

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.82+546.05

ПОЛУЧЕНИЕ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$, АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ
МАРГАНЦА, МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2023 г. О. Б. Томилин^а, Е. Е. Мурюмин^а, *, М. В. Фадин^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 30.09.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 07.11.2022 г.

Осуществлен самораспространяющийся высокотемпературный синтез образцов люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$ с использованием теплового эффекта реакции взаимодействия алюминия с перхлоратом натрия. С помощью энергодисперсионного анализа установлен качественный и количественный состав люминофора. Для определения степени окисления ионов марганца исследованы спектры ЭПР образцов люминофора. Фазовый состав продуктов синтеза установлен методом рентгенофазового анализа, люминесцентные свойства охарактеризованы спектрами возбуждения и излучения. Изучено влияние содержания марганца, а также соотношения $Al : Al_2O_3$ в шихте на люминесцентные характеристики синтезированного продукта.

Ключевые слова: люминофор, светодиоды, тепловой эффект

DOI: 10.31857/S0044457X22601742, **EDN:** JEDFZC

ВВЕДЕНИЕ

Современные высококачественные белые светодиоды по сравнению с традиционными источниками света характеризуются компактностью, высокой светоотдачей, экологичностью и длительным сроком службы [1]. Для генерации белого света в основном используют три подхода [2]: смешение излучения от синего, красного и зеленого светодиодов; комбинацию излучения синего светодиода и люминофора желтого свечения; комбинацию излучения синего или ультрафиолетового светодиода и люминофоров синего, красного и зеленого свечения.

Люминесценцию в зеленой области спектра могут вызывать ионы Mn^{2+} в различных матрицах, а именно: $CaAl_2O_4 : Mn^{2+}$, Ce^{3+} ($\lambda_{em} = 525$ нм, $\lambda_{ex} = 448$ нм) [3], $BaMgAl_{10}O_{17} : Mn^{2+}$ ($\lambda_{em} = 517$ нм, $\lambda_{ex} = 147$ нм) [4], $BaAl_2Si_2O_8 : Mn^{2+}$, Eu^{2+} ($\lambda_{em} = 518$ нм, $\lambda_{ex} = 330$ нм) [5], $SrAl_{12}O_{19} : Mn^{2+}$ ($\lambda_{em} = 515$ нм, $\lambda_{ex} = 453$ нм) [6], $Mg_2SnO_4 : Mn^{2+}$ ($\lambda_{em} = 499$ нм, $\lambda_{ex} = 254$ нм) [7], $ZnGa_2O_4 : Mn^{2+}$ ($\lambda_{em} = 508$ нм, $\lambda_{ex} = 254$ нм) [8].

Хорошо известной матрицей для разработки люминофоров является алюминат магния ($MgAl_2O_4$), который относится к структурной группе шпинелей [9–12]. Шпинель $MgAl_2O_4$ име-

ет кубическую структуру с пр. гр. $Fd3m$ [13]. Анионы кислорода в данной структуре плотно упакованы в слоях и создают тетраэдрические и октаэдрические полости. Ионы Mg^{2+} занимают тетраэдрические позиции, а ионы Al^{3+} – октаэдрические. Выступающие в качестве активатора ионы Mn^{2+} замещают ионы Mg^{2+} , в результате чего в спектрах излучения образующегося люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$ наблюдается зеленая люминесценция при длине волны ~ 520 нм [14, 15]. Хорошо известно, что замена ионов Al^{3+} в октаэдрических позициях на ионы Mn^{4+} позволяет получить люминофор $MgAl_2O_4 : Mn^{4+}$, излучающий в красной области спектра при длине волны ~ 651 нм [16, 17]. Как показано в работах [18–20], изменяя условия синтеза, можно получать люминофоры как красного, так и зеленого свечения.

В настоящее время наиболее распространенным методом получения люминофоров на основе алюмината магния, в частности $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$, является твердофазное спекание [21, 22], которое характеризуется энергозатратностью и длительностью синтеза. Золь-гель методом [23, 24] получают наноразмерные частицы люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$. Полученный золь-гель методом люминофор имеет лучшие светотехнические характеристики по сравнению с люминофором, по-

лученным твердофазным спеканием, однако данный метод сложен в экспериментальном исполнении.

Альтернативным методом, лишенным в определенной степени указанных выше недостатков, может быть самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [25]. Ранее этим методом были получены люминофоры $CaTiO_3 : Pr^{3+}$ [26], $CaAlSiN_3 : Eu^{2+}$ [27, 28], $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ [29], $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ [30–32], $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ [32], $(Ca, Sr, Ba)Al_2O_4 : Eu^{2+}$ [33]. В большинстве случаев СВС люминофоров осуществляется в реакторе при повышенном давлении и в присутствии инертного газа. В работе [34] сообщалось о возможности использования метода СВС для получения керамических композиционных материалов на основе алюмомагниевого шпинели и дибората титана.

Цель настоящей работы – показать возможность получения люминофора зеленого свечения $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$ методом СВС на воздухе при атмосферном давлении и исследовать люминесцентные свойства полученного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$. В качестве компонентов шихты для получения методом СВС алюмината магния, активированного ионами марганца, использовали соединения MgO , Al_2O_3 , MnO , Al , $NaClO_4$ марки “х. ч.”. Исходные реагенты просеивали через сито и собирали фракцию <50 мкм. Затем компоненты шихты в стехиометрическом соотношении смешивали в шаровой мельнице (2 ч) в корундовом барабане объемом 200 мм с использованием корундовых шаров диаметром 8 мм. Полученную шихту прессовали в цилиндрические заготовки диаметром 20 мм и массой 15 г до относительной плотности 0.5–0.55. Процесс СВС инициировали волной горения вспомогательного состава, состоящего из смеси пероксида бария и алюминия. После окончания горения продукт реакции охлаждали и измельчали. Измельченный продукт просеивали через сито и собирали фракцию <36 мкм. Полученный продукт исследовали без дополнительной обработки.

Образование алюмината магния $MgAl_2O_4$ при взаимодействии оксидов алюминия и магния:



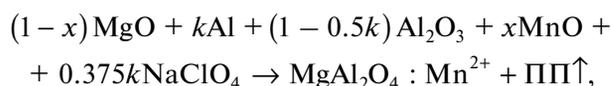
начинается при температурах >1300°C. Полное превращение исходных реагентов в продукт реакции происходит при температурах >1500°C [35, 36]. Таким образом, процесс образования фазы $MgAl_2O_4$ протекает при достаточно высоких температурах. Необходимым условием осуществле-

ния процесса получения магниевого шпинели методом СВС является протекание химической реакции с высоким тепловым эффектом.

Для проведения процесса СВС в работе использовали тепловой эффект экзотермической реакции взаимодействия алюминия с перхлоратом натрия (2), для которой энтальпия реакции при стандартных условиях составляет –6789 кДж/моль (энтальпию реакции (2) рассчитывали по закону Гесса с учетом $\Delta_f H_{298}^0$ индивидуальных веществ, взятых из [37]).



Получение конечного продукта можно описать схемой:



где ПП – побочные продукты ($NaCl$, O_2).

Содержание активатора в люминофоре может оказывать существенное влияние на его светотехнические характеристики. В связи с этим для установления оптимального количества марганца в люминофоре коэффициент x в схеме, отвечающий за содержание Mn в исходной шихте, изменяли в интервале от 0.001 до 0.12 моль.

Путем изменения стехиометрического соотношения Al/Al_2O_3 в исходной шихте можно изменять температуру горения и регулировать процесс образования алюмината магния. Значение коэффициента k варьировали от 0.7 до 1.1 моль с шагом 0.05 моль. Фотографии полученных продуктов горения представлены на рис. 1. При более низких значениях k инициировать процесс СВС было затруднительно, в этом случае наблюдалось неполное сгорание шихты и образовывался темный продукт горения. При более высоких значениях k процесс горения протекал очень бурно и происходил разброс реакционной смеси.

Методика экспериментальных исследований. Температуру горения шихты измеряли вольфрам-рениевыми термопарами (ВР 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} (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, сканирование $\theta-2\theta$). Фазовый анализ проводили с использованием пакета обработки данных HighScorePlus и базы данных международного центра дифракционных данных ICDD PDF-2 (ICDD – International Centre for Diffraction Data; PDF – powder diffraction file).

Исследование морфологии, рентгеновский микроанализ и элементное картирование образ-



Рис. 1. Фотографии спеков образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученных методом СВС при значении коэффициента k , изменяющемся от 0.7 до 1.1 моль.

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

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

Спектры ЭПР образцов регистрировали на ЭПР-спектрометре PS 100.X (Advanced analytical instruments) при комнатной температуре на частоте 9.3 ГГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена рентгенограмма образца алюмината магния, активированного ионами марганца, полученного методом СВС при значении коэффициента $k = 0.8$ моль. Как видно из рисунка, положение дифракционных пиков образца $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ и их интенсивность полностью согласуются с рентгенограммой эталонного образца шпинели MgAl_2O_4 из базы данных PDF2. Это указывает на образование в результате процесса СВС однофазного продукта.

Была исследована морфология спеков образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученных методом СВС при $k = 0.7, 0.8, 1.1$ моль и $x = 0.01$ моль. Для каждого образца с помощью вольфрам-рениевой термопары измеряли максимальную температуру горения шихты, которая

достигала 1584, 1866 и 2481°C. Поскольку при получении $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$ достигается температура, превышающая температуру кипения хлорида

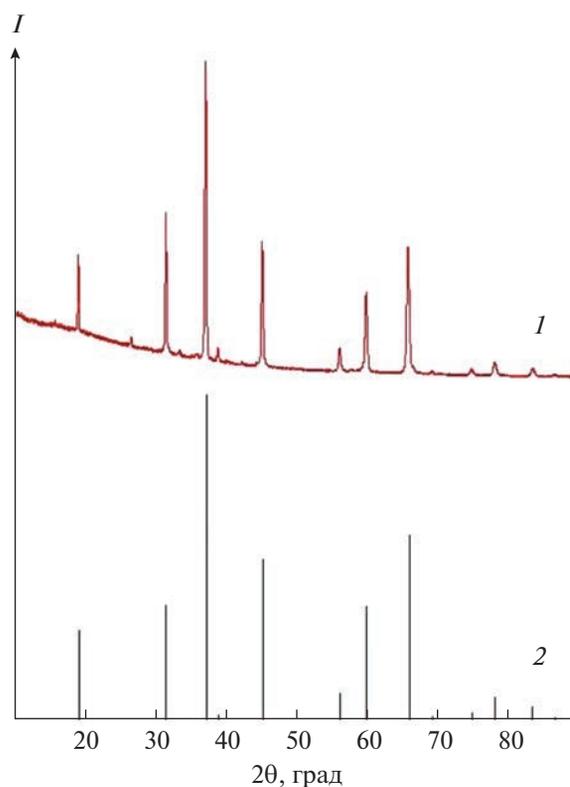


Рис. 2. Рентгенограмма (1) образца люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС при $k = 0.8$ моль, и штрих-диаграмма (2) эталонного образца MgAl_2O_4 из базы данных PDF-2.

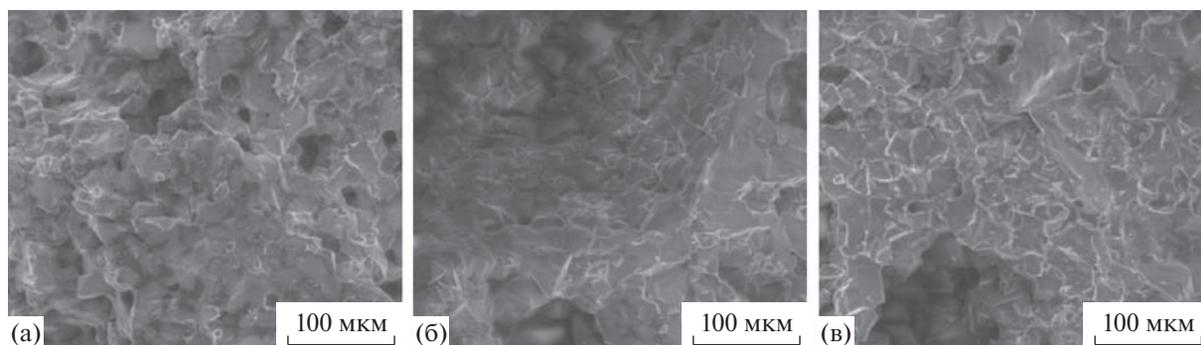


Рис. 3. Микрофотографии спеков образцов люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$, полученных методом СВС при температурах горения шихты: а – 1584°C ($k = 0.7$ моль), б – 1866°C ($k = 0.8$ моль) и в – 2481°C ($k = 1.1$ моль).

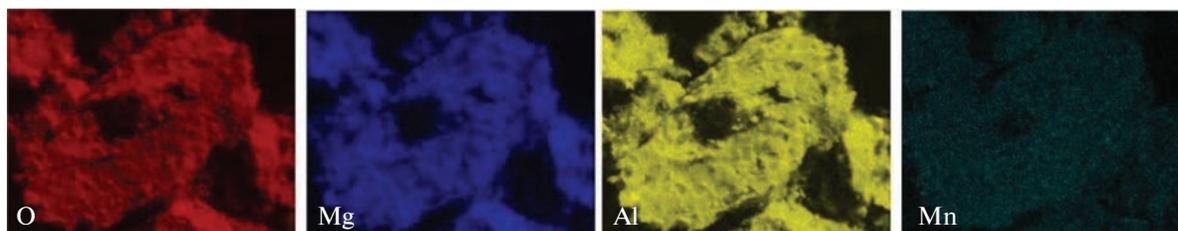
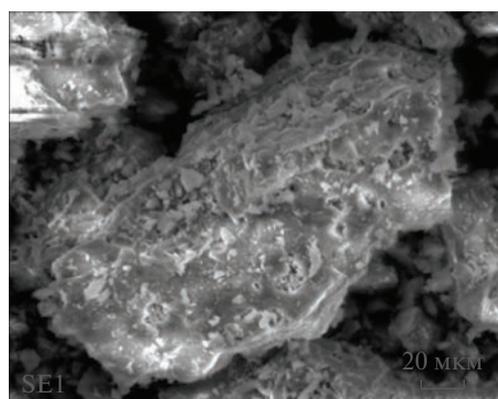
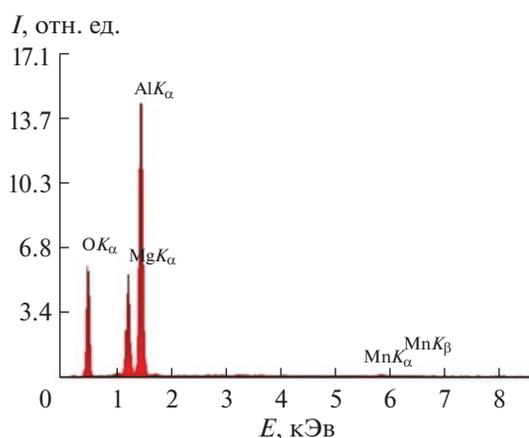


Рис. 4. Спектры EDS и элементное картирование образца люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$, полученного методом СВС.

натрия ($t_{\text{кип}}(\text{NaCl}) = 1465^\circ\text{C}$), NaCl полностью испаряется, в итоге образуется однофазный продукт. На рис. 3 приведены микрофотографии спеков образцов люминофора, из которых видно, что при минимальной температуре синтеза спек состоит из небольших кристаллитов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению среднего размера кристаллитов и их спеканию.

На рис. 4 представлены результаты энергодисперсионного анализа (EDS) и элементное картирование образца люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$, полученного методом СВС при $k = 0.8$ моль и $x = 0.01$ моль. Из рисунка видно, что частицы люминофора имеют хорошую кристалличность, а входящие в состав образцов элементы Mg , Al , O и Mn

однородно распределены. Содержание элементов в образце приведено в табл. 1. Результаты получены усреднением измерений в 15 точках каждого образца. Согласно представленным данным, содержание марганца в люминофоре $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$, полученном методом СВС, составляет 0.4 мас. %, что соответствует ~ 0.01 моль.

Для подтверждения степени окисления ионов марганца в люминофоре были сняты спектры ЭПР образцов люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$. На рис. 5 представлены спектры ЭПР образцов люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$, полученных методом СВС при $k = 0.8$ моль и $x = 0.001, 0.01$ и 0.12 моль. В спектрах нелегированного $MgAl_2O_4$ сигнал

ЭПР не обнаружен, что свидетельствует об отсутствии в исходных материалах парамагнитных примесей. При введении ионов марганца в матрицу MgAl_2O_4 в спектре ЭПР наблюдаются типичные для иона Mn^{2+} шесть линий сверхтонкой структуры, которая обусловлена взаимодействием электронного спина ионов марганца с собственным ядерным спином $I = 5/2$. Таким образом, в состав люминофора марганец входит в виде ионов Mn^{2+} . В спектре ЭПР также наблюдается увеличение расстояния между линиями сверхтонкой структуры в высокополевой части спектра по сравнению с низкополевой. Как отмечают авторы работ [38–40], это может быть связано с тем, что часть ионов марганца находится в виде изолированных ионов, а часть – в виде кластерных образований. Из рис. 5 видно, что с увеличением содержания марганца в матрице MgAl_2O_4 сверхтонкая структура спектра ЭПР исчезает и спектр представляет собой широкую линию. Это происходит за счет увеличения взаимодействия между ионами марганца, что в итоге приводит к концентрационному тушению люминесценции.

На рис. 6 представлены спектры излучения люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС, с различным соотношением $\text{Al} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в исходной шихте и оптимальным содержанием марганца 0.01 моль. Спектры излучения получены при длине волны возбуждения 450 нм. Максимум излучения наблюдается в зеленой области спектра с длиной волны 520 нм и является результатом запрещенного по спину электронного перехода ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ в ионах Mn^{2+} [41]. Как видно из рисунка, при увеличении содержания в шихте Al сначала наблюдается увеличение относительной интенсивности излучения, а затем ее спад. Максимальная интенсивность излучения соответствует стехиометрическому соотношению $\text{Al} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.8 : 0.6$. Измеренная при этом соотношении максимальная температура горения достигает 2066°C и, возможно, способствует формированию более совершенной кристаллической структуры люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$.

Спектры возбуждения (при $\lambda_{\text{эм}} = 520$ нм) образцов, полученных при различном содержании Al (k) в исходной шихте, типичные для иона Mn^{2+} в тетраэдрическом окружении, показаны на рис. 7. Спектры возбуждения содержат четыре пика при 360, 386, 427 и 450 нм, соответствующих переходам марганца из основного состояния ${}^6\text{A}_1$ на уровни энергии ${}^4\text{E}$, ${}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}$ и ${}^4\text{T}_2$ соответственно [21].

Спектры излучения люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС, в зависимости от содержания марганца в исходной шихте представлены на рис. 8. Увеличение содержания марганца в шихте приводит к увеличению интенсивности

Таблица 1. Содержание элементов (мас. %), по данным EDS-анализа, в образце люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученного методом СВС

O	Al	Mg	Mn
45.1	40.6	13.9	0.4

ности излучения люминофора, так как растет количество центров свечения. Максимальное ее значение достигается при содержании марганца

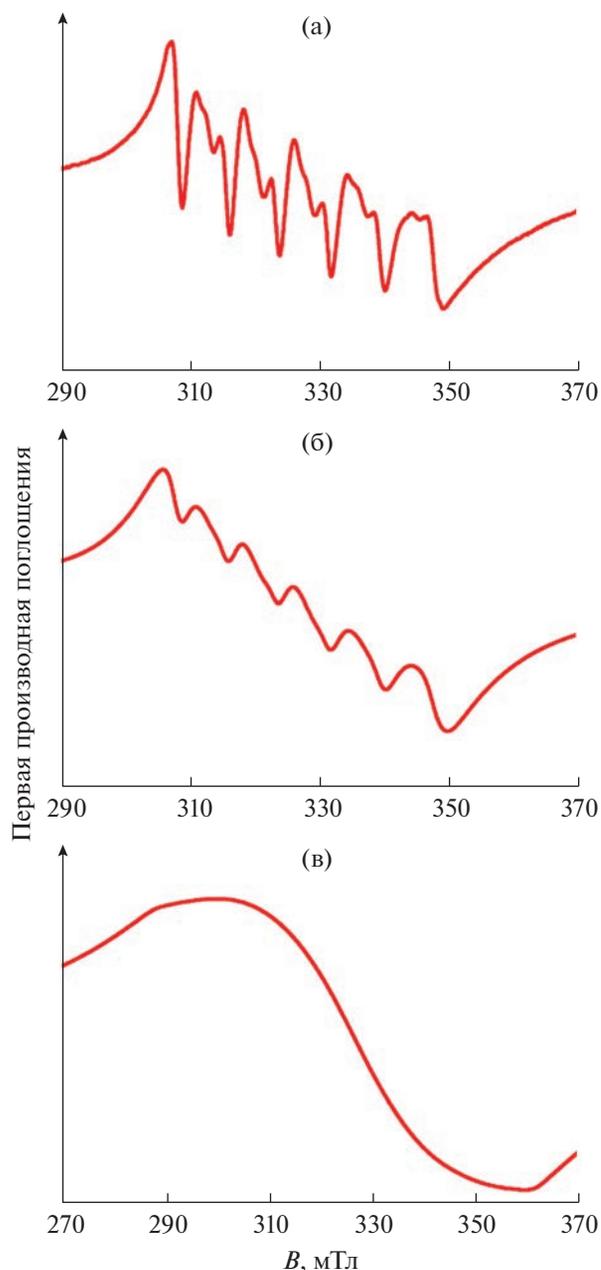


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов люминофора $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+}$, полученных методом СВС при $k = 0.8$ моль и $x = 0.001$ (а), 0.01 (б) и 0.12 моль (в).

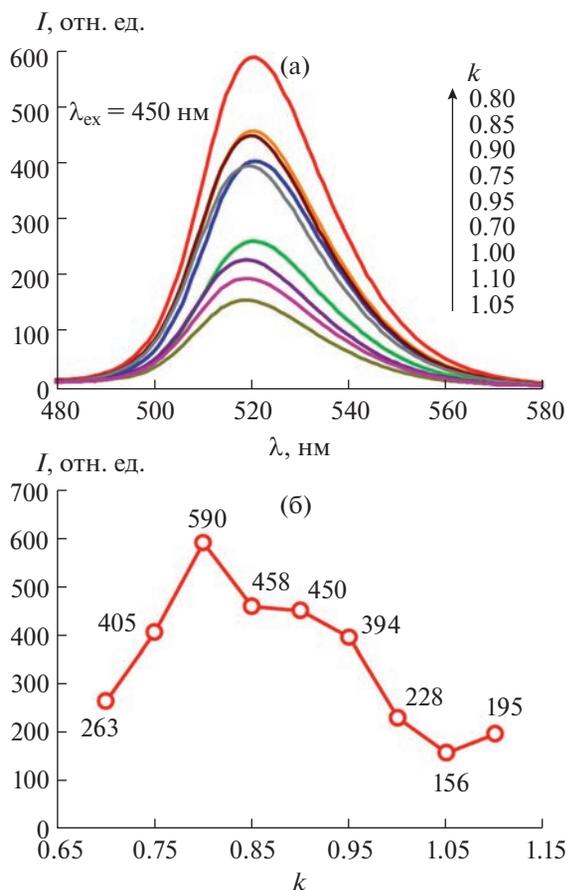


Рис. 6. Спектры излучения люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$, полученного методом СВС, в зависимости от содержания Al (k) в исходной шихте (а) и зависимость интенсивности пика излучения при 520 нм от содержания Al (k) в исходной шихте (б).

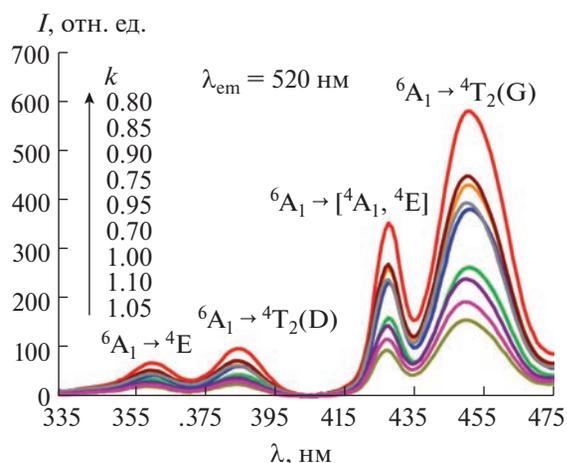


Рис. 7. Спектры возбуждения люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$, полученного методом СВС, в зависимости от содержания Al (k) в исходной шихте.

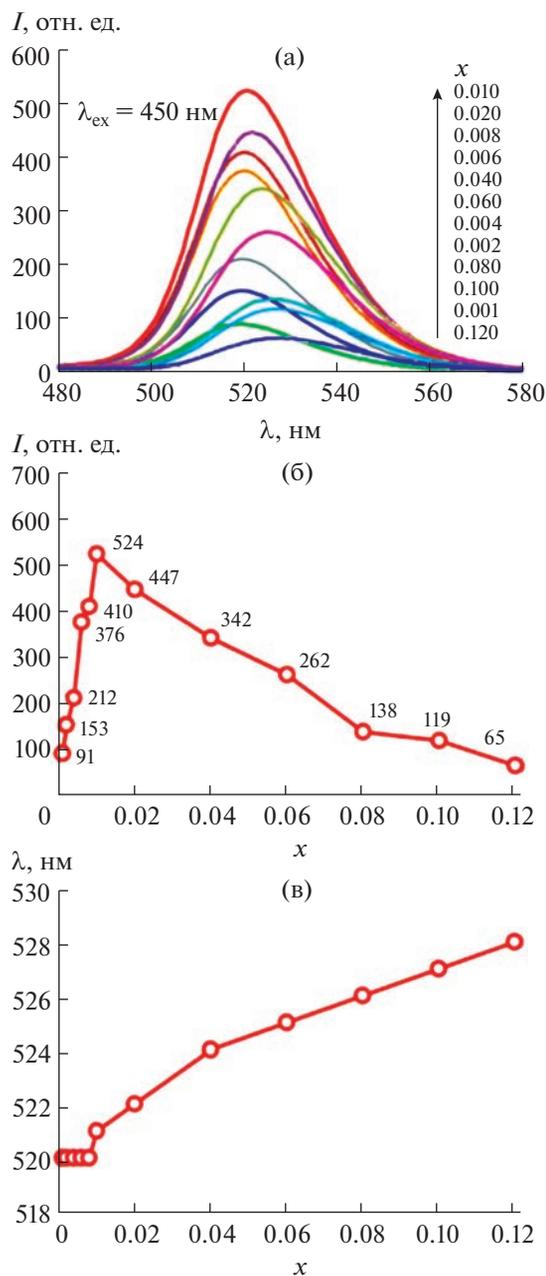


Рис. 8. Спектры излучения люминофора $MgAl_2O_4 : Mn^{2+}$, полученного методом СВС, в зависимости от содержания Mn (x) в исходной шихте (а) и зависимость интенсивности пика (б) и длины волны (в) излучения от содержания Mn (x) в исходной шихте.

0.01 моль. Дальнейшее увеличение содержания марганца выше указанного количества приводит к быстрому уменьшению интенсивности излучения за счет концентрационного тушения люминесценции. Из рис. 8в видно, что с увеличением содержания марганца в шихте происходит смещение максимума пика излучения в длинноволновую область спектра ($\Delta\lambda_{max} = 8$ нм). Как утвер-

ждают авторы [14, 42], данное явление связано с образованием пар $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ в люминофоре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС получен люминофор $MgAl_2O_4$: Mn^{2+} зеленого свечения. С помощью РФА установлено, что в результате синтеза образуется однофазный продукт. Методом EDS-анализа исследован качественный и количественный состав люминофора. Усредненное содержание марганца в образцах люминофора, полученных методом СВС, составляет 1 мас. %. Для подтверждения степени окисления ионов марганца в люминофоре были сняты спектры ЭПР. Показано, что в состав люминофора марганец входит в виде ионов Mn^{2+} . Установлено, что максимальная интенсивность излучения достигается при содержании марганца в люминофоре 0.01 моль и стехиометрическом соотношении $Al : Al_2O_3$ в шихте, равном 0.8 : 0.6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chang M.H., Das D., Varde P.V., Pecht M.* // *Microelectron. Reliab.* 2012. V. 52. № 5. P. 762. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2011.07.063>
2. *Ye S., Xiao F., Pan Y.X. et al.* // *Mater. Sci. Eng., R.* 2010. V. 71. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.07.001>
3. *Wang X.J., Jia D.D., Yen W.M.* // *J. Lumin.* 2003. V. 102–103. P. 34. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00541-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00541-0)
4. *Jung K.Y., Lee H.W., Kang Y.C. et al.* // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 10. P. 2729. <https://doi.org/10.1021/cm050074f>
5. *Ye S., Liu Z.S., Wang X.T. et al.* // *J. Lumin.* 2009. V. 129. № 1. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.07.015>
6. *Singh V., Chakradhar R.P.S., Rao J.L., Kim D.-K.* // *Physica B.* 2008. V. 403. № 1. P. 120. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.08.092>
7. *Lei B.F., Li B., Wang X.J., Li W.* // *J. Lumin.* 2006. V. 118. № 2. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.08.010>
8. *Chang F.Y., Pang L.* // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 9. P. 7191. <https://doi.org/10.1063/1.361435>
9. *Singh V., Chakradhar R.P.S., Rao J.L., Kim D.-K.* // *J. Lumin.* 2009. V. 129. № 2. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.08.011>
10. *Panigrahi K., Saha S., Sain S. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 35. P. 12228. <https://doi.org/10.1039/c8dt02227e>
11. *Zou H., Peng D.F., Chu Z.M. et al.* // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 815. P. 662. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.815.662>
12. *Beketov I.V., Medvedev A.I., Samatov O.M. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 586. P. S472. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.070>
13. *Ganesh I.* // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 58. № 2. P. 63. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>
14. *Song E.H., Zhou Y.Y., Wei Y. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 8192. <https://doi.org/10.1039/c9tc02107h>
15. *Sakuma T., Minowa S., Katsumata T. et al.* // *Opt. Mater.* 2014. V. 37. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.06.014>
16. *Wang Z., Ji H., Xu J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 24. P. 18374. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03005>
17. *Ji H., Hou X., Molokeyev M. et al.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 17. P. 5711. <https://doi.org/10.1039/d0dt00931h>
18. *Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Курикова Н.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1027.
19. *Khaidukov N., Pirri A., Brekhovskikh M. et al.* // *Materials.* 2021. V. 14. № 2. P. 420. <https://doi.org/10.3390/ma14020420>
20. *Zhong R., Zhang J., Wei H. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 508. № 4–6. P. 207. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.04.033>
21. *Tomita A., Sato T., Tanaka K. et al.* // *J. Lumin.* 2004. V. 109. № 1. P. 19. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00237-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00237-0)
22. *Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 13. P. 21351. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
23. *Mali A.V., Wandre T.M., Sanadi K.R. et al.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2015. V. 27. P. 613. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3796-3>
24. *Wang S., Gao H., Yu H. et al.* // *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2020. V. 79. № 4. P. 221. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2020.1817789>
25. *Merzhanov A.G., Shkiro V.M., Borovinskaya I.P.* Synthesis of Refractory Inorganic Compounds, USSR Inventor's Certificate 255 221, 1967; *Byull. Izobr.*, 1971, no. 10; *Fr. Pat.* 2 088 668, 1972; *US Pat.* 3726643, 1973; *UK Pat.* 1 321 084; *Jpn. Pat.* 1 098 839, 1982.
26. *Томилин О.Б., Муромин Е.Е., Фадин М.В., Щупакин С.Ю.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 4. С. 457.
27. *Chung S.-L., Huang S.-C.* // *Materials.* 2014. V. 7. № 12. P. 7828. <https://doi.org/10.3390/ma7127828>
28. *Chung S.-L., Huang S.-C.* // *Materials.* 2016. V. 9. № 3. P. 178. <https://doi.org/10.3390/ma9030178>
29. *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>
30. *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>
31. *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>

32. *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>
33. *Sathaporn T., Niyomwas S.* // Energy Procedia. 2011. V. 9. P. 410.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.045>
34. *Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1002.
35. *Ganesh I., Bhattacharjee S., Saha B.P. et al.* // Ceram. Int. 2002. V. 28. № 3. P. 245.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00086-4)
36. *Zhang S., Jayaseelan D.D., Bhattacharya G., Lee W.E.* // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 5. P. 1724.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00932.x>
37. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006.
38. *Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В. и др.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1223.
39. *Бреховских М.Н., Солодовников С.П., Моисеева Л.М. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 756.
40. *Бреховских М.Н., Солодовников С.П., Батыгов С.Х. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1248.
41. *Adachi S.* // J. Lumin. 2022. V. 246. P. 118814.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118814>
42. *Vink A.P., de Bruin M.A., Roke S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 7. P. E313.
<https://doi.org/10.1149/1.1375169>