

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.82+546.05

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНОФОРА $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2022 г. О. Б. Томилин^а, Е. Е. Мурюмин^а, *, М. В. Фадин^а, С. Ю. Щипакин^а

^аНациональный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
ул. Большевикская, 68, Саранск, 430005 Россия

*e-mail: mur_ee@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принята к публикации 18.10.2021 г.

Осуществлен самораспространяющийся высокотемпературный синтез образцов люминофора $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ с использованием теплового эффекта реакции взаимодействия титана с перхлоратом натрия. Изучено влияние источника кальция, содержания празеодима, а также соотношения Ti/TiO_2 в шихте на люминесцентные характеристики синтезированного продукта. Фазовый состав продуктов синтеза определен методом рентгенофазового анализа, люминесцентные свойства охарактеризованы на основании спектров излучения. С помощью энергодисперсионного анализа установлен качественный и количественный состав люминофора.

Ключевые слова: люминофор, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, твердофазный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22040195

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется разработке химически и термически стабильных, обладающих хорошими светотехническими характеристиками оксидных люминофоров красного свечения, которые приходят на смену традиционным сульфидным [1, 2] и фосфатным [3] люминофорам. Одним из таких перспективных материалов является титанат кальция, активированный Pr^{3+} ($\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$). Впервые о возможности использования $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ в качестве люминофора красного свечения было сообщено в работе [4]. Хорошая стойкость к электронному облучению высокой плотности и способность поддерживать эффективность люминесценции при длительном воздействии электрического заряда позволяют использовать $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ в качестве перспективного материала для светодиодных дисплеев, дисплеев на основе полевой эмиссии, плазменных панелей [5].

Люминесцентные свойства $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ хорошо изучены (см. работы [6–12]). При воздействии ультрафиолетовым (УФ) светом люминофор генерирует красное свечение с длиной волны излучения 612–615 нм. Координаты цветности люминофора ($x = 0.68$, $y = 0.31$) близки к “идеальному красному” [13, 14]. Люминесценция в красной области электромагнитного спектра является ре-

зультатом $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ электронного перехода в ионах Pr^{3+} под действием УФ-излучения [6, 10]. Расширение области применения люминофора, а также улучшение его светотехнических характеристик возможно путем полной или частичной замены ионов Ca^{2+} на ионы Zn^{2+} [6, 15], Ba^{2+} [16–19], Sr^{2+} [20–23], Ni^{2+} [24] и ионов Ti^{4+} на ионы Al^{3+} [25–27], Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}, \text{Gd}$) [28], Zr^{3+} [29, 30].

В настоящее время $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ получают в основном методом твердофазного спекания (см. обзор [31]), который является энергозатратным и характеризуется длительностью синтеза. Наноразмерные частицы люминофора $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$, полученные золь–гель методом [32, 33], имеют лучшие светотехнические характеристики по сравнению с люминофором, полученным твердофазным спеканием, однако данный метод сложен в экспериментальном исполнении.

Одним из методов, который в определенной степени лишен указанных выше недостатков, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [34]. Ранее данным методом были получены люминофоры $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ [35, 36], $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$ [37], $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ [38–40], $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ [40], $\text{YBO}_3\text{:Eu}^{3+}$ [40], $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ [41]. Самораспространяющийся

ся высокотемпературный синтез люминофоров осуществляется в реакторе при повышенном давлении и в присутствии инертного газа. В работе [42] сообщалось о возможности использования для получения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al^{3+} нитратно-цитратного метода горения, который является разновидностью СВС.

Цель настоящей статьи – получение люминофора красного свечения $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ методом СВС на воздухе при атмосферном давлении и исследование его люминесцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Для получения $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ методом СВС в качестве компонентов шихты использовали следующие соединения: CaO , CaCO_3 , Ti , TiO_2 , $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaClO_4 марки “х. ч.”. Исходные реагенты смешивали в стехиометрическом соотношении

в шаровой мельнице, затем полученную шихту насыпной плотности помещали в кварцевую лодочку. Процесс СВС инициировали волной горения вспомогательного состава (смесь $\text{BaO}_2 + \text{Al}$). После прохождения волны горения продукт реакции охлаждали и измельчали.

Для проведения процесса СВС в данной работе использовали тепловой эффект экзотермической реакции (1) взаимодействия титана с перхлоратом натрия, для которой энтальпия реакции при стандартных условиях составляет -1916 кДж/моль (энтальпию реакции (1) рассчитывали по закону Гесса с учетом $\Delta_f H_{298}^0$ индивидуальных веществ, взятых из [43]):



Получение конечного продукта можно описать схемой 1, согласно которой кальций вводится в шихту в виде оксида кальция, и схемой 2, где кальций вводится в виде карбоната кальция:

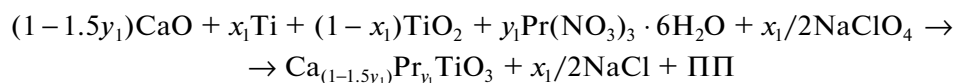


Схема 1.

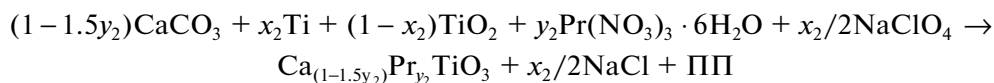


Схема 2.

Сокращение ПП обозначает побочные продукты: N_2 , NO , NO_2 , O_2 , H_2O , CO_2 .

Концентрация редкоземельного элемента в люминофоре может оказывать существенное влияние на его светотехнические характеристики. В связи с этим в схемах 1 и 2 для установления оптимального количества празеодима в люминофоре коэффициенты y_1 и y_2 , отвечающие за содержание Pr в исходной шихте, принимали равными 0.001, 0.002, 0.005, 0.01 и 0.02 моль.

Варьирование стехиометрического соотношения Ti/TiO_2 в исходной шихте изменяет температуру горения, что дает возможность регулировать процесс образования титаната кальция, активированного празеодимом. При протекании процесса СВС по схеме 1 значение стехиометрического коэффициента x_1 изменяли в интервале от 0.3 до 0.5 моль с шагом 0.05 моль, а по схеме 2 значение стехиометрического коэффициента x_2 изменяли от 0.7 до 0.9 моль с шагом 0.05 моль.

Для сравнения был получен образец люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ методом твердофазного спекания с содержанием празеодима в исходной шихте 0.002 моль. В этом случае готовили стехиометрическую смесь карбоната кальция, оксида титана и

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которую смешивали в шаровой мельнице и затем помещали в муфельную печь. Твердофазное спекание проводили при температуре 1000°C в течение 4 ч в воздушной атмосфере, затем образующийся спек охлаждали и измельчали.

Методика экспериментальных исследований

Температуру горения измеряли вольфрам-рениевыми термопарами (БР 5/20) диаметром 100 мкм. Сигналы от термопар непрерывно регистрировали с помощью четырехканального измерителя температуры Термодат-17.

Фазовый состав продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Empyrean PANalytical с двухкоординатным детектором PIXcel^{3D}, длина волны излучения $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$, сканирование $\theta-2\theta$. Фазовый анализ проводили с использованием пакета обработки данных HighScore Plus и базы данных международного центра дифракционных данных ICDD PDF-2 (ICDD – International Centre for Diffraction Data; PDF – powder diffraction file).

Рентгеновский микроанализ и элементное картирование образцов проводили с использова-

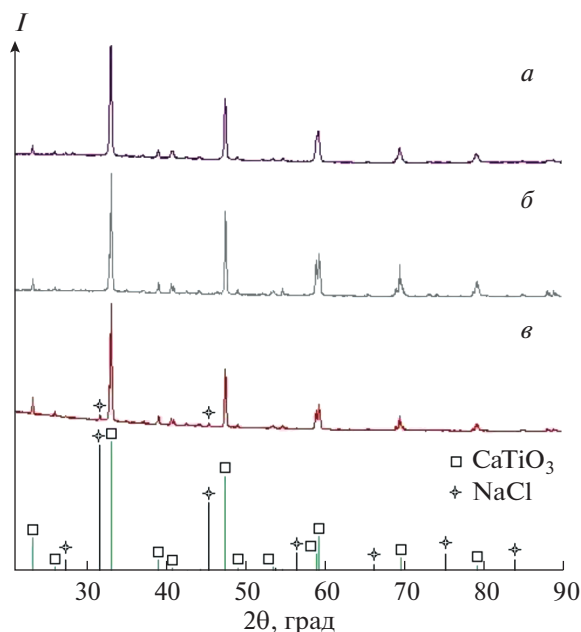


Рис. 1. Рентгенограммы образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом твердофазного спекания (а) и методом СВС по схеме 1 при введении кальция в шихту в виде оксида кальция и соотношении $\text{Ti} : \text{TiO}_2 = 0.3 : 0.7$ (б) и по схеме 2 при введении кальция в шихту в виде карбоната кальция при соотношении $\text{Ti} : \text{TiO}_2 = 0.7 : 0.3$ (в).

нием многофункционального растрового электронного микроскопа с интегрированной системой фокусированного ионного пучка Quanta 200 i 3D FEI со встроенным энергодисперсионным кремниевым дрейфовым детектором Apollo X.

Спектры фотолюминесценции были получены с использованием спектрофлуориметра RF-5301 PC (Shimadzu). В качестве источника возбуждения люминесценции использовали Хелампу мощностью 150 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методами СВС и твердофазного спекания, которые сравнивали с рентгенограммами эталонных образцов из базы данных PDF-2. Как видно из рисунка, однофазный продукт образуется при получении люминофора методом твердофазного спекания и СВС по схеме 1. При введении кальция в шихту в виде карбоната кальция в конечном продукте присутствует хлорид натрия, образующийся при разложении перхлората натрия.

В процессе получения образцов по схемам 1 и 2 с помощью вольфрам-рениевой термопары были измерены максимальные температуры горения. При протекании СВС по схеме 1 температура горения достигала 1481°C , по схеме 2 — 1439°C . Поскольку при получении $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ по схеме 1 достигается температура, превышающая темпе-

ратуру кипения хлорида натрия ($t_{\text{кип}}(\text{NaCl}) = 1465^\circ\text{C}$), NaCl полностью испаряется, и в итоге образуется однофазный продукт. При получении $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ по схеме 2 температура горения немного ниже, поэтому в конечном продукте обнаруживаются следы хлорида натрия.

На рис. 2 представлены результаты энергодисперсионного анализа (EDS) и элементное картирование однофазных образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученных методами твердофазного спекания и СВС по схеме 1. Как видно из рисунка, частицы люминофора имеют хорошую кристалличность, а элементы Ca, Ti, O и Pr, входящие в состав образцов, однородно распределены. Содержание элементов в образцах приведено в табл. 1. Результаты были получены усреднением измерений в 15 точках каждого образца. Согласно

Таблица 1. Содержание элементов (мас. %), по данным EDS-анализа, в образцах люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом твердофазного спекания и методом СВС по схеме 1

Метод	O	Ca	Ti	Pr
Твердофазное спекание	35.2	30.5	34.1	0.2
СВС по схеме 1	37.9	30.2	31.7	0.2

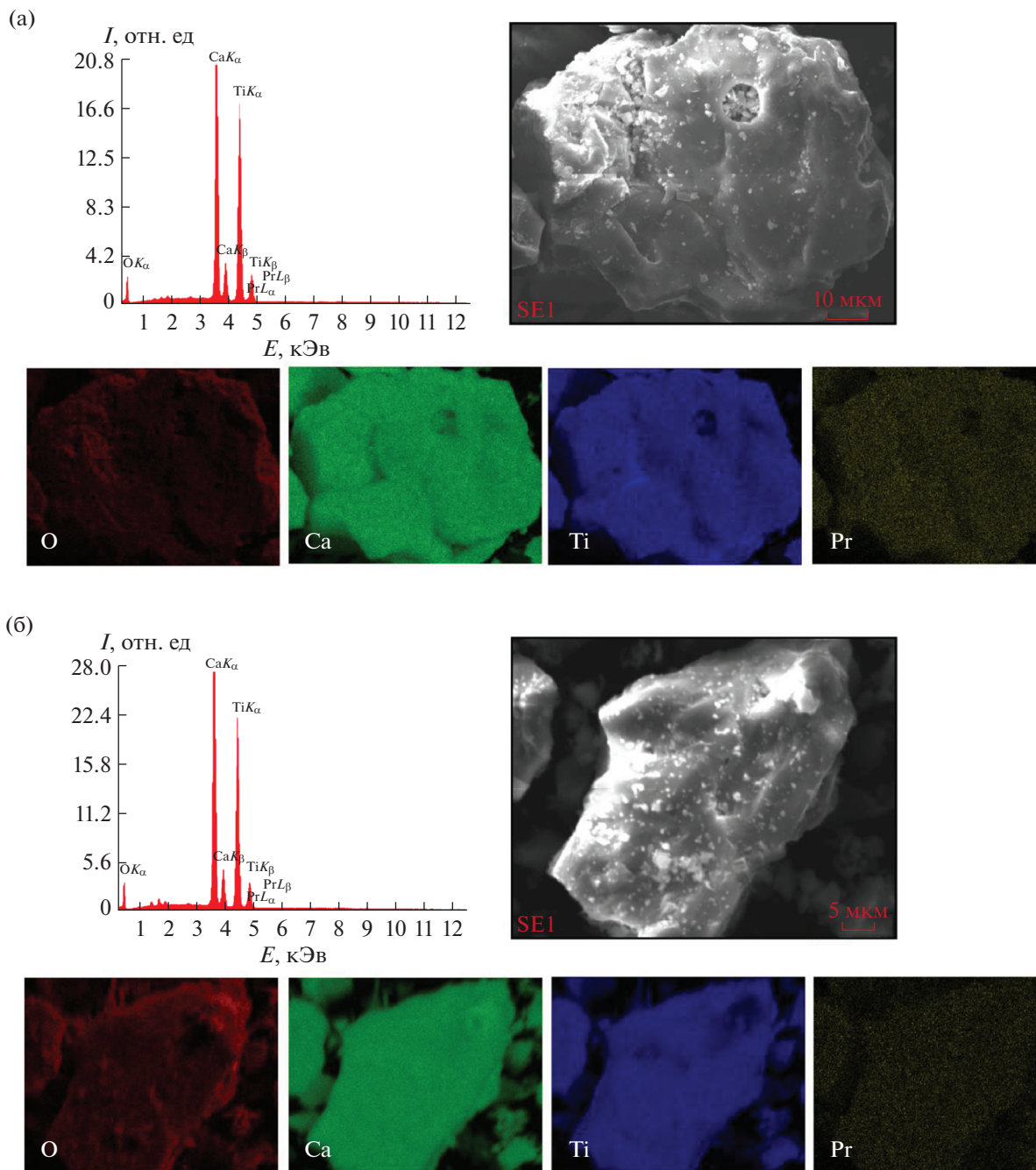


Рис. 2. Спектры EDS и элементное картирование образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом твердофазного спекания (а) и методом СВС по схеме 1 (б).

данным таблицы, содержание празеодима в люминофоре $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученном методом твердофазного спекания и методом СВС по схеме 1, составляет 0.2 мас. %, что при пересчете соответствует ~ 0.002 моль.

Для всех синтезированных образцов люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ были сняты спектры излучения люминесценции при длине волны возбуждения

330 нм. Максимум излучения люминесценции наблюдается при длине волны 614 нм, что соответствует длине волны излучения красного люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [11].

На рис. 3 представлены спектры излучения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом СВС по схемам 1 и 2, в зависимости от содержания празеодима в исходной шихте. Независимо

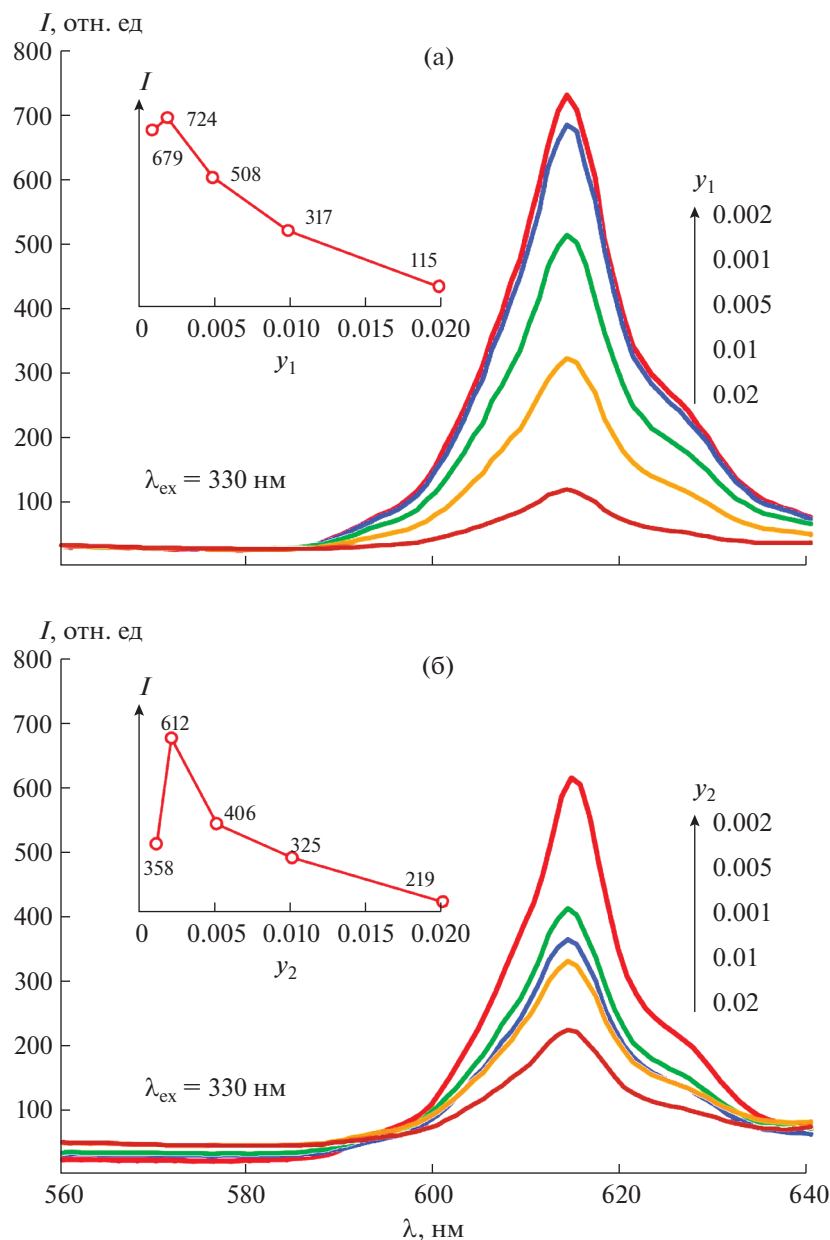


Рис. 3. Спектры излучения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом СВС по схемам 1 (а) и 2 (б) в зависимости от содержания Pr (y_1 и y_2) в исходной шихте. На вставках показана зависимость интенсивности пика излучения при 614 нм от содержания Pr (y_1 и y_2) в исходной шихте.

от источника введения кальция, максимальная интенсивность излучения соответствует количеству празеодима в шихте, равному 0.002 моль. При увеличении содержания празеодима выше указанного значения быстро происходит концентрационное тушение люминесценции. Полученный результат хорошо согласуется с выводами, сделанными в работе [12].

На рис. 4 представлены спектры возбуждения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом

твердофазного спекания, а также методом СВС по схемам 1 и 2, с оптимальным содержанием празеодима 0.002 моль. Спектр возбуждения содержит два широких пика, которые располагаются при 330 (А) и 370 нм (Б). Как было показано в [10], пик А возникает вследствие перехода электронов в матрице из валентной зоны в зону проводимости ($\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{3+}-\text{O}^-$), а пик Б — в результате межвалентного переноса заряда ($\text{Ti}^{4+}-\text{O}-\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Pr}^{4+}$). Спектр возбуждения лю-

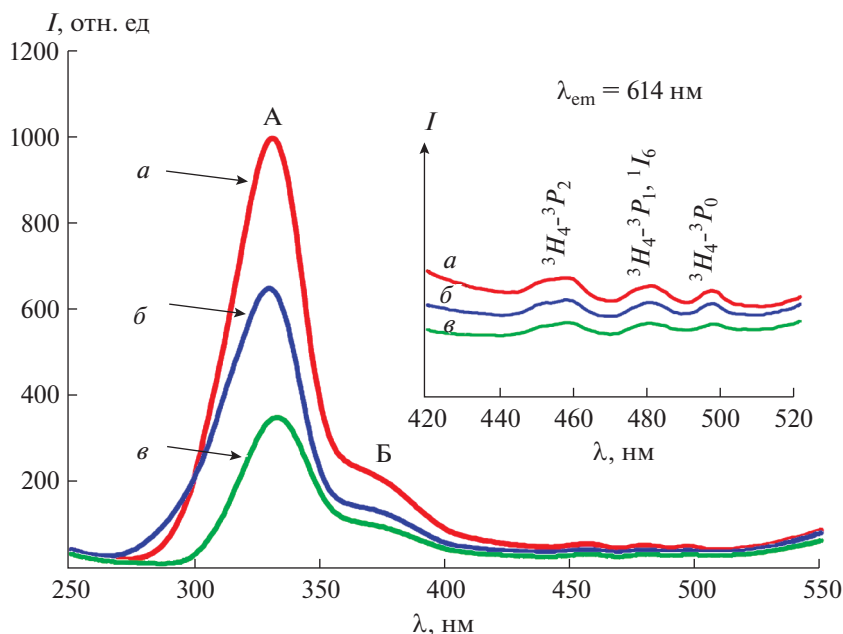


Рис. 4. Спектры возбуждения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом СВС по схемам 1 (а) и 2 (б), а также методом твердофазного спекания (в). На вставке показан увеличенный участок спектра возбуждения в интервале от 420 до 520 нм.

минофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ также содержит группу небольших пиков (см. вставку на рис. 4) при 458, 480 и 495 нм, которые соответствуют переходам $^3\text{H}_4-^3\text{P}_2$, $^3\text{H}_4-^3\text{P}_1$, $^1\text{I}_6$ и $^3\text{H}_4-^3\text{P}_0$ празеодима [10].

На рис. 5 представлены спектры излучения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом СВС по схемам 1 и 2, с различным содержанием Тi в исходной шихте, а также люминофора, полученного методом твердофазного спекания, с оптимальным содержанием празеодима 0.002 моль. Как видно из рисунка, независимо от источника введения кальция в состав синтезируемого люминофора, при увеличении содержания Тi в шихте наблюдалось уменьшение относительной интенсивности люминесценции. Максимальная интенсивность излучения люминесценции соответствовала стехиометрическому соотношению Ti/TiO_2 , равному 0.3 : 0.7 при использовании оксида кальция и 0.7 : 0.3 при использовании карбоната кальция. При дальнейшем уменьшении содержания титана в шихте процесс СВС инициировать не удалось. Интенсивность излучения образцов люминофора, полученных по схеме 1, выше, чем образцов, полученных по схеме 2. Причиной этого может быть более высокая температура, достигаемая в случае синтеза люминофора по схеме 1 сравнению с синтезом по схеме 2, а это способствует формированию более совершенной кристаллической структуры люминофора $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$. Из рис. 5 также видно, что интенсивность люминес-

ценции люминофора, полученного методом СВС, выше, чем люминофора, полученного методом твердофазного спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен люминофор $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ красного свечения. Методом РФА установлено, что однофазный продукт образуется при использовании в качестве компонента шихты оксида кальция. При введении в шихту карбоната кальция помимо основной фазы присутствует хлорид натрия. Методом EDS-анализа исследован качественный и количественный состав люминофора. Усредненное содержание празеодима в образцах люминофора, полученных методом твердофазного спекания и методом СВС при использовании в качестве компонента шихты оксида кальция, составляет 0.2 мас. %. Установлено, что максимальная интенсивность излучения соответствует концентрации празеодима в люминофоре, равной 0.002 моль. Независимо от источника кальция в шихте, при увеличении содержания Тi в шихте наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции образцов люминофора. Оптимальное стехиометрическое соотношение Ti/TiO_2 при использовании в шихте оксида кальция равно 0.3 : 0.7, а при использовании карбоната кальция — 0.7 : 0.3.

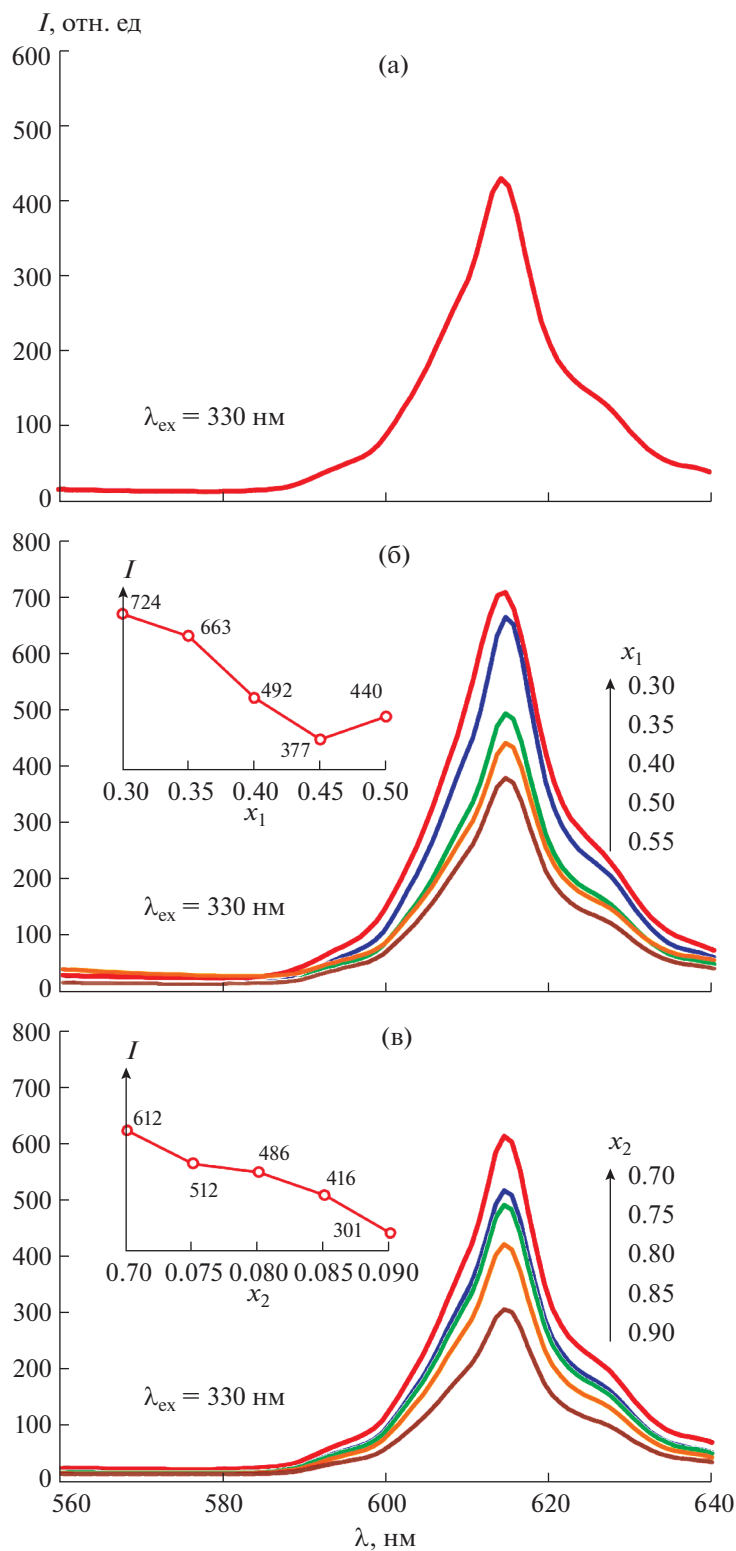


Рис. 5. Спектры излучения люминофора $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, полученного методом твердофазного спекания (а), а также люминофора, полученного методом СВС по схемам 1 (б) и 2 (в) в зависимости от содержания Тi (x_1 и x_2) в исходной шихте. На вставках показана зависимость интенсивности пика излучения при 614 нм от содержания Тi (x_1 и x_2) в исходной шихте.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thiyagarajan P., Kottaisamy M., Sethupathi R., Rao M.S.R.* // *Displays*. 2009. V. 30. № 4–5. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.displa.2009.08.001>
2. *Ohnishi H.* // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1989. V. 19. P. 83.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.19.080189.000503>
3. *Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Yu., Medkov M.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 2. P. 179.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619020219>
4. *Vecht A., Smith D.W., Chadha S.S., Gibbons C.S.* // *J. Vac. Sci. Technol., B*. 1994. V. 12. № 2. P. 781.
<https://doi.org/10.1116/1.587346>
5. *Takashima H., Shimada K., Miura N., et al.* // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 36. P. 3699.
<https://doi.org/10.1002/adma.200900524>
6. *Harath D., Khan A.F., Chander H.* // *J. Phys. D*. 2006. V. 39. № 23. P. 4656.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/23/009>
7. *Diallo P.T., Boutinaud P., Mahiou R., Cousseins J.C.* // *Phys. Status Solidi A: Appl. Res.* 1997. V. 160. № 1. P. 255.
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199703\)160:1<255::AID-PSSA255>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199703)160:1<255::AID-PSSA255>3.0.CO;2-Y)
8. *Tang W., Chen D.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 10. P. 3156.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01929.x>
9. *Zhang X., Zhang J., Ren X., Wang X.-J.* // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. № 3. P. 393.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.11.022>
10. *Boutinaud P., Pinel E., Dubois M. et al.* // *J. Lumin.* 2005. V. 111. № 1–2. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.06.006>
11. *Zhang X., Zhang J., Wang M. et al.* // *J. Lumin.* 2008. V. 128. № 5–6. P. 818.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.12.010>
12. *Nag Bhargavi G., Khare A.* // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 118. № 6. P. 902.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X15060156>
13. *Shionoya S., Yen W.M.* *Phosphor Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 1999.
14. *Chadha S.S., Smith D.W., Vecht A., Gibbons C.S.* // *SID Digest*. 1994. V. 1. P. 51.
15. *Yu L., Xia M., Chen X. et al.* // *J. Mater. Res.* 2013. V. 28. № 18. P. 2590.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2013.225>
16. *Okamoto S., Yamamoto H.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 8. P. 5492.
<https://doi.org/10.1063/1.1458050>
17. *Fukuda D., Takebe H., Kuwabara M.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 8. P. 2670.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01811.x>
18. *Kang S.Y., Kim Y.H., Moon J. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2009. V. 48. № 5R. P. 052301.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.48.052301>
19. *Wang X., Xu C.N., Yamada H. et al.* // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. № 10. P. 1254.
<https://doi.org/10.1002/adma.200401406>
20. *Okamoto S., Yamamoto H.* // *J. Lumin.* 2003. V. 102–103. P. 586.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00591-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00591-4)
21. *Okamoto S., Yamamoto H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 8. № 5. P. 655.
<https://doi.org/10.1063/1.1343491>
22. *Kim J.S., Choi J.H., Cheon H.C., Byun J.D.* // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. № 7. P. 2029.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.200>
23. *Wang X., Xu C.N., Yamada H.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. № 28–32. P. L912.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.44.L912>
24. *Chen R., Gao Y., Gao Y.* // *Solid State Sci.* 2019. V. 89. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.01.006>
25. *Jia W., Jia D., Rodriguez T. et al.* // *J. Lumin.* 2006. V. 119–120. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.067>
26. *Yin S.Y., Chen D.H., Tang W.J.* // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 441. № 1–2. P. 327.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.120>
27. *Tang J., Yu X., Yang L. et al.* // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. № 3. P. 326.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.08.047>
28. *Zhang X.M., Zhang J.H., Zhang X. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 434. № 4–6. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.12.023>
29. *Yan B., Zhou K.* // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 398. № 1–2. P. 165.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.109>
30. *Zhang J.C., Wang X.S., Yao Y.* // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 498. № 2. P. 152.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.138>
31. *Kaur J., Dubey V., Parganiha Y. et al.* // *Res. Chem. Intermed.* 2015. V. 41. № 6. P. 3597.
<https://doi.org/10.1007/s11164-013-1475-7>
32. *Diallo P.T., Jeanlouis K., Boutinaud P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 323–324. P. 218.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01115-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01115-X)
33. *Meroni D., Porati L., Demartin F., Poelman D.* // *ACS Omega*. 2017. V. 2. № 8. P. 4972.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00761>
34. *Pat. US 3726643 (publ. 1973).* Synthesis of refractory inorganic compounds.
35. *Chung S.-L., Huang S.-C.* // *Materials*. 2014. V. 7. № 12. P. 7828.
<https://doi.org/10.3390/ma7127828>

36. *Chung S.-L., Huang S.-C.* // *Materials*. 2016. V. 9. № 3. P. 178.
<https://doi.org/10.3390/ma9030178>
37. *Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I. et al.* // *J. Lumin.* 2010. V. 130. № 4. P. 678.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.017>
38. *Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Youn J.W.* // *J. Lumin.* 2010. V. 131. № 10. P. 2174.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.029>
39. *Ohyama J., Zhu C., Saito G. et al.* // *J. Rare Earths*. 2018. V. 36. № 3. P. 248.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.06.014>
40. *Nersisyan H.H., Won H.I., Won C.W. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 198. P. 449.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.085>
41. *Sathaporn T., Niyomwas S.* // *Energy Procedia*. 2011. V. 9. P. 410.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.045>
42. *Li S., Liang X.* // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2008. V. 19. P. 1147.
<https://doi.org/10.1007/s10854-007-9502-3>
43. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006.