.

3.3 Выводы по главе 3

1. В зависимости от мольного соотношения Al/Al_2O_3, где Al представлен наноразмерной фазой, а Al_2O_3 – микронной, реакция СВС протекает с разной скоростью. При мольном соотношении 2:1 реакция протекает не в полном объеме (затухает), для соотношения 4:1 реакция протекает по всему объему материала

достаточно быстро. Более оптимальными являются соотношения 3:1 и 22:9, при которых время протекания реакции составляет примерно 8 и 35 с соответственно.

2. Выявлено, что повышение доли плавня H_3BO_3 с 5 масс. % до 10 масс. % от массы конечного продукта при реализации СВС препятствует диффузии кислорода вглубь структуры материала и ухудшает качество конечного продукта.

3. Установлено, что добавление небольшого количества (2,5 масс. % от массы конечного продукта) окислителя $NaClO_4$ в систему способствует окислению значительной доли имеющегося алюминия, но приводит к окислению ионов активатора.

4. Исследованы процессы фазообразования алюминатов кальция в системах $Ca(OH)_2$–Alнп, $Ca(OH)_2$–Alмк и $Ca(OH)_2$–γ-Al_2O_3 с применением метода in situ РФА. Согласно полученным данным, фазовые переходы для системы $Ca(OH)_2$–Alнп протекают согласно последовательности химических реакций (3.11):

$$\begin{gathered}
Ca(OH)_2 + Alнп \xrightarrow{450–528\ ^\circ C} CaO + H_2O + Alнп + CO_2 \xrightarrow{450–800\ ^\circ C} \\
CaCO_3 + Alнп + O_2 \xrightarrow{708–845\ ^\circ C} CaCO_3 + \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{800–905\ ^\circ C} \\
CaO + CO_2 + \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{905–1150\ ^\circ C} CaO + \delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1150–1270\ ^\circ C} \\
CaAl_2O_4 + CaO + \delta\text{-}Al_2O_3 + \theta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1270–1350\ ^\circ C} \\
CaAl_2O_4 + CaAl_4O_7 + CaO + \delta\text{-}Al_2O_3 + \theta\text{-}Al_2O_3.
\end{gathered} \tag{3.11}$$

В системе $Ca(OH)_2$–Alмк согласно последовательности химических реакций (3.12):

$$\begin{gathered}
Ca(OH)_2 + Alмк \xrightarrow{450–500\ ^\circ C} CaO + H_2O + Alммк + CO_2 \xrightarrow{450–730\ ^\circ C} \\
CaCO_3 + Alмк(\textit{расплав}) \xrightarrow{730–845\ ^\circ C} \\
CaO + CO_2 + Alмк(\textit{расплав}) + O_2 \xrightarrow{1200–1230\ ^\circ C} CaO + \delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1230\ ^\circ C} \\
CaO + \delta\text{-}Al_2O_3 + CaAl_2O_4 + CaAl_4O_7 \xrightarrow{1230–1320\ ^\circ C} \\
CaO + \delta\text{-}Al_2O_3 + \theta\text{-}Al_2O_3 + \alpha\text{-}Al_2O_3 + CaAl_2O_4 + CaAl_4O_7 \xrightarrow{1320–1350\ ^\circ C} \\
CaO + \theta\text{-}Al_2O_3 + \alpha\text{-}Al_2O_3 + CaAl_2O_4 + CaAl_4O_7.
\end{gathered} \tag{3.12}$$

В системе $Ca(OH)_2$–γ-Al_2O_3 согласно последовательности химических реакций (3.13):

$$\begin{gathered}
Ca(OH)_2 + \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{480\ ^\circ C} CaO + H_2O + \gamma\text{-}Al_2O_3 + CO_2 \xrightarrow{480–750\ ^\circ C} \\
CaCO_3 + \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{750–950\ ^\circ C} CaO + CO_2 + \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1000–1200\ ^\circ C} \\
CaO + \delta\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1200–1230\ ^\circ C} \\
CaO + \delta\text{-}Al_2O_3 + CaAl_2O_4 + Ca_3Al_2O_6 \xrightarrow{1230–1280\ ^\circ C} \\
CaO + \delta\text{-}Al_2O_3 + \alpha\text{-}Al_2O_3 + CaAl_2O_4 + Ca_3Al_2O_6 \xrightarrow{1280–1350\ ^\circ C} \\
CaO + \alpha\text{-}Al_2O_3 + CaAl_2O_4 + Ca_3Al_2O_6.
\end{gathered} \tag{3.13}$$

5. Исследование процессов влияния борной кислоты на фазообразование алюминатов кальция в системе $Ca(OH)_2$–Alнп показало, что образованная при плавлении H_3BO_3 стеклофаза B_2O_3 формирует защитный слой на поверхности частиц гидроксида кальция, препятствуя диффузии атмосферного CO_2 и значительно снижая интенсивность нежелательного образования $CaCO_3$ в температурном диапазоне 480–550 °C.

6. Получен люминесцентный материал $CaAl_4O_7:Mn^{4+}$ с применением порошков металлического алюминия. Использование нанопорошков Al положительно сказывается на доле выхода конечного продукта, кристалличности, а также степени дисперсности конечного продукта в сравнении с микронным порошком.

7. На основании свойств полученных люминофоров оценена эффективность способов внедрения активатора Mn в структуру основных реагентов. Наилучший результат достигается при смачивании реагентов раствором активатора, что позволяет достичь высокую однородность распределения активатора по объему образцов за короткое время в сравнении с механическим смешиванием сухих реагентов матрицы и активатора.

Глава 4 Синтез вольфраматов и молибдатов щелочноземельных металлов

4.1 Твердофазный синтез вольфраматных систем

4.1.1 Динамика фазообразования системы $ZnO–WO_3$

Ввиду значительного увеличения объема металлического порошка вольфрама исследование динамики фазообразования методом in situ РФА в системе ZnO–W затруднительно. Это обусловлено тем, что вследствие резкого расширения нагреваемого порошкового образца возникают волнообразные искажения поверхности, что провоцирует рассеяние рентгеновских волн и искажает дифракционные картины. В связи с этим исследование динамики фазообразования, направленное на определение начальных температур синтеза целевой фазы $ZnWO_4$ и характерных фазовых изменений, проведено в системе $ZnO–WO_3$, не подверженной резкому расширению.

В результате эксперимента получена серия дифрактограмм, характеризующих зависимость изменения дифракционной картины кристаллической структуры материалов образца от температуры. Данная зависимость представлена на рисунке 4.1.

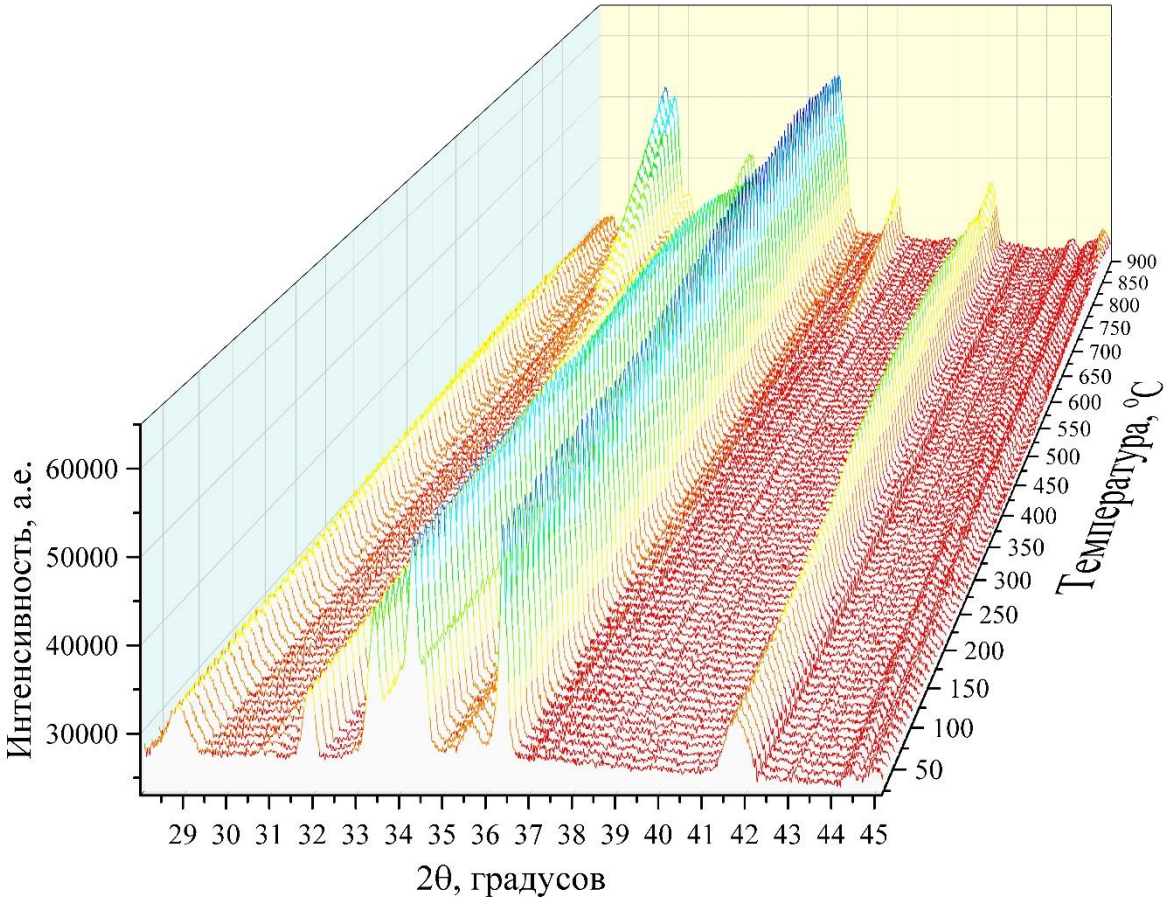


Рисунок 4.1 – Серия дифрактограмм в диапазоне углов 2θ от 25° до 42° при нагреве образца от 25 до 900 °C

Из рисунка 4.1 видно, что с ростом температуры кристаллическая структура материалов образца начинает меняться. Возрастает интенсивность рефлексов, расположенных в диапазонах углов 2θ 28,5–29,5°; 33–34°; 34–35°; 41–43°. Наблюдается появление новых рефлексов в диапазонах углов 2θ 29,5–31,5° и 33,5–34,5° при достижении образцом температур порядка 700 °C и 500 °C соответственно.

Для анализа изменения фазового состава материала выбраны 4 дифракционные картины, наиболее точно показывающие изменение положения и формы рефлексов материала в процессе нагрева. Выбранные дифрактограммы соответствуют температурам 25, 605, 757 и 900 °C и представлены на рисунке 4.2.

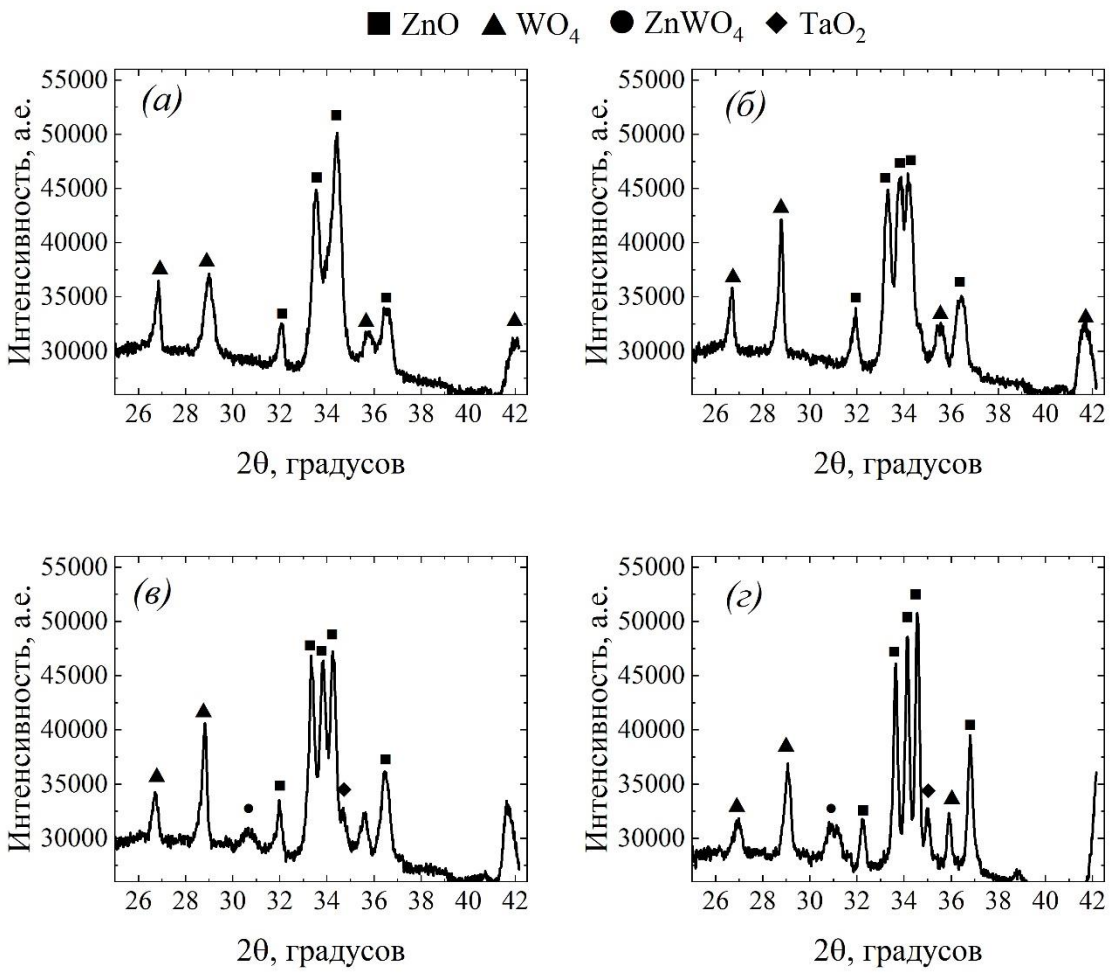


Рисунок 4.2 – Выборка дифрактограмм при температурах: а – 25 ℃, б – 605 ℃, в – 757 ℃ и г – 900 ℃

Рефлексы на рисунке 4.2а, полученные при исходной температуре 25 ℃, соответствуют изначальному составу образца ZnO и WO_3. Данные рефлексы совпадают с карточками базы ICDD PDF 4+: № 01-075-1526 для ZnO гексагональной структуры решетки и № 01-075-2072 для WO_3 моноклинной структуры.

На рисунке 4.2б, соответствующем температуре образца 605 ℃, наблюдается существенное изменение интенсивности рефлекса в углах 2θ 28,5–29,5°, а также появление нового рефлекса в углах 2θ 33,5–34,5°. Данные изменения обусловлены перестройкой кристаллической структуры WO_3. РФА показал соответствие рефлексов WO_3 в полученной дифракционной картине с рефлексами карточки PDF № 01-089-4476 для β-WO_3 орторомбической структуры, полученной при

температуре 550 ℃ [137]. Изменение структуры ZnO в сравнении с рисунком 4.2а не установлено.

Рисунок 4.2в, соответствующий температуре образца 757 ℃, в сравнении с дифракционной картиной на рисунке 4.2б устанавливает дальнейшее протекание процесса перехода WO_3 в орторомбическую фазу, выраженную более четким видом трех рефлексов в углах 2θ 33–35°. РФА показывает наибольшее соответствие исследуемой фазы WO_3 с карточкой PDF № 01-089-4480 для орторомбической структуры WO_3 при температуре 700 ℃ [137]. Изменение кристаллической структуры для ZnO в сравнении с дифрактограммой на рисунке 4.2б не установлено.

На дифрактограмме (рис. 4.2в) замечено появление рефлекса в углах 2θ 30,0–31,5°, который хорошо согласуется с рефлексом, соответствующим карточке PDF № 01-089-7624 для $ZnWO_4$ моноклинной структуры. Данный факт является свидетельством начала образования фазы $ZnWO_4$ из исходных компонентов в температурном диапазоне 700–750 ℃. На рисунке 4.2в также виден процесс начала возникновения рефлекса при угле 34,4°, который возникает вследствие постепенного испарения танталовой подложки при высокой температуре, дальнейшего процесса окисления тантала и включения его в исходный материал образца. Полученный рефлекс может быть описан карточкой PDF № 01-089-4773, соответствующей дельта-фазе TaO_2.

На рисунке 4.2г отражена дифракционная картина кристаллической структуры материала, соответствующая завершающей стадии процесса нагрева рассматриваемого материала. При температуре 900 ℃ наблюдается завершение перехода кристаллической структуры WO_3 в орторомбическую фазу, что выражено значительным возрастанием трех сформированных рефлексов в диапазоне углов 2θ 33,0-34,5°. Полученная фаза WO_3 так же, как и при 757 ℃ хорошо согласуется с рефлексами карточки PDF № 01-089-4480. Фаза ZnO на конец нагрева также прекрасно соотносится с карточкой PDF № 01-075-1526 для ZnO гексагональной структуры, что говорит об отсутствии изменения кристаллической структуры данного реагента на всем интервале нагрева.

На рисунке 4.2г в сравнении с рисунком 4.2в наблюдается возрастание интенсивности рефлекса при углах 2θ 30,0-31,5°, соответствующее фзе $ZnWO_4$. Возрастание интенсивности данного рефлекса говорит о продолжении протекания процесса синтеза с течением времени дальнейшего нагрева, ввиду чего возрастает его концентрация в объеме образца.

Сравнивая рисунки 4.2в и 4.2г при углах 2θ 34,6–35,2°, можно наблюдать возрастание интенсивности рефлекса, соответствующего TaO_2, что подтверждает факт начала загрязнения образца с температуры 757 ℃ и говорит о дальнейшем протекании данного процесса.

Полученные экспериментальные данные в части модификаций кристаллической структуры WO_3 хорошо согласуются с работами других исследователей, в которых установлено, что нагрев приводит к перестройке решетки из относительно стабильной моноклинной в менее стабильную орторомбическую, а затем в тетрагональную (свыше 740 °C) [138]. Кроме того, при нагревании и десорбции сорбированного кислорода и паров воды поверхностям оксидов вольфрама и оксида цинка присущи кислородные вакансии (по-видимому, образующиеся по механизму формирования дефектов Шоттки). Например, вследствие такой потери кислорода оксид цинка при нагревании меняет цвет с белого на желтый, а при охлаждении снова доокисляется кислородом воздуха и белеет.

Таким образом, при нагревании в системе $ZnO–O_2–WO_3$ формируется тетрагональная структура оксида вольфрама с кислородными вакансиями на ее поверхности, окруженная частицами оксида вольфрама с кислородными вакансиями, а также атомами кислорода воздуха. Дальнейшее длительное воздействие высокой температуры будет приводить к захвату молекул кислорода вакансиями на поверхностях оксидов и их сокристаллизации в вольфрамат цинка [139].

Данные, полученные в ходе эксперимента, могут быть применены в приложении к системе ZnO–W. Процессы окисления нанопорошка вольфрама начинают происходить при температуре 400 ℃, и наиболее интенсивно процесс

окисления протекает в области температур от 470 до 610 ℃ [140]. Характерные условия твердофазного синтеза, при котором рост температуры в рабочей камере печи происходит постепенно, вероятнее всего, металлические порошки вольфрама при окислении формируют орторомбическую сингонию WO_3. Дополнительная теплота, выделяемая в результате реакции окисления, идет на нагрев материала образца свыше температуры образования $ZnWO_4$ (700–750 ℃), что инициирует частичный СВС целевой фазы по объему материала.

4.1.2 Твердофазный синтез вольфраматных систем

Для подтверждения эффекта протекания частичной СВС в структуре образцов с металлическим порошком вольфрама, а также для оценки скорости формирования целевой фазы $ZnWO_4$ в данных системах в работе проведена серия экспериментов, в которых вольфрамат цинка синтезировался при различных температурах с выдержкой в диапазоне от 0 до 4 часов твердофазным методом. Из предыдущего подраздела установлено, что вольфрамат цинка начинает формироваться при температурах, превышающих 700 ℃, поэтому в качестве минимальной температуры синтеза была принята температура 800 ℃. Температурные режимы представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Температурные режимы твердофазного синтеза вольфрамата цинка

Образец	**Исходная система**	**Скорость нагрева**	**Температура выдержки**	**Время выдержки**	**Скорость остывания**
IA	$ZnO – WO_3$	10 ℃/мин	800 ℃	0 ч	5 ℃/мин
			800 ℃	1 ч	
			800 ℃	2 ч	
			800 ℃	4 ч	
			900 ℃	4 ч	
			1000 ℃	0 ч	
			1000 ℃	1 ч	
			1000 ℃	2 ч	
			1000 ℃	4 ч	
			1100 ℃	4 ч	

Продолжение таблицы 4.1

Образец	**Исходная система**	**Скорость нагрева**	**Температура выдержки**	**Время выдержки**	**Скорость остывания**
IB	ZnO – Wмк	10 °С/мин	800 °С	0 ч	5 °С/мин
			800 °С	1 ч	
			800 °С	2 ч	
			800 °С	4 ч	
			900 °С	4 ч	
			1000 °С	0 ч	
			1000 °С	1 ч	
			1000 °С	2 ч	
			1000 °С	4 ч	
			1100 °С	4 ч	
IC	ZnO – Wнп	10 °С/мин	800 °С	0 ч	5 °С/мин
			800 °С	1 ч	
			800 °С	2 ч	
			800 °С	4 ч	
			900 °С	4 ч	
			1000 °С	0 ч	
			1000 °С	1 ч	
			1000 °С	2 ч	
			1000 °С	4 ч	
			1100 °С	4 ч	

Для каждого из полученных образцов был определен фазовый состав для оценки полноты протекания реакции, а также спектры возбуждения и излучения люминесценции для подтверждения люминесцентных свойств.

Исходя из результатов анализов полученных материалов сформированы 3 группы образцов, характеризующих влияние температуры и времени выдержки на конечные свойства продукта.

В первой группе рассмотрено влияние температуры выдержки при одинаковом времени выдержки. Значение времени выдержки принято равным 4 ч, что является классическим/опциональным временем для синтеза вольфраматов из оксидных исходных компонентов. Температуры выдержки образцов составили

800, 900, 1000 и 1100 °С. На рисунке 4.3 представлены данные РФА данной группы образцов.

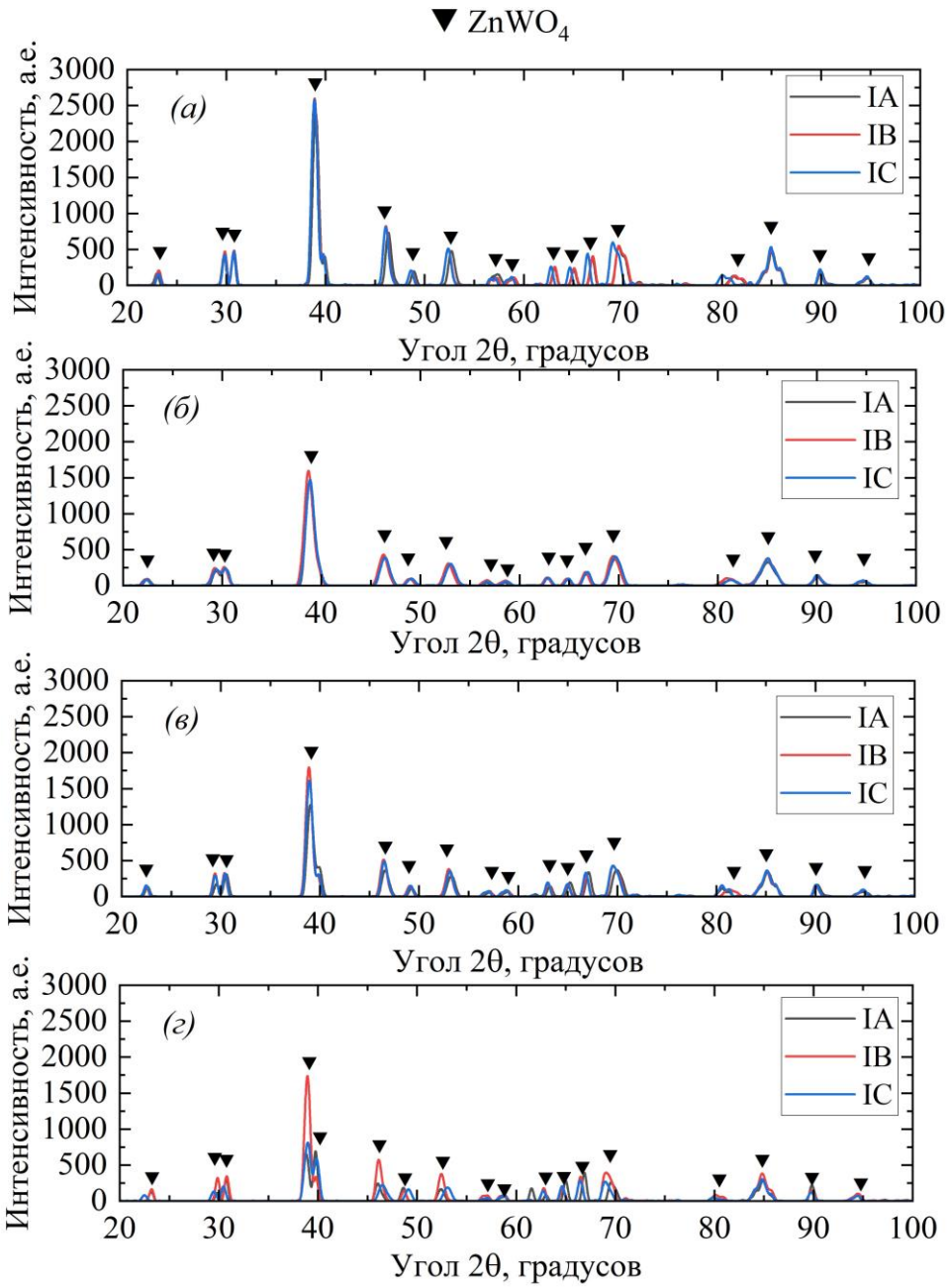


Рисунок 4.3 – Дифракционные картины серии образцов при различных температурах и времени выдержки 4 ч:
а – 800 °С, б – 900 °С, в – 1000 °С, г – 1100 °С

Сравнивая дифрактограммы при разных температурах выдержки (рис. 4.3), можно сказать, что для всех исследуемых порошковых образцов была получена исключительно целевая фаза $ZnWO_4$. С повышением температуры выдержки наблюдается падение интенсивности основных рефлексов продукта. Поскольку

рост температуры синтеза ускоряет протекание диффузионных процессов, это приводит к возрастанию дефектности кристаллической решетки материала, что провоцирует ослабевание интенсивности пиков. Ввиду возрастания скорости диффузии должен наблюдаться рост кристаллитов, что также оказывает влияние на падение интенсивности рефлексов. Видно, что при переходе от 800 ℃ (рис. 4.3а) к 900 ℃ (рис. 4.3б) происходит значительное снижение интенсивности во всех рассматриваемых системах. Данное явление может объясняться процессами сращивания разноориентированных кристаллитов, что провоцирует возникновение дефектов упаковки кристаллической структуры и повышает внутренние напряжения в поликристаллах. Все это приводит к уменьшению области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения и провоцирует снижение интенсивности излучения. Дальнейший рост температуры до 1000 ℃ (рис. 4.3в) приводит к сужению рефлексов материалов, что, согласно уравнению Шеррера, свидетельствует о возрастании среднего размера кристаллов (повышению ОКР) и объясняется снижением дефектности кристаллической структуры и внутренних напряжений сокристаллизованных поликристаллов. При температуре 1000 ℃ начинается рассогласованность поведения кристаллической структуры составов с нанопорошком, микронным порошком вольфрама и микронным порошком оксида вольфрама (VI). Из рисунка 4.3в видно, что, несмотря на сужение рефлексов, интенсивность основного рефлекса образца IA из микронного оксида вольфрама продолжает падать, тогда как интенсивность основного рефлекса образцов из микронного (IB) и нанопорошка (IC) вольфрама практически не изменяется, это свидетельствует о более дефектной структуре образца IA. Дальнейшее повышение температуры выдержки до 1100 ℃ приводит к значительному снижению интенсивности рефлексов систем из нанопорошкового вольфрама и микронного оксида вольфрама (VI) (рис. 4.3г), что является следствием аморфизации структуры при приближении температуры синтеза к температуре плавления $ZnWO_4$, которая составляет примерно 1190 ℃ [141]. В то же время система с применением микронного порошка вольфрама показывает лучшую температурную стойкость решетки, что может объясняться заторможенностью протекания диффузионных

процессов ввиду большего времени, требуемого для полного окисления микронных частиц металлического вольфрама до оксида вольфрама (VI) в сравнении с наноразмерным порошком.

На рисунке 4.4 показаны спектры возбуждения и излучения люминесценции образцов, полученных при различных температурах выдержки за время выдержки, равное 4 ч. Как видно из рисунка 4.4, исследуемые составы имеют различные максимумы интенсивности возбуждения и излучения люминесценции, что, как и в случае с алюминатами, обусловлено различным примесным составом, в особенности наличием примеси железа в образцах из микронного и нанопорошка металлического вольфрама.

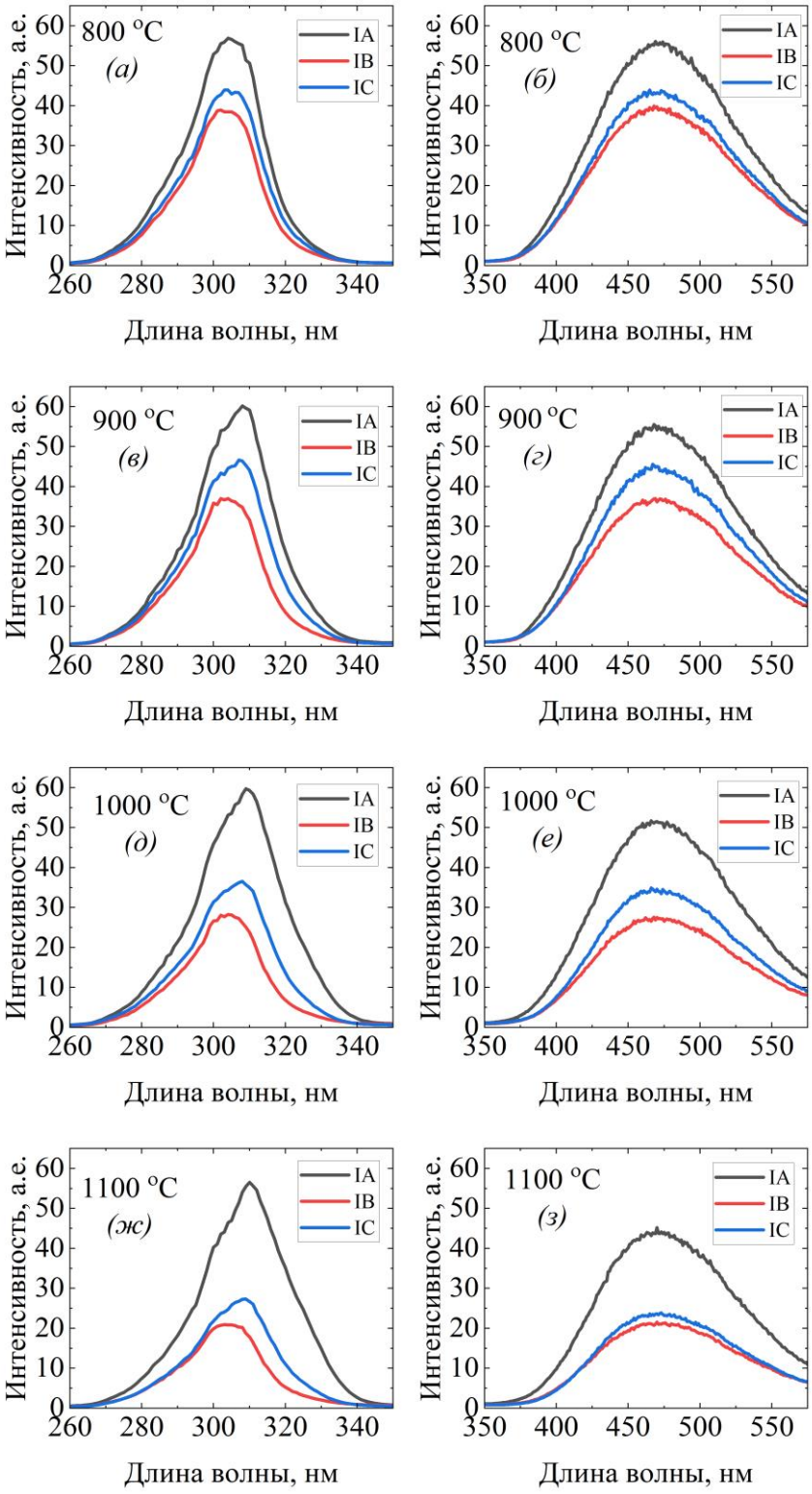


Рисунок 4.4 – Люминесценция образцов при различных температурах выдержки в течение 4 ч

Более заметны различия в изменении интенсивности у различных образцов при повышении температуры выдержки. Образец IA из оксида вольфрама при повышении температуры выдержки от 800 °Cдо 900 °C показывает незначительное падение интенсивности от 56,1 а. е. до 55,5 а. е. (изменение на 0,02 %), дальнейшее

повышение температуры выдержки образца до 1000 ℃ сопровождается более резким снижением максимума интенсивности излучения до 51,2 (изменение на 7,7 %). При дальнейшем росте температуры до 1100 ℃ тенденция к снижению интенсивности излучения сохраняется, максимум излучения люминесценции снижается до 45,2 а. е. (изменение 11,7 %).

В образце IB из микронного порошка вольфрама с возрастанием температуры выдержки наблюдается устойчивая тенденция к снижению максимума излучения. Сначала максимум спектра излучения люминесценции уменьшается с 39,3 а. е. до 36,5 а. е. (на 7,1 %) при росте температуры выдержки с 800 ℃ до 900 ℃, повышение температуры выдержки до 1000 ℃ приводит к снижению максимума спектра изучения до 26,5 а. е. (изменение на 27,4 % в сравнении со значением температуры выдержки 900 ℃), при температуре выдержки 1100 ℃ максимум спектра излучения люминесценции падает до 21,3 а. е. (изменение на 19,6 % в сравнении с предыдущим температурным значением).

В отличие от предыдущих образцов в образце из нанопорошка вольфрама IC повышение температуры выдержки с 800 ℃ до 900 ℃ приводит к небольшому возрастанию интенсивности излучения люминесценции с 43,8 а. е. до 45,5 а. е. (изменение на 3,9 %). Повышение температуры выдержки до 1000 ℃ провоцирует существенное падение максимума спектра излучения до 34,1 а. е. (падение на 25,1 %). Так же, как и в предыдущих образцах, переход от температуры выдержки 1000 ℃ к 1100 ℃ провоцирует падение интенсивности до 23,9 а. е. (на 29,9 %).

Анализируя данные по спектрам люминесценции образцов и РФА, можно сказать, что установленное поведение изменения интенсивности спектров от температуры выдержки зависит от совокупности нескольких явлений. Во-первых, с учетом того, что люминесценция $ZnWO_4$ в основном обусловлена рекомбинацией экситонов зарядового переноса на кластерах $[WO_6]^{6-}$, возникающих в результате переноса заряда между ионами кислорода и вольфрама в октаэдрической группе $[WO_6]$ [142], определенное количество дефектов решетки, представленное вакансиями на ионах O, Zn, W, может создавать дополнительные центры излучения, что благоприятно сказывается на интенсивности излучения

люминесценции [143]. В то же время избыток дефектов провоцирует безызлучательную рекомбинацию, обусловленную захватом электронов вакансиями с последующим (тепловым) фононным рассеянием. Избыток дефектов приводит к искажениям решетки, что провоцирует агломерацию частиц. Таким образом, при температурах выдержки 800–900 ℃ образованные дефекты структуры, связанные с процессами диффузионного переноса, не провоцируют существенного искажения решетки и исчезают при перестраивании решетки и росте размера частиц. Однако при температурах выдержки свыше 1000 ℃ рост скорости диффузии провоцирует избыточное образование дефектов, повышая плотность дислокаций в структуре и в конечном счете провоцируя неупорядоченность решетки, что подтверждается дифрактограммами образцов IA и IC при температуре выдержки 1100 ℃ (рис. 4.4 г). Этим эффектом объясняется существенное падение интенсивности для каждого из образцов при переходе от температуры выдержки 1000 ℃ к температуре выдержки 1100 ℃.

Значительное падение интенсивности с ростом температуры выдержки в образцах из микронного и наноразмерного порошков вольфрама объясняется не только повышенным числом собственных дефектов, но и примесными дефектами. Существенное влияние на интенсивность оказывают примесные ионы железа. Fe^{2+} замещает Zn^{2+}, действуя как центр поглощения (460 нм) и безызлучательной рекомбинации, снижая выход основной люминесценции (~470 нм) [144]. Таким образом, повышение температуры выдержки провоцирует улучшение диффузии ионов железа, позволяя им мигрировать в субституционные позиции в моноклинной решетке $ZnWO_4$ (Fe^{2+} замещает Zn^{2+}). При низких температурах выдержки ионы железа диффундируют, не так быстро занимая преимущественно интерстициальное положение, провоцируя меньшее гашение люминесценции.

Помимо влияния температуры выдержки на основе исследуемых температурных режимов синтеза можно также выделить зависимость влияния времени выдержки на исследуемые системы для температур выдержки 800 ℃ и 1000 ℃ (группы образцов 2 и 3).

На рисунке 4.5 представлены дифрактограммы группы синтезируемых образцов, полученных при температуре выдержки 800 ℃ и различном времени выдержки (0 ч (без выдержки), 1 ч, 2 ч, 4 ч).

На рисунке 4.6 представлены дифрактограммы группы синтезируемых образцов, полученных при температуре выдержки 1000 ℃ и различном времени выдержки (0 ч (без выдержки), 1 ч, 2 ч, 4 ч).

Спектры возбуждения и излучения соответствующих образцов вынесены в Приложение А и представлены на рисунках А.1 и А.2 для температур выдержки 800 ℃ и 1000 ℃ соответственно. Значения максимумов интенсивности спектра излучения и соответствующих максимумам длин волн, полученных при обработке спектров (Приложение А), представлены в таблице 4.2.

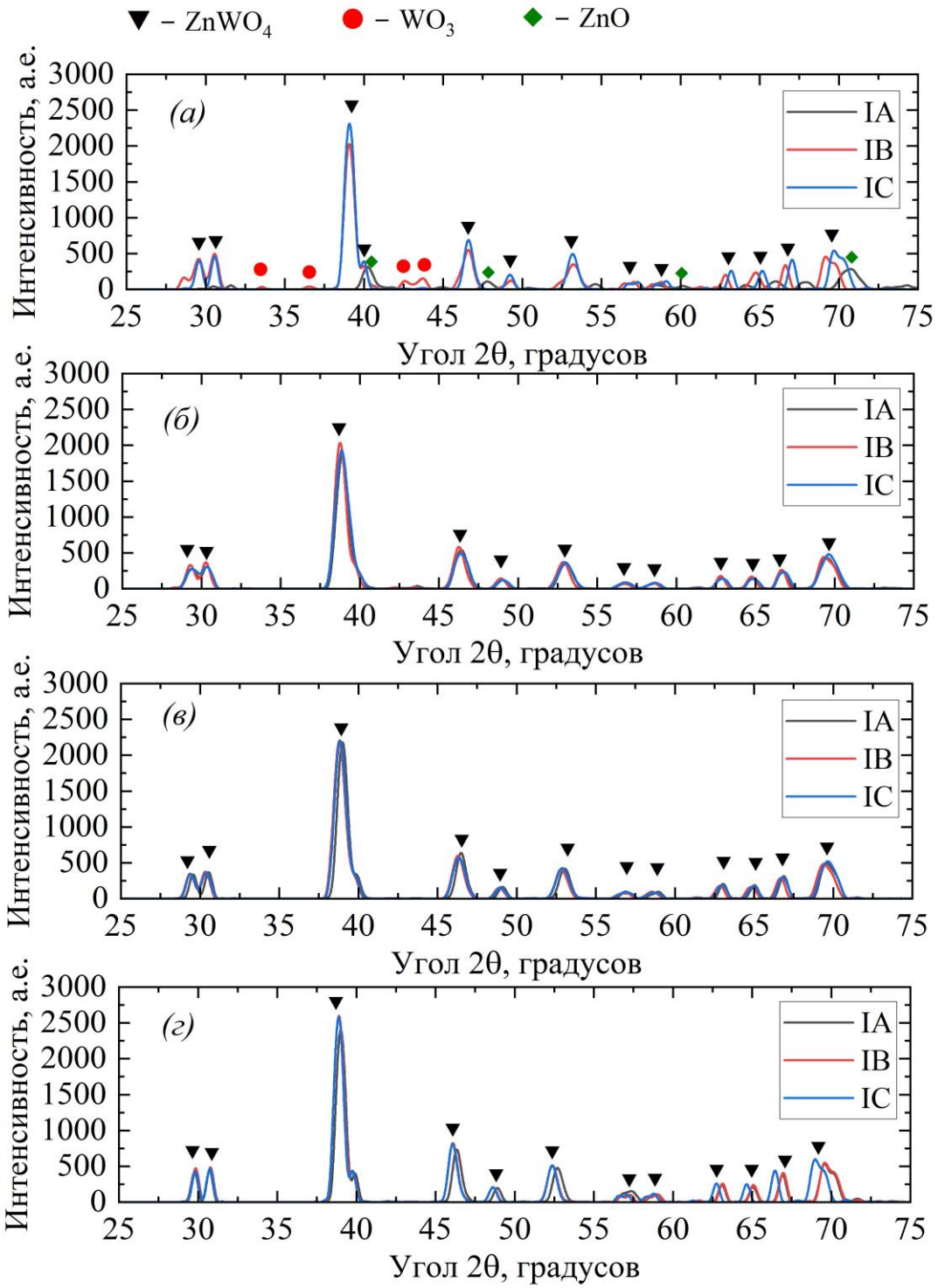


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы образцов систем IA (ZnO–WO_3), IB (ZnO–Wмк) и IC (ZnO–Wнп, синтезированных при температуре выдержки 800 °С и различных временах выдержки: а) без выдержки, б) выдержка 1 ч,
в) выдержка 2 ч, г) выдержка 4 ч

Рассматривая дифрактограммы синтезированных в высокотемпературной печи $ZnWO_4$ при нагреве образцов до температуры 800 °С без выдержки (рис. 4.5а),

необходимо отметить преимущество использования системы исходных компонентов с микронным (IB) и нанопорошком (IC) вольфрама в сравнении с системой исходных компонентов, включающих микронные оксиды цинка и вольфрама. Фазовый анализ дифрактограмм (рис. 4.5а) показывает, что при данных условиях синтеза образец из нанопорошка (IC) формирует исключительно кристаллическую фазу $ZnWO_4$. Образец IB на основе микронного порошка вольфрама также преимущественно представлен фазой $ZnWO_4$, имеющей более напряженную кристаллическую решетку, что видно из расхождения рефлексов с эталоном на больших (60°–90°) углах 2θ, что, вероятно, связано с большей дефектностью решетки. В составе конечного продукта образца IB явно прослеживаются рефлексы фазы WO_3, что свидетельствует о неполном протекании реакции синтеза при поставленных условиях синтеза. Образец IA на основе микронного оксида вольфрама имеет слабовыраженную кристалличность с рефлексами фазы ZnO, вероятно, процесс перестройки кристаллической структуры за счет диффузионных процессов начался, но не успел завершиться, в результате чего была получена аморфизированная структура $ZnWO_4$ [145]. Оксид вольфрама, испытывающий температурную перестройку сингонии и вовлеченный в процесс синтеза $ZnWO_4$, при остывании не смог назад перестроить кристаллическую структуру и также представлен в аморфизированном виде. И только часть оксида цинка, не задействованная в синтезе $ZnWO_4$, за счет высокой температурной стабильности кристаллической решетки сохранила кристалличность.

Таким образом, нагрев смеси исходных компонентов ZnO и Wнп со скоростью 10 ℃/мин до 800 ℃ с последующим остыванием в рабочей камере высокотемпературной печи позволяет сформировать структуру конечного продукта $ZnWO_4$ в полном объеме, смесь исходных компонентов ZnO и Wмк при таких же параметрах синтеза формирует структуру конечного продукта $ZnWO_4$ частично, и смесь ZnO и WO_3 при заданных параметрах синтеза не успевает сформировать кристаллическую структуру $ZnWO_4$ и за счет дефектов системы аморфизируется. Этот результат подтверждает вклад дополнительной энергии, выделяемой в результате окисления порошка W, на синтез конечного продукта

$ZnWO_4$. Притом за счет меньшего размера частиц и большей площади удельной поверхности нанопорошок вольфрама выделяет большее количество энергии при окислении, имеет большую контактную площадь с частицами ZnO и лучшую реакционную способность, что в совокупности позволяет сформировать целевую фазу во всем объеме образца, тогда как в микронном порошке синтез вольфрамата цинка за счет дополнительного энерговыделения проходит частично. В то же время сочетание оксидных систем $ZnO–WO_3$, обладающих низкой реакционной способностью наряду с замедленной скоростью диффузии ввиду низкой температуры синтеза не позволяет сформировать целевую фазу $ZnWO_4$.

Повышение времени выдержки синтеза при температуре 800 ℃ до 1 ч позволяет системе на основе оксидных компонентов (образец IA) сформировать структуру целевой фазы $ZnWO_4$, а системе на основе микронного порошка W (образец IB) завершить формирование структуры $ZnWO_4$ за счет диффузии между исходными компонентами. Сравнивая дифрактограммы на рисунке 4.5а и 4.5б, при повышении выдержки можно наблюдать небольшое снижение интенсивности и уширение рефлексов систем образцов IB и IC. Данный эффект связан с процессом сокристаллизации образованных мелких кристаллов в поликристалл, имеющий хаотичную ориентацию составных кристаллов, что ведет к уменьшению ОКР рентгеновского излучения и провоцирует уширение рефлексов.

Повышение выдержки от 1 ч (рис. 4.5 б) до 2 ч (рис 4.5 в) и 4 ч (рис. 4.5 г) при температуре выдержки 800 ℃ оказывает однотипный эффект на морфологию продукта всех рассматриваемых систем. Анализируя данные дифрактограмм (рис. 4.5), можно заметить, что при переходе к выдержке 2 ч наблюдается явное сужение ширины рефлексов, при переходе к 4 ч выдержки продолжается сужение ширины рефлексов структуры и наблюдается небольшое повышение их интенсивности. Исходя из зависимости (формулы Шеррера), связывающей размер кристаллита и полуширину рефлекса, можно сказать, что при повышении времени выдержки при температуре 800 ℃ наблюдается устойчивый рост кристаллитов. За счет повышения времени выдержки успевают пройти процессы переориентации граней образованных поликристаллов в одну плоскость, а также продолжаются процессы

сокристаллизации зерен, что приводит к увеличению ОКР и росту размеров кристаллитов соответственно.

Анализ дифрактограммы образцов, полученных при различном времени выдержки и температуре выдержки 1000 ℃ (рис 4.6), показывает, что даже без выдержки (рис. 4.6а) все исследуемые системы сформировали кристаллическую структуру $ZnWO_4$. Это объясняется тем, что скорость изменения температуры в рабочей камере высокотемпературной печи достаточно медленно изменяется, а с учетом того, что синтез структуры вольфрамата цинка начинается при температуре свыше 700 ℃, за время нагрева системы сверх этой температуры до 1000 ℃ и дальнейшего остывания реакция синтеза успевает завершиться. Как и в случае с температурой выдержки 800 ℃ при возрастании времени выдержки рефлексы дифрактограммы сначала расширяются (рис. 4.6б), а при дальнейшем повышении времени выдержки постепенно сужаются.

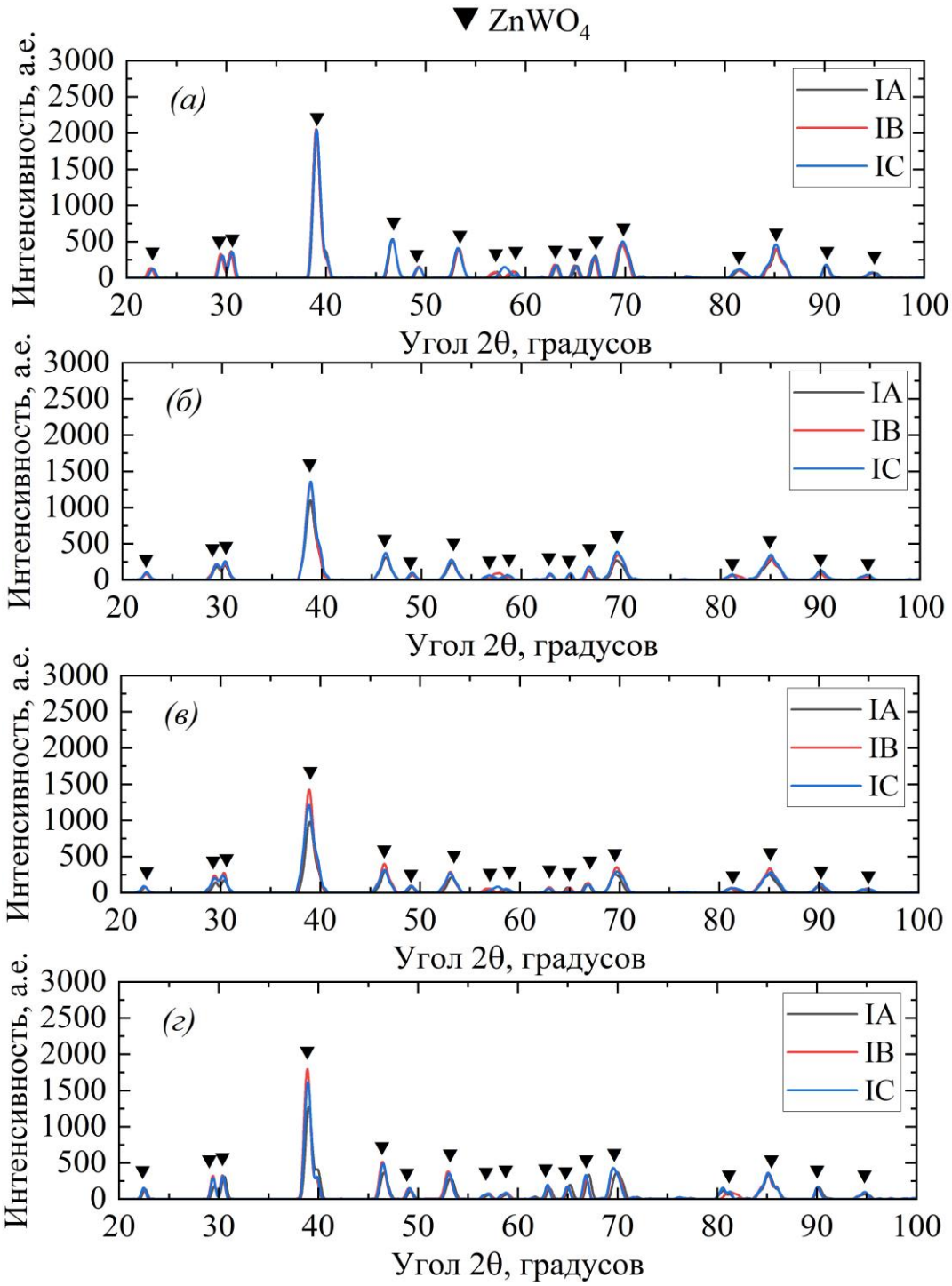


Рисунок 4.6 – Дифрактограммы образцов систем IA ($ZnO–WO_3$), IB (ZnO–Wмк) и IC (ZnO–Wнп), синтезированных при температуре выдержки 1000 °C и различных временах выдержки: а) без выдержки, б) выдержка 1 ч,
в) выдержка 2 ч, г) выдержка 4 ч

Принципиальным отличием является резкое падение интенсивности рефлексов при возрастании времени выдержки на значениях 1 и 2 ч (рис. 4.6б и 4.6в), чего не наблюдалось для того же времени выдержки при температуре 800 °C

(рис. 4.5б и 4.5в). Вероятнее всего падение интенсивности рефлексов связано с повышением дефектности кристаллической структуры при более высоких температурах синтеза и соответственно более интенсивном диффузионном переносе. Из рисунка 4.6 видно, что с повышением времени выдержки интенсивность основного рефлекса структуры $ZnWO_4$ в рассматриваемых системах начинает различаться. Так, при выдержке в течение 1 ч сопоставимую интенсивность имеют рефлексы систем с микронным и нанопорошком вольфрама, тогда как интенсивность рефлексов системы с оксидным порошком вольфрама меньше. Дальнейшее повышение температуры выдержки до 2 ч приводит к тому, что наибольшую интенсивность рефлексов имеет система с микронным порошком вольфрама, немного меньшую интенсивность имеет система с нанопорошком вольфрама и наименьшую интенсивность рефлексов имеет система с оксидным порошком вольфрама. При дальнейшем возрастании времени выдержки до 4 ч позиции снижения интенсивности рефлексов в системах сохраняются. Такой характер свойственен и для других вольфраматов двухвалентных металлов, получаемых с использованием порошков вольфрама [146].

Таблица 4.2 – Характеристика максимумов спектров излучения образцов

Температура выдержки, °С	**Время выдержки, ч**	**Образец (система)**					
		IA (ZnO–WO_3)		**IB (ZnO–Wмк)**		**IC (ZnO–Wнп)**	
		Длина волны, нм	**Максимум интенсивности, а.е.**	**Длина волны, нм**	**Максимум интенсивности, а.е.**	**Длина волны, нм**	**Максимум интенсивности, а.е.**
800	0	476	29,818	475	28,694	469	39,423
	1	472	42,433	477	39,993	469	44,850
	2	473	56,675	470	42,138	463	43,907
	4	469	56,124	468	39,943	465	43,921
1000	0	467	49,835	466	35,536	466	41,732
	1	467	55,304	469	31,908	468	37,229
	2	465	56,051	473	30,756	471	36,015
	4	466	51,726	468	27,589	466	34,930

Анализ данных таблицы 4.2 показывает, что с возрастанием времени выдержки для всех исследуемых систем наблюдается смещение длины волны

максимума излучения в сторону меньших длин волн, что может быть обусловлено снижением дефектности материала.

Для оценки влияния времени выдержки на люминесцентные характеристики материала на основании данных таблицы 4.2 построены графики изменения максимумов интенсивности люминесценции от времени выдержки, представленные на рисунке 4.7.

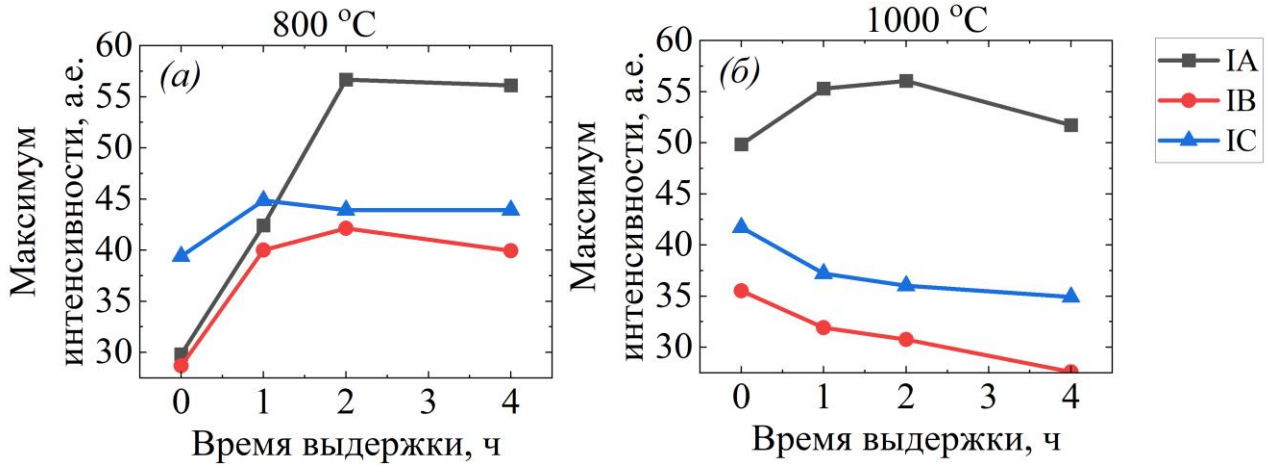


Рисунок 4.7 – Зависимость максимума интенсивности излучения спектра люминесценции от времени выдержки
для температур выдержки 800 °С (а) и 1000 °С (б)

Как видно из рисунка 4.7, максимум интенсивности люминесцентного излучения для системы ZnO–WO_3 достигается при выдержке в течение 2 ч как при температуре 800 °С, так и при 1000 °С. Для системы ZnO–Wнп максимальная интенсивность достигается при выдержке в течение 1 ч для температуры выдержки 800 °С и без выдержки при значении температуры выдержки 1000 °С. Для системы ZnO–Wмк максимальная интенсивность достигается при выдержке в течение 2 ч для температуры выдержки 800 °С и без выдержки при значении температуры выдержки 1000 °С.

Для проведения более детального сравнительного анализа структуры $ZnWO_4$, полученной с применением порошков W и WO_3, с целью соблюдения равнозначности условий синтеза требуется определить температурный режим синтеза, обеспечивающий протекание процесса для всех исследуемых образцов. Исходя из данных рентгенофазового анализа и спектральных характеристик

люминесценции, описанных выше, в качестве оптимального режима синтеза для сравнения трех порошковых составов был выбран режим синтеза при 800 ℃ в течение 2 ч. С целью исследования факторов масштабируемости синтеза образцы подготовлены в большем количестве (20 г конечного продукта на образец). Дальнейшая оценка морфологии, примесного состава, параметров кристаллической решетки и цветности материала представлена для данных параметров синтеза.

Согласно данным спектра излучения люминесценции вольфраматов, полученных для параметров выдержки исходных компонентов при 800 ℃ в течение 2 ч (Приложение А, рис. А.1е), произведен расчет координат цветности цветового пространства CIE 1931. Результаты расчета представлены в таблице 4.3 и отображены на рисунке 4.8.

Таблица 4.3 – Результат расчета координат цветового пространства

Образец	**Исходная система**	**x**	**y**
IA	ZnO – WO_3	0,161	0,2444
IB	ZnO – Wмк	0,163	0,2495
IC	ZnO – Wнп	0,1619	0,2440

Из данных таблицы 4.3 видно, что значения цветовых координат полученных вольфраматов достаточно близки друг к другу. Отклонение по оси X лежит в пределах 0,002, а по оси Y в пределах 0,006.

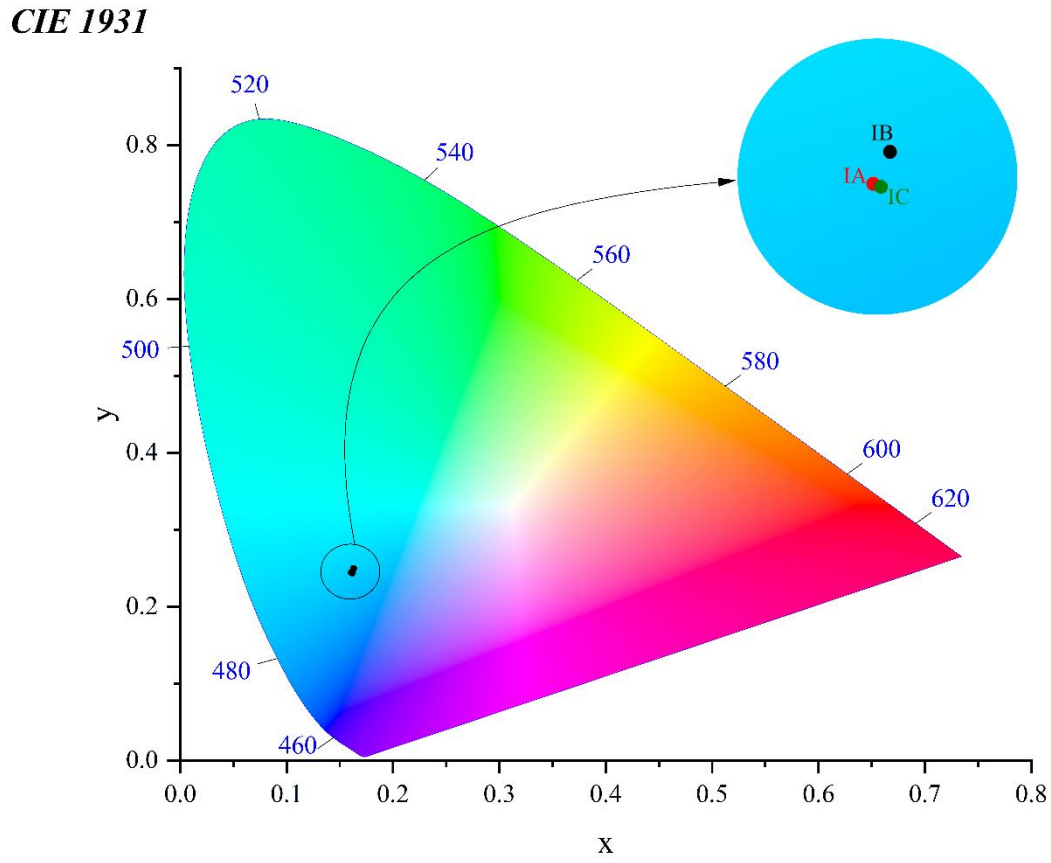


Рисунок 4.8 – Цветовые координаты полученных вольфраматов на диаграмме цветового пространства CIE 1931

Из рисунка 4.8 видно, что излучаемое люминесцентное свечение лежит в синей области. Притом цвет излучения для всех исследуемых образцов практически идентичен. На основании этого можно сделать вывод, что переход к порошкам металлического W вместо WO_3 при синтезе $ZnWO_4$ существенно не сказывается на цвете люминесцентного излучения. Однако наблюдается изменение интенсивности излучения в связи с различной дефектностью кристаллической структуры исследуемых составов.

РСА проведен с применением дифрактограмм широкого углового диапазона, полученных при медленной скорости съемки. На рисунке 4.9 представлен диапазон углов от 20° до 40° полученных дифрактограмм, характеризующих фазовый состав и форму основного рефлекса.

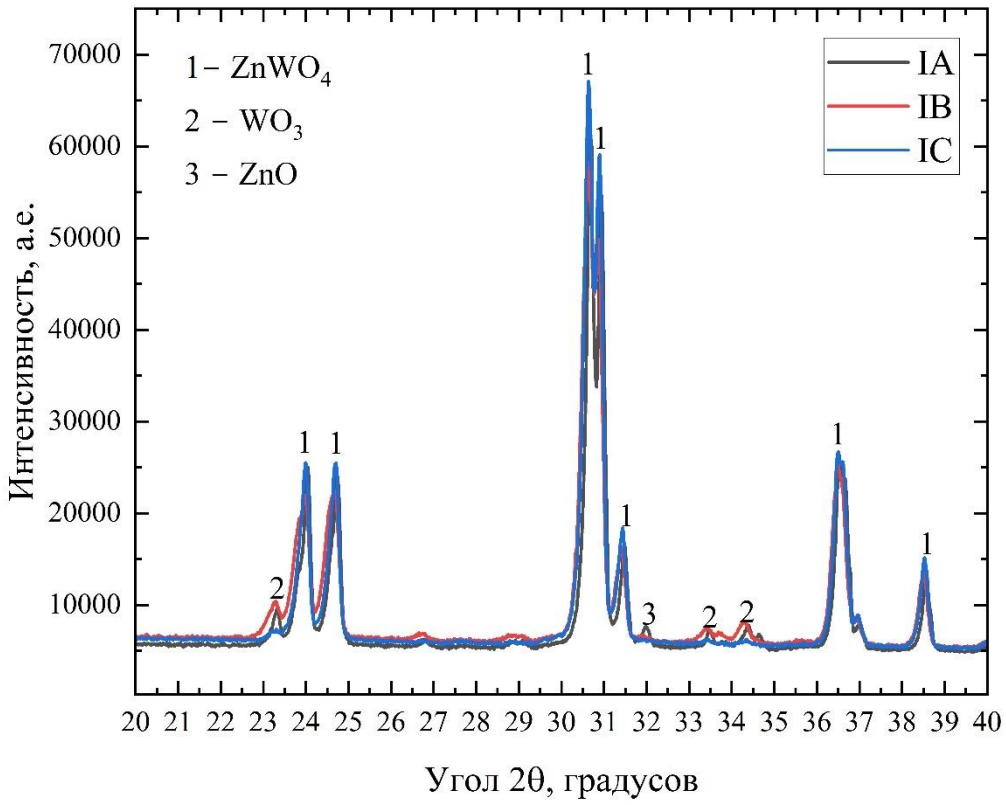


Рисунок 4.9 – Дифрактограммы образцов, полученных с применением оксида вольфрама (IA), микронного порошка вольфрама (IB) и нанопорошка вольфрама (IC)

Как видно из рисунка 4.9, в конечном фазовом составе образца IA, полученном из микронных оксидов, присутствуют фазы исходных продуктов (WO_3 и ZnO), что свидетельствует о частичном протекании реакции при повышении количества синтезируемого продукта. В образце IB также определяются фазы исходных продуктов. Однако в образце из нанопорошка вольфрама (IC) фаза ZnO не определяется, а фаза WO_3 наименее интенсивна, что говорит о сохранении тенденции повышения скорости синтеза при масштабируемости процесса. Данные о количественном фазовом составе, а также о кристаллической структуре конечного продукта получены с применением метода Ритвельда и приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Данные количественного рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

Образец	**Фаза**	**Содержание фазы, %**	**Параметры кристаллической решетки**	**ОКР основной фазы, нм**
IA	$ZnWO_4$	88,65	a = 4,693813 Å, b = 5,721469 Å, c = 4,928180 Å, α = 90°, β = 90,658°, γ = 90°	875,3
	WO_3	6,29	a = 7,314824 Å, b = 7,540173 Å, c = 7,693483 Å, α = 89,988°, β = 90,834°, γ = 90,021°	
	ZnO	5,06	a=3,250036 Å, b=3,250036 Å, c=5,206620 Å, α=90°, β=90°, γ=120°	
IB	$ZnWO_4$	89,78	a = 4,693545 Å, b = 5,721780 Å, c = 4,928003 Å, α = 90°, β = 90,663°, γ = 90°	187,6
	WO_3	9,25	a = 7,325984 Å, b = 7,544001 Å, c = 7,690206 Å, α = 89,788°, β = 90,860°, γ = 89,832°	
	ZnO	0,97	a = 3,249593 Å, b = 3,249593 Å, c = 5,201365 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 120°	
IC	$ZnWO_4$	98,23	a = 4,692247 Å, b = 5,720442 Å, c = 4,926961 Å, α = 90°, β = 90,657°, γ = 90°	379,0
	WO_3	1,77	a = 7,354325 Å, b = 7,565352 Å, c = 7,683505 Å, α = 89,628°, β = 90,929°, γ = 89,308°	

Как видно из таблицы 4.4, при повышении количества синтезируемого продукта при параметрах синтеза (температура 800 °С и 2 ч выдержки) образец из микронных оксидных порошков IA не успевает прореагировать полностью, что, вероятно, обусловлено появлением неоднородности распределения температуры по объему образца при увеличении его количества/объема. Выход конечного продукта в образце IB, полученном с применением микронного порошка вольфрама, аналогичен образцу IA, однако с учетом значительной доли фазы

оксида вольфрама частичность полноты протекания реакции в большей степени обусловлена медленным процессом окисления микронного вольфрама. Выход конечного продукта в образце IC с применением нанопорошка вольфрама составил более 98 %, что подтверждает сохранение положительного вклада дополнительного теплового выхода и повышенной реакционной способности наноразмерных частиц вольфрама при масштабируемости процесса синтеза.

Данные эксперимента позволили установить, что при использовании нанопорошкового вольфрама для синтеза вольфрамата цинка требуется меньшее время и температура выдержки. При масштабировании процесса данные закономерности сохраняются. С учетом схожести свойств вольфраматов двухвалентных металлов полученные эффекты использованы в способе получения вольфраматов двухвалентных металлов, в котором использование нанопорошка вольфрама позволяет существенно сократить время выдержки, требуемое для протекания реакции синтеза [147].

Результаты растровой электронной микроскопии частиц материала представлены на рисунке 4.10.

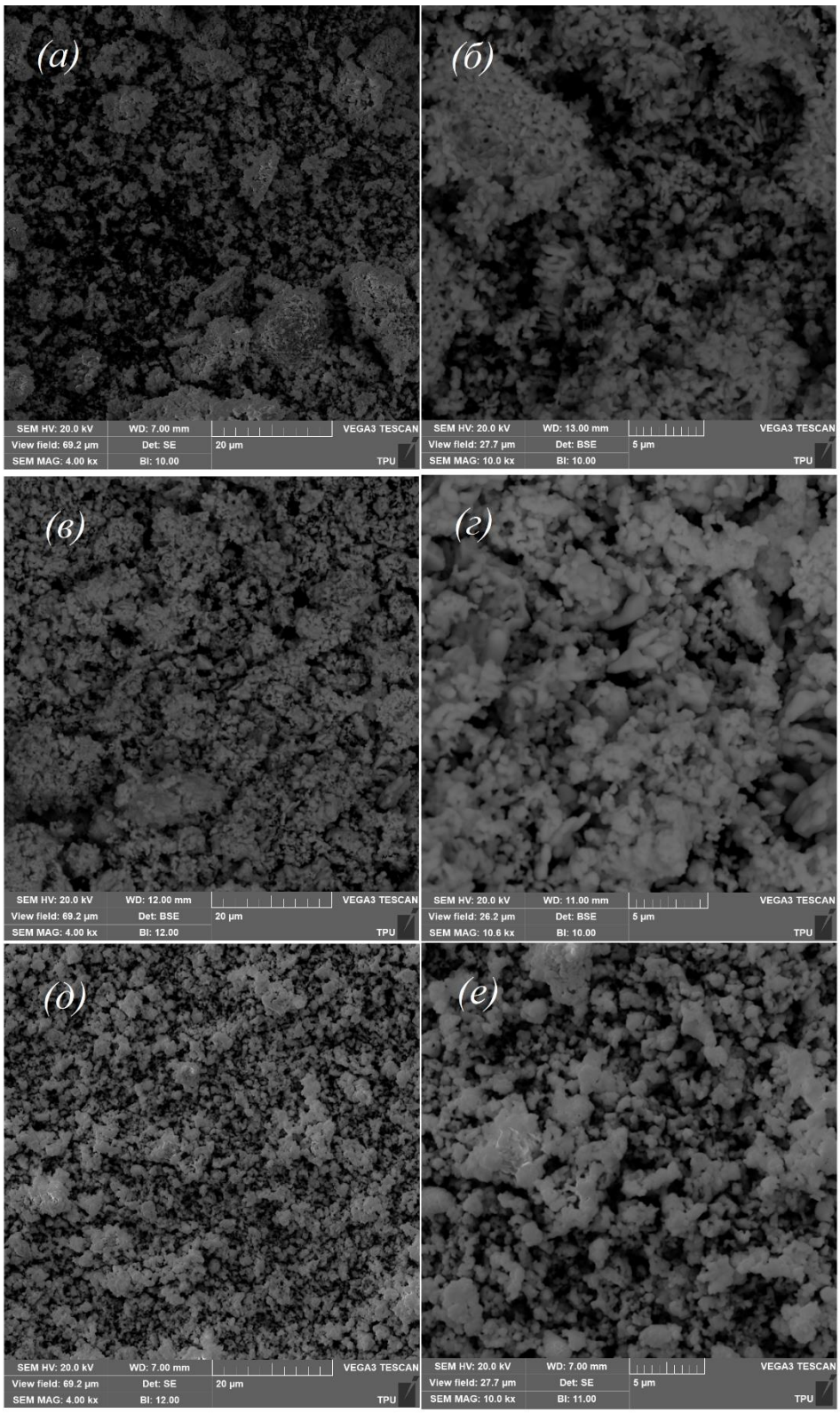


Рисунок 4.10 – Изображения растровой электронной микроскопии полученных порошковых материалов: а и б – образец IA с увеличением 4kx и 10kx, в и г – образец IB с увеличением 4kx и 10kx, д и е – образец IC с увеличением 4kx и 10kx

Как видно из рисунка 4.10, частицы образцов трех исследуемых составов представлены агломерацией мелкодисперсных кристаллитов с явной огранкой.

Притом агломерация частиц более выражена в образцах IA и IB. Размер частиц для всех образцов примерно сопоставим.

Энергодисперсионная спектроскопия для определения элементного состава произведена с применением электронного микроскопа (EDS) и рентгенофлуоресцентного спектрометра (EDXRF). Результаты анализа представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Данные элементного анализа

Образец	**EDS**		**EDXRF**	
	Элемент	**Содержание, ат. %**	**Оксидная фаза**	**Содержание, масс. %**
IA	Zn	15,263	ZnO	23,024
	W	15,093	WO_3	76,789
	O	69,640	Cr_2O_3	0,187
IB	Zn	13,170	ZnO	21,236
	W	13,810	WO_3	78,540
	O	73,015	CuO	0,104
	–	–	Cr_2O_3	0,120
IC	Zn	16,255	ZnO	22,185
	W	15,005	WO_3	77,555
	O	68,740	Cr_2O_3	0,260

По результатам элементного анализа с применением электронного микроскопа примесей не найдено, что говорит о высокой чистоте материала. Результаты элементного анализа с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра показали наличие во всех образцах примеси Cr, а в образце IB также присутствие примеси Cu, которые могут выступать в роли примесных гасителей люминесценции [148]. С учетом схожего количества примеси хрома в образцах IA и IC, вероятно, различная интенсивность люминесценции в полученных составах обосновывается собственными дефектами структуры. Атомарное содержание элементов, определенное в рамках EDS, хорошо согласуется с атомарным содержанием элементов в структуре конечного продукта $ZnWO_4$.

4.2 Твердофазный синтез молибдатных систем

Твердофазный синтез молибдатов в системах с наноразмерным и микронным порошками молибдена в работе был исследован на примере молибдата кальция $CaMoO_4$. Выбор обусловлен наилучшей интенсивностью люминесценции среди молибдатов щелочноземельных металлов, что облегчает анализ спектров люминесценции и позволяет производить визуальную оценку люминесценции материала.

Ввиду повышенной химической активности, летучести при повышенных температурах порошка молибдена и его оксидов, а также относительно небольшой температуры плавления оксидов молибдена (MoO_2 и MoO_3) и самого молибдата кальция $CaMoO_4$ in situ РФА исследования даже в оксидной системе $CaO–MoO_3$, не подверженной расширению, сопряжены с определенными рисками порчи оборудования. Это в первую очередь обусловлено возможным плавлением, испарением и оседанием оксида молибдена (MoO_3) на поверхность нагревательного элемента и стенок рабочей камеры. Работа [149] подтверждает, что избыток оксидов молибдена, образуемых из Монп в диапазоне температур 750–950 °C претерпевает плавление и проникает непосредственно в структуру синтезируемого продукта, что приводит к загрязнению материала, а при температурах выше 950 °C большая часть расплава дифундирует в тигель и внешние слои материала.

По этой причине исследование влияния температурных параметров синтеза на фазовый состав и люминесценцию конечного продукта в системах $Ca(OH)_2–MoO_3$ (образец IIA), $Ca(OH)_2$–Момк (образец IIB) и $Ca(OH)_2$–Монп (образец IIC) производилась методом ex situ РФА. Сведения о температурных параметрах синтеза представлены в таблице 4.6.

Дифрактограммы РФА для каждого из образцов приведены на рисунках Б.1, Б.2 и Б.3 в Приложении Б.

Таблица 4.6 – Температурные режимы твердофазного синтеза молибдата кальция

Образец	**Исходная система**	**Скорость нагрева**	**Температура выдержки**	**Время выдержки**	**Скорость остывания**
IIA	$Ca(OH)_2$ – MoO_3	10 °C/мин	700 °C	0 ч	5 °C/мин
			700 °C	1 ч	
			700 °C	2 ч	
			800 °C	0 ч	
			800 °C	1 ч	
			800 °C	2 ч	
			900 °C	0 ч	
			900 °C	1 ч	
			900 °C	2 ч	
IIB	$Ca(OH)_2$ – Момк	10 °C/мин	700 °C	0 ч	5 °C/мин
			700 °C	1 ч	
			700 °C	2 ч	
			800 °C	0 ч	
			800 °C	1 ч	
			800 °C	2 ч	
			900 °C	0 ч	
			900 °C	1 ч	
			900 °C	2 ч	
IIC	$Ca(OH)_2$ – Монп	10 °C/мин	700 °C	0 ч	5 °C/мин
			700 °C	1 ч	
			700 °C	2 ч	
			800 °C	0 ч	
			800 °C	1 ч	
			800 °C	2 ч	
			900 °C	0 ч	
			900 °C	1 ч	
			900 °C	2 ч	

По результатам рентгенофазового анализа во всех исследуемых системах при рассматриваемых параметрах синтеза получена фаза целевого продукта $CaMoO_4$. При температуре синтеза 700 °C продукт, полученный без выдержки, для исходных составов с MoO_3 (рис. Б.1а) и Момк (рис. Б.2а) содержит незначительное

количество фазы MoO_3. Притом в продукте, полученном при синтезе из исходных MoO_3 и $Ca(OH)_2$, интенсивность рефлекса фазы MoO_3 немного выше, чем в продукте из исходных компонентов Момк и $Ca(OH)_2$, что говорит о меньшем содержании фазы MoO_3 в составе последнего. При данных параметрах синтеза в продукте, полученном из реагентов Монп и $Ca(OH)_2$, отсутствует фаза MoO_3 (рис. Б.3а). Таким образом, можно сказать, что диффузионные процессы синтеза $CaWO_4$ в системе с нанопорошком протекают быстрее, чем в системах, содержащих микронный и нанопорошок.

Рассматривая полученные дифрактограммы, можно также оценить изменение кристалличности структуры продукта на основе изменения интенсивности рефлексов дифрактограмм, полученных для продуктов при рассматриваемых параметрах синтеза.

Так, для образца IIA при температуре синтеза 700 °C прослеживается небольшое повышение интенсивности рефлексов с ростом параметра времени выдержки. Для температуры синтеза 800 °C с ростом времени выдержки наблюдается сначала рост интенсивности рефлексов (выдержка 1 ч (рис Б.1д)), а затем последующий ее спад (выдержка 2 ч (рис. Б.1з)). При температуре синтеза 900 °C для данного образца наблюдается постепенный спад интенсивности рефлексов с ростом времени выдержки. Вероятно, температуры порядка 900 °C избыточна, что провоцирует ускорение протекания процессов укрупнения и сращивания зерен, что в свою очередь при повышении времени выдержки приводит к снижению кристалличности структуры конечного продукта. Таким образом, более оптимальными параметрами синтеза для образца IIA можно считать температуру синтеза 800 °C при выдержке в течение 1 ч либо температуру синтеза 900 °C без выдержки. Учитывая длительное остывание образцов внутри рабочего пространства камеры, можно считать данные температурные режимы сопоставимыми.

Для образца IIB повышение времени выдержки практически не влияет на интенсивность рефлексов, однако достаточно существенно меняется с ростом температуры. Так, при переходе от температуры синтеза от 700 °C к 800 °C

интенсивность рефлексов возрастает. При дальнейшем повышении температуры к 900 ℃ происходит снижение интенсивности рефлексов. Наилучшим температурным режимом с точки зрения кристалличности структуры, как и в случае с образцом IIA, можно считать режим синтеза с температурой синтеза 800 ℃ и временем выдержки 1 ч.

Интенсивность рефлексов дифрактограмм образца IIC так же, как и в случае с образцом IIB, несущественно меняется с повышением времени выдержки и изменяется с повышением температуры синтеза. Притом рост температуры синтеза приводит к росту интенсивности рефлексов дифрактограммы. В отличие от образцов IIA и IIB не происходит падения интенсивности при переходе к температуре синтеза 900 ℃.

Для более комплексного исследования влияния параметров синтеза на свойства конечного продукта в работе также получены спектры возбуждения и излучения люминесценции для образцов, синтезируемых в соответствии с температурными режимами таблицы 4.3. Так, в приложении Б представлены спектры возбуждения и излучения люминесценции образцов IIA, IIB и IIC для температур синтеза 700 ℃ (рис. Б.4), 800 ℃ (рис. Б.5) и 900 ℃ (рис. Б.6). Исследуя данные спектры, можно установить, что люминесценция образцов, полученных с применением нанопорошка, меньше, нежели у образцов, полученных из микронного порошка молибдена и оксида молибдена. Во-первых, меньшая интенсивность люминесценции может являться следствием наличия большего количества гасящих примесей в конечном составе материалов, а во-вторых, загрязнением конечного продукта диоксидом молибдена. Как известно, коричневый диоксид молибдена (MoO_2) образуется при взаимодействии мелкодисперсного молибдена с парами воды при температурах порядка 700–800 ℃, в то же время разложение гидроксида кальция на оксид и воду происходит при температуре около 450 ℃. В случае с применением микронного порошка молибдена для синтеза материала данные процессы температурно разграничены и конечные свойства продукта практически идентичны свойствам продукта, полученного из MoO_3. Однако в случае с наноразмерным молибденом

температурная граница взаимодействия его с парами воды вероятно снижается за счет большей химической активности и площади удельной поверхности. Это приводит к появлению в составе конечного продукта незначительной доли MoO_2, которая оказывает влияние на цвет конечного продукта (окрашивает конечный продукт) и соответственно снижает интенсивность излучения люминесценции.

Рассматривая спектры люминесценции (рис. Б.4, рис. Б.5 и рис. Б.6), можно заметить, что при низких температурах синтеза интенсивность люминесценции образцов IIB и IIA практически совпадает. Однако при переходе к более высоким температурам их интенсивность начинает существенно отличаться. Форма спектров при рассматриваемых параметрах синтеза изменяется несущественно. Для оценки динамики изменения интенсивности образцов, полученных при различных температурных режимах, на основании данных спектров интенсивности построены графики изменения максимума интенсивности спектра излучения люминесценции, которые представлены на рисунке 4.11.

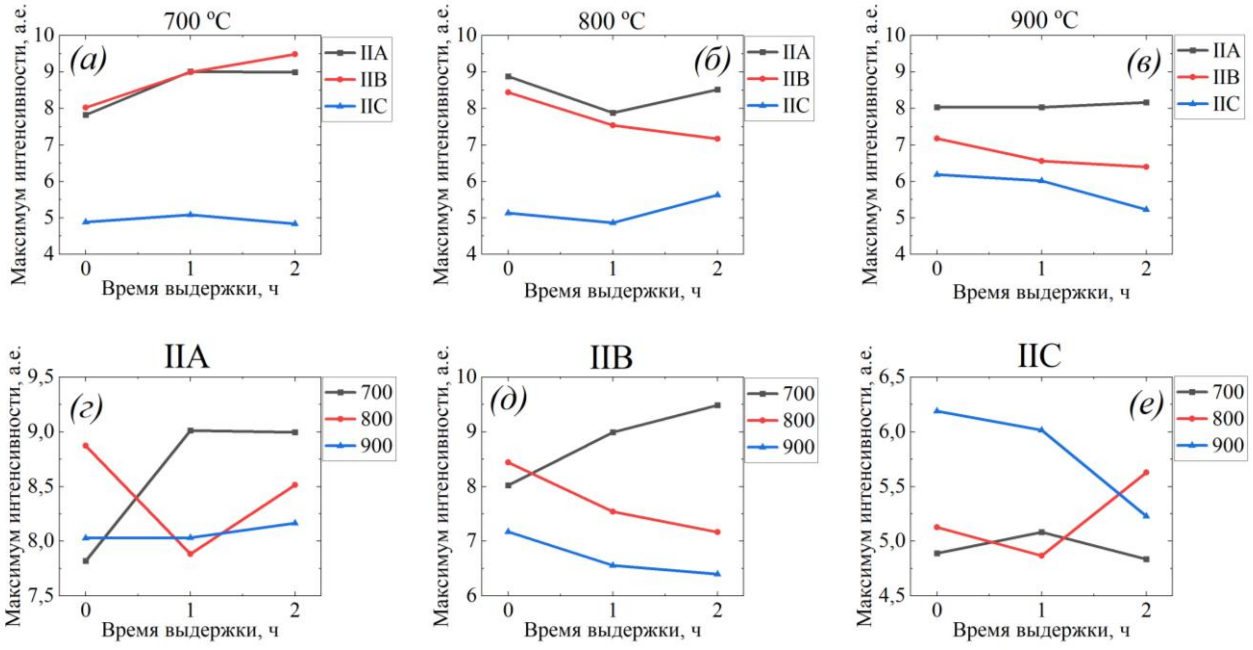


Рисунок 4.11 – Зависимость максимума интенсивности люминесценции от времени выдержки при различных температурах: а – 700 °C, б – 800 °C, с – 900 °C; в различных исходных системах: г – IIA, д – IIB, е – IIC

Как видно из рисунка 4.11, изменение интенсивности в рассматриваемых образцах от параметров синтеза весьма разнообразна. Рассматривая образцы IIA и

IIB, исходный состав которых представляет смесь MoO_3 + $Ca(OH)_2$ и Момк + $Ca(OH)_2$ соответственно, стоит отметить, что при 700 ℃ с ростом выдержки происходит возрастание интенсивности, которая достигает наибольшего значения при 1 ч выдержки для образца IIA и при 2 ч выдержки для образца IIB. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению максимума интенсивности спектра для данных составов, повышение времени выдержки не приводит к существенному возрастанию интенсивности. Несмотря на схожую зависимость изменения интенсивности в системах исходных составов образцов IIA и IIB, образец IIA показывает лучшие люминесцентные свойства при повышенных температурах синтеза (рис. 4.11 в), что может быть связано с меньшим содержанием примесей. В отличие от вышеописанных образцов образец IIC, включающий Монп в исходном составе, имеет другую тенденцию изменения максимума интенсивности люминесценции. Из рисунка 4.11а видно, что в отличие от образцов IIA и IIB повышение времени выдержки при температуре 700 ℃ практически не влияет на люминесценцию. В то же время на рис. 4.11е отражено, что наибольшее значение интенсивности среди всех температурных режимов образца IIC достигается при температуре 900 ℃ без выдержки. Явное повышение интенсивности прослеживается при температуре 800 ℃ и выдержке в течение 2 ч. Повышение времени выдержки при температуре 900 ℃ провоцирует снижение величины максимума интенсивности.

Таким образом, наибольшая интенсивность в образцах IIA и IIB достигается при низкой температуре синтеза в 700 ℃ и повышенном времени выдержки, в то время как дальнейшее повышение температуры синтеза приводит к снижению данного параметра. Образец IIC при температуре синтеза 700 ℃ не изменяет интенсивность в зависимости от времени выдержки и повышении температуры до 800 ℃ (при небольших временах выдержки), что говорит о завершенности процессов синтеза, влияющих на люминесценцию при меньших температурах, не охваченных данным исследованием. Рост интенсивности образца IIC при повышенной температуре 900 ℃, вероятно, связан с процессами окисления

расплава MoO_2, загрязняющего цвет конечного продукта, или его диффузией из структуры материала.

Учитывая полученные результаты, можно сказать, что для синтеза молибдатов из нанопорошка молибдена более оптимальным является повышенная температура синтеза при минимальном времени выдержки. На основании данных закономерностей разработан способ получения молибдата металла II группы, обеспечивающий быстрое протекание реакции за счет использования наноразмерного молибдена [150].

Для проведения более детального сравнительного анализа структуры $CaMoO_4$, полученной с применением порошков Mo и MoO_3, с целью соблюдения равнозначности условий синтеза, исходя из данных РФА и спектральных характеристик люминесценции, описанных выше, в качестве режима синтеза для трех порошковых составов был выбран режим синтеза при 800 ℃ в течение 1 ч. Для оценки возможности масштабирования технологии увеличено количество синтезируемого материла с 1 г конечного продукта до 20 г. Дальнейшая оценка морфологии (микроскопия), примесного состава, площади удельной поверхности, параметров кристаллической решетки, криолюминесценции и цветности материала представлена для данных параметров синтеза.

Согласно данным спектра излучения люминесценции молибдатов, полученных для параметров выдержки исходных компонентов при 800 ℃ в течение 1 ч (Приложение Б, рис. Б.5г), произведен расчет координат цветности цветового пространства CIE 1931. Результаты расчета представлены в таблице 4.7 и отображены на рисунке 4.11.

Таблица 4.7 – Результат расчета координат цветового пространства

Образец	**Исходная система**	**x**	**y**
IIA	$Ca(OH)_2$ – MoO_3	0,2259	0,4044
IIB	$Ca(OH)_2$ – Момк	0,2291	0,4114
IIC	$Ca(OH)_2$ – Монп	0,2279	0,4051

Из данных таблицы 4.7 видно, что значения цветовых координат полученных молибдатов достаточно близки друг к другу. Отклонение по оси X лежит в пределах 0,004, а по оси Y в пределах 0,007.

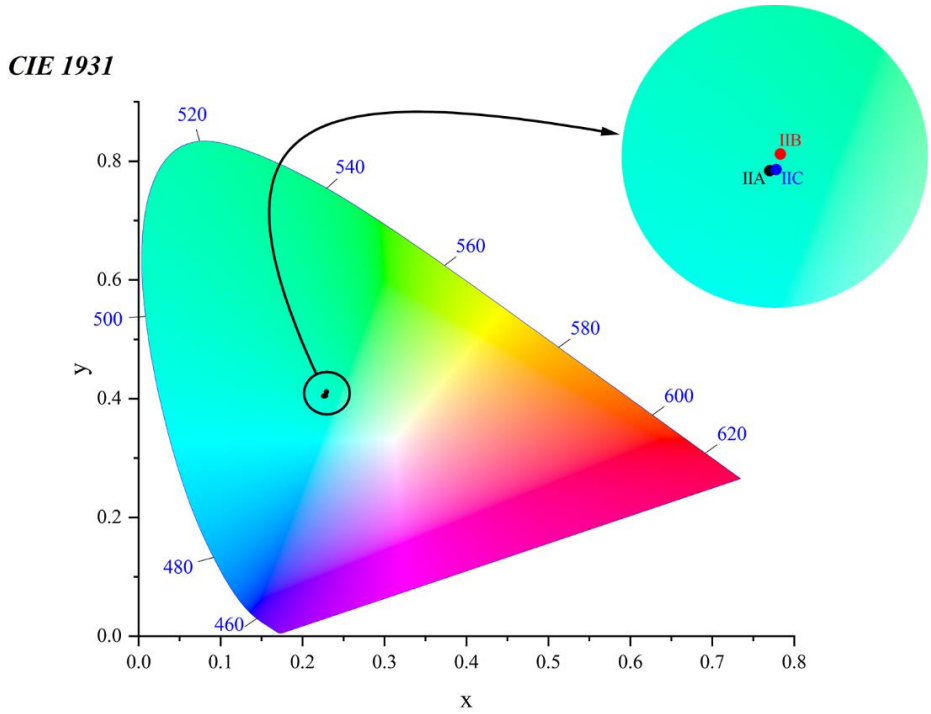


Рисунок 4.12 – Цветовые координаты полученных молибдатов на диаграмме цветового пространства CIE 1931

Из рисунка 4.12 видно, что излучаемое люминесцентное свечение лежит в сине-зеленой области. Притом цвет излучения для всех исследуемых образцов практически идентичен. На основании этого можно сказать, что переход к порошкам металлического Mo вместо MoO_3 при синтезе $CaMoO_4$ существенно не сказывается на цвете люминесцентного излучения. Однако наблюдается изменение интенсивности излучения в связи с большими примесными концентрациями в металлических порошках Mo.

РСА проведен с применением дифрактограмм широкого углового диапазона, полученных при медленной скорости съемки. На рисунке 4.13 представлен диапазон углов от 25° до 35° полученных дифрактограмм, характеризующих форму и интенсивность основного рефлекса.

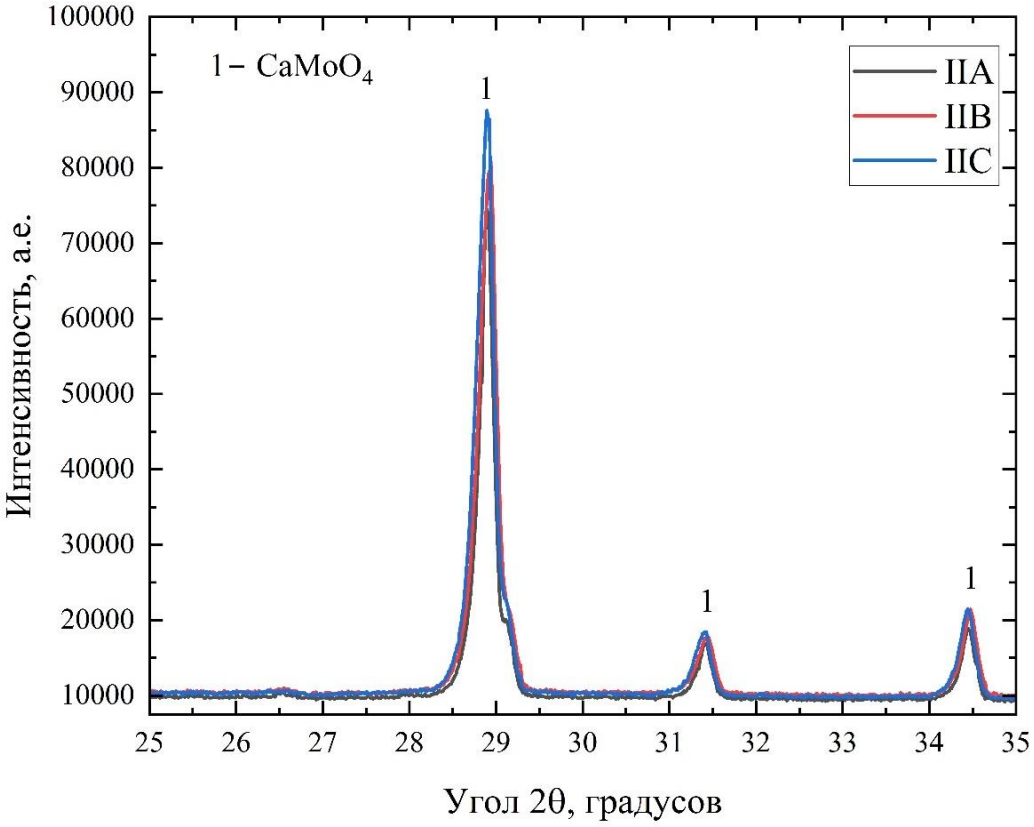


Рисунок 4.13 – Дифрактограммы образцов молибдатов, полученных с применением оксида молибдена (IIA), микронного порошка молибдена (IIB) и нанопорошка молибдена (IIC)

По результатам предварительного РФА методом сопоставления профилей установлено, что все дифрактограммы полученных образцов соответствуют исключительно фазе $CaMoO_4$. Как видно из рисунка 4.13, образец IIC имеет наибольшую интенсивность рефлексов, что говорит о лучшей кристалличности структуры. Данные, полученные в результате рентгеноструктурного анализа, представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Данные количественного рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

Образец	**Фаза**	**Параметры кристаллической решетки**	**ОКР, нм**
IIA	$CaMoO_4$	a = 5,214190 Å, b = 5,214190 Å, c = 11,401201 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°	510,6
IIB	$CaMoO_4$	a = 5,215579 Å, b = 5,215579 Å, c = 11,410506, α = 90°, β = 90°, γ = 90°	286,4
IIC	$CaMoO_4$	a = 5,214385 Å, b = 5,214385 Å, c = 11,410924 Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°	186,2

Как видно из таблицы 4.8, параметры кристаллической структуры для различных составов отличаются незначительно.

Изображения растровой электронной микроскопии частиц материала представлены на рисунке 4.14.

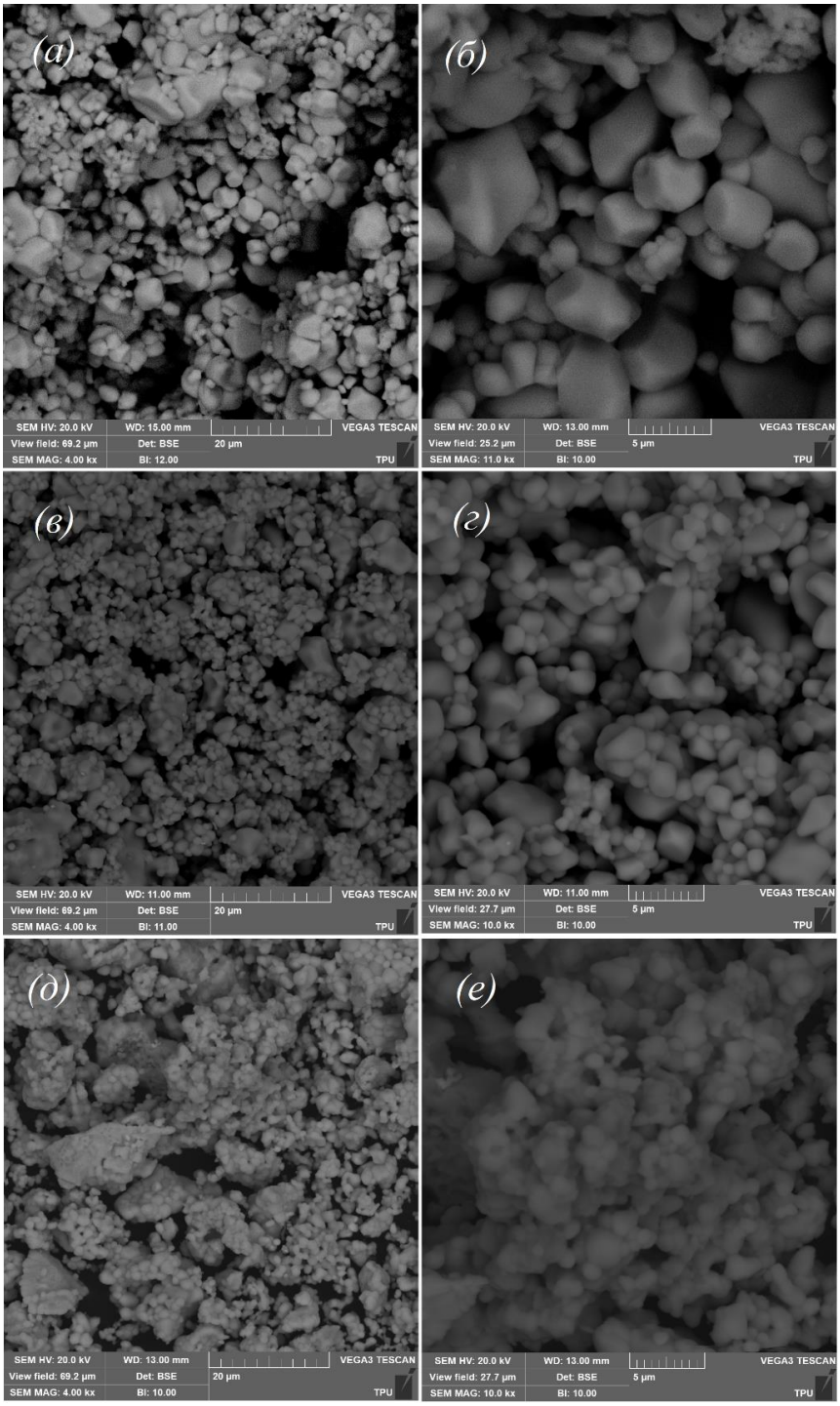


Рисунок 4.14 – Изображения растровой электронной микроскопии полученных молибдатов кальция: а и б – образец IIA с увеличением 4kx и 10kx, в и г – образец IIB с увеличением 4kx и 10kx, д и е – образец IIC с увеличением 4kx и 10kx

Как видно из рисунка 4.14, частицы образцов трех исследуемых составов представлены выраженными ограненными кристаллитами. Размер частиц образца IIA из микронных оксидов составляет примерно 10 мкм, тогда как кристаллиты образцов IIB и IIC имеют приблизительный размер 2–3 мкм.

Для определения элементного состава произведена энергодисперсионная спектроскопия полученных составов с применением электронного микроскопа и энергодисперсного спектрометра. Результаты анализа представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Данные элементного анализа

Образец	**EDS**		**EDXRF**	
	Элемент	**Содержание, ат. %**	**Оксидная фаза**	**Содержание, масс. %**
IIA	Ca	17,271	CaO	18,390
	Mo	18,997	MoO_3	81,462
	O	63,732	Fe_2O_3	0,148
IIB	Ca	14,122	CaO	20,540
	Mo	15,153	MoO_3	79,317
	O	70,725	Fe_2O_3	0,143
IIC	Ca	12,980	CaO	22,113
	Mo	13,243	MoO_3	75,487
	O	73,670	WO_3	1,281
	W	0,107	TiO_2	0,876
	–	–	Fe_2O_3	0,185
	–	–	NiO	0,058

По результатам элементного анализа EDXRF во всех образцах обнаружено примесное содержание железа, притом в образце IIC содержится наибольшее количество железа. Также в образце IIC присутствуют W и Ti, что, вероятно, вызвано технологическими особенностями получения нанопорошка молибдена. Соотношение долей установленных элементов для структуры $CaMoO_4$ более точно согласуется при использовании метода EDS. Метод EDXRF показывает смещение соотношения фаз в сторону MoO_3, что обусловлено более интенсивным взаимодействием Mo с рентгеновским излучением.

4.3 Выводы по главе 4

В рамках настоящей главы рассмотрено влияние параметров твердофазного синтеза на свойства конечного продукта при получении люминесцентных материалов с собственной люминесценцией на основе микронных и нанопорошков металлов на примере $ZnWO_4$ и $CaMoO_4$. Установлены закономерности и процессы, протекающие в ходе синтеза данных материалов в системах исходных компонентов оксид металла – металл и гидроксид металла – металл. Выявлены принципиальные отличия протекания синтеза с применением порошка металла в исследуемых системах от классического процесса твердофазного синтеза, использующего оксиды металлов (без применения порошков металлов). К основным выводам можно отнести следующее:

1. Из результатов in situ РФА установлено, что процесс формирования кристаллической фазы $ZnWO_4$ в системе $ZnO–WO_3$ с мольным соотношением 1:1 (стехиометрия для структуры $ZnWO_4$) начинается в температурном диапазоне 700–750 °C. На основании чего исследования процессов синтеза структуры $ZnWO_4$ в системах ZnO–Wмк и ZnO–Wнп велись при температурах, превышающих данный диапазон.

2. Из результатов ex situ РФА образцов вольфраматов, полученных при различных параметрах синтеза, следует, что за счет применения нанопорошка W реакция синтеза $ZnWO_4$ протекает в полном объеме даже при самом энергоэффективном режиме синтеза (800 °C и 0 ч выдержки). При данном режиме синтеза в образце с применением микронного порошка W реакция синтеза протекает не в полном объеме (частично формируется целевая фаза $ZnWO_4$). При применении такого режима к исходным микронным оксидам металлов целевая фаза $ZnWO_4$ практически не формируется. Данный эффект подтверждает положительное влияние дополнительного энерговыделения в ходе окисления порошков W на процесс формирования целевой фазы $ZnWO_4$.

3. На основании спектров излучения люминесценции установлена зависимость изменения максимума спектра излучения люминесценции от

параметров синтеза в исследуемых системах. Показано, что при температуре синтеза 800 °C наибольшее значение интенсивности в образце, содержащем в изначальном составе нанопорошок W, достигается при выдержке в течение 1 ч. В образцах, содержащих в исходном составе микронный W и WO_3, наибольшая интенсивность люминесценции достигается после 2 ч выдержки. Притом процентное изменение интенсивности при переходе от 1 ч выдержки к 2 ч значительно выше в образце с исходными оксидными компонентами.

4. Фазовый и спектрофлуориметрический анализ продуктов синтеза молибдатных систем показал принципиальные отличия при использовании Монп, Момк и MoO_3. В случае использования наноразмерного порошка в системе $Ca(OH)_2$–Mo процесс синтеза $CaMoO_4$ протекает быстрее, что подтверждается отсутствием следов фаз исходных реагентов при наиболее энергоэффективном режиме синтеза (700 °C без выдержки), в то время как при использовании микронных Mo и MoO_3 в составе конечного продукта присутствует незначительная доля фазы MoO_3. Кроме того, оценка динамики интенсивности спектра люминесценции показала отсутствие изменений в температурном диапазоне 700–800 °C, что говорит о завершенности процессов синтеза структуры.

5. Наряду с положительным эффектом нанопорошка Mo на синтез структуры молибдатов, повышенная реакционная способность оказывает негативный эффект на люминесценцию конечного продукта, что обусловлено спецификой промежуточных фаз. Так, высокотемпературное окисление порошка молибдена из-за экзотермичности реакции провоцирует локальный нагрев образованного оксида до температур, превышающих температуру плавления MoO_3, что приводит к частичному плавлению промежуточной фазы и загрязнению конечного продукта расплавом. Высокотемпературная выдержка при температурах, превышающих температуру плавления MoO_3 (800 °C), провоцирует миграцию расплава из структуры материала, обусловленную процессами диффузионного и конвекционного проникновения расплава в стенки тигля, а также испарением. Эти процессы приводят к повышению кристалличности структуры из-за снижения доли аморфизированной фазы, а также к повышению интенсивности

люминесценции, благодаря осветлению цвета конечного продукта. При использовании микронных Mo и MoO_3 такие процессы не наблюдаются.

Глава 5 Практическое применение получаемых материалов

5.1 Область практического применения люминесцентных материалов

Учитывая специфику и свойства люминофоров, получаемых на основе наноразмерных и микронных порошков металлов, наиболее подходящие области их применения представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Области применения люминесцентных материалов

Класс соединения	**Полученные из:**		
	нанопорошка металла	**микронного порошка металла**	**оксида металла**
Алюминаты	***Преимущество:*** - высокая кристалличность структуры. ***Применение:*** - визуализация высокоэнергетических источников излучения; - калибровочные стандарты для спектроскопии; - люминесцентные пигменты для полимеров и керамики.	***Преимущество:*** - хорошая интенсивность люминесценции. ***Применение:*** - люминофоры для общего и декоративного применения.	***Преимущество:*** - минимальное тушение люминесценции. ***Применение:*** - системы освещения, требующие точную настройку цвета.
Молибдаты	***Преимущество:*** - высокая структурная однородность. ***Применение:*** - калибровочные источники для рентгеновской визуализации.	***Преимущество:*** - хорошая интенсивность люминесценции и структурная однородность. ***Применение:*** - маркировочные составы для промышленной идентификации.	***Преимущество:*** - высокая примесная чистота и интенсивность люминесценции конечного продукта. ***Применение***: - высокочувствительные системы детектирования.
Вольфраматы	***Преимущество:*** - стабильная фазовая чистота; - высокая кристалличность структуры. ***Применение:*** - сцинтилляционные экраны для гамма-спектроскопии; - визуализация высокоэнергетических источников излучения.	***Преимущество:*** - хорошая фазовая чистота конечного продукта. ***Применение:*** - компоненты люминесцентных красок и покрытий.	***Преимущество:*** - высокая примесная чистота и интенсивность люминесценции конечного продукта. ***Применение:*** - высокоэффективные источники света и системы детектирования.

Благодаря использованию ионов-активаторов в алюминатных люминофорах обеспечиваются узкие полосы люминесцентного излучения, что делает такие материалы пригодными для использования при калибровке оптотехнической аппаратуры и в различных светоизлучающих приборах (табл. 5.1). Так, в рамках диссертационной работы произведены испытания люминофора $CaAl_4O_7$:Mn, полученного из нанопорошкового и микронного алюминия, в качестве одного из компонентов фотоизлучающего элемента. Предварительные испытания показали возможность применения данного типа люминесцентного материала для производства фотоизлучающих компонентов белого (смешение нескольких типов люминофоров) и красного цветов.

Вольфраматы и молибдаты двухвалентных материалов, помимо фотолюминесценции, хорошо люминесцируют под воздействием рентгеновского излучения, жесткого УФ-излучения и потока ускоренных электронов. Все это позволяет применять их для визуализации и калибровки пучков высокоэнергетических источников излучения. В следующих подразделах подробнее рассмотрены возможности визуализации высокоэнергетических источников и технологические особенности визуализаторов на основе полученных в рамках работы люминофоров.

5.2 Визуализация синхротронного излучения

Для визуализации высокоэнергетического электромагнитного излучения используются рентгенолюминофоры. В отличие от фотолюминофоров механизм преобразования поглощенной энергии происходит при воздействии на люминофор фотоэлектронов или комптон-электронов, образуемых в материале при воздействии на него рентгеновского излучения. Коэффициент поглощения рентгеновского излучения существенно зависит от зарядового числа атомов вещества, это приводит к явной зависимости эффективности возбуждения люминесценции от применяемого материала матрицы люминофора, что в свою очередь делает предпочтительным использование составов с тяжелыми химическими элементами для синтеза рентгенолюминофоров [151].

Поскольку спектр пучка синхротронного излучения представлен широким диапазоном электромагнитного излучения для визуализации излучения возможно рассмотрение также фотолюминесцентных люминофоров, возбуждаемых в ближнем УФ-диапазоне.

Для оценки эффективности визуализации пучка синхротронного излучения люминофорами различных энергий возбуждения в работе был подготовлен ряд люминесцентных составов, включающий представителей групп вольфраматов ($ZnWO_4$), молибдатов ($CaMoO_4$) и алюминатов ($CaAl_4O_7$:Mn). Все составы получены с применением метода твердофазного синтеза.

Согласно данным проведенного спектрофлуорисцентного анализа, длина волны возбуждения полученных вольфраматных и молибдатных групп лежит в диапазоне 240–325 нм, в то время как наибольшая интенсивность люминесценции $CaAl_4O_7$:Mn проявляется при воздействии излучения в диапазоне длин волн 355–465 нм.

Для оценки возможности визуализации синхротронного излучения полученные составы были нанесены на алюминиевые пластинки тонким слоем и зафиксированы на них с помощью силикатного клея. После пластинки с нанесенными составами подвергались воздействию синхротронного излучения. Результат воздействия представлен на рисунке 5.1.



($ZnWO_4$) ($CaMoO_4$) ($CaAl_4O_7$:Mn)

Рисунок 5.1 – Воздействие пучка синхротронного излучения на люминесцентные материалы

Как видно из рисунка 5.1 все исследуемые люминофоры реагируют на воздействие пучка синхротронного излучения. Группы вольфраматов и молибдатов имеют преимущественно белое интенсивное свечение. Образец с нанесенным $CaAl_4O_7$:Mn проявляет тусклое желтое свечение, что свидетельствует о недостаточности охватываемого энергетического диапазона пучка для возбуждения данного типа люминофора. Результат работы свидетельствует о том, что визуализация пучка возможна как на рентгенолюминофорах, так и на фотолюминофорах, возбуждаемых ближним УФ-диапазоном поддиапазонов UVB (280–315 нм) и UVC (200–280 нм). Результаты испытаний подтверждаются актом испытаний, представленным в Приложении В.

5.3 Визуализация рентгеновского излучения

Для визуализации рентгеновского излучения, поступающего от электронно-лучевой трубки, в работе применялась прекерамическая бумага с порошковым наполнителем на основе вольфрамата цинка. В качестве волокнистой основы использовали смесь целлюлозных волокон хвойных и лиственных пород древесины. Общая масса твердой заливки составила 2,0 г. Содержание порошкового наполнителя в составе прекерамической бумаги 70 масс. %, что соответствует 1,4 г порошка $ZnWO_4$. Для удержания порошкового наполнителя в волокнистой матрице в суспензию дополнительно вводили удерживающие добавки на основе полиакриламида и крахмала. Формирование бумажного полотна проводили путем вакуумного обезвоживания (фильтрации) полученной суспензии. После завершения вакуумной фильтрации сформированный влажный лист отделяли от фильтровального материала, использованного при фильтрации, и помещали между двумя сухими листами фильтровальной бумаги. В таком виде полотно переносили на сушильную установку и сушили при температуре 110 °C в течение 1 мин. Затем еще частично влажную бумагу переносили на роликовый пресс и прокатывали при давлении не менее 5 бар. После первичного прокатывания бумагу повторно помещали на сушку при 110 °C на 2–3 мин, после чего повторно

каландрировали, не удаляя фильтровальную бумагу. Размер слоя прекерамической бумаги составил 600 мкм. Исходный вид бумаги приведен на рисунке 5.2а.

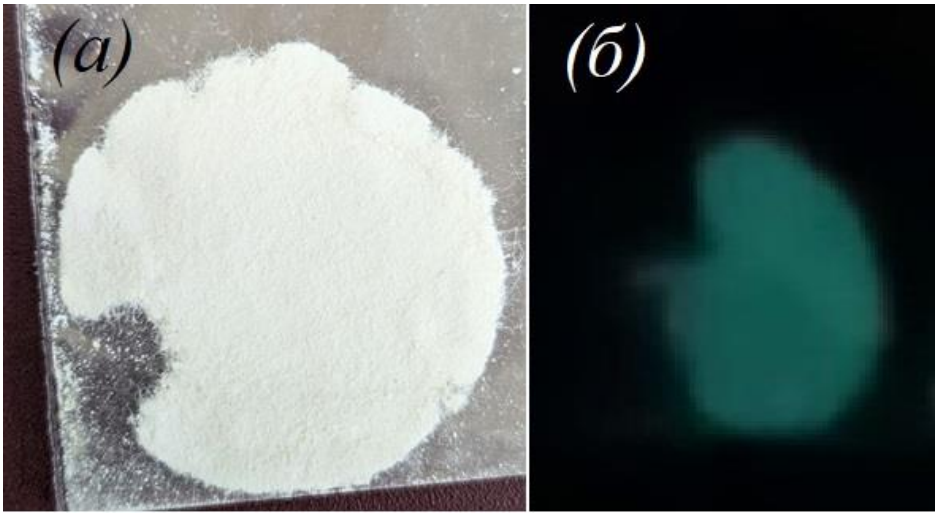


Рисунок 5.2 – Прекерамическая бумага: а – внешний вид, б – свечение под воздействием рентгеновского излучения

Произведено испытание полученной прекерамической люминесцентной бумаги на основе $ZnWO_4$ при воздействи пучка рентгеновского излучения мощностью 190 кВ и 3,5 мА. Эксперимент показал устойчивое синее люминесцентное свечение полученной бумаги под воздействием пучка рентгеновского излучения данных параметров (рис. 5.2б). Результаты испытания подтверждаются актом испытания, представленном в Приложении Г.

По результатам проведенного испытания можно сделать вывод, что полученная прекерамическая бумага обладает потенциалом применения в качестве экрана визуализатора рентгеновского излучения. Такие экраны могут применяться для целей рентгеновской дефектоскопии сварных швов различных металлоконструкций.

Заключение

Наиболее важные результаты, полученные в результате проведенного исследования:

1. Разработаны физико-химические основы технологии получения люминесцентных материалов на основе сложных оксидных соединений (алюминатов, вольфраматов, молибдатов) с использованием наноразмерных и микронных порошков металлов (Al, W, Mo).

2. Экспериментально доказано, что фазообразование $CaAl_4O_7$ в системе $Ca(OH)_2$–Al при мольном соотношении 1:5 (с избытком алюминия) при использовании нанопорошка Al (размер частиц 120 нм) протекает через промежуточную фазу $CaAl_2O_4$, которая формируется при температурах свыше 1100 ℃. Дальнейшее повышение температуры инициирует взаимодействие фазы $CaAl_2O_4$ с оставшимся в системе Al_2O_3, образуя $CaAl_4O_7$, при температурах свыше 1300 ℃.

3. Показано, что фазообразование $CaAl_4O_7$ в системе $Ca(OH)_2$–Al при мольном соотношении 1:5 (с избытком алюминия) при использовании микронного порошка алюминия (размер частиц 6 мкм) протекает практически одновременно с промежуточной фазой $CaAl_2O_4$. Такой характер фазообразования обусловлен разрушением оксидной оболочки частиц микронного порошка Al при температурах свыше 1100 ℃ и выходом активного расплава алюминия в систему, что провоцирует резкое неконтролируемое фазообразование различных оксидов алюминия и алюминатов кальция.

4. Установлено, что добавка 5 масс.% H_3BO_3 в систему $Ca(OH)_2$–Alнп повышает скорость образования фазы $CaAl_4O_7$, а также способствует замедлению образования $CaCO_3$ и провоцирует образование промежуточной фазы $Ca_3B_2O_6$ в температурном интервале 800–1200 ℃.

5. Определены оптимальные технологические режимы синтеза люминесцентного материала на основе $ZnWO_4$ из микронного и наноразмерного порошков W. Показано, что применение нанопорошка W (размер частиц 100 нм) позволяет сформировать фазу $ZnWO_4$ во всем объеме получаемого продукта при

температуре синтеза 800 ℃ без выдержки за счёт экзоэффекта. В случае использования микронного порошка W (размер частиц 20 мкм) при температуре синтеза 800 ℃ требуется 1 ч выдержки для формирования фазы $ZnWO_4$ во всем объеме конечного продукта.

6. Установлено, что при использовании микронных W и WO_3 для реализации твердофазного синтеза $ZnWO_4$ при температуре 800 ℃ наибольшая интенсивность люминесценции достигается при выдержке в течение 2 ч, а при использовании нанопорошка W в течение 1 ч.

7. Показано, что тип исходного вольфрамсодержащего реагента (Wнп, Wмк и WO_3) влияет на интенсивность люминесценции, что обусловлено различным примесным составом исходных компонентов, но не оказывает существенного влияния на спектр люминесценции.

8. Предложен технологический режим получения люминесцентных материалов на основе молибдатов металлов II группы, а также определены оптимальные технологические режимы синтеза люминесцентного материала на основе $CaMoO_4$ из микронного и наноразмерного порошков Mo.

Список сокращений и условных обозначений

ОКР – область когерентного рассеяния

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СВЧ – сверхвысокочастотный

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УФ – ультрафиолетовый

EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия в электронной микроскопии

EDXRF (Energy-Dispersive X-ray fluorescence) — энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

LED (Light-Emitting Diode) — светодиод

UVB (Ultraviolet B) — средневолновое ультрафиолетовое излучение

UVC (Ultraviolet C) — коротковолновое (бактерицидное) ультрафиолетовое излучение

Alмк – порошок алюминия микронного размера

Alнп – наноразмерный порошок алюминия

Момк – порошок молибдена микронного размера

Монп – нанопорошок молибдена

Wмк – порошок вольфрама микронного размера

Wнп – нанопорошок вольфрама

Список использованных источников

1. Guilbault G.G. Practical Fluorescence [Second Edition] / G.G. Guilbault – New York: Marcel Dekker, 1990. – P. 826.

2. Chemiluminescence in Combination with Organic Photosensitizers: Beyond the Light Penetration Depth Limit of Photodynamic Therapy / J. Gao, Zh. Chen, X. Li [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Vol. 23, No. 20. – P. 12556.

3. Данилова, Н. А. Синтез и исследование триболюминесцентных комплексов меди (I) / Н. А. Данилова // МНСК-2021 : Материалы 59-й Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 11 апреля 2021 года. – Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2021. – С. 88.

4. Altunal, V. Luminescence properties and optically stimulated luminescence characteristics of $CaAl_{12}O_{19}$:Tm,Be phosphor for dosimetry applications / V. Altunal, Z. Yegingil // Radiation Physics and Chemistry. – 2025. – Vol. 233. – P. 112733.

5. Luminescence dosimetry / E. G. Yukihara, S. W. McKeever, C. E Andersen // Nature Reviews Methods Primers. – 2022. – Vol. 2, No. 1. – P. 1–26.

6. Мельникова, Е. Б. Метод оценки продуктивности морских акваторий по интегральной интенсивности биолюминесценции сообщества планктонных организмов / Е. Б. Мельникова, А. Н. Серебренников, А. В. Мельников // Теоретическая и прикладная экология. – 2021. – № 2. – С. 31–37.

7. Ropp, R. C. Luminescence and the solid state / R.C. Ropp – Warren: Elsevier, 2004. – P. 711.

8. Адсорбционные и фотокаталитические свойства люминофора $SrAl_2O_4$:Eu,Dy в водных растворах метиленового фиолетового / А. А. Шевченко, Е. В. Третьяченко, О. Ю. Растегаев [и др.] // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2023. – № 2(97). – С. 85–94.

9. Aluminate Long Afterglow Luminescent Materials in Road Marking Field Research Progress and Development: A Review / F. Zhang, Yu. Xie, X. Zhao [et al.] // Buildings. – 2024. – Vol. 14, No. 7. – P. 2152.

10. Mechanism of long afterglow in $SrAl_2O_4$:Eu phosphors / Zh. Li, Sh. Hao, W. Ji [et al.] // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, No. 23. – P. 32947–32953.

11. Matsuzawa T. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ / T. Matsuzawa, N. Takeuchi, Y. Murayama //Journal of the Electrochemical Society. – 1996. – V. 143. – No. 8. – C. 2670–2673.

12. Макровец, Л. А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $SrO-Al_2O_3$ / Л. А. Макровец, О. В. Самойлова, И. В. Бакин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2021. – Т. 21. – № 4. – С. 5–11.

13. Варапай, Н. В. Синтез люминофоров на основе алюминатов стронция, активированных ионами Ce^{3+} и Mn^{2+} / Н. В. Варапай // Молодежь в науке–2021 : Тезисы докладов XVIII Международной научной конференции молодых ученых. В 2-х ч. Минск, 27–30 сентября 2021 г. / Редколлегия: В.Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Ч. 2. – Минск: Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом "Белорусская наука"», 2021. – С. 359–361.

14. Синтез и люминесцентные свойства алюминатов стронция, активированных ионами висмута / Г. П. Шевченко, Ю. В. Бокшиц, В. А. Журавков [и др.] // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2022. – № 2. – С. 3–9.

15. Van Den Eeckhout, K. Persistent luminescence in Non-Eu^{2+}-Doped compounds: A review / K. Van Den Eeckhout, D. Poelman, P. F. Smet // Materials. – 2013. – Vol. 6, No. 7. – P. 2789–2818.

16. Банишев, А. Ф. Исследование фото- и механолюминесценции мелкодисперсного порошка $SrAl_2O_4:(Eu^{2+},Dy^{3+})$ в матрице фотополимера / А. Ф. Банишев, А. А. Банишев, А. А. Лотин // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 5. – С. 89–92.

17. Варапай, Н. В. Синтез люминофоров на основе алюминатов стронция, активированных ионами Ce^{3+} и Mn^{2+} / Н. В. Варапай // Молодежь в науке–2021 : Тезисы докладов XVIII Международной научной конференции молодых ученых. В 2-х ч. – Минск, 27–30 сентября 2021 года / Редколлегия: В.Г. Гусаков (гл. ред.) [и

др.]. Ч. 2. – Минск: Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом "Белорусская наука"», 2021. – С. 359–361.

18. Ultraviolet mechanoluminescence from $SrAl_2O_4$:Ce and $SrAl_2O_4$:Ce,Ho / H. Zhang, H. Yamada, N. Terasaki, C. N. Xu // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91. – No. 8. – P. 81905.

19. Tang, T. P. The photoluminescence of $SrAl_2O_4$:Sm phosphors / T. P. Tang, C. M. Lee, F. C. Yen // Ceramics International. – 2006. – Vol. 32, No. 6. – P. 665–671.

20. Zhai, B. G. Green afterglow of undoped $SrAl_2O_4$ / B. G. Zhai, Y. M. Huang // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11. – No. 9. – P. 2331.

21. Банишев, А. Ф. Исследование температурной зависимости люминесценции порошка люминофора $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ перспективного материала для создания механо-оптических конверторов / А. Ф. Банишев, А. А. Банишев // Быстрозакаленные материалы и покрытия : XVII Международная научно-техническая конференция, Москва, 20–21 октября 2020 г. – М.: Издательство Пробел-2000, 2020. – С. 407–414.

22. Enhancing the white light emission of $SrAl_2O_4$: Ce^{3+} phosphors by codoping with Li+ ions / L. A. Diaz-Torres, J. D. OlivaChavez [et al.] // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – No. 14. – P. 16235–16241.

23. Jamalaiah, B. C. Near UV excited $SrAl_2O_4:Dy^{3+}$ phosphors for white LED applications / B. C. Jamalaiah, Y. Ramesh Babu // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 211. – P. 181–191.

24. Misevicius, M. Solid-state synthesis and luminescence of europium doped and co-doped with dysprosium $SrAl_4O_7$ / M. Misevicius, J. Pinkas, V. Balevicius // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 820. – P. 153110.

25. Misevicius, M. Luminescence properties of Tb-doped $SrAl_4O_7$ / M. Misevicius, A. Harnik, R. Ramanauskas // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – Vol. 312. – P. 123251.

26. Singh, V. Sol-gel synthesis and fluorescence features of $SrAl_4O_7:Sm^{3+}$ phosphors / V. Singh, G. Lakshminarayana, A. Wagh // Optik-International Journal for Light and Electron Optics. – 2020. – Vol. 204. – P. 163908.

27. Structural, optical and thermal properties of $SrAl_4O_7$:Pr Nanophosphors / V. T. Jisha, T. D. Subash, A. C. Sajikumar, G. J. Shyju // Materials Today: Proceedings. – 2023. – Vol. 80. – P. 2175–2177.

28. Microstructure and photoluminescence of Eu-doped $Sr_3Al_2O_6$ phosphors calcined with and without H_3BO_3 flux / Ji. Ho. Hong, Ja. Ye. Lee, Ji. Ho. Kang [et al.] // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, No. 22. – P. 32886–32893.

29. Investigations of different Eu_2O_3 concentration and synthesizing temperatures on the photoluminescence properties of $Sr_3Al_2O_6$ phosphors / Yu. Fan, Ch. Ta. Chen, Y. Ju. Chen [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1812. – N. 1. – P. 012019.

30. Effect of Sm^{3+} co-doping on the luminescence behavior of Pr^{3+}-activated $Sr_3Al_2O_6$ orange-reddish phosphors / S. Liu, Y. Sun, S. Yan, Z. Zheng // Solid State Sciences. – 2022. – Vol. 134. – P. 107056.

31. Luminescence properties and charge compensation of $Sr_3Al_2O_6$ doped with Ce^{3+} and alkali metal ions / G. Li, Y. Lai, T. Cui [et al.] //Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Vol. 124. – N. 2–3. – P. 1094–1099.

32. Thermodynamic descriptions of the $CaO–Al_2O_3$ and $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ systems over the whole composition and temperature ranges / J. Tan, Ch. Shi, Yu. Liu [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2024.

33. Qi, C. Structural, electronic, and mechanical properties of calcium aluminate cements: Insight from first-principles theory / C. Qi, A. Fourie, D. Spagnoli // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 264. – P. 120259.

34. Phase Formation Specifics in the High-Alumina Region of the $CaO–Al_2O_3$ System / M. A. Trubitsyn, L. V. Furda, M. N. Yapryntsev, N. A. Volovicheva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67. – N. 8. – P. 1308–1318.

35. Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+}, RE^{3+} doped alkaline earth aluminates / T. Aitasalo, J. Hölsä, M. Lastusaari [et al.] // Journal of Luminescence. – 2001. – Vol. 94–95. – P. 59–63.

36. Combustion synthesis approach for spectral tuning of Eu doped $CaAl_2O_4$ phosphors / R. Hari Krishna, B. M. Nagabhushana, H. Nagabhushana [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 589. – P. 596–603.

37. Pawade V. B., Swart H. C., Dhoble S. J. Review of rare earth activated blue emission phosphors prepared by combustion synthesis / V. B. Pawade., H. C. Swart, S. J. Dhoble //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Vol. 52. – P. 596–612.

38. Zhao, C. Synthesis of $CaAl_2O_4$:Eu,Nd long persistent phosphor by combustion processes and its optical properties / C. Zhao, D. Chen // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61. – N. 17. – P. 3673–3675.

39. Photoluminescence properties and energy transfer of blue-green $CaAl_2O_4$: Tb^{3+}, Bi^{3+} phosphors / C. Chen, Yu. Xia, Z. Yue [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2021. – Vol. 293. – P. 121774.

40. Zhai, B. G. Annealing temperature dependent afterglow of Tb^{3+} doped $CaAl_2O_4$ / B. G. Zhai, H. Xu, Yu. M. Huang // Optical Materials. – 2021. – Vol. 112. – P. 110739.

41. Tb^{3+}-doped alkaline-earth aluminates: Synthesis, characterization and optical properties / I. Mindru, D. Gingasu, L. Patron [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2017. – Vol. 85. – P. 240–248.

42. Freeda, M. Photoluminescence investigations of Ytterbium doped Calcium Aluminate nanophosphor synthesized by sol-gel technique ($CaAl_2O_4$: Yb) / M. Freeda, T. D. Subash // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 24. – P. 2149–2156.

43. Luminescence studies of high color purity red-emitting $CaAl_4O_7$:Eu^{3+} phosphor prepared by microwave-assisted synthesis technique / R. Panda, M. Behera, R. A. Kumar [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 968. – P. 171879.

44. Orange-red luminescence features of Eu^{3+} doped $CaAl_4O_7$ phosphors / V. Singh, R. Boddula, G. N. Nikhare, Ji. B. Joo // Optik-International Journal for Light and Electron Optics. – 2022. – Vol. 270. – P. 169954.

45. Robust luminescent material with superior color purity: Sm^{3+} ion-doped $CaAl_4O_7$ phosphor synthesized in a cost-effective approach for solid-state lighting

applications / R. Panda, M. Behera, M. Hegde [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 409. – P. 125441.

46. Development of thermally stable, single-phased $CaAl_4O_7:Dy^{3+}$ phosphor and a study on their down-conversion features for lighting applications / R. Panda, M. Behera, M. Hegde [et al.] // Advanced Powder Technology. – 2024. – Vol. 35. – N. 11. – P. 104672.

47. Park J. Luminescent properties of $CaAl_4O_7$ powders doped with Mn4+ ions / J. Park., G. Kim, Y. J. Kim //Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. S623–S626.

48. A deep red-light-emitting phosphor Mn^{4+}: $CaAl_4O_7$ for warm white LEDs / S. X. Liu, F. B. Xiong, H. F. Lin [et al.] //Optik. – 2018. – Vol. 170. – P. 178–184.

49. Park K. Effect of alkaline metal ions on the photoluminescence properties of Eu^{3+}-doped $Ca_3Al_2O_6$ phosphors / K. Park, J. W. Pi, D. A. Hakeem //Journal of Rare Earths. – 2016. – Vol. 34. – No. 12. – P. 1193–1198.

50. Spectroscopic analysis of Tb^{3+} activated $Ca_3Al_2O_6$ phosphor for display applications / K. Koteswara Rao, M. C. Rao, V. Dubey, K. V. R. Murthy // Mendeleev Communications. – 2024. – Vol. 34, No. 4. – P. 598–600.

51. Multi-Band Emission of Pr^{3+}-Doped $Ca_3Al_2O_6$ and the Effects of Charge Compensator Ions on Luminescence Properties / D. Hou, R. Huang, Yi. Zhang [et al.] // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14. – No. 1. – P. 2.

52. Synthesis and competitive luminescence quenching mechanism of $Ca_3Al_2O_6:Ln^{3+}$ (Ln: Dy and Sm) phosphors / M. Bakr, S. Benourdja, N. Can [et al.] // Materials Research Bulletin. – 2020. – Vol. 132. – P. 111010.

53. Red emission enhancement for $CaAl_{12}O_{19}:Cr^{3+}$ and $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ phosphors / Yu. Xu, Yu. Zhang, L. Wang [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28, No. 16. – P. 12032–12038.

54. Monodisperse $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ microspheres for full-spectrum white LEDs / W. Zhang, M. He, J. Jia [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2022. – Vol. 104. – N. 2. – P. 434–446.

55. Combustion Synthesis and Photoluminescence Studies of Blue-Emitting $CaAl_{12}O_{19}$:Ce^{3+} Lamp Phosphors / V. R. Panse, S. R. Choubey, A. Pattanaik [et al.] // Macromolecular Symposia. – 2025. – Vol. 393. – N 1. – P. 2000100.

56. Annealing temperature dependent photoluminescence and afterglow of undoped $CaAl_2O_4$ / B. G. Zhai, H. Xu, F. Zhuo, Yu. M. Huang // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 821. – P. 153563.

57. Magnesium Aluminate Spinel: Structure, Properties, Synthesis and Applications / S. Sinhamahapatra, P. Das, K. Dana, H. Sh. Tripathi // Transactions of the Indian Ceramic Society. – 2022. – Vol. 81. – N 3. – P. 97–120.

58. Spinel-containing alumina-based refractory castables / M. A. L. Braulio, M. Rigaud, A/ Buhr [и др.] // Ceramics International. – 2011. – V. 37. – No. 6. – P. 1705–1724.

59. Zienert T. Thermodynamic assessment and experiments in the system MgO–Al_2O_3 / T. Zienert, O. Fabrichnaya // Calphad. – 2013. – V. 40. – P. 1–9.

60. Öztürk, E. Investigation of phase formation dependency of photoluminescence properties of Eu^{3+} in $Mg_4Al_2O_7$:Eu^{3+},Dy^{3+} and $Ca_4Al_2O_7$:Eu^{3+},Dy^{3+} red-emitting phosphors / E. Öztürk, E. Karacaoglu // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – Vol. 120. – N 2. – P. 1139–1143.

61. High-pressure transitions in $MgAl_2O_4$ and a new high-pressure phase of $Mg_2Al_2O_5$ / A. Enomoto, H. Kojitani, M. Akaogi [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – Vol. 182. – N 2. – P. 389–395.

62. Thermally stimulated luminescence properties of Dy-doped $MgAl_2O_4$ single crystals / Y. Takebuchi, H. Fukushima, T. Kato [et al.] // Optik-International Journal for Light and Electron Optics. – 2021. – Vol. 231. – P. 166498.

63. Effect of Tm doping on photoluminescence, scintillation, and thermally stimulated luminescence properties of $MgAl_2O_4$ single crystals / Yu. Takebuchi, M. Koshimizu, T. Kato [et al.] // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 251. – P. 119247.

64. Thermally-stimulated luminescence and optical properties of Eu-doped $MgAl_2O_4$ transparent ceramics / T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 251. – P. 119136.

65. Strategy of Charge Compensation for High-Performance Ni^{2+}-Activated $MgAl_2O_4$ Spinel Near-Infrared Phosphor Synthesis via the Sol–Gel Combustion Method / Yu. Deng, F. Zhu, Yu. Gao, J. Qiu // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63. – N 14. – P. 6555–6563.

66. Microsized Red Luminescent $MgAl_2O_4$:Mn^{4+}Single-Crystal Phosphor Grown in Molten Salt for White LEDs / Z. Wang, H. Ji, X. Hou [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59. – No. 24. – P. 18374–18383.

67. Synthesis, Structure and Luminescence Properties of Mn-doped $MgAl_2O_4$ Red-Emitting Phosphors with Varying Sintering Temperature / J. Zha, Ch. He, F. Chen [et al.] // Journal of Fluorescence. – 2025. – Vol. 35. – No. 7. – P. 5675-5686.

68. Sol-gel combustion synthesis and near-infrared luminescence of Ni^{2+}-doped $MgAl_2O_4$ spinel phosphor / Yu. Deng, Yu. Gao, F. Zhu [et al.] // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – N 7. – P. 12319–12325.

69. Low temperature-synthesized $MgAl_2O_4$:Eu^{3+} nanophosphors and their structural validations using density functional theory: photoluminescence, photocatalytic, and electrochemical properties for multifunctional applications / M. S N, Ch. M, R. Naik [et al.] // Luminescence. – 2023. – Vol. 38. – N 7. – P. 1149–1166.

70. Yoon, S. J. Synthesis and photoluminescence properties of $MgAl_2O_4$:Eu^{3+} phosphors / S. J. Yoon, D. A. Hakeem, K. Park // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – No. 1. – P. 1261–1266.

71. Zhongxiang S. et al. Preparation and spectral properties of $MgAl_2O_4$: Tb^{3+} phosphor / S. Zhongxiang, S. Jun, W. Jing //Spectroscopy. – 2023. – Vol. 38. – N 7. – P. 28–38.

72. Tabaza, W. A. I. Luminescence of Ce doped $MgAl_2O_4$ prepared by the combustion method / W. A. I. Tabaza, H. C. Swart, R. E. Kroon // Physica B: Condensed Matter. – 2014. – Vol. 439. – P. 109–114.

73. Luminescence of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ spinel ceramics containing some 3d ions / N. M. Khaidukov, M. N. Brekhovskikh, N. Y. Kirikova [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. – N 13. – P. 21351–21359.

74. Жиров Н.Ф. Люминофоры (Светящиеся составы) / Н. Ф. Жиров; под ред. С.И. Вавилова и Б.Я. Свешникова. – М.: Государственное издательство оборонной промышленности, 1940 – С. 479.

75. Excitonic emission of scheelite tungstates AWO_4 (A = Pb, Ca, Ba, Sr) / M. Nikl, E. Mihokova, P. Bohacek [et al.] // Journal of Luminescence. – 2000. – Vol. 87. – P. 1136–1139.

76. Feasibility study of a $ZnWO_4$ scintillator for exploiting materials signature in cryogenic WIMP dark matter searches / H. Kraus, V. B. Mikhailik, Y. Ramachers, [et al.] // Physics Letters B. – 2005. – V. 610. – N 1–2. – P. 37–44.

77. Growth and scintillation properties of the $Na_2W_2O_7$ crystal /Q. Wei, H. Shi, X. Cheng //Journal of crystal growth. – 2010. – V. 312. – N 11. – P. 1883–1885.

78. Poda, D. Scintillation in Low-Temperature Particle Detectors / D. Poda // Physics (Switzerland). – 2021. – Vol. 3. – N 3. – P. 473–535.

79. Optical, luminescence, and scintillation properties of advanced $ZnWO_4$ crystal scintillators / P. Belli, R. Bernabei, V. Caracciolo [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2022. – Vol. 1029. – P. 166400.

80. Phunpueok, A. Scintillation response of $CdWO_4$ scintillator for gamma-ray detection / A. Phunpueok, V. Thongpool, S. Jaiyen // Journal of Physics: Conference Series : Siam Physics Congress 2019, SPC 2019: Physics Beyond Disruption Society, Hat Yai, Songkhla, June 6–7, 2019.– Hat Yai, Songkhla: Institute of Physics Publishing, 2019. – Vol. 1380. – P. 012128.

81. Novel compositionally disordered $(Pb,Sr)WO_4$ single-crystalline scintillation material for X- and gamma-ray scanners / M. Korzhik, A. Amelina, A. Fedorov [et al.] // Next Materials. – 2025. – Vol. 7. – P. 100386.

82. Рыбалко, Х. А. Анализ методов получения новых кристаллических веществ / Х. А. Рыбалко, И. К. Королева, С. Г. Безрядин // Роль нефтегазового сектора в технико-экономическом развитии Оренбуржья : Материалы научно-практической конференции, посвященной 2021 году – году науки и технологий. Труды РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина Оренбургский филиал,

Оренбург, 12–13 мая 2021 г. – Саратов: Общество с ограниченной ответственностью «Амирит», 2021. – С. 257–262.

83. Yongqing Z. A novel white-emitting phosphor $ZnWO_4$: Dy^{3+} / Z. Yongqing, L. Xuan, L. Jia //Journal of Rare Earths. – 2015. – Vol. 33. – N 4. – P. 350–354.

84. Three dimensional atomistic-scale electron density distribution analysis of $ZnWO_4$: Sm phosphors / S. Saravanakumar, D. Sivaganesh, V. Sivakumar [et al.] // Optik-International Journal for Light and Electron Optics. – 2022. – Vol. 249. – P. 168169.

85. Rare earth (RE: La and Ce) elements doped $ZnWO_4$ nanoparticles for enhanced photocatalytic removal of methylene blue dye from aquatic environment / G. V. Geetha, R. Sivakumar, Y. Slimani [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2022. – Vol. 639. – P. 414028.

86. Synthesis and photoluminescence of novel red-emitting $ZnWO_4$: Pr^{3+}, Li^+ phosphors / K. Wang, W. Feng, X. Feng [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – Vol. 154. – P. 72–75.

87. Morphology Tailoring of $ZnWO_4$ Crystallites/Architectures and Photoluminescence of the Doped RE^{3+} Ions (RE = Sm, Eu, Tb, and Dy) / M. Li, Q. Zhu, B. N. Kim [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 58. – N 14. – P. 9432–9442.

88. Structural and photoluminescence investigation of Gd^{3+} doped $ZnWO_4$ phosphor for cyan emitting lighting applications / S. Chakraborty, J. Dutta, M. Chakraborty [et al.] //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2024. – Vol. 3196. – No. 1. – P. 050002.

89. Structural investigation and photoluminescent properties of $ZnWO_4$:Dy^{3+} nanocrystals / R. F. Gonçalves, A. P. A. Marques, E. Longo [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28. – N 20. – P. 15466–15479.

90. Upconversion luminescence and temperature-sensing properties of Ho^{3+}/Yb^{3+}-codoped $ZnWO_4$ phosphors based on fluorescence intensity ratios / X. Chai, J. Li, X. Wang [et al.] // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7, No. 64. – P. 40046–40052.

91. Chakraborty, S. Enriched upconversion emission and electrical properties of Er^{3+}/Yb^{3+}/Mn: $ZnWO_4$ phosphors for display and anti-counterfeit applications /

S. Chakraborty, J. Dutta, M. Chakraborty // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2025. – Vol. 192. – P. 109404.

92. Luminescence and absorbance of highly crystalline $CaMoO_4$, $SrMoO_4$, $CaWO_4$ and $SrWO_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature / T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 506. – N 1. – P. 475–481.

93. Characterisation of tungstate and molybdate crystals ABO_4 (A = Ca, Sr, Zn, Cd; B = W, Mo) for luminescence lifetime cryothermometry / N. Ahmed, A. Wagner, V. B. Mykhaylyk [et al.] // Materialia. – 2018. – Vol. 4. – P. 287–296.

94. Alkali earth metal molybdates as catalysts for the selective oxidation of methanol to formaldehyde- selectivity, activity, and stability / J. Thrane, A. D. Jensen, M. Hoj [et al.] // Catalysts. – 2020. – Vol. 10. – N 1. – P. 82.

95. Growth of samarium doped zinc tungstate crystals by the Czochralski method / I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2022. – Vol. 586. – P. 126632.

96. Deopa N. Structural and luminescent properties of dysprosium ions-doped tungstate phosphor for w-LEDs / N. Deopa, A. S. Rao // Smart Materials for Opto-Electronic Applications. – 2023. – Vol. 12584. – P. 127–132.

97. Jung, Ja. Y. White light-emitting calcium tungstate microspheres synthesized via co-precipitation at room temperature and application to UV-LED chip / Ja. Y. Jung, J. Y. Park, H. K. Yang // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 969. – P. 172353.

98. Influence of doping alkali metal ions on the structure and luminescent properties of microwave synthesized $CaMoO_4$: Dy^{3+} phosphors / Y. Zhai, Y. Han, W. Zhang //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 688. – P. 241–247.

99. Phase evolution and photoluminescence behavior of $MMoO_4$ (M = Mg, Ca, Sr) phosphors / H. Gao, H. Yang, C. Chen [et al.] // Optik-International Journal for Light and Electron Optics. – 2021. – Vol. 241. – P. 167040.

100. Aqueous sol–gel synthesis, thermoanalytical study and luminescent properties of $M_{0.05}Eu_{0.05}Ca_{0.9}MoO_4$ (M= Li, Na, K, Rb, Cs) nanocrystallites / G. Gaidamavičienė,

G. Janulevičius, E. Venslauskaitė //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – Vol. 140. – N 5. – P. 2185–2201.

101. Improvement of luminescent intensity of $ZnMoO_4$: Sm^{3+} phosphor by introducing alkali metal as charge compensation agent / H. Wu, L. Cao, X. Liu [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2021. – Vol. 304. – P. 122578.

102. Хабас Т.А. Физика и химия твердых неметаллических и силикатных материалов: учебное пособие / Т.А. Хабас, В.И. Верещагин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 171 с.

103. Thermodynamics, diffusion and the kirkendall effect in solids / A. Paul, S. V. Divinski, T. Laurila, V. Vuorinen // Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids, 2014. – P. 1–530.

104. Preparation and photoluminescence properties of aluminate phosphors produced by combustion synthesis / Y. Z. Halefoglu, M. Yüksel, M. Topaksu [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2018. – Vol. 142. – P. 46–50.

105. Preparation and photoluminescence properties of aluminate phosphors produced by combustion synthesis / Y. Z. Halefoglu, M. Yüksel, M. Topaksu [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2018. – Vol. 142. – P. 46–50.

106. Review on efficient calcium aluminate-based phosphors prepared by combustion synthesis technique / R. Panda, M. Behera, R. A. Kumar, D. Joshi // Materials Science and Engineering: B. – 2024. – Vol. 299. – P. 117006.

107. Получение люминофора $SrAl_2O_4$: Eu^{+2}, Dy^{+3} методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / О. Б. Томилин, Е. Е. Мурюмин, М. В. Фадин, С. Ю. Щипакин // Естественные и математические науки в современном мире. – 2016. – № 38. – С. 111–117.

108. Патент № 2455336 C1 Российская Федерация, МПК C09K 11/78, C09K 11/80. Способ получения люминофоров : № 2010151620/05 : заявл. 15.12.2010 : опубл. 10.07.2012 / М. В. Кузнецов, Ю. Г. Морозов, О. Б. Томилин, А. С. Федоренко ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего

профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева».

109 Патент № 2795127 C1 Российская Федерация, МПК C09K 11/55, C09K 11/78, C09K 11/80. Способ получения люминофора, излучающего в оранжево-красной области спектра : № 2022127038 : заявл. 18.10.2022 : опубл. 28.04.2023 / О. Б. Томилин, Е. Е. Мурюмин, М. В. Фадин, Д. А. Чекашкин ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева».

110. Патент № 2758539 C1 Российская Федерация, МПК C09K 11/77, C09K 11/80. Способ получения люминофора, излучающего в ближней ультрафиолетовой области спектра : № 2021103151 : заявл. 10.02.2021 : опубл. 29.10.2021 / О. Б. Томилин, Е. Е. Мурюмин, М. В. Фадин [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева».

111. The station for time-resolved investigation in wide and small angles of diffraction / V. M. Aul'chenko, N. A. Mezentsev, M. A. Sheromov [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1998. – Vol. 405. – N 2–3. – P. 487–493.

112. Fast, parallax-free, one-coordinate X-ray detector OD3 / V. M. Aulchenko, M. A. Bukin, Yu. S. Velikzhanin [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1998. – Vol. 405. – N 2–3. – P. 269–273.

113. Tokarev D. S. The Perspectives of Metal Nanopowders Application for Luminescent Material Production / D. S. Tokarev, A. V. Mostovshchikov, F. A. Gubarev // 2024 IEEE 25th International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM). – IEEE, 2024. – P. 90–94.

114. Liu, Ya. Reaction mechanism of micron-sized aluminum powders in O_2 and CO_2 gradually heated environment / Ya. Liu, H. Ren // Cambridge Science Advance. – 2024. – Vol. 2024. – N 1. – P. 10–21.

115. Методы ТГ, ДСК и синхротронного анализа в решении задачи повышения реакционной способности металлических горючих на основе алюминия / В. Г. Шевченко, Д. А. Еселевич, В. Н. Красильников, А. В. Конюкова // От химии к технологии шаг за шагом. – 2025. – Т. 6. – № 3. – С. 8–38.

116. Патент № 2815085 C1 Российская Федерация, МПК C09K 11/55, C09K 11/78, C09K 11/80. Способ получения люминесцентного материала : заявл. 12.09.2023 : опубл. 11.03.2024 / А. В. Мостовщиков, Д. С. Токарев, И. А. Прищепа, Т. Г. Поданева ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет».

117 Токарев, Д. С. Особенности СВС алюмината стронция с использованием нанопорошка алюминия / Д. С. Токарев // Наука будущего – наука молодых : Сборник тезисов докладов участников 6 Международной научной конференции и 10 Всероссийского молодежного научного форума, Саратов, 23–26 сентября 2025 г. – М.: Общество с ограниченной ответственностью «Инконсалт К», 2025. – С. 221.

118. Quantification of surface orientation effect on the thermal stability of γ-Al_2O_3 with different morphologies / H. Feng, H. Wang, Z. Ma [et al.] // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 594. – P. 153509. – DOI 10.1016/j.apsusc.2022.153509. – EDN UJVDKT.

119. Structural complexity of γ-Al_2O_3: The nature of vacancy ordering and the structure of complex antiphase boundaries / L. Kovarik, M. Bowden, K. Khivantsev [et al.] // Acta Materialia. – 2024. – Vol. 266. – P. 119639.

120. Study of phase formation processes of calcium aluminate structures in situ using synchrotron radiation / D. Tokarev, A. Mostovshchikov, O. Nazarenko [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2026. – Vol. 46. – No. 13. – P. 118418.

121. Токарев, Д. С. Применение синхротронного излучения для исследования динамики фазообразования структур алюмината кальция / Д. С. Токарев,

А. В. Мостовщиков, М. С. Сыртанов, М. Р. Шарафутдинов // Конгресс пользователей ЦКП СКИФ: перспективные исследования с использованием синхротронного излучения. Международная конференция: Сборник тезисов (17–21 ноября 2025 г., Новосибирск, Россия) [Электронный ресурс] / под редакцией акад. В. И. Бухтиярова, акад. РАН Е. Б. Левичева, д.ф.-м.н. Я. В. Зубавичуса, д.х.н. А. В. Бухтиярова, к.ф.-м.н. И. А. Рубцова, к.ф.-м.н. А. А. Сараева – Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2025. – С. 117–118. URL: https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2025/skif-2025.pdf (дата обращения: 20.04.2026).

122. Mostovshchikov, A. V. The role of bound water in the process of low-temperature oxidation of aluminum powders / A. V. Mostovshchikov, A. P. Ilyin, A. V. Korshunov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Krasnoyarsk, Russia, 31 июля 2020 г. / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. Vol. 919. – Krasnoyarsk, Russia: Institute of Physics and IOP Publishing Limited, 2020. – P. 22034.

123. Criado, Y. A. Experimental demonstration of an air contactor to capture CO_2 from the atmosphere using $Ca(OH)_2$ solid forms / Y. A. Criado, R. García, J. C. Abanades // Chemical Engineering Journal. – 2025. – Vol. 520. – P. 166077.

124. An innovative energy-saving in-flight melting technology and its application to glass production / Y. Yao, T. Watanabe, T. Yano [et al.] // Science and Technology of Advanced Materials. – 2008. – Vol. 9. – N 2. – P. 025013.

125. Состав и характеристики первичных продуктов горения топлив на основе бора / Ц. Ч. Лю, Д. Л. Лян, Ц. У. Сяо [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2017. – Т. 53. – № 1. – С. 64–74.

126. Effective Mechanism of B_2O_3 on the Structure and Viscosity of $CaO–SiO_2–B_2O_3$-based Melts / S. Sadaf, T. Wu, L. Zhong [et al.] // Steel Research International. – 2020.

127. Numerical study of the dehydration and hydration processes of the $Ca(OH)_2/CaO$ system in an indirect-direct reactor / M. Wang, Li. Chen, Ya. Zhang, W. Q. Tao // Journal of Energy Storage. – 2023. – Vol. 71. – P. 108119.

128. Токарев, Д. С. Влияние борной кислоты на фазообразование в системе «гидроксид кальция – нанопорошок алюминия» in situ / Д. С. Токарев, А. В. Мостовщиков, М. Р. Шарафутдинов, М. С. Сыртанов, А. Е. Каргин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2026. – Т. 337. – № 4. – С. 115–126.

129. German, R. M. Review: Liquid phase sintering / R. M. German, P. Suri, S. J. Park // Journal of Materials Science. – 2009. – Vol. 44. – N 1. – P. 1–39.

130. $Ca_3B_2O_6$-modified papermaking white mud for $CaCO_3$/CaO thermochemical energy storage / C. Li, Y. Li, Ch. Zhang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 461. – P. 142096.

131. Structure and properties of lime alumino-borate glasses / R. El Hayek, A. Pisch, F. Ferey [et al.] // Chemical Geology. – 2017. – Vol. 461. – P. 75–81.

132. Experimental and Theoretical Contribution to the Phase Equilibria in the Ternary CaO-Al_2O_3-B_2O_3 System / F. Ferey, V. Briaud, P. Violet, A. Pisch // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2020. – Vol. 41. – N 4. – P. 443–456.

133. Synthesis and luminescence properties of $CaAl_2O_4$:Mn^{4+} phosphor / R. Cao, F. Zhang, C. Cao [et al.] // Optical Materials. – 2014. – Vol. 38. – P. 53–56.

134. Regularities of calcium dialuminate synthesis in the process of solid-phase synthesis from aluminum micro- and nanopowders / D. Tokarev, A. Mostovshchikov, A. Nikolaeva, O. Nazarenko // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51. – N 30. – P. 62667–62673. – DOI 10.1016/j.ceramint.2025.10.425.

135. Каргин, А. Е. Исследование особенностей получения люминесцентного материала $CaAl_4O_7$:Mn из микронных и нанопорошков алюминия / А. Е. Каргин, Д. С. Токарев, А. В. Мостовщиков // Химия и химическая технология в XXI в. : Материалы XXVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева. – В 2-х т. – Томск, 19–23 мая 2025 г. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2025. – С. 64–65.

136. Characterization of Aluminum Powders: III. Non-Isothermal Oxidation and Combustion of Modern Aluminized Solid Propellants with Nanometals and Nanooxides / A. A. Gromov, A. V. Sergienko, E. M. Popenko [et al.] // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2020. – Vol. 45. – N 5. – P. 730–740.

137. Vogt, T. The High-Temperature Phases of WO_3 / T. Vogt, P. M. Woodward, B. A. Hunter // Journal of Solid State Chemistry. – 1999. – Vol. 144. – N 1. – P. 209–215.

138. Nanostructured tungsten oxide – Properties, synthesis, and applications / H. Zheng, J. Z. Ou, A. Mitchell [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2011. – Vol. 21. – N 12. – P. 2175–2196.

139. In Situ Study of the High-Temperature Solid-Phase Synthesis of Zinc Tungstate in the Zinc Oxide–Tungsten Oxide System / A. V. Mostovshchikov, D. S. Tokarev, F. A. Gubarev [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18. – N 6. – P. 1477–1481.

140. Oxidation regularities of the electroexplosive metal nanopowders during heating in air after microwave irradiation / A. Mostovshchikov, O. Nazarenko, K. Derina, I. Zinicovscaia // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2024. – Vol. 150. – P. 2459–2467.

141. Scott R. A. M. The temperature distribution in $ZnWO_4$ crystal during growth from the melt / R. A. M. Scott // Journal of Crystal Growth. – 1971. – Vol. 10. – N 1. – P. 39–44.

142. Kalinko, A. Raman and photoluminescence spectroscopy of zinc tungstate powders / A. Kalinko, A. Kuzmin // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol. 129. – N 10. – P. 1144–1147.

143. Eu^{2+} and Eu^{3+} doubly doped $ZnWO_4$ nanoplates with superior photocatalytic performance for dye degradation / Y. M. Huang, M. Y. Li, L. Yang, B. G. Zhai // Nanomaterials. – 2018. – Vol. 8. – N 10. – P. 765.

144. Spectroscopic properties of $ZnWO_4$ single crystal doped with Fe and Li impurities / A. Kornylo, A. Jankowska-Frydel, B. Kuklinski [et al.] // Radiation Measurements. – 2004. – Vol. 38. – N 4–6. – P. 707–710.

145. Temperature Dependence of the Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Metastable $ZnWO_4$ Nano-Phosphors with High UV Absorption and VIS Reflectance / S. Tang, H. Gao, S. Wang [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Vol. 96. – N 3. – P. 515–526.

146. Токарев, Д. С. Исследование влияния температуры твердофазного синтеза молибдата кальция из нанопорошка молибдена / Д. С. Токарев, А. В. Мостовщиков // Высокоэнергетические и специальные материалы: антитерроризм, безопасность и гражданское применение : Сборник научных трудов XIX Международной конференции, Томск, 12–14 сентября 2024 г. – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2024. – С. 95–97.

147. Патент № 2827938 C1 Российская Федерация, МПК C01G 41/00, C01G 9/00, C01F 5/00. Способ получения вольфраматов двухвалентных металлов : № 2024109510 : заявл. 09.04.2024 : опубл. 04.10.2024 / А. В. Мостовщиков, Д. С. Токарев, Д. В. Тихонов.

148. Influence of Accidental Impurities on the Spectroscopic and Luminescent Properties of $ZnWO_4$ Crystal / K. Subbotin, A. Titov, V. Solomatina [et al.] // Materials. – 2023. – Vol. 16. – N 7. – P. 2611.

149. Токарев, Д. С. Исследование влияния температуры твердофазного синтеза молибдата кальция из нанопорошка молибдена / Д. С. Токарев, А. В. Мостовщиков // Высокоэнергетические и специальные материалы: антитерроризм, безопасность и гражданское применение : Сборник научных трудов XIX Международной конференции, Томск, 12–14 сентября 2024 г. – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2024. – С. 95–97.

150. Патент № 2832128 C1 Российская Федерация, МПК C01G 39/00, C01F 5/00, C01F 11/00. Способ получения молибдата металла II группы : № 2024106977 : заявл. 18.03.2024 : опубл. 19.12.2024 / А. В. Мостовщиков, Д. С. Токарев.

151. Токарев, Д. С. Применение люминесцентных материалов для визуализации пучка синхротронного излучения / Д. С. Токарев,

А. В. Мостовщиков, Б. Г. Гольденберг // Конгресс пользователей ЦКП СКИФ: перспективные исследования с использованием синхротронного излучения. Международная конференция: Сборник тезисов (17–21 ноября 2025 г., Новосибирск, Россия) [Электронный ресурс] / под редакцией акад. В. И. Бухтиярова, акад. РАН Е. Б. Левичева, д.ф.-м.н. Я. В. Зубавичуса, д.х.н. А. В. Бухтиярова, к.ф.-м.н. И.А. Рубцова, к.ф.-м.н. А. А. Сараева – Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 2025. – С. 161–162. URL: https://catalysis.ru/resources/institute/Publishing/Report/2025/skif-2025.pdf (дата обращения: 24.05.2026).

Приложение А

(обязательное)

Спектры люминесценции вольфрамата цинка, полученные при различном времени выдержки и температурах выдержки 800 °С и 1000 °С

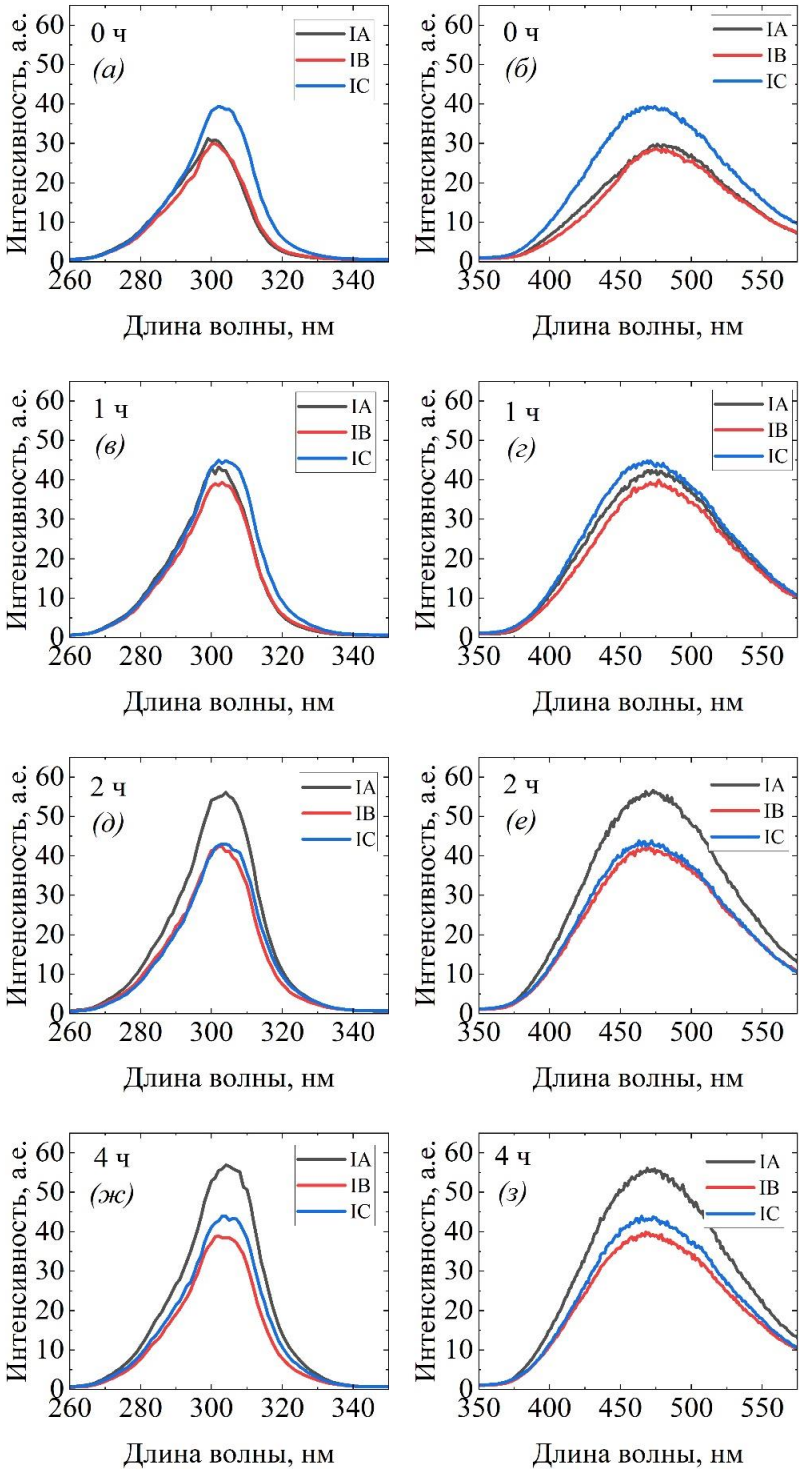


Рисунок А.1 – Спектры люминесценции образцов систем IA ($ZnO–WO_3$), IB (ZnO–Wмк) и IC (ZnO–Wнп), синтезированных при температуре выдержки 800 °С и различных временах выдержки

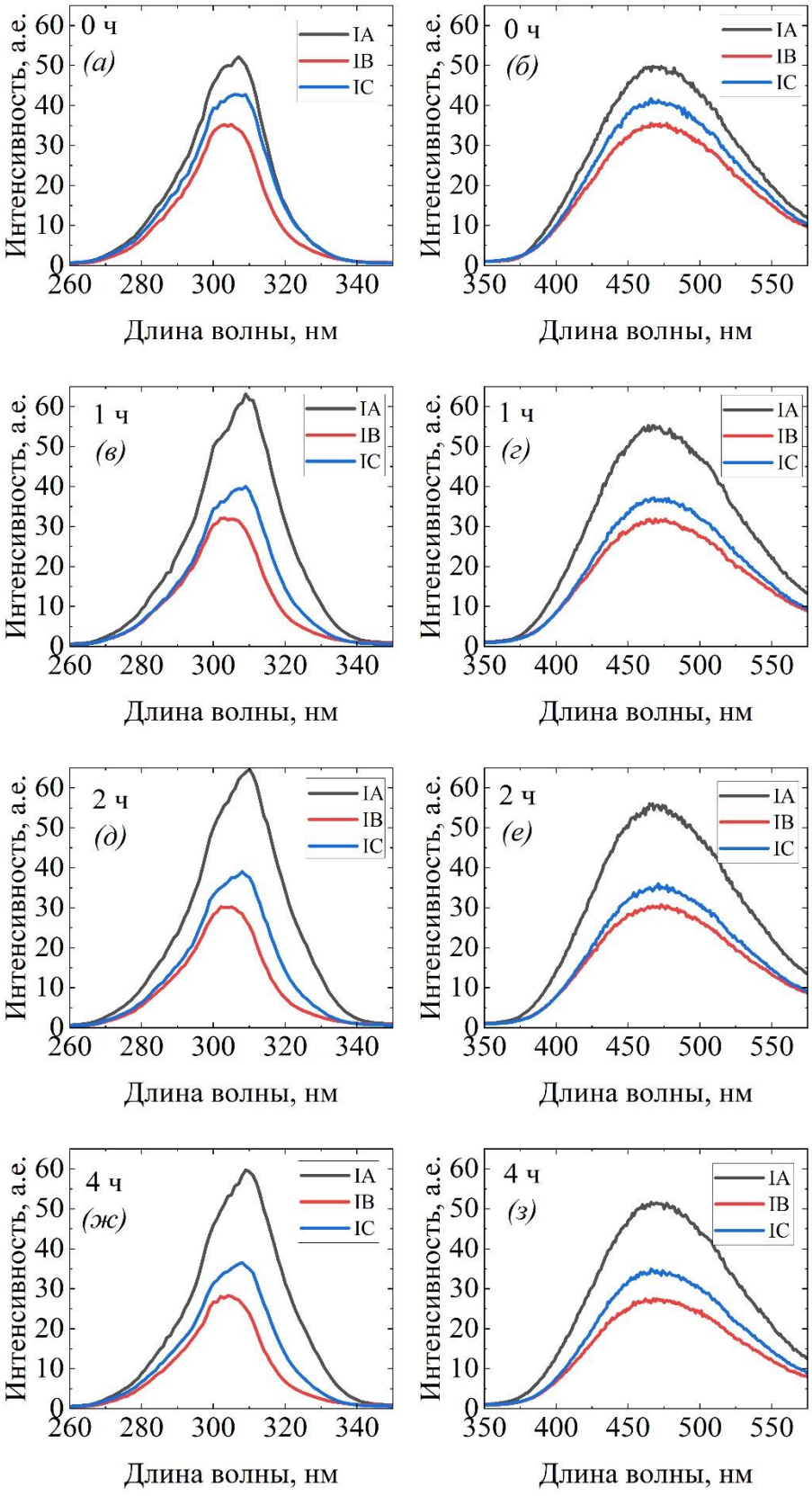


Рисунок А.2 – Спектры люминесценции образцов систем IA ($ZnO–WO_3$), IB (ZnO–Wмк) и IC (ZnO–Wнп), синтезированных при температуре выдержки 800 °C и различных временах выдержки

Приложение Б

(обязательное)

Дифрактограммы РФА серии образцов молибдата кальция

и их люминесцентные спектры

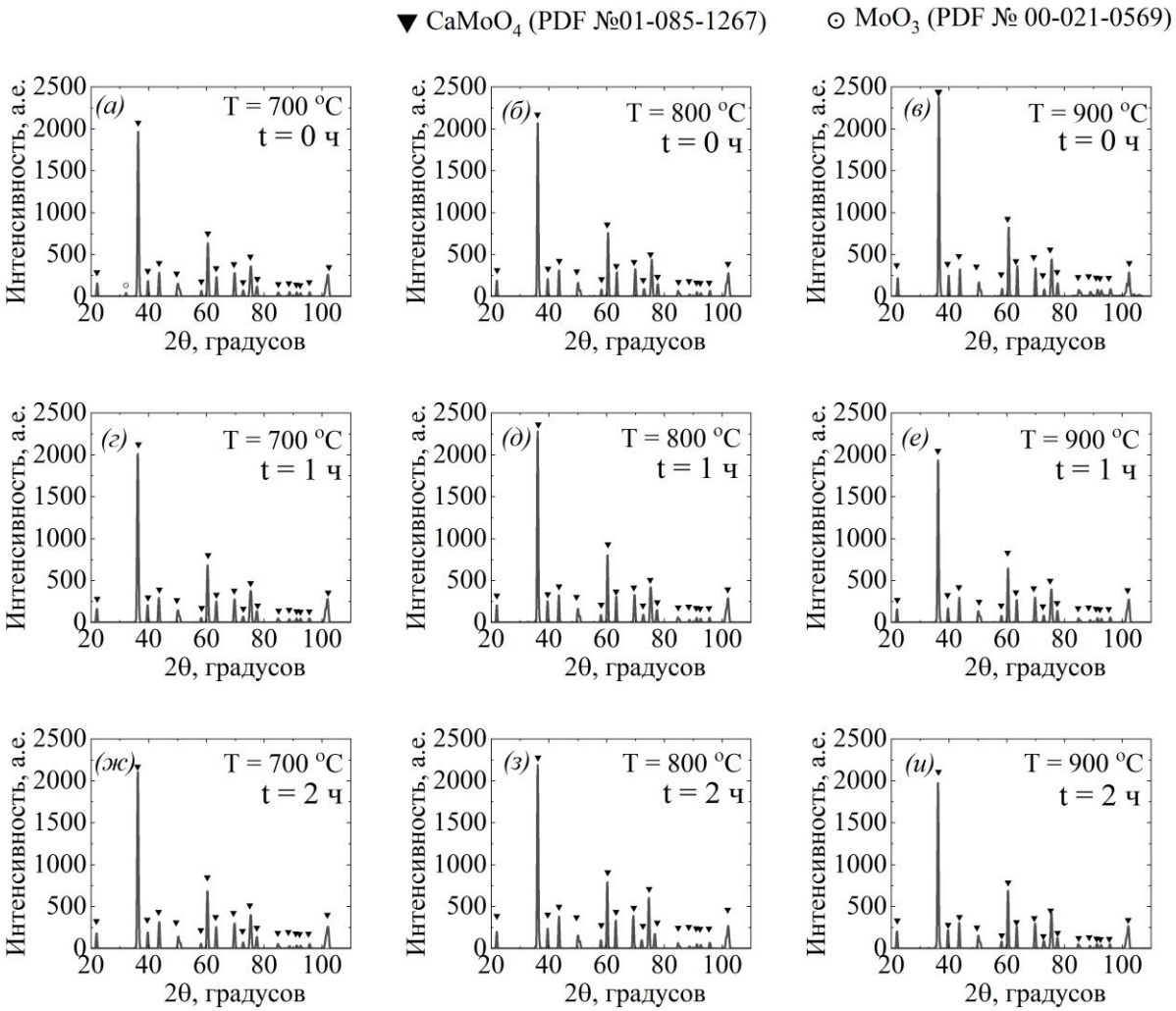


Рисунок Б.1 – Дифрактограммы образцов молибдата кальция, полученные в результате твердофазного синтеза исходных реагентов $Ca(OH)_2$ и MoO_3 при различных параметрах температуры и выдержки:
а – температура синтеза 700 °С, без выдержки, б – температура синтеза 800 °С, без выдержки, в – температура синтеза 900 °С, без выдержки, г – температура синтеза 700 °С, выдержка 1 ч, д – температура синтеза 800 °С, выдержка 1 ч, е – температура синтеза 900 °С, выдержка 1 ч, ж – температура синтеза 700 °С, выдержка 2 ч, з – температура синтеза 800 °С, выдержка 2 ч, и – температура синтеза 900 °С, выдержка 2 ч

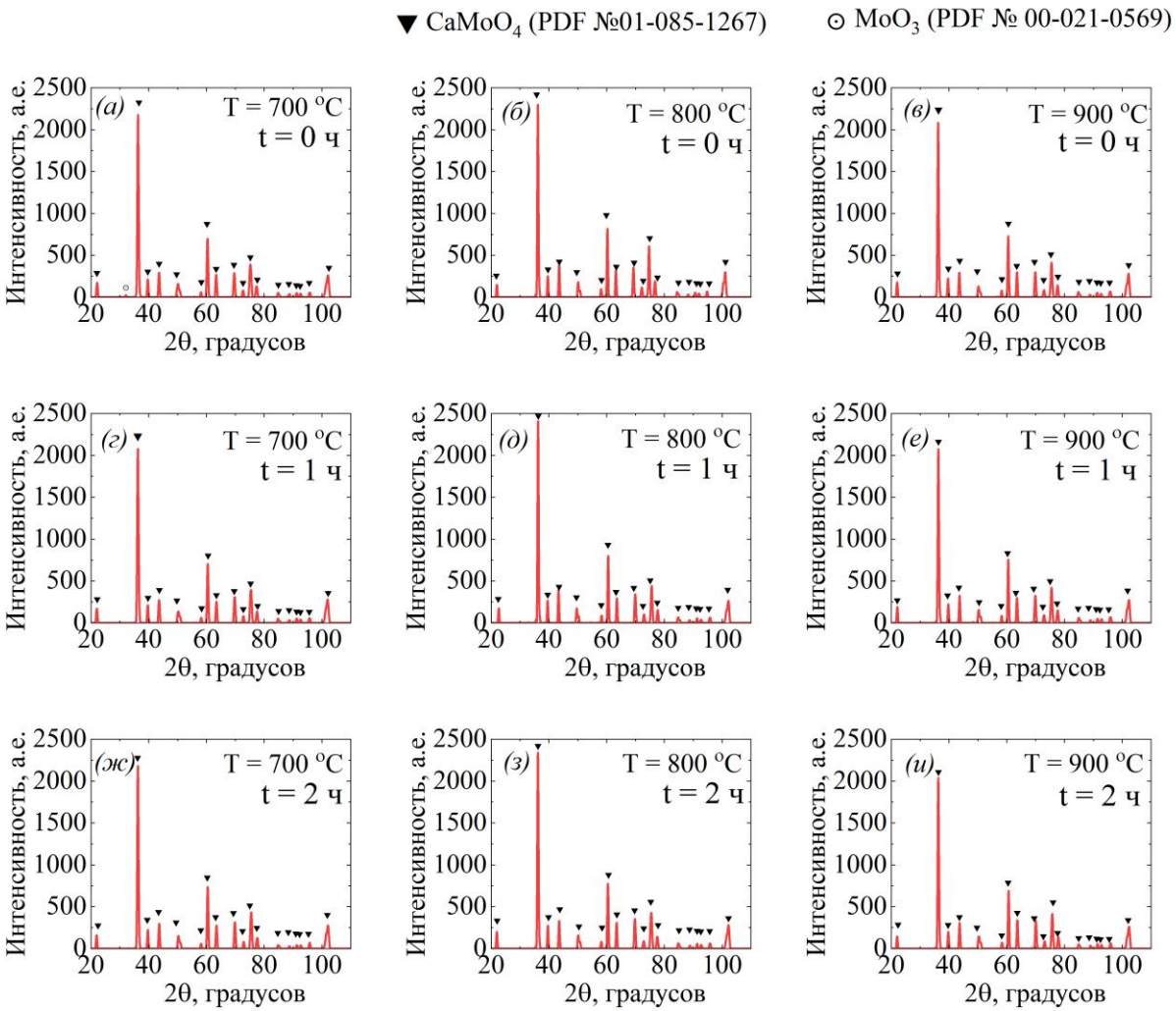


Рисунок Б.2 – Дифрактограммы образцов молибдата кальция, полученные в результате твердофазного синтеза исходных реагентов $Ca(OH)_2$ и Момк при различных параметрах температуры и выдержки:
а – температура синтеза 700 °С, без выдержки, б – температура синтеза 800 °С, без выдержки, в – температура синтеза 900 °С, без выдержки, г – температура синтеза 700 °С, выдержка 1 ч, д – температура синтеза 800 °С, выдержка 1 ч, е – температура синтеза 900 °С, выдержка 1 ч, ж – температура синтеза 700 °С, выдержка 2 ч, з – температура синтеза 800 °С, выдержка 2 ч, и – температура синтеза 900 °С, выдержка 2 ч

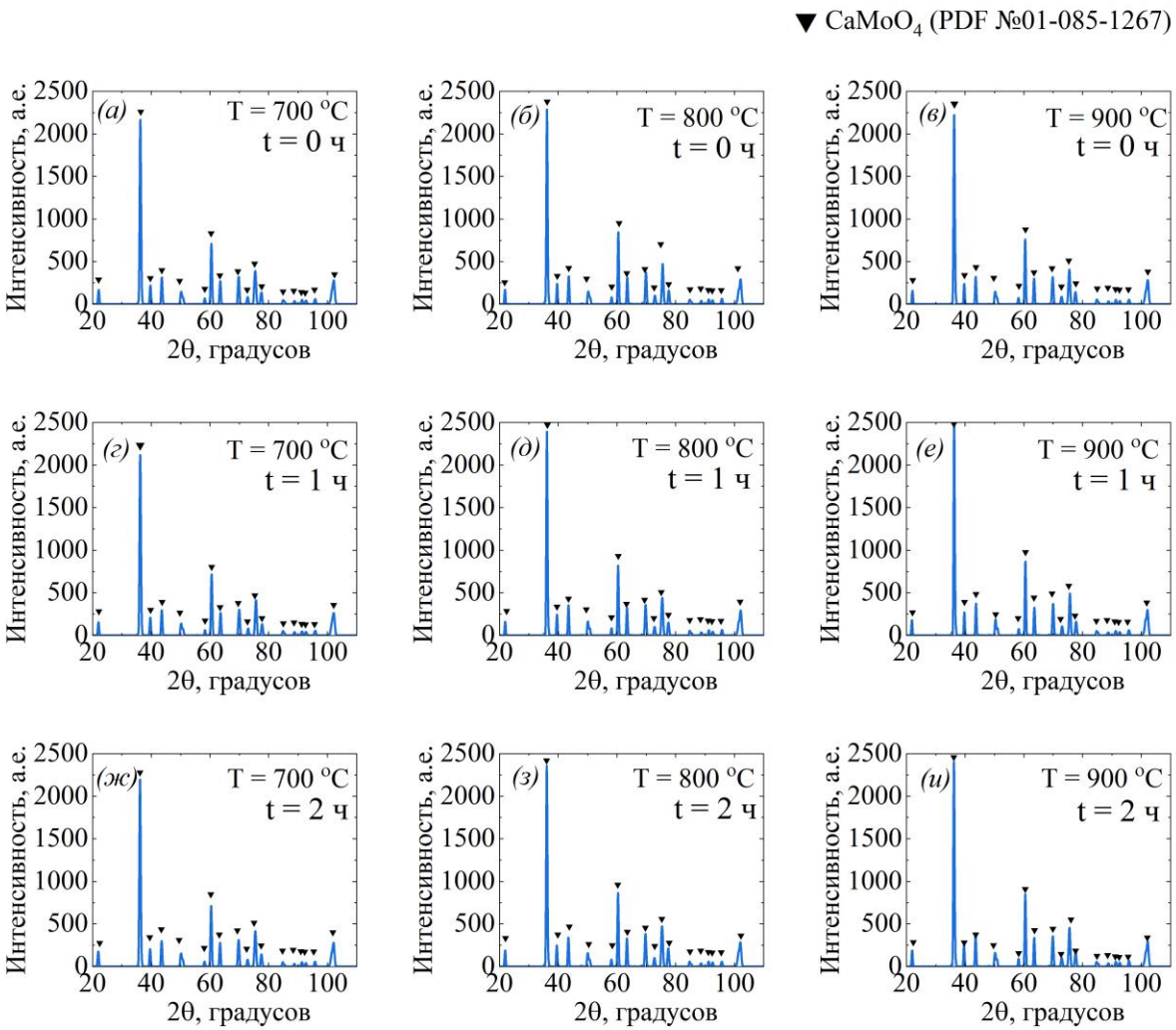


Рисунок Б.3 – Дифрактограммы образцов молибдата кальция, полученные в результате твердофазного синтеза исходных реагентов $Ca(OH)_2$ и Монп при различных параметрах температуры и выдержки:
а – температура синтеза 700 °С, без выдержки, б – температура синтеза 800 °С, без выдержки, в – температура синтеза 900 °С, без выдержки,
г – температура синтеза 700 °С, выдержка 1 ч, д – температура синтеза 800 °С, выдержка 1 ч, е – температура синтеза 900 °С, выдержка 1 ч,
ж – температура синтеза 700 °С, выдержка 2 ч, з – температура синтеза 800 °С, выдержка 2 ч, и – температура синтеза 900 °С, выдержка 2 ч

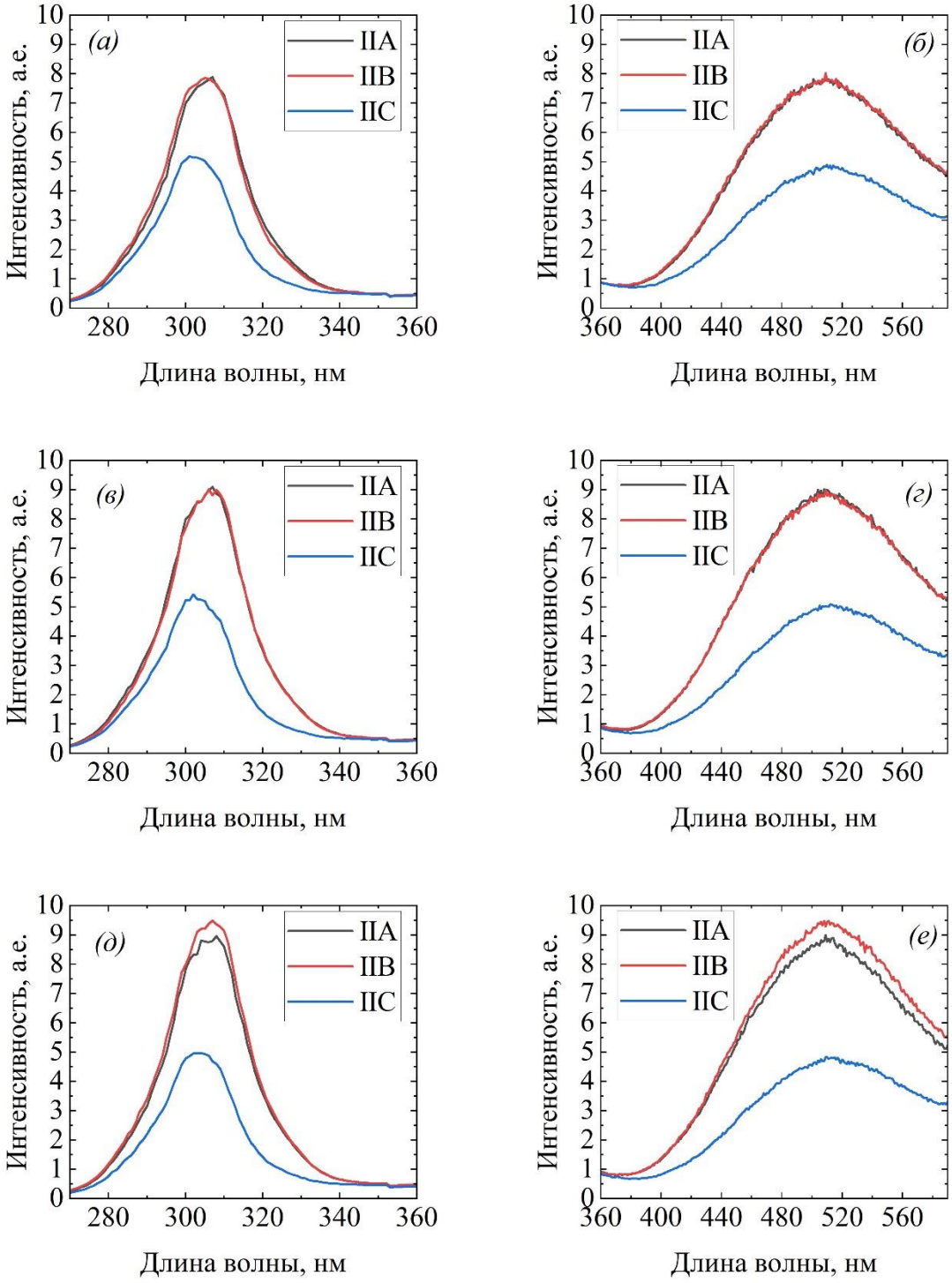


Рисунок Б.4 – Спектры возбуждения и излучения люминесценции образцов молибдата кальция, полученные в результате твердофазного синтеза смеси исходных реагентов $Ca(OH)_2$ и MoO_3 (IIA), $Ca(OH)_2$ и Момк (IIB), $Ca(OH)_2$ и Монп (IIC) при температуре выдержки 700 °С и различном времени выдержки: а – спектр возбуждения люминесценции при регистрации интенсивности на длине волны 512 нм для образцов, полученных без выдержки,

б – спектр излучения люминесценции при воздействии излучением длиной волны 306 нм для образцов, полученных без выдержки,

в – спектр возбуждения люминесценции при регистрации интенсивности на длине волны 512 нм для образцов, полученных при выдержке 1 ч,

г – спектр излучения люминесценции при воздействии излучением длиной волны 306 нм для образцов, полученных при выдержке 1 ч,

д – спектр возбуждения люминесценции при регистрации интенсивности на длине волны 512 нм для образцов, полученных при выдержке 2 ч,

е – спектр излучения люминесценции при воздействии излучением длиной волны 306 нм для образцов, полученных при выдержке 2 ч

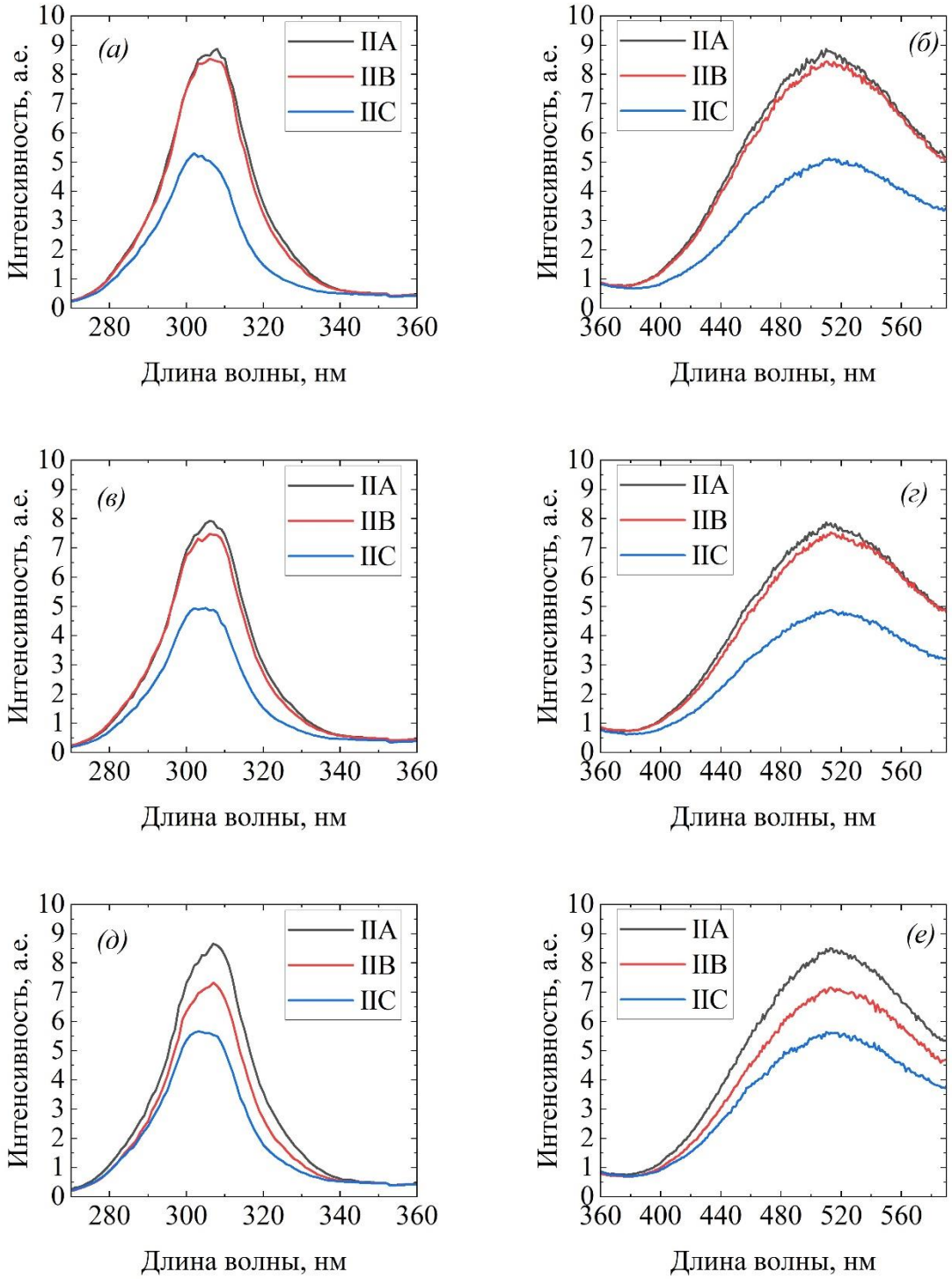


Рисунок Б.5 – Спектры возбуждения и излучения люминесценции образцов молибдата кальция, полученные в результате твердофазного синтеза смеси исходных реагентов $Ca(OH)_2$ и MoO_3 (IIA), $Ca(OH)_2$ и Момк (IIB), $Ca(OH)_2$ и Монп (IIC) при температуре выдержки 800 °С и различном времени выдержки: а – спектр возбуждения люминесценции при регистрации интенсивности на длине волны 512 нм для образцов, полученных без выдержки,

б – спектр излучения люминесценции при воздействии излучением длиной волны 306 нм для образцов, полученных без выдержки,

в – спектр возбуждения люминесценции при регистрации интенсивности на длине волны 512 нм для образцов, полученных при выдержке 1 ч,

г – спектр излучения люминесценции при воздействии излучением длиной волны 306 нм для образцов, полученных при выдержке 1 ч,

д – спектр возбуждения люминесценции при регистрации интенсивности на длине волны 512 нм для образцов, полученных при выдержке 2 ч,

е – спектр излучения люминесценции при воздействии излучением длиной волны 306 нм для образцов, полученных при выдержке 2 ч

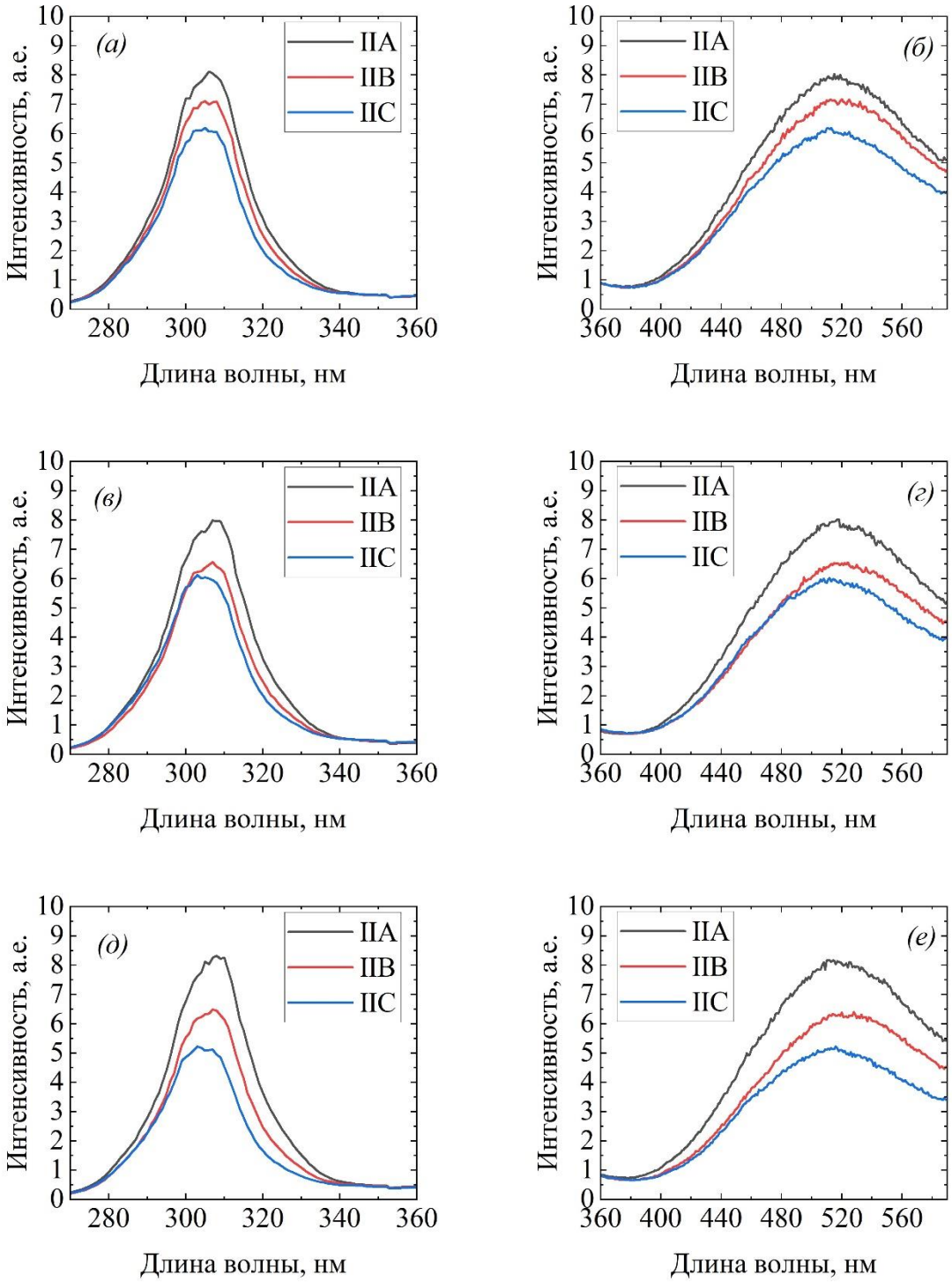


Рисунок Б.6 – Спектры возбуждения и излучения люминесценции образцов молибдата кальция, полученные в результате твердофазного синтеза смеси исходных реагентов $Ca(OH)_2$ и MoO_3 (IIA), $Ca(OH)_2$ и Момк (IIB), $Ca(OH)_2$ и Монп (IIC) при температуре выдержки 700 °С и различном времени выдержки: а – спектр возбуждения люминесценции при регистрации интенсивности на длине волны 512 нм для образцов, полученных без выдержки,

б – спектр излучения люминесценции при воздействии излучением длиной волны 306 нм для образцов, полученных без выдержки,

в – спектр возбуждения люминесценции при регистрации интенсивности на длине волны 512 нм для образцов, полученных при выдержке 1 ч,

г – спектр излучения люминесценции при воздействии излучением длиной волны 306 нм для образцов, полученных при выдержке 1 ч,

д – спектр возбуждения люминесценции при регистрации интенсивности на длине волны 512 нм для образцов, полученных при выдержке 2 ч,

е – спектр излучения люминесценции при воздействии излучением длиной волны 306 нм для образцов, полученных при выдержке 2 ч

Приложение В

(справочное)

Акт испытаний люминесцентных материалов

Минобрнауки России

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Г.И. Будкера
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИЯФ СО РАН)

Проспект ак. Лаврентьева, д. 11, г. Новосибирск, 630090
телефон: (383) 329-47-60, факс: (383) 330-71-63
http://www.inp.nsk.su, e-mail: inp@inp.nsk.su
ОКПО 03533872 ОГРН 1025403658136
ИНН/КПП 5408105577 / 540801001

от 17.06.2026 № 15311 – _____

на _____ от _____

Акт
испытаний люминесцентных материалов
для визуализации пучка синхротронного излучения

Люминесцентные материалы на основе групп вольфраматов ($ZnWO_4$), молибдатов ($CaMoO_4$), и алюминатов ($CaAl_4O_7$:Mn), полученные в рамках диссертационной работы Токарева Дениса Сергеевича, аспиранта Национального исследовательского Томского политехнического университета, по теме «Физико-химические основы технологии получения люминесцентных материалов на основе нано- и микронных порошков Al, Mo и W», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия», были нанесены на алюминиевую подложку и протестированы при действии пучка синхротронного излучения.

Полученные структуры «люминофор-алюминиевая подложка» при действии синхротронного излучения продемонстрировали яркое свечение. Результаты испытаний были опубликованы в трудах конференции: Применение люминесцентных материалов для визуализации пучка синхротронного излучения / Д.С. Токарев, А.В. Мостовщиков, Б.Г. Гольденберг // Конгресс пользователей ЦКП СКИФ: перспективные исследования с использованием синхротронного излучения. Международная конференция: Сборник тезисов (17 - 21 ноября 2025 г., Новосибирск, Россия) / под редакцией акад. В.И. Бухтиярова, акад. РАН Е.Б. Левичева, д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичуса, д.х.н. А.В. Бухтиярова, к.ф.-м.н. И.А. Рубцова, к.ф.-м.н. А.А. Сараева – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2025. – С. 161–162.

Таким образом, полученные в рамках диссертационного исследования материалы перспективны для дальнейшего усовершенствования их технологии получения и использования в экранах для визуализации синхротронного излучения.

Начальник лаборатории/ ПЕЧАТЬ И.О. Фамилия

Директор ___

Зав. сектора 8-21
К.В. Золотарев

исп. ____

тел. ____

Приложение Г

(справочное)

Акт испытания люминесцентной бумаги

ООО «Неразрушающий Контроль Томск»

РФ, Томская область, Томский р-он, д. Позднеево, ул. Центральная, д. 4
ИНН 7014062049, КПП 701401001, ОГРН 1177031061899
e-mail: nkt70@ya.ru

НКТ

Акт
испытаний прекерамической люминесцентной бумаги

Произведено испытание прекерамической люминесцентной бумаги на основе $ZnWO_4$, полученной в рамках диссертационной работы Токарева Дениса Сергеевича, аспиранта Национального исследовательского Томского политехнического университета, по теме «Физико-химические основы технологии получения люминесцентных материалов на основе нано- и микронных порошков Al, Mo и W», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия». В рамках испытания на образец прекерамической люминесцентной бумаги воздействовали рентгеновским излучением (режим работы ускорителя 190 кВ и 3,5 мА). При данных параметрах рентгеновского излучения зафиксировано устойчивое рентгенолюминесцентное излучение прекерамической люминесцентной бумаги синего цвета.

Из результатов испытания следует, что полученная в рамках диссертационного исследования прекерамическая бумага может быть перспективна для применения в качестве экрана визуализатора рентгеновского излучения при условии дальнейшего усовершенствования технологии изготовления.

Начальник лаборатории ООО «НКТ» _____ С.А. Трофимчук

Директор ООО «НКТ» _____ П.В. Монич

М.П.