

УДК 546.776

КРАСНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ $(\text{Ca}, \text{Mg})_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, АКТИВИРОВАННЫЕ Gd^{3+} и Eu^{3+}

© 2019 г. И. В. Никифоров^{1, *}, Д. В. Дейнеко¹, Д. А. Спасский², Б. И. Лазорьяк¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

²Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына,
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, корп. 2

*e-mail: niva.nli@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2018 г.

После доработки 05.02.2019 г.

Принята к публикации 11.02.2019 г.

Получены твердые растворы фосфатов на основе семейства витлокита $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$. Образцы исследованы комплексом методов, таких как рентгенофазовый анализ, генерация второй оптической гармоники, люминесцентная спектроскопия. Изучены оптические характеристики веществ, времена жизни в активном состоянии, квантовый выход. Синтезированные образцы демонстрируют интенсивную люминесценцию при возбуждении 395 нм, соответствующую оранжево-красной области спектра. Определены оптимальные концентрации катионов Eu^{3+} для получения наиболее интенсивной люминесценции в красной области спектра: $x = 0.75$ для $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $x = 1$ для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$. Установлен эффективный перенос энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, повышающий интенсивность фотолюминесценции в 2.5 раза. Значения квантового выхода исследованных твердых растворов достигают 49.5%, что в 2 раза превосходит коммерческий люминофор на основе $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Ключевые слова: фосфаты, люминесцентная спектроскопия, витлокит, красные люминофоры, перенос энергии

DOI: 10.1134/S0002337X19070121

ВВЕДЕНИЕ

Белые светодиоды активно используются в освещении за счет низкого потребления энергии, высокой эффективности электрооптического преобразования, экологичности, надежности и долговечности [1]. Наиболее используемым методом получения белых светодиодов является возбуждение желтого люминофора (например, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) синим чипом InGaN [2]. Однако недостатками такого метода являются низкий индекс цветопередачи и цветовой температуры. Чтобы улучшить данные характеристики за счет введения люминофора с соответствующим электронным переходом, добавляют красную спектральную составляющую [3], что увеличивает область применения белых светодиодов. В связи с этим поиск интенсивных люминофоров, излучающих в области 500–650 нм, является актуальной задачей.

Среди катионов РЗЭ соответствующие доминирующие электронные переходы имеют Eu^{3+} и Sm^{3+} . В то же время, было показано, что в идентичных кристаллических решетках Eu^{3+} излучает намного интенсивнее, чем Sm^{3+} . Хорошо извест-

ны неорганические матрицы для реализации люминесцентных свойств, такие как нитраты, бораты, молибдаты и силикаты, однако данные вещества характеризуются низкой химической стабильностью и сложностью синтеза [2–4]. Кристаллическая структура витлокита универсальна для проявления люминесцентных свойств катионов РЗЭ за счет своего кристаллохимического строения, а также высокой химической и термической стабильности [5].

Структурный тип витлокит, включающий синтетический фосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, за счет своего кристаллохимического строения создает предпосылки для формирования разнообразных физических свойств [6]. В структуре $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($Z = 21$) катионы Ca^{2+} распределяются по пяти неэквивалентным кристаллографическим позициям M1–M5. Замещение Ca^{2+} на двухвалентный катион оказывает влияние на люминесцентные свойства РЗЭ [7, 8] за счет искажения координационного окружения и изменения симметрии; ранее был показан положительный эффект такого рода замещений [3, 7].

Помимо введения в структуру катионов-заместителей, регулировать люминесцентные свой-

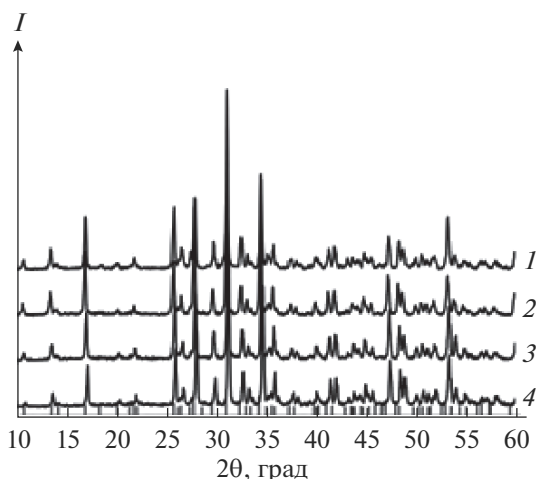


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.75$ (1), 1.00 (2)) и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.75$ (3), 1.00 (4)); штрих-дифрактограмма приведена для $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$ (PDF 70-2065).

ства катионов-люминофоров можно с помощью т.н. со-допантов, т.е. дополнительно вводимых катионов в малых количествах, таких как самарий [3], гадолиний [9] и другие. Целью такого введения является накопление энергии (energy pump) [9], повышение квантового выхода [3], смещение спектра результирующего излучения (color tuning) [1], улучшение люминесцентных характеристик [3] за счет близости электронных уровней.

Таким образом, целью данной работы являются синтез и исследование эффективных люминофоров на основе фосфатов со структурой витлокита — $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, сравнение свойств и изучение влияния катионов-заместителей Mg^{2+} и Gd^{3+} на спектрально-кинетиические, люминесцентные характеристики, а также цветовые координаты (CIE) и значения квантового выхода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сложных фосфатов получали методом твердофазного синтеза в алундовых тиглях посредством ступенчатого нагревания до 1100°C с промежуточной гомогенизацией, общая продолжительность реакции составляла 50 ч. В качестве прекурсоров использовали $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”), CaCO_3 (“ч. д. а.”), MgO (“ч. д. а.”), R_2O_3 ($\text{R} = \text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+}) (“ч. д. а.”), проверенные методом рентгенофазового анализа на содержание примесных фаз.

Рентгенофазовый анализ проведен на порошковом дифрактометре Thermo ARL с помощью программ Crystallographica Search-Match и Jana2006 [10].

Исследования методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) проводили на лазерной установке по схеме “на отражение” (источник излучения — импульсный YAG: Nd-лазер Minilite-I с $\lambda_0 = 1064$ нм).

Спектры возбуждения фотолюминесценции сняты с помощью спектрографа Lot-Oriel MS-257, оснащенного детектором Marconi CCD. Кривые затухания люминесценции сняты на приборе Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. Значения квантовых выходов измерялись на спектрофлуориметре Edinburgh Instruments FS5, оснащенный интегрирующим сферическим модулем SC-30 и Hamamatsu PMT R928P.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные дифрактограммы приведены на рис. 1. Количество и положение пиков соответствуют фосфату $\text{Ca}_{10.5}(\text{PO}_4)_7$ (PDF 70-2065). Таким образом, синтезированные образцы однофазные и кристаллизуются в структурном типе витлокита, установлена граница однофазной области при $x = 1$. Твердые растворы $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ кристаллизуются в полярной пр. гр. $R\bar{3}c$, в то время как $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ характеризуется неполярной пр. гр. $R\bar{3}c$ [5, 6]. Подтверждением этого является существование низкого сигнала ГВГ ($\approx 1\text{--}1.5$ единиц кварцевого эталона) для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и полное отсутствие сигнала ГВГ для $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$.

Параметры элементарных ячеек представлены в табл. 1. Рассчитанные параметры элементарной ячейки для твердых растворов $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ существенно меньше по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, что связано с замещением катиона Ca^{2+} ($r_{\text{VIII}} = 1.00 \text{ \AA}$) на Mg^{2+} с меньшим радиусом ($r_{\text{VIII}} = 0.89 \text{ \AA}$) [11].

Спектры возбуждения фотолюминесценции при $\lambda_{em} = 615$ нм для $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ представлены на рис. 2. Широкий пик в области 220–300 нм соответствует полосе с переносом заряда (Charge Transfer Band — СТБ), которая связана с электронным переходом от кислорода на уровни $4f$ катионов РЗЭ, в данном случае по связям $\text{O}^{2-}\text{--Eu}^{3+}$ и $\text{O}^{2-}\text{--Gd}^{3+}$ [12]. Серия линий при 362, 378, 394, и 415 нм отвечает электронным переходам ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2,4}$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ катиона Eu^{3+} .

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции синтезированных твердых растворов, зарегистрированные при $\lambda_{ex} = 395$ нм. Для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $x > 0$ на спектрах присутствуют характерные линии в красной области видимого спектра при 580, 590, 615, 650 и 695 нм, которые соотносятся с

Таблица 1. Кристаллографические параметры элементарных ячеек Ca₈MgGd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ и Ca₉Gd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇

x	a, Å	c, Å	V, Å ³	a, Å	c, Å	V, Å ³
	Ca ₈ MgGd _{1-x} Eu _x (PO ₄) ₇			Ca ₉ Gd _{1-x} Eu _x (PO ₄) ₇		
0.00	10.358(1)	37.078(4)	3445.1(4)	10.453(1)	37.377(3)	3536.6(2)
0.25	10.358(5)	37.081(0)	3445.6(2)	10.453(6)	37.384(4)	3537.6(2)
0.50	10.358(8)	37.083(6)	3446.0(9)	10.454(2)	37.391(5)	3538.6(4)
0.75	10.359(2)	37.086(1)	3446.5(7)	10.454(7)	37.398(6)	3539.6(5)
1.00	10.359(5)	37.088(7)	3447.0(4)	10.455(2)	37.405(7)	3540.6(7)

внутрицентровыми переходами катиона европия $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 4$ соответственно). Доминирующий пик наблюдается при 615 нм для электродипольного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

На графиках интегральной интенсивности (I_{int}) наблюдается рост с увеличением содержания катиона Eu³⁺ (вставка на рис. 3). Ca₉Gd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ демонстрирует монотонное увеличение I_{int} , в то время как для Ca₈MgGd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ наблюдается максимум при $x = 0.75$. При большей концентрации Eu³⁺ происходит процесс концентрационного тушения люминесценции за счет сокращения расстояний между центрами свечения вследствие уменьшения размеров элементарной ячейки (табл. 1).

Локальное окружение люминесцентного центра оказывает влияние на структуру и распределение интенсивностей наблюдаемых линий. Коэффициент асимметрии $R/O = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ [3, 7] дает информацию о кристаллографическом окружении центра свечения и искажении полиэдров (рис. 4). Для Ca₈MgGd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ значения

R/O меньше по сравнению с Ca₉Gd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇, что говорит о меньшем искажении полиэдров в подрешетке за счет формирования более высокой пространственной симметрии.

Переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ показывает количество неэквивалентных позиций для катиона европия в кристаллической структуре (рис. 5) [13]. Для Ca₈MgGd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ наблюдается один пик, который может быть разложен на 2 гауссовские компоненты, которые отвечают заселению Eu³⁺ координационных полиэдров М1 и М2. В связи с тем, что позиция М3 находится в локальном центре симметрии (ЦС), она не вносит вклад в переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. За счет формирования ЦС в М3 в структуре присутствуют 2 типа тримеров: М1–М3–М1 и М2–М3–М2, которые различаются расположением тетраэдров PO₄³⁻, формирующих 3D-каркас структуры. Для Ca₉Gd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ наблюдаются 2 пика: смещенный в более длинноволновую область (579 нм) – несимметричный (“суперпозиция” двух переходов Eu³⁺, рас-

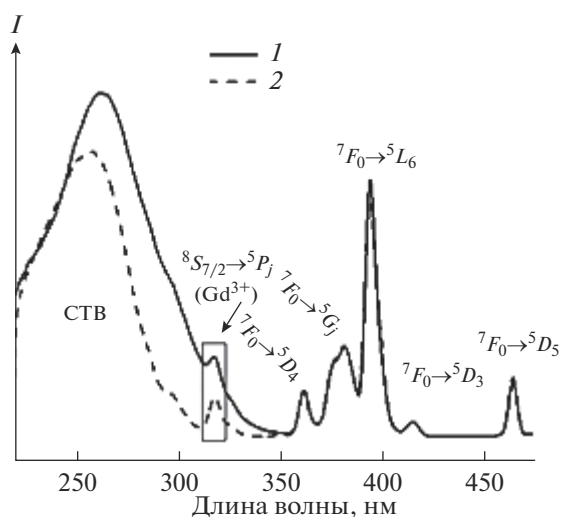


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции Ca₉Gd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ (I) и Ca₈MgGd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ (2) ($\lambda_{em} = 615$ нм).

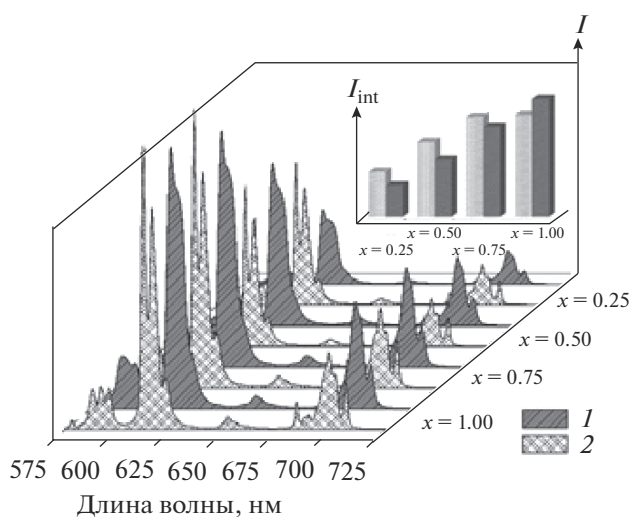


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции Ca₉Gd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ (I) и Ca₈MgGd_{1-x}Eu_x(PO₄)₇ (2) ($\lambda_{ex} = 395$ нм).

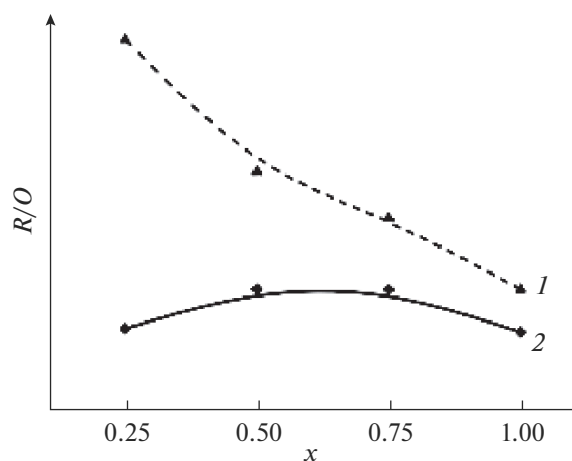


Рис. 4. Коэффициент асимметрии (R/O) для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (2).

полагающегося статистически в М1 и М2) и левый (577 нм) – отвечает переходу в М3 [8].

Времена жизни в активном состоянии рассчитаны с помощью кривых затухания по формуле

$$\tau = \frac{\int_0^{t_{\max}} tI(t) dt}{\int_0^{t_{\max}} I(t) dt},$$

где $I(t)$ – интенсивность люминесценции в момент времени t , интегралы берутся в интервале $0 < t < t_{\max}$, причем $t_{\max} \gg \tau$ [14].

На рис. 6 представлены данные для твердых растворов при $x = 0.75$. Для $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ времена жизни при $\lambda_{\text{ex}} = 260$ и 395 нм составляют $\tau = 1.804$ и 1.608 мс соответственно, в то время как для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ $\tau = 1.682$ и 1.580 мс. При $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм большие значения τ связаны с процессами переноса энергии $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ [12] и говорят о более эффективном процессе передачи энергии по сравнению с парой $\text{Sm}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ в ранее изученных фосфатах $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ [3].

Цветовые координаты показывают цвет свечения люминофора, согласно международным цветовым стандартам, и рассчитываются по следующим формулам [15]:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z},$$

$$X = \int_{\lambda_{\text{inf}}}^{\lambda_{\text{sup}}} S(\lambda)\bar{x}(\lambda)d(\lambda), \quad Y = \int_{\lambda_{\text{inf}}}^{\lambda_{\text{sup}}} S(\lambda)\bar{y}(\lambda)d(\lambda),$$

$$Z = \int_{\lambda_{\text{inf}}}^{\lambda_{\text{sup}}} S(\lambda)\bar{z}(\lambda)d(\lambda),$$

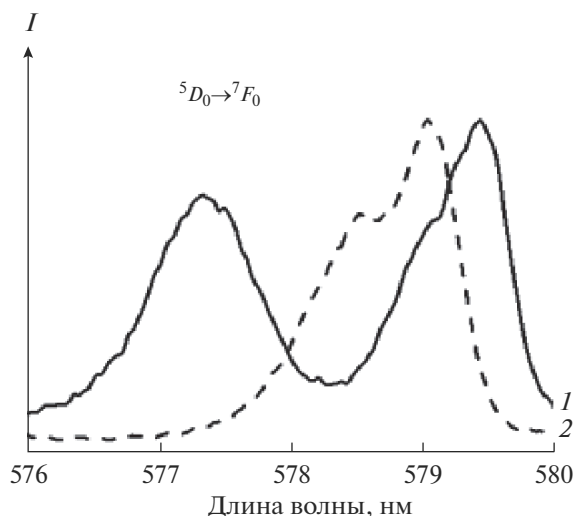


Рис. 5. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ катиона Eu^{3+} в $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (1) и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ (2).

где $S(\lambda)$ – интенсивность при длине волны λ ; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} – цветовые 1931 CIE-координаты для данной длины волны (λ). Рассчитанные данные представлены в табл. 2 и на рис. 7.

Все синтезированные твердые растворы имеют цветовые характеристики, близкие к красному стандарту (0.67, 0.33) и коммерческому люминофору $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0.655, 0.345) [3].

Важной характеристикой является квантовый выход (Quantum yield, QY), который был измерен для образцов $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$. Значения квантовых

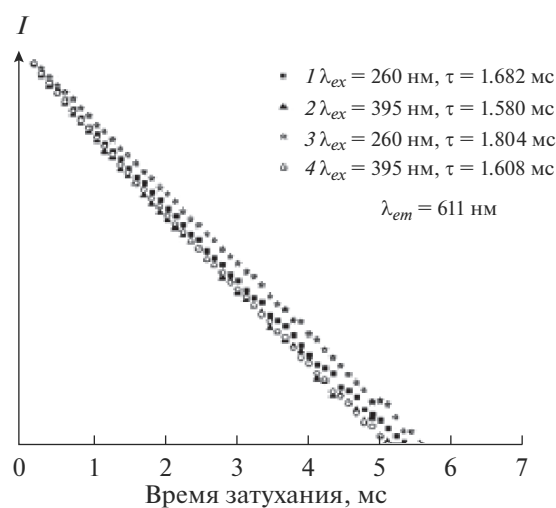


Рис. 6. Кривые затухания люминесценции для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$ (1, 2) и $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_7$ (3, 4).

Таблица 2. Цветовые координаты

x в составах	x	y	x	y
	$Ca_8MgGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$		$Ca_9Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$	
0.25	0.634	0.356	0.639	0.338
0.50	0.645	0.348	0.646	0.343
0.75	0.653	0.343	0.648	0.343
1.00	0.650	0.342	0.646	0.344

выходов составили $QY = 49.5$ и 44.8% соответственно, что в 1.5 раза выше по сравнению с коммерческим люминофором $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ($QY = 29.5\%$) [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердые растворы на основе фосфатов со структурой витлокита $Ca_8MgGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ и $Ca_9Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ получены методом твердофазного синтеза. Оптимальная концентрация люминесцентных центров составила: $x = 0.75$ для $Ca_8MgGd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$ и $x = 1$ для $Ca_9Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$. Граница существования твердых растворов установлена при $x = 1$. Введение катиона малого радиуса Mg^{2+} отвечает за изменение пр. гр. $R3c \rightarrow R\bar{3}c$. Переход в centrosymmetric состояние подтверждено данными ГВГ, а также детальным изучением электродипольного электронного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Показано, что данному электронному переходу соответствуют три полосы, соответствующие расположению катионов европия в 3 неэквивалентных позициях – M1, M2 и M3 – структуры типа витлокита в случае пр. гр. $R3c$. Повышение симметрии до $R\bar{3}c$ сопровождается вырождением кристалло-

графических позиций до 2 неэквивалентных – M1 и M3 и слиянием гауссовских компонент со смещением центра массы пика.

Существенный вклад в усиление спектральных свойств вносит введение катионов Gd^{3+} . Образцы демонстрируют интенсивную люминесценцию в красной области видимого спектра. Времена жизни в возбужденном состоянии в 1.5 раза больше, чем в ранее изученном твердом растворе $Ca_8MgSm_{1-x}Eu_x(PO_4)_7$, что свидетельствует о более эффективном накоплении и переносе энергии в паре $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ по сравнению с $Sm^{3+}:Eu^{3+}$. Измеренный квантовый выход выше, чем у коммерческого люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$, что дает возможность рекомендовать данные вещества в качестве красных люминофоров для источников с УФ-накачкой.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-3502.2018.5.

Измерения методом ГВГ проведены при поддержке гранта РФФИ 18-33-00221.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo N., Liang Q. et al. Triple Energy Transfer and Color Tuning in Tb^{3+} - and Eu^{3+} -Coactivated Apatite-Type Gadolinium-Containing Phosphors // Opt. Mater. 2017. V. 73. Suppl. C. P. 570–576.
2. Grigorjevaite J., Katelnikovas A. Luminescence and Luminescence Quenching of $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu^{3+}$ Phosphors with Efficiencies Close to Unity // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 46. P. 31772–31782.
3. Deyneko D.V., Nikiforov I.V. et al. $Ca_8MgSm_{1-x}(PO_4)_7:xEu^{3+}$, Promising Red Phosphors for WLED Application // J. Alloys Compd. 2019. V. 776. P. 897–903.
4. Morozov V.A., Batuk D. et al. Luminescence Property Upgrading via the Structure and Cation Changing in $Ag_xEu_{(2-x)/3}WO_4$ and $Ag_xGd_{(2-x)/3-0.3}Eu_{0.3}WO_4$ // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 20. P. 8811–8823.
5. Belik A.A., Morozov V.A. et al. Antiferroelectric Properties and Site Occupations of R^{3+} Cations in $Ca_8MgR(PO_4)_7$ Luminescent Host Materials // J. Alloys Compd. 2017. V. 699. P. 928–937.

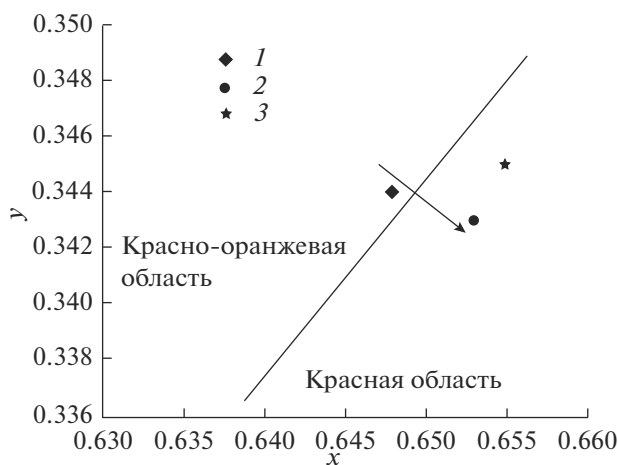


Рис. 7. Фрагмент CIE-координат для $Ca_9Gd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$ (1) и $Ca_8MgGd_{0.25}Eu_{0.75}(PO_4)_7$ (2), 3 – коммерческий люминофор $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

6. *Teterskii A.V., Stefanovich S.Y. et al.* Whitlockite Solid Solutions $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{R}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 1, 1.5$; $\text{M} = \text{Mg, Zn, Cd}$; $\text{R} = \text{Ln, Y}$) with Antiferroelectric Properties // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52. № 3. P. 308–314.
7. *Lazoryak B.I., Zhukovskaya E.S. et al.* Luminescence, Structure and Antiferroelectric-Type Phase Transition in $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 104. P. 20–26.
8. *Deyneko D.V., Morozov V.A. et al.* A Novel Red $\text{Ca}_{8.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ Phosphor for Light Emitting Diodes Application // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 647. P. 965–972.
9. *Xie M., Liang H. et al.* Host absorption sensitizing and energy transfer to Eu^{3+} by Gd^{3+} in $\text{Ba}_6\text{Gd}_{2-x}\text{Na}_2\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 201. Suppl. C. P. 18–23.
10. *Petricek V., Dusek M. et al.* Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Z. Kristallogr.* 2014. V. 229. P. 345–352.
11. *Shannon R.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 1976. V. 32. P. 751–767.
12. *Blasse G., Grabmaier B.C.* Luminescent Materials. Berlin: Springer, 1994.
13. *Lazoriak B.I., Golubev V.N. et al.* Distribution of Eu^{3+} Ions in Whitlockite-Type $\text{Ca}_{3-x}\text{Eu}_{2x/3}(\text{PO}_4)_2$ Orthophosphates // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1989. V. 26. № 4. P. 455–463.
14. *Wiglusz R.J., Pazik R. et al.* Synthesis, Structure, and Optical Properties of $\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$ Nanoparticles // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. № 4. P. 1321–1330.
15. *Ferhi M., Horchani-Naifer K. et al.* Spectroscopic Properties of Eu^{3+} -Doped $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ Powders // *Opt. Mater.* 2011. V. 34. № 1. P. 12–18.