

Synthesis of $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor by skull melting method

Hyunmin Choi, Youngchool Kim and Jeongwon Seok^{*,†}

Hanmi Gemological Institute & Laboratory (HGI, GIG), Seoul 03138, Korea

^{*}Department of Advanced Materials & Energy Engineering, Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received July 20, 2020)

(Revised July 28, 2020)

(Accepted July 30, 2020)

Abstract Single crystal phased $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor have been synthesized by skull melting method. The crystal structure, morphology and optical properties of synthesized phosphor were investigated XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), UV (ultraviolet) fluorescence reaction and PL (photo luminescence). The starting materials having chemical composition of $\text{CaO} : \text{ZrO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 0.962 : 1.013 : 0.025 \text{ mol}\%$ were charged into a cold crucible. The cold crucible was 120 mm in inner diameter and 150 mm in inner height, and 3 kg of mixed powder (CaO , ZrO_2 and Eu_2O_3) was completely melted within 1 hour at an oscillation frequency of 3.4 MHz, maintained in the molten state for 2 hours, and finally air-cooled. The XRD results show that synthesized phosphor is stabilized in orthorhombic perovskite structure without any impurity phases. The synthesized phosphor could be excited by UV light (254 or 365 nm) and the emission spectra results indicated that bright red luminescence of $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ due to magnetic dipole transition ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ at 615 nm was dominant.

Key words Skull melting method, $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$, Phosphor, Luminescence, Emission spectra

스킬용융법에 의한 $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 형광체 합성

최현민, 김영철, 석정원^{*,†}

(주)한미보석감정원, 서울, 03138

^{*}동신대학교 신소재에너지전공, 나주, 58245

(2020년 7월 20일 접수)

(2020년 7월 28일 심사완료)

(2020년 7월 30일 게재확정)

요약 단결정상을 가지는 $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 형광체를 스킨용융법으로 합성하였다. 합성된 형광체의 결정구조, 형태 및 광학적 특성은 XRD, SEM, UV 형광반응 및 PL을 분석하였다. 출발 원료는 $\text{CaO} : \text{ZrO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3$ 를 0.962 : 1.013 : 0.025 mol%로 하여 냉각도가니에 충전하였다. 냉각도가니는 내부 직경 120 mm, 높이 150 mm이며, 혼합된 파우더 3 kg은 3.4 MHz의 출력 주파수로 1시간 이내에 완전히 용융되어 2시간 동안 유지시킨 후 자연냉각 시켰다. XRD 측정에서는 다른 결정상은 측정되지 않았으며 페로브스카이트 구조의 정방정계로 분석되었다. 합성된 형광체는 UV 광에 의해 여기 될 수 있고 방출 스펙트럼 결과는 615 nm에서 자기 쌍극자 전이 ${}^3\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 로 인해 $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 의 밝은 적색 발광이 우세하였다.

1. 서론

무기 발광 재료는 산소센서, 방사선량 측정, 발광페인트 및 탈출 경로 표시 분야 등에 널리 사용되고 있으며 많은 연구가 진행되고 있다[1,2]. 전통적인 형광체는 황화물계(ZnS , CdS , CaS 및 SrS 등)로서[3], 이는 제조공정의 어려움(높은 증기압 필요 및 용융물로부터 결정 성

장의 어려움 등) 및 물리·화학적으로 불안정하여 단점을 보완하기 위해 산화물계 형광체가 연구되고 있다[4]. 산화물계 형광체에서 많은 연구가 진행되고 있는 것 중 하나는 SrAl_2O_4 이며, 부활제(activator)로 Eu^{2+} 를 공부활제(coactivator)로 Dy^{3+} 를 도핑하여 녹색계 형광체를 얻을 수 있다[5,6]. 또 다른 산화물계 형광체로는 페로브스카이트 구조를 가지는 CaZrO_3 이다. CaZrO_3 는 형광체 호스트재료 뿐만 아니라 다층 세라믹 캐패시터, 고체전해질 및 촉매제 등 광범위하게 사용되고 있다[7,8]. CaZrO_3 를 호스트로 하는 형광체는 주로 고상반응법 및 졸-겔법에

[†]Corresponding author
E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

의한 합성연구가 진행되고 있다. 고상반응법의 경우 일반적으로 CaCO_3 와 ZrO_2 를 혼합하여 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 합성하며[9,10], 졸-겔법의 경우 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 과 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 또는 ZrN_2O_7 등을 졸-겔 반응을 시켜 합성이 가능하다[11,12]. 이 밖에도 형광체 합성을 위해 호스트에 사용하는 화합물은 $(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ 및 $(\text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})\text{SiO}_3$ 등이 있으며, $\text{Mn}, \text{Cu}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ 및 Dy 등을 첨가하여 적색, 청색 또는 녹색 형광체를 합성하는 연구가 꾸준히 진행되고 있다[13]. 본 연구에서는 CaZrO_3 를 호스트로 하는 형광체 합성에서 그동안 연구 보고된 바 없는 skull melting 법을 적용하였다. Skull melting 법은 대표적으로 YSZ(yttria-stabilized cubic zirconia) 단결정 합성 및 금속의 합금 등에 응용된다[14,15]. Skull melting법으로 형광체를 합성 시 기존의 합성방법에 비해 비교적 원료 준비가 간단하며, 원료의 용융시간이 비교적 짧고, 원료의 회수율이 높은 장점이 있어 산화물 용융 및 합성연구에 그 활용 가치가 매우 크다고 할 수 있다[16].

2. 실험 방법

Skull melting 법으로 $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하기 위해 우선적으로 CaCO_3 를 1000°C 에서 2시간 동안 하소(calcination)하여 CaO 를 얻었다. 원료의 혼합은 $\text{CaO} : \text{ZrO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 0.962 : 1.013 : 0.0025 \text{ mol}\%$ 로 하여 총 $3 \text{ kg}(\text{CaO} : \text{ZrO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 862.52 : 1995.04 : 142.44 \text{ g})$ 을 4시간 동안 ball mill하여 출발원료로 준비하였다. 이는 합성 후 $\text{Ca} : \text{Zr} : \text{Eu} = 0.95 : 1 : 0.05 \text{ mol}\%$ 가 된다. 준비된 원료 일부는 냉각도가니(cold crucible, 내경 $120 \text{ mm} \times$ 높이 150 mm)에 카본링과 함께 충전 후 3.4 MHz 의 주파수로 유도가열 하였다. 냉각도가니에 충전된 원료가 용융되면 부피가 감소됨으로 원료를 추가적으로 충진을 하였다. 카본 링을 원료와 함께 충전하는 이유는 CaO 와 ZrO_2 가 상온에서는 비저항이 높아 유도가열이 어렵기 때문이다. 따라서 고주파를 인가하면 초기에는 카본링이 유도되어 가열되며, 가열된 카본링은 주위 원료의 온도를 높여주는 역할을 하게 된다. 산화물은 특성상 온도가 올라가면 비저항이 낮아져 고주파에 의한 유도가열이 가능해져 원료를 용융할 수 있게 된다. 본 실험에 사용된 고주파 유도가열기는 Huth-Koen 발진 방식으로서 최대 출력은 118 kW 이며, $\varnothing 170 \times \text{H} 70 \text{ mm}$ 의 work coil(2 turn)을 사용하였을 때 tank condenser의 용량에 따라 이론상 $3.02\sim 8.00 \text{ MHz}$ 까지 주파수를 출력할 수 있도록 설계되어 있다. Huth-Koen 발진 방식은 특성상 커플링이 시작되면 인가되는 전류는 증가하고 전압은 감소되며, 냉각 도가니 내부의 원료가 완전 용융되어 안정한 용액

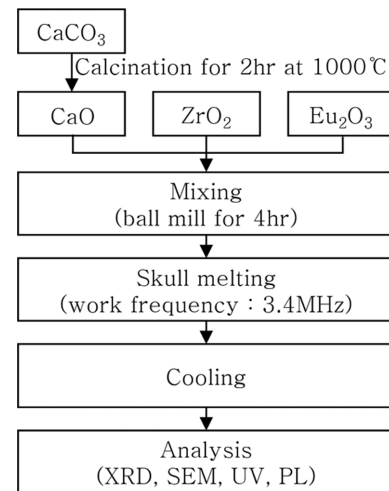


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure.

상태가 되면 인가되는 전류와 전압은 일정하게 유지된다. 따라서 냉각 도가니 내부의 원료가 완전히 용융되었는지 여부는 고주파 유도가열기에서 인가되는 전류와 전압의 상태에 따라 판단할 수 있다. 본 실험에서는 고주파 유도가열기를 통해 파워를 인가한 후 20분만에 커플링(coupling)이 일어났으며, 커플링 후 3 kg 의 원료를 완전 용융시키는데 걸리는 시간은 약 40분 정도였다. 원료를 완전 용융 후 용액 상태로 2시간을 유지 후 고주파 유도가열기의 파워를 끄고 냉각도가니 내에서 자연 냉각시켰다. 자연 냉각은 손으로 잉곳을 만질 수 있는 정도까지 유지하였으며 3시간 정도 소요되었다. 이렇게 빠른 냉각이 가능한 이유는 냉각도가니 내부로 냉각수가 공급되기 때문이다. 합성한 잉곳(ingot)은 XRD, SEM, UV 형광반응 및 PL 측정을 통해 결정구조분석, 형상관찰 및 형광특성을 분석하였다. Figure 1에 실험과정을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2(a)는 혼합한 CaO, ZrO_2 및 Eu_2O_3 를 skull melting 법으로 용융 후 자연냉각 시켜 도가니로부터 꺼낸 잉곳($\varnothing 105 \times \text{H} 100 \text{ mm}$)이며, (b)는 (a)의 잉곳을 반으로 분리시킨 것이다. 잉곳은 작은 충격으로도 쪼개지거나 부서진다. 절반으로 분리시킨 잉곳의 형태를 보면 냉각 도가니 내벽 부분으로부터 작은 크기의 단결정들이 성장하였으며, 이로 인해 중앙부분은 빈 공동이 형성되어 있음을 알 수 있다. 즉 과냉각(supercooling)은 냉각수로 냉각되고 있는 도가니 내벽과 가까운 부분으로부터 진행되었음을 알 수 있다. 이 사진에서 편의상 잉곳의 상부 방향을 Z축, 정면을 X축 및 우측 방향을 Y

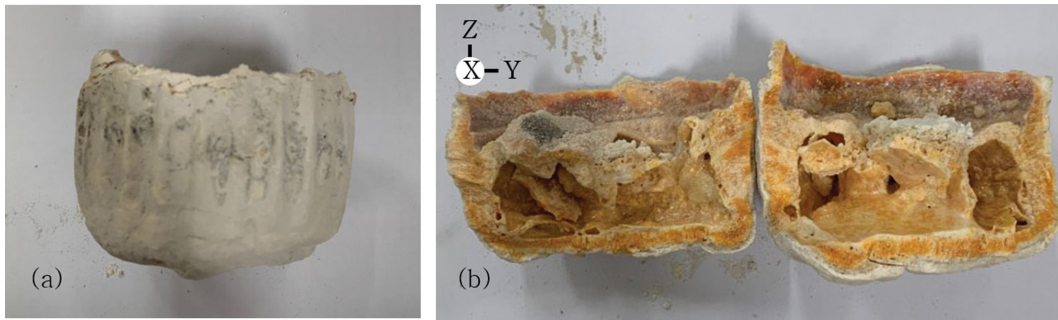


Fig. 2. Photographs of $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ingot; (a) before split and (b) cross section of the synthetic ingot by skull melting method.

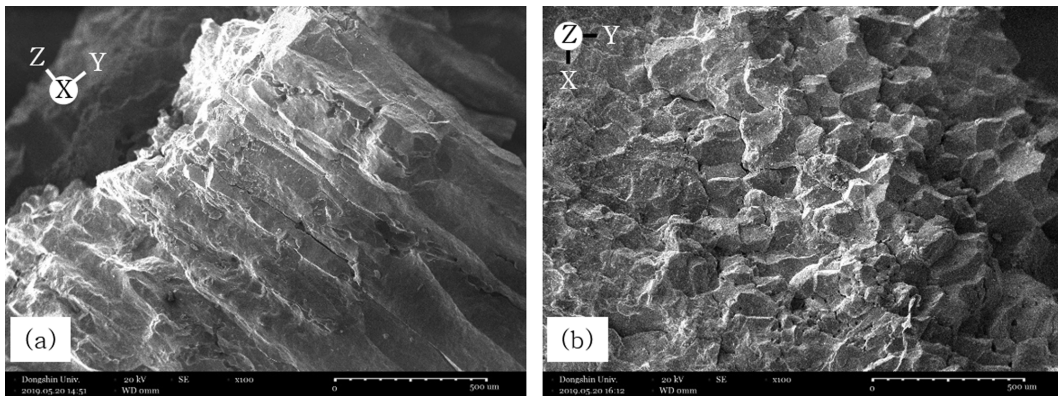


Fig. 3. SEM micrographs of the $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ingot: (a) is cross section (X-axis) plan ($\times 100$), (b) is inside (Z-axis) plan ($\times 100$).

축으로 정하였다. Figure 3의 (a)와 (b)는 Fig. 2(b)의 잉곳에서 X 축의 단면부분(정면 부분에 결정이 성장된 부분)과 내부의 Z 축 표면을 SEM으로 촬영한 사진으로서 단면이 100 μm 정도 크기의 주상 단결정이 성장되었음을 알 수 있다.

Figure 4는 XRD를 측정한 결과로서 잉곳을 미분쇄하여 측정하였다. 측정결과는 페로브스카이트 구조를 가지는 orthorhombic 결정상의 CaZrO_3 로서 ICDD(PDF Card No. 00-035-0645) 데이터와 정확히 일치하였으며, 기타

다른 결정상들은 측정되지 않음을 볼 때 완전한 CaZrO_3 가 합성되었음을 알 수 있다. CaZrO_3 호스트에서 도핑된 Eu^{3+} 는 이온 반경이 0.095 nm로서 이온반경이 작은 Zr^{4+} (0.072 nm)의 자리 보다는 이온 반경이 유사한 Ca^{2+} (0.099 nm) 자리를 대체하게 된다[17]. 이 과정에서는 2개의 Eu^{3+} 이온이 3개의 Ca^{2+} 이온을 대체하게 되며, 전기적 중성을 맞추기 위해 하나의 Ca^{2+} 자리에 빈자리(vacancy, V_{Ca}'')가 형성된다. 즉 $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Eu}^{3+} \rightarrow 2\text{Eu}_{\text{Ca}}^* + V_{\text{Ca}}''$ 의 식으로 나타낼 수 있다. 여기서 V_{Ca}'' 는 호스트에 의해 흡수된 에너지 손실을 유도하게 된다. 따라서, 형성된 V_{Ca}'' 결함은 $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 형광체의 발광 특성의 감소를 유도한다.

Figure 5는 합성한 $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 분말을 자외선 형광기에서 형광 반응을 촬영한 사진이다. (a)는 일반광에서 촬영한 사진으로서 옅은 황색을 보이며, (b)는 254 nm 자외선 파장 하에서 촬영한 사진으로서 밝은 적색의 형광을 보이며, (c)는 365 nm 파장의 자외선 하에서 촬영한 사진으로서 적색의 형광을 보였다.

Figure 6(a)는 PL 여기 스펙트럼(excitation spectra) 데이터로서 방사파장(emission wavelength, λ_{em})은 615.6 nm 조건에서 측정하였다. 332 nm 영역의 흡수는 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 의 전하이동에 의한 밴드(charge transfer band; CTB)로서 산소원자의 2p 오비탈에서 Eu^{3+} 의 비어 있는

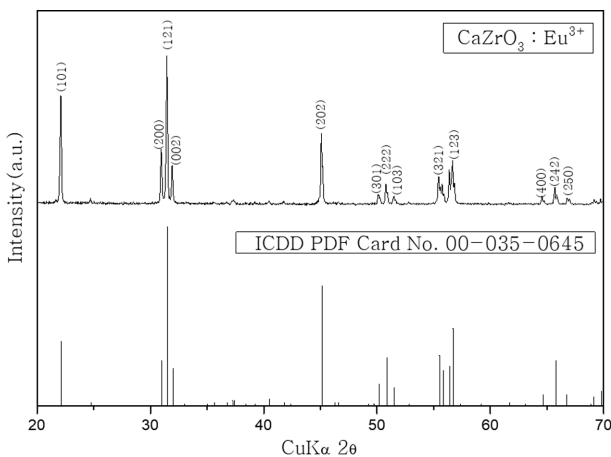


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor.

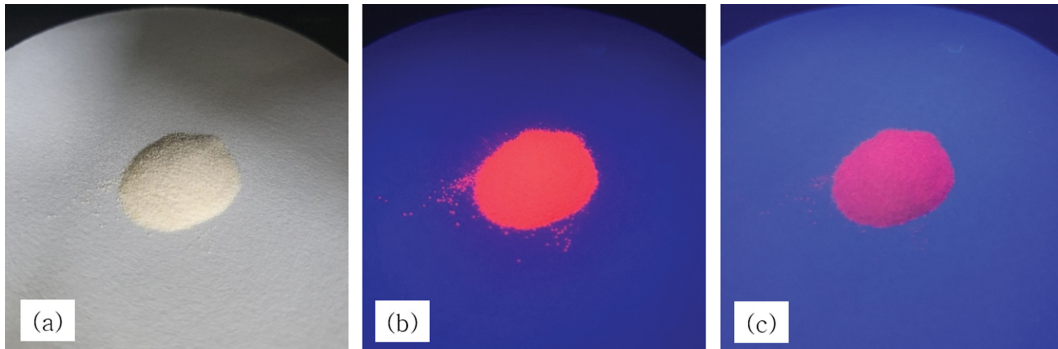


Fig. 5. Photographs of the $\text{CaZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders under (a) room light (appearance: pale yellow powder), (b) UV-254 nm (appearance: bright red emission of Eu^{3+}) and (c) UV-365 nm (appearance: red emission of Eu^{3+}).

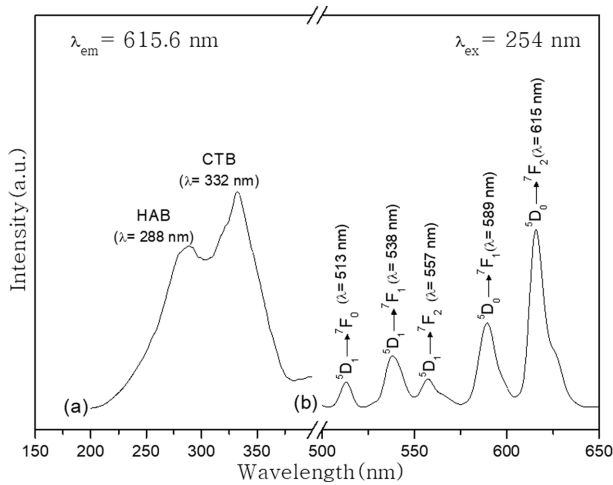


Fig. 6. PL excitation spectra (a) and emission spectra (b) of $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{ZrO}_3$ phosphor $\lambda_{\text{em}} = 615.6 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$.

4f 오비탈로의 전이에 의한 것이며, 288 nm 영역은 호스트 흡수밴드(host absorption band; HAB)로서 산소 리간드들에서 ZrO_3^{2-} 그룹으로의 전하 전이에 의한 것이다 [18]. HAB는 형광체의 발광특성을 저해하는 요인으로 작용을 하며 이를 보완하기 위해 Li^+ , Na^+ , K^+ 등을 추가로 도핑하기도 한다[19]. Figure 6(b)는 PL 발광 스펙트럼(emission spectra) 데이터로서 여기파장(excitation wavelength, λ_{ex})은 254 nm 조건에서 측정하였다. 측정된 데이터에서는 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0\sim 2$) 및 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=1, 2$)에 의한 밴드로서 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 및 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 는 각각 513, 538 및 557 nm 파장에 해당되며, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 및 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 는 각각 589 및 615 nm 파장에 해당된다. 이 데이터에서 가장 우세한 피크는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda = 615 \text{ nm}$)로서 합성된 형광체는 적색 파장을 발광하게 된다. 만약 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($\lambda = 589 \text{ nm}$)가 우세하게 되면 형광체는 오렌지 적색을 발광하게 된다. 따라서 본 연구에서 합성한 형광체는 Fig. 5에서 보여지는 것과 같이 적색을 발광하는 형광체인 것이다.

4. 결 론

출발원료는 $\text{Ca}:\text{Zr}:\text{Eu} = 0.95:1:0.05 \text{ mol\%}$ 가 되도록 CaO , ZrO_2 및 Eu_2O_3 를 혼합하여 3 kg을 준비하였으며, Skull melting 법으로 용융(출력 주파수 = 3.4 MHz)시켜 $\text{CaZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 형광체를 합성하였다. 3 kg 원료를 완전 용융시키는데 약 1시간 정도 소요되었으며, 용액 상태로 2시간 유지 후 냉각 도가니에서 자연냉각 시켰다. 합성된 형광체는 약 100 μm 크기의 단면을 가지는 주상 형태로 성장되었음을 SEM을 통해서 확인하였으며, 파우더 상태로 XRD를 측정된 결과 다른 결정상은 측정되지 않았으며 페로브스카이트 구조를 가지는 orthorhombic 상의 CaZrO_3 임을 확인하였다. 자외선 형광기에서는 254 nm 파장에서는 밝은 적색, 365 nm 파장에서는 적색 형광을 보였다. PL에서의 여기 스펙트럼은 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 에 의한 CTB($\lambda = 332 \text{ nm}$), 산소 리간드들에서 ZrO_3^{2-} 그룹으로의 전하 전이에 의한 HAB($\lambda = 288 \text{ nm}$)가 측정되었으며, 발광 스펙트럼은 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0\sim 2$) 및 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=1, 2$)에 해당하는 피크가 측정되었다. 그 중에서 적색을 발광하는 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda = 615 \text{ nm}$)에 의한 피크가 가장 우세하였다.

References

- [1] S. Gültekin, S. Yildirim, O. Yılmaz, İ.Ç. Keskin, M.İ. Kati and E. Çelik, "Structural and optical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ phosphors synthesized by flame spray pyrolysis technique", *J. Lumin.* 206 (2019) 59.
- [2] I. Aydın, K. Ertekin, S. Demirci, S. Gultekin and E. Celik, "Sol-gel synthesized $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ blue-green phosphorous as oxygen sensing materials", *Opt. Mater.* 62 (2016) 285.
- [3] W. Jia, H. Yuan, L. Lu, H. Liu and W.M. Yen, "Crystal growth and characterization of Eu^{2+} , $\text{Dy}^{3+}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$ and Eu^{2+} , $\text{Nd}^{3+}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ by the LHPG method", *J. Cryst. Growth* 200 (1999) 179.

- [4] X. Liu, Z. Song, S. Wang and Q. Liu, "The red persistent luminescence of $(\text{Sr}, \text{Ca}) \text{AlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ and mechanism different to $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ", *J. Lumin.* 208 (2019) 313.
- [5] R.E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, A. Serrano, I. Hussainova and J.F. Fernandez, "Boosting phosphorescence efficiency by crystal anisotropy in $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ textured ceramic layers", *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1677.
- [6] Z. Yanan, P. Zengyuan, W. Jian, G. Mingqiao, S. Sijin, H. Zehua, Z. Jiahe, G. Jiabin and J. Fusheng, "Effect of light conversion agent on luminous properties of a new down-converting material $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ /light conversion agent", *J. of Rare Earths* 34 (2016) 483.
- [7] R. Ianos and P. Barvinschi, "Solution combustion synthesis of calcium zirconate, CaZrO_3 , powders", *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 491.
- [8] H. Zhang, X. Fu, S. Niu and Q. Xin, "Blue luminescence of nanocrystalline $\text{CaZrO}_3 : \text{Tm}$ phosphors synthesized by a modified Pechini sol-gel method", *J. Lumin.* 128 (2008) 1348.
- [9] Z. Liu, Y. Liu, J. Zhang, J. Rong, L. Huang and D. Yuan, "Long afterglow in Pr^{3+} and Li^+ co-doped CaZrO_3 ", *Opt. Commun.* 251 (2005) 389.
- [10] I.P. Sahu, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, K.V.R. Murthy and M. Mohapatra, "Studies on the luminescence properties of $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ phosphors prepared by the solid state reaction method", *J. Science* 2 (2017) 70.
- [11] B. Evangeline, P. Abdul Azeem, R. Prasada Rao, G. Swati and D. Haranath, "Structural and luminescent features of cerium doped CaZrO_3 blue nanophosphors", *J. Alloy. Compd.* 705 (2017) 618.
- [12] Sheetal V.B. Taxak, S. Shingh and Mandeep S.P. Khatkar, "Synthesis and optical properties of red emitting Eu doped CaZrO_3 phosphor", *Opt.* 125 (2014) 6340.
- [13] R.E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, M.Á. Rodriguez and J.F. Fernandez, "Long lasting phosphors: $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ as the most studied material", *Renew. Sustain Energy Rev* 81 (2018) 2760.
- [14] X. Jiayue, L. Xiuyun, J. Xin, H. Qingbo, F. Yongzheng, Z. Daobiao and H. Xuemei, "Industrial growth of yttria-stabilized cubic zirconia crystals by skull melting process", *J. Rare Earths* 27 (2009) 971.
- [15] G. Sugilal, J. Jha, Shaskikumar, M.H. Rao, K. Banerjee and G.K. Dey, "Indigenous development of induction skull melting technology for electromagnetic processing of refractory and reactive metals and alloys", *Mater. Today* 3 (2016) 2942.
- [16] R. Chen, Y. Yang, H. Fang, Y. Yang, Q. Wang, J. Guo, H. Ding, Y. Su and H. Fu, "Glass melting inside electromagnetic cold crucible using induction skull melting technology", *App. Therm. Eng.* 121 (2017) 146.
- [17] J. Huang, L. Zhou, Y. Lan, F. Gong, Q. Li and J. Sun, "Synthesis and luminescence properties of the red phosphor $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ for white light-emitting diode application", *Cent. Eur. J. Phys.* 9 (2011) 977.
- [18] Y. Shimokawa, S. Sakaida, S. Iwata, K. Inoue, S. Honda and Yuji Iwamoto, "Synthesis and characterization of Eu^{3+} doped CaZrO_3 based perovskite type phosphors. part II: PL properties related to the two different dominant Eu^{3+} substitution sites", *J. Lumin.* 157 (2015) 114.
- [19] Z. He, X.Y. Sun and X. Gu, "Enhancements of luminescent properties of $\text{CaZrO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ by A^+ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)", *Chem. Phys.* 513 (2018) 94.