

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра неорганической химии

ДОПУСТИТЬ К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК

Руководитель ООП

д-р физ.-мат. наук, профессор

И.А. Курзина

« 14 » мая 2020 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы
(диссертации)

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ
РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+}**

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических кадров в
аспирантуре
направление подготовки 04.06.01 – Химические науки

Ботвина Татьяна Михайловна

Научный руководитель

канд. хим. наук, доцент

Л.Н. Мишенина

подпись

« 15 » мая 2020 г.

Автор работы

аспирант

Т.М. Ботвина

подпись

Томск-2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время белые светодиоды как источники света третьего поколения являются неотъемлемой частью повседневной жизни людей. По сравнению с традиционными источниками освещения, светодиоды имеют такие преимущества, как высокая эффективность, низкое энергопотребление, длительный срок эксплуатации и относительно низкую стоимость. Основной составляющей белых светодиодов является неорганический люминофор, представляющий собой комбинацию красного, зеленого и синего люминофоров. Особое место в этой системе занимают люминофоры красного свечения, поскольку они оказывают существенное влияние на цветовую температуру и цветопередачу. Несмотря на такую высокую значимость, коммерческие красные люминофоры, например, на основе $(\text{SrCa})\text{AlSiN}_3$ стоят довольно дорого. Кроме того, из трех компонентов неорганического люминофора красный люминофор проявляет наименьшую интенсивность свечения. Поэтому в последнее время активно разрабатываются неорганические люминофоры красного свечения, активированные ионами редкоземельных элементов с улучшенными люминесцентными характеристиками. Среди них наибольший интерес представляют люминофоры на основе алюминатов кальция различного состава, активированных Eu^{3+} . В зависимости от соотношения $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ согласно фазовой диаграмме этой системы существуют следующие алюминаты кальция: CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$) и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Несмотря на предложенные различные методы получения этих алюминатов кальция, интерес представляют разработка новых способов их синтеза и оптимизация существующих, которые направлены на получение монофазного продукта с заданными свойствами. То же самое касается и люминофоров на основе таких алюминатов кальция. В совокупности, разработка подходов к получению люминофоров с интенсивным красным свечением на основе алюминатов кальция различного состава,

активированных Eu^{3+} , включая исследование особенностей их фазового состава и структуры, является актуальной в области получения материалов для светодиодной промышленности.

Государственные контракты и проекты, в рамках которых выполнялась работа

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (ранее Министерство науки и образования) в рамках государственных заданий (№1432/государственная регистрация 114051370021; №4.9607.2017/8.9 и №0721-2020-0037) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий (программа «УМНИК») в рамках выполнения НИОКР №1182ГУ2/2013

Цель работы заключается в исследовании процессов фазообразования и формирования структуры алюминатов кальция различного состава при золь-гель синтезе, установлении корреляции между составом, структурой и люминесцентными свойствами алюминатов кальция, активированных ионами европия (III)

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить условия получения цитрат-нитратным золь-гель методом монофазных CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$) и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ в качестве матриц люминофоров на их основе.
2. Серией физико-химических методов установить основные стадии фазо- и структурообразования при синтезе алюминатов кальция различного состава.
3. На основании полнопрофильного анализа по методу Ритвельда и программы Vesta для полученных алюминатов кальция оценить наиболее вероятные положения ионов Ca^{2+} , способные замещаться ионами Eu^{3+} .
4. Синтезировать люминофоры на основе алюминатов кальция, активированных Eu^{3+} , с различным количеством активатора.
5. Исследовать физико-химические и люминесцентные свойства полученных люминофоров и установить факторы, влияющие на них.

Научная новизна.

- Разработаны подходы к синтезу монофазных алюминатов кальция и люминофоров на их основе цитрат-нитратным золь-гель методом.
- *Впервые* серией физико-химических методов определены основные стадии образованию алюминатов кальция различного состава, включая процессы фазо- и структурообразования.
- *Впервые* установлена связь структур алюминатных матриц и люминесцентных свойств люминофоров на их основе, активированных Eu^{3+} .

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследований, подготовке литературного обзора, в проведении всех экспериментов и физико-химических методов анализа, включая их интерпретацию, в обсуждении полученных результатов, а также в подготовке тезисов к докладам и публикаций по теме диссертационной работы.

Апробация результатов исследования. Основные результаты доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск – 2019, 2017); Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019); 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials» (Sochi, 2017); 55-ая Международная научная студенческая конференция МНСК-2017 (Новосибирск, 2017); Всероссийская конференция «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016); конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники» (Москва, 2016); Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2016).

Публикации. По диссертационной работе опубликовано 11 работ, в том

числе 3 статьи в журналах, индексируемых в базе Scopus, а также 8 тезисов и материалов международных и Всероссийских конференций.

ВЫВОДЫ

1. Получены однофазные алюминаты кальция цитрат-нитратным золь-гель методом в диапазоне 900-1300 °С. Отмечено, что однофазный CaAl_4O_7 образуется при наименьшей температуре отжига (900 °С), а самой высокотемпературной является фаза $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (1300 °С).
2. На основании методов ТА, ИК-спектроскопии и РФА, установлены процессы, протекающие от стадии смешения исходных растворов, до получения кристаллических однофазных продуктов, включающие удаление растворителя, ступенчатое разложения полимерного каркаса и формирование кристаллических матриц.
3. При проведении полнопрофильного анализа по методу Ритвельда для полученных образцов алюминатов кальция были найдены пространственные группы, уточнены параметры и объем элементарной ячейки, а также были вычислены координаты атомов. На основании структур, построенных с помощью программы Vesta, установлены наиболее вероятные места для замещения ионов кальция на ион активатора, с учетом разного локального окружения.
4. Получены люминофоры на основе монофазных CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, активированные Eu^{3+} . Установлены максимальные концентрации активаторов для каждой матрицы, с соответствующими составами: $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{Al}_4\text{O}_7$, $\text{Ca}_{0,925}\text{Eu}_{0,075}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ca}_{8,85}\text{Eu}_{0,15}\text{Al}_6\text{O}_{18}$, $\text{Ca}_{11,8}\text{Eu}_{0,2}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Наибольшее количество активных центров люминесценции содержит матрица $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}(7.5\%)$, что можно связать с локальным окружением с высшим КЧ=12, которое более предпочтительно для ионов европия и удаленно расположенных кристаллографических позиций для замещения

5. Активирование алюминатных матриц различного состава приводит к разному локальному окружению европия и характерному расщеплению полос излучения. Люминофор на основе $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ за счет преобладания переходов в красно-волновой области спектра излучения обладает красным свечением, в то время как активация CaAl_4O_7 европием приводит к оранжевому свечению, за счет сверхчувствительного к симметрии электро-дипольного перехода $5D_0 - 7F_2$.

В соответствии с п. 3.2 «Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ» выпускная квалификационная работа аспиранта: Научный доклад об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации) «ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+} » Ботвина Т. М. размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП



И.А. Курзина

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: shaldyata@mail.ru / ID: 3085175

Проверяющий: shaldyata@mail.ru / ID: 3085175

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 21
Начало загрузки: 12.05.2020 18:46:12
Длительность загрузки: 00:00:02
Имя исходного файла: Научный доклад
Ботвина ТМ.txt
Название документа: Научный доклад
Ботвина ТМ
Размер текста: 1 кБ
Символов в тексте: 31853
Слов в тексте: 3872
Число предложений: 128

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 12.05.2020 18:46:15
Длительность проверки: 00:00:27
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет



ЗАИМСТВОВАНИЯ

9,3%

САМОЦИТИРОВАНИЯ

0%

ЦИТИРОВАНИЯ

0%

ОРИГИНАЛЬНОСТЬ

90,7%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Самоцитирования — доля фрагментов текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника, автором или соавтором которого является автор проверяемого документа, по отношению к общему объему документа.

Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, самоцитирования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	2,66%	3,48%	http://vital.lib.tsu.ru/vital/acce...	http://vital.lib.tsu.ru	24 Янв 2020	Модуль поиска Интернет	9	11
[02]	1,43%	1,43%	http://vital.lib.tsu.ru/vital/acce...	http://vital.lib.tsu.ru	13 Мар 2020	Модуль поиска Интернет	4	4
[03]	1,13%	1,13%	dissertation_Kolesnikov.pdf	https://disser.spbu.ru	18 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет	5	5

Еще источников: 16

Еще заимствований: 4,08%