

М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.А. МЕДКОВ

## Модифицирование функциональных материалов на основе оксидов металлов экстракционно-пиролитическим методом

*Модифицирование редкоземельными элементами функциональных материалов различного назначения проведено низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом. Синтезированы люминофоры, магнитные и биомедицинские материалы, исследованы их состав и свойства. Установлено, что введение модифицирующих добавок – ионов РЗЭ позволяет существенно улучшить полезные свойства полученных функциональных материалов.*

*Ключевые слова: функциональные материалы, редкоземельные элементы, люминесценция, магнитные свойства.*

**Modification of functional materials based on metal oxides by extraction-pyrolytic method.**  
M.V. BELOBELETSKAYA, N.I. STEBLEVSKAYA, M.A. MEDKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*Modification by rare-earth elements of functional materials of different purpose was carried out by low-temperature extraction-pyrolytic method. Phosphors, magnetic and biomedical materials were synthesized and its composition and properties were studied. It has been found that the introduction of modifying additives – REE ions allows to significantly improving the useful properties of the obtained functional materials.*

*Key words: functional materials, rare earth elements, luminescence, magnetic properties.*

В настоящее время высок интерес к оксидным материалам, активированным редкоземельными элементами (РЗЭ), что наделяет их уникальными свойствами и предопределяет активное использование в химической и оптической промышленности, медицине, атомной и полупроводниковой, лазерной, магнитной и люминофорной технике [2, 18]. В частности, расширяется сфера применения полученных таким образом люминесцентных материалов в устоявшихся технологиях (в производстве дисплеев, ламп и детекторов рентгеновского излучения и др.) [16], появляются новые области их употребления: в современной биомедицине люминофоры нужны для биомаркировки, оптической визуализации и фототерапии [17]. В качестве модифицирующих добавок для люминофоров часто выступают ионы лантанидов, обладающие уникальными спектральными свойствами, в том числе большой длительностью люминесценции и множеством узких и хорошо разделенных полос.

Спектр излучения для люминофоров или намагниченность для мультиферроиков зависят от состава, кристаллической структуры и микроструктуры (размеры частиц и морфология) функциональных материалов [7, 8]. Поэтому производство наноматериалов

---

\*БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ Маргарита Витальевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

\*E-mail: rita@ich.dvo.ru

с хорошо контролируемой размерностью, морфологией, фазовой чистотой, химическим составом и заданными желаемыми свойствами остается одной из самых сложных проблем.

Традиционным методом получения сложноксидных материалов является высокотемпературный твердофазный синтез. Так, для изготовления катодолуминофора на основе оксидов иттрия, с европием в качестве активатора и тербием и празеодимом – дополнительных соактиваторов, смесь исходных оксидов РЗЭ с минерализаторами (карбонатами щелочных металлов и серы) прокачивают при температуре 1050–1150 °С в течение 3–4 ч [1]. Танталаты и ниобаты РЗЭ, нашедшие широкое применение в качестве рентгеноконтрастных веществ, образуются при прокаливании исходных компонентов, смешанных в стехиометрическом соотношении, при еще более высокой температуре 1200–1400 °С в течение 7–100 ч [9].

По сравнению с твердофазным, экстракционно-пиролитический метод синтеза сложноксидных материалов позволяет снизить длительность и температуру процесса. Его эффективность для получения ферритов редкоземельных элементов показана нами ранее [4]. Данный подход можно также успешно применить для введения в композиционный материал модифицирующих добавок в любых количествах. Экстракционно-пиролитический метод является перспективным решением для контроля размера и морфологии порошка и используется при синтезе однородных высокотемпературных сверхпроводников различного состава, например  $YBa_2Cu_3O_x$  и  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$ , некоторых магнитных материалов с ультрадисперсной структурой, сегнетоэлектриков различного состава, активных материалов для литиевых источников тока и твердых электролитов [6].

В настоящем сообщении приведены результаты использования низкотемпературного экстракционно-пиролитического метода для введения модифицирующих добавок в функциональные материалы на основе оксидов металлов.

### Экспериментальная часть

Насыщенные по металлу экстракты РЗЭ получали при смешивании бензольного раствора ацетилаcetона (АА) и водных хлоридных или нитратных растворов РЗЭ в присутствии 1,10-фенантролина или 2,2'-дипиридила (ДП). рН водной фазы доводили до 7,0–7,5 раствором  $NH_4OH$ . Церий экстрагировали смешанным бензольным раствором капроновой кислоты и АА, марганец(II) – бензольным раствором триоктиламина (ТОА) из водных хлоридных растворов, ниобий(V) и тантал(V) – бензольным раствором хлорида триалкилбензиламмония (ТАБАХ), РЗЭ для получения композитов на основе фосфатов – раствором трибутилфосфата (ТБФ).

Экстракцию осуществляли при температуре  $20 \pm 2$  °С в течение 30 мин, интенсивно перемешивая фазы при помощи механического встряхивателя Shaker-358S (Корея), соотношение органической и водной фаз 1 : 1. Атомно-абсорбционный анализ водной и органической фаз осуществляли на спектрометре Solaar 6M (Thermo Electron Corporation, США) с ионизацией в пламени. Содержание металлов определяли рентгенофлуоресцентным методом с полным внешним отражением (TXRF) на приборе TXRF 8030 C (FEI Company, ФРГ).

Для синтеза композитов насыщенную металлом органическую фазу отделяли, смешивали насыщенные экстракты металлов в требуемых соотношениях, после чего отгоняли растворитель при 40–60 °С. Полученные прекурсоры подвергали пиролизу при оптимальной для каждого композита температуре в интервале 600–900 °С в муфельной печи. Магнитные характеристики мультиферроиков измеряли на магнитометре SQUID MPMS 7 (США) при температуре 2–300 К, кривые нормального намагничивания нанокompозитов записывали на автоматизированном вибромагнитометре, для чего исходный порошкообразный материал помещали в кварцевый контейнер и подвергали воздействию постоянного магнитного поля до 900 Э.

Рентгенограммы образцов после пиролиза регистрировали на дифрактометре ДРОН-2,0 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. АСМ-изображения полученных порошков исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S 5500 (Япония) и атомно-силового микроскопа производства ЗАО «NT-MDT» (г. Зеленоград). Спектры люминесценции при 300 К регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC (Япония). Выбирали длину волны возбуждения люминесценции по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции образцов.

## Обсуждение результатов

Для иллюстрации обсуждаемых возможностей используемого метода синтеза в таблице представлены условия получения модифицированных функциональных материалов.

Условия получения функциональных материалов на основе оксидов металлов

Экстракционная система	t, °C	Фазовый состав
$\text{EuCl}_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{Ta}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 + \text{ТАБАХ}$	900	$\text{EuTa}_3\text{O}_9$
$\text{TbCl}_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{Ta}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 + \text{ТАБАХ}$	900	$\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$
$\text{EuCl}_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 + \text{ТАБАХ}$	900	$\text{EuNb}_3\text{O}_9$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{TbCl}_3 + \text{CeCl}_3 + \text{ТБФ}$	600	$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$
$\text{TbCl}_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{AgCNS} + \text{MnCl}_2 + \text{ТОА}$	600	$\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{K}(\text{CHCOO})_n + \text{MnCl}_2 + \text{ТОА}$	600	$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$
$\text{EuCl}_3 + \text{AA} + \text{ТБФ}$	700	$\text{Eu}(\text{PO}_3)_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$

В качестве матрицы для РЗЭ-модифицирования все чаще используются силикаты, оксисульфиды, танталаты, ванадаты, вольфраматы и др. Особое внимание уделяют тантала-там и ниобатам [20] – перспективным материалам с собственной люминесценцией. Трехвалентный ион европия является классическим кандидатом для получения люминофоров красного свечения.

Политанталаты европия  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  и тербия  $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$ , полиниобаты европия  $\text{EuNb}_3\text{O}_9$ ,  $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$  и смешанные политанталато-ниобаты иттрия  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ ) и гадолиния  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,9$ ) синтезированы из прекурсоров, смешанных в соответствующих мольных соотношениях. Для всех образцов политанталатов и полиниобатов европия регистрируется характерная для иона

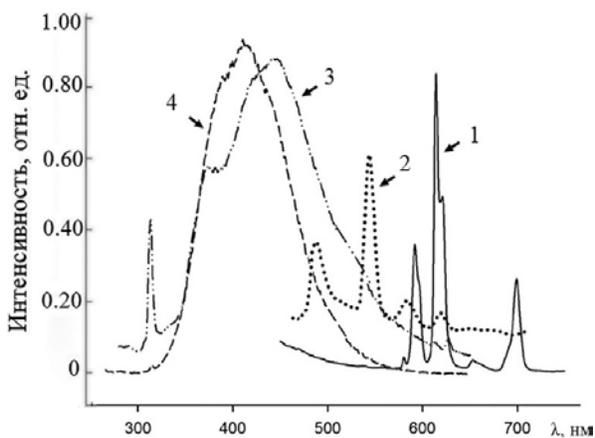


Рис. 1. Спектры люминесценции  $\text{EuNb}_3\text{O}_9$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 238$  нм, кривая 1),  $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 378$  нм, кривая 2),  $\text{GdNb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм, кривая 3),  $\text{YNb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 250$  нм, кривая 4) при 300 К

$\text{Eu}^{3+}$  люминесценция (рис. 1) [5]. В смешанных танталато-ниобатах, когда атомы тантала частично или полностью замещены атомами ниобия, чувствительность решетки-хозяина к УФ возбуждению увеличивается и в спектрах люминесценции появляются широкие полосы в синей области с максимумом при 415 и 450 нм для  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  соответственно (рис. 1). Группы  $\text{TaO}_4$  или  $\text{NbO}_4$  вызывают синюю рекомбинационную люминесценцию, связанную с некоторыми переходами переноса заряда с участием тетраэдрических групп  $\text{MeO}_4$  [11].

Фотофизические свойства фосфатов лантана, такие как высокая термическая и фотохимическая стабильность, высокий показатель преломления и слабая растворимость, делают их идеальными кандидатами для широкого применения в различных областях [14]. В  $\text{LaPO}_4$  ион  $\text{La}^{3+}$  может быть замещен другими редкоземельными ионами, например Ce, Eu, Dy или Tb, что приводит к получению эффективных люминесцентных материалов. Экстракционно-пиролитическим методом нами получены лантан-цериевые фосфаты, активированные тербием, разного состава:  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$  и  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ . Люминофоры показывают интенсивную люминесценцию зеленого цвета в области 450–620 нм, характерную для иона  $\text{Tb}^{3+}$  (рис. 2). Как видно из спектров люминесценции простых фосфатов  $\text{TbPO}_4$  (рис. 2, а, кривая 1) и  $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$  (рис. 2, б, кривая 1) и соединений  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$  (рис. 2, а, кривая 2) и  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$  (рис. 2, б, кривая 2), зарегистрированных в идентичных условиях, интенсивность люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  в присутствии  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  значительно возрастает, что свидетельствует об увеличении передачи энергии возбуждения на ион  $\text{Tb}^{3+}$  в присутствии активаторов – лантана и церия. Максимальную интенсивность в спектрах люминесценции имеет полоса перехода  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  ~545 нм. При этом интенсивность данной полосы в спектре люминофора  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$  примерно в три раза больше, чем в спектре  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ . Этот факт, вероятно, связан с усилением эффективности передачи энергии возбуждения на ион  $\text{Tb}^{3+}$  в соединении  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$  за счет наличия повторяющихся звеньев из тетраэдрически координированного полифосфатного аниона  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  [3].

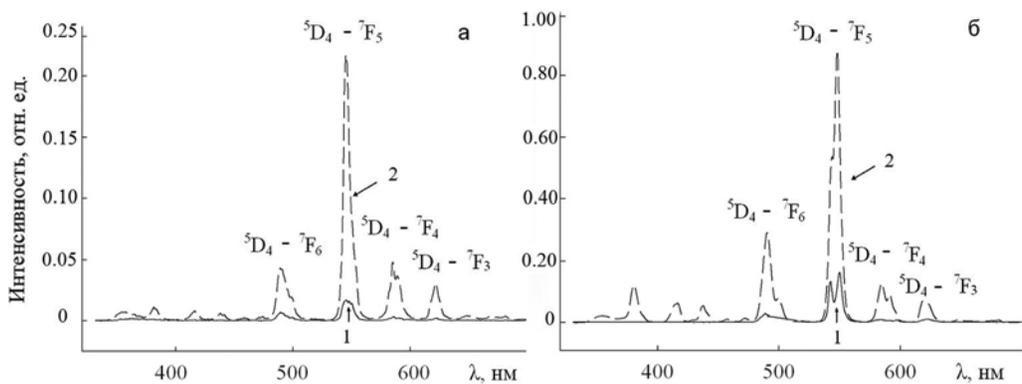


Рис. 2. Спектры люминесценции иона  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 277$  нм) в фосфатах  $\text{TbPO}_4$  (а, кривая 1),  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$  (а, кривая 2),  $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$  (б, кривая 1),  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$  (б, кривая 2) при 300 К

Легированные манганиты стали предметом интенсивных исследований благодаря потенциальному применению в области хранения данных, магнитного охлаждения, спинтроники [10]. В то время как легированные двухвалентными ионами манганиты лантана общей формулы  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) известны почти 50 лет, легированные ионами щелочных металлов манганиты лантана получены недавно [15]. Низкотемпературным пиролизом смешанных экстрактов при соответствующих отношениях допирующих ионов нами синтезированы манганиты тербия и лантана, содержащие в качестве модифицирующей добавки ионы серебра и калия:  $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , где  $x = 0, 0,1, 0,15, 0,185$ . Введение серебра в манганат тербия приводит к тому, что соединение начинает проявлять парамагнитные свойства уже при комнатной температуре. При понижении температуры до 40–45 К исследуемое соединение переходит из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Величина коэрцитивной силы при 10 К составляет 715 Э. В дальнейшем, при 4 К, в исследуемом образце  $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$  наблюдается переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние. Исследование магнитных свойств модифицированного манганита лантана показало, что повышение содержания калия в составе образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  приводит к увеличению намагниченности.

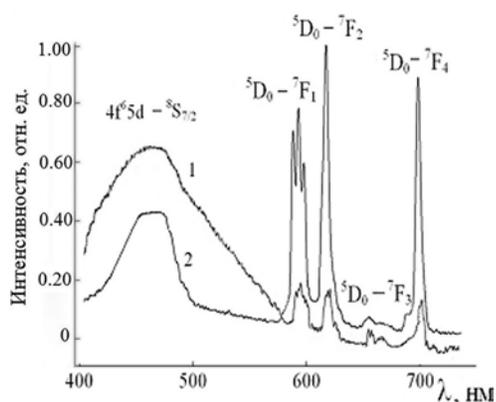


Рис. 3. Спектры люминесценции фосфата европия  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 335$  нм, кривая 1;  $\lambda_{\text{ex}} = 353$  нм, кривая 2) при 300 К

Одним из направлений современного материаловедения является разработка люминофоров, излучающих в широком диапазоне длин волн видимого света, используемых в качестве источников белого света [19]. Кроме того, для развития такого современного направления медицины, как фотодинамическая терапия, позволяющая максимально безболезненно удалять злокачественные новообразования, также необходимы люминофоры, излучающие в широкой области видимого спектра от 400 до 650 нм. Этим условиям удовлетворяет люминофор на основе фосфатов, содержащий как ион  $\text{Eu}^{3+}$ , интенсивно люминесцирующий в области 600–700 нм, так и ион  $\text{Eu}^{2+}$ , имеющий широкую полосу люминесценции в области 400–500 нм.

Совместное присутствие разновалентных ионов европия было обнаружено в различных люминофорах в процессе синтеза в восстановительной атмосфере, а иногда без восстановителя в вакууме [12]. Однако приготовление  $\text{Eu}^{2+}$ -содержащих материалов на воздухе предпочтительнее, чем создание специальной восстановительной атмосферы. При этом значительно уменьшается число стадий процесса. Снижение температуры синтеза таких материалов при использовании предлагаемого метода\* дает возможность получения наноразмерных образцов, что позволяет приготовить суспензии для использования в методе фотодинамической терапии.

Допированный ионом  $\text{Eu}^{2+}$  образец нанолуинофора  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$  получен экстракционно-пиролитическим методом после прокаливании прекурсоров с соотношением  $\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 7$  в тигле в течение 1 ч при температуре 700–750 °С. В процессе пиролиза указанной смеси в муфельной печи в результате сгорания органических компонентов самопроизвольно создается восстановительная атмосфера и происходит частичное восстановление трехвалентного европия в двухвалентный. Наличие в фосфате  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$  разновалентных ионов европия подтверждается данными как рентгеновской, фотоэлектронной, так и люминесцентной спектроскопии. В спектре люминесценции фосфата  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$  (рис. 3) присутствуют как широкая полоса эмиссии с  $\lambda_{\text{max}} \sim 466$  нм иона  $\text{Eu}^{2+}$  [13], так и характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  полосы  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) переходов [21], из которых наиболее интенсивна полоса электродипольного перехода  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  ( $\lambda = 620$  нм).

Таким образом, показана перспективность введения модифицирующих добавок в функциональные материалы низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом. Получены политанталаты европия  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$  и  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ , тербия  $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$ , полиниобаты европия  $\text{EuNb}_3\text{O}_9$  и  $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$  и смешанные политанталато-ниобаты иттрия  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ ) и гадолиния  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,9$ ), лантанцириевые фосфаты, активированные тербием:  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$  и  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ , манганиты тербия и лантана, содержащие в качестве модифицирующей добавки ионы серебра и калия:  $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,1, 0,15, 0,185$ ), нанолуинофор  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ . Показано, что введение модификаторов приводит к значительному улучшению функциональных свойств полученных материалов.

\* Пат. 2651028 РФ. Способ получения фосфатного люминофора синего цвета свечения / Стеблевская Н.И., Белобелская М.В., Медков М.А. Оpubл. 18.04.2018, Бюл. № 11.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белобелешкая М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А. Люминофоры красного и зеленого свечения на основе оксидов, окисульфидов и фосфатов РЗЭ // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 5. С. 33–38.
2. Камилев И.К., Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б., Манкевич А.С., Корсаков И.Е. Теплоемкость и магнитокалорические свойства манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 4. С. 735–739.
3. Колесников В.И., Савенкова М.А., Мигаль Ю.Ф., Ермаков С.Ф., Авилов В.В. Неорганические фосфорсодержащие полимерные присадки для пластичных смазочных материалов // Вестн. ЮНЦ РАН. 2011. Т. 7, № 1. С. 18–23.
4. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ткаченко И.А., Белобелешкая М.В. Мультиферроики на основе оксидов европия и железа // Вестн. ДВО РАН. 2012. № 5. С. 59–64.
5. Стеблевская Н.И., Белобелешкая М.В., Медков М.А. Наноккомпозиты на основе ниобия, тантала и редкоземельных элементов: низкотемпературный синтез и свойства // Вестн. ДВО. 2017. № 6. С. 21–27.
6. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитическому методу 25 лет. Результаты и перспективы // Хим. технология. 2015. Т. 16, № 10. С. 576–584.
7. Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Лебедева Е.Н. Перспективная технология металлических и оксидных наноматериалов на основе редких элементов // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 11. С. 15–18.
8. Abe N., Taniguchi K., Ohtani S. Polarization reversal in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  with a rotating magnetic field direction // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99, N 22. P. 1215–1221.
9. Cho S. Synthesis and luminescence properties of  $\text{YTaO}_4:\text{RE}^{3+}$  (RE = Eu, Dy) phosphors // J. Korean Phys. Soc. 2019. Vol. 74, N 7. P. 707–712.
10. Das R., Chanda A., Mahendiran R. Influence of magnetic field on electrical and thermal transport in the hole doped ferromagnetic manganite:  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$  // RSC Advances. 2019. Vol. 9, N 3. P. 1726–1733.
11. Karsu E.C., Popovici E.J., Ege A., Morar M., Indrea E., Karali T., Can N. Luminescence study of some yttrium tantalate-based phosphors // J. Lumin. 2011. Vol. 131, N 5. P. 1052–1057.
12. Lian Z., Wang J., Lv Y., Wang S., Su Q. The reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in air and luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$  activated  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 430. P. 257–261.
13. Ouenzerfi R., Goutaudier C., Cohen-Adad M.Th., Panczer G., Boulon G. Luminescent properties of rare-earth ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ ) doped apatitic oxyphosphosilicates // J. Lumin. 2003. Vol. 102/103. P. 426–433.
14. Pimpalshende D.M., Dhoble S.J. Stability of luminescence in  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{RE}^{3+}$  (RE = Dy, Eu) nanophosphors // Luminescence. 2014. Vol. 30, N 2. P. 144–154.
15. Shivakumara C., Hegde M.S., Subbanna G.N. Low temperature synthesis of ferromagnetic  $(\text{LaK})\text{MnO}_3$  from KCl, KBr and KI fluxes // Solid State Sci. 2001. Vol. 3. P. 43–48.
16. Singh D., Sheoran S., Singh J. Optical characterization of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{MLSiO}_4$  (M = Ca, Sr, Ba and L = Mg) phosphor materials for display devices // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. Vol. 29, N 1. P. 294–302.
17. Syamchand S., Sony G. Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications // J. Lumin. 2015. Vol. 165. P. 190–215.
18. Taikar D.R. Synthesis and luminescence property of  $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{M}$  (M =  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) phosphors // J. Lumin. 2018. Vol. 204. P. 24–29.
19. Talewar R.A., Mahamuda S., Swapna K., Rao A.S. Near UV based  $\text{Dy}^{3+}$  ions doped alkaline-earth chloro borate glasses for white LED's and visible lasers // Opt. Laser Technol. 2019. Vol. 119. – <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105646> (дата обращения: 28.10.2019).
20. Zhang Y., Feng W., Huang, K., Yuan L., Du Y., Wu X., Feng S. Luminescence enhancement of  $\text{Lu}_3\text{TaO}_7:\text{Eu}^{3+}$  @  $\text{Lu}_3\text{TaO}_7$  red-emitting nanophosphors // Eur. J. Inorg. Chem. 2015, N 4. P. 690–695.
21. Zhang X., Chen P., Wang Z., Zhou L., Zhou F. Structure and spectroscopic properties of  $(\text{Y, Eu})(\text{PO}_3)_3$  polyphosphate red phosphors // Solid State Sci. 2016. Vol. 58. P. 80–85.