

## Люминесцентные свойства гибридных наноструктур на основе квантовых точек CdS, 1,3-дикетоната европия и молекул метиленового голубого

© М.С. Смирнов<sup>1</sup>, О.В. Овчинников<sup>1¶</sup>, И.В. Тайдаков<sup>2,3,4</sup>, С.А. Амброзович<sup>2,4</sup>,  
А.Г. Витухновский<sup>2,4,5</sup>, А.И. Звягин<sup>1</sup>, Г.К. Усков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
394018 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Физический институт им П.Н. Лебедева РАН,  
119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 Москва, Россия

<sup>4</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
141701 Долгопрудный, Россия

<sup>5</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
115409 Москва, Россия

¶ e-mail: smirnov\_m\_s@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2018 г.

Обсуждены люминесцентные свойства гибридных наноструктур, построенных из коллоидных квантовых точек (КТ) CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой, трис-(теноилтрифторацетоната) европия (III) и молекул красителя метиленового голубого. Обнаружены спектральные признаки формирования КТ типа ядро/оболочка CdS/CdS:Eu<sup>3+</sup>. Отмечена вероятность адсорбции комплекса европия на интерфейсах КТ и формирования КТ CdS/TGA/Eu<sup>3+</sup>. Получены спектральные закономерности, демонстрирующие безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции КТ CdS к ионам Eu<sup>3+</sup> в структурах CdS/CdS:Eu<sup>3+</sup> и CdS/TGA/Eu<sup>3+</sup>, проявляющиеся в тушении рекомбинационной люминесценции КТ и разгорании внутрицентральной люминесценции Eu<sup>3+</sup>, усиливающимся с ростом концентрации комплекса европия. При ассоциации таких структур с молекулами метиленового голубого обнаружено увеличение полуширины спектров его поглощения на 10–15% при неизменном положении максимума полосы поглощения. С увеличением концентрации молекул метиленового голубого наблюдали падение интенсивности как рекомбинационной полосы люминесценции КТ CdS с длиной волны 530 nm, так и люминесценции ионов Eu<sup>3+</sup> и одновременное разгорание флуоресценции метиленового голубого с длиной волны около 675 nm. При этом наблюдали падение времени жизни люминесценции в полосах КТ и ионов европия. Сделан вывод о безызлучательном переносе энергии возбуждения как от центров рекомбинационной люминесценции, так и от ионов Eu<sup>3+</sup> к молекулам метиленового голубого.

DOI: 10.21883/OS.2018.08.46367.65-18

### Введение

Полупроводниковые кристаллы, а также диэлектрики, легированные редкоземельными элементами, находят обширные применения в качестве твердотельных лазеров, волоконных усилителей [1,2], биометок [3,4], солнечных элементов [5] и других оптоэлектронных устройств [6,7]. Ключевым является высокий квантовый выход люминофоров на основе ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) [8–13]. В силу того, что существенную роль в оптических свойствах РЗЭ играет окружение или матрица, в которую они помещены, значительный интерес представляет легирование редкоземельными ионами нанокристаллов размерами порядка боровского радиуса экситона Ванье–Мотта (квантовых точек, КТ), обладающих размерной зависимостью их абсорбционных и люминесцентных свойств [14–17]. В таких объектах возможна не только аддитивность свойств КТ и редкоземельных ионов, часть переходов в которых

имеет высокий квантовый выход, но и возникновение гибридных свойств, связанных с обменом электронными возбуждениями между указанными компонентами.

Особое место в качестве легирующей примеси занимают ионы европия Eu<sup>3+</sup>, поскольку для них имеются узкие пики люминесценции в красной области (вблизи 615 nm) [14–16], а также характерен магнитный отклик [17]. Дополнительной функционализации КТ, легированных ионами Eu<sup>3+</sup>, можно достигать сопряжением их с молекулами органических красителей. В гибридных наноструктурах подобного рода вероятно возникновение оптических свойств, обусловленных существованием нескольких каналов распада электронных возбуждений. Ключевой проблемой здесь является механизм формирования, переноса и деградации возбуждений с участием Eu<sup>3+</sup>, молекул красителей и КТ. К настоящему времени подобные ситуации не рассматривались. Имеются лишь отдельные работы, направленные на выяснение условий для встраивания ионов Eu<sup>3+</sup> в КТ и механизма

возбуждения их интенсивной люминесценции [18–22]. Также недостаточно рассмотрена проблема взаимодействия центров рекомбинационной люминесценции КТ и ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , встроенных в КТ. Предполагается, например, перенос электронного возбуждения от центров рекомбинации кристаллов ZnO к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  [23].

Для ассоциатов КТ с молекулами красителей довольно подробно исследованы закономерности резонансного безызлучательного обмена электронными возбуждениями между молекулами красителей и экситонами КТ [24–26], а также центрами рекомбинационной люминесценции [27–35].

В свою очередь перенос энергии в комплексах из ионов РЗЭ и молекул красителей рассмотрен как для случаев, когда РЗЭ выступают тушителями люминесценции красителя, так и наоборот [36–43]. Обращено внимание на сильные акцептирующие свойства  $\text{Eu}^{3+}$  и возможность фотореакции в комплексах с красителями с фотопереносом электрона [44]. На возможность диполь-дипольного переноса от РЗЭ к молекулам красителей указано в работах [38–40]. При этом имеются исследования, свидетельствующие в пользу обменно-резонансного переноса энергии на триплетный уровень красителей [36,40,41]. В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям для наночастиц (НЧ), собранных из различных комплексов РЗЭ, в том числе дикетонатов редкоземельных ионов и молекул красителей [42–46].

Приведенный краткий анализ ситуации в данной области свидетельствуют о том, что закономерности обмена электронными возбуждениями в ассоциатах коллоидных КТ, легированных ионами РЗЭ, в том числе  $\text{Eu}^{3+}$ , с молекулами красителей пока не установлены. В настоящей работе рассматриваются закономерности люминесцентных свойств гибридных наноструктур, построенных из коллоидных КТ CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой,  $\beta$ -дикетоната европия и молекул катионного органического красителя метиленового голубого ( $\text{MB}^+$ ).

## Методы исследования и образцы

### Методики и аппаратура исследований

Спектры оптического поглощения исследовали в УФ и видимой областях в диапазоне от 200 до 1000 nm с помощью волоконного спектрометра USB2000+ (Ocean Optics USA) с источником излучения USB-DT (Ocean Optics USA). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и время-разрешенную люминесценцию исследовали с помощью USB2000+ и платы время-коррелированного одnofотонного счета TimeHarp 260 (PicoQuant Germany) с модулем ФЭУ PMC-100-20 (Becker&Hickl Germany) с временным разрешением, составляющим 0.2 ns. Образцы возбуждали УФ излучением импульсного полупроводникового лазера Alphas PLDD-250 (Alphas Germany) с длиной волны 375 nm, длительностью 60 ps и частотой повторения импульсов 100 kHz или 300 Hz. Также для

возбуждения люминесценции использовали полупроводниковый излучающий диод с длиной волны 375 nm и оптической мощностью 50 мВт (RF-UVXC35LN-UF REFOND China).

Структурные исследования выполнены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Libra120 (CarlZeiss, Germany, ЦКП ФГБОУ ВО ВГУ) и рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Switzerland, ЦКП ФГБОУ ВО ВГУ) для  $K_{\alpha 1}$ -линии меди.

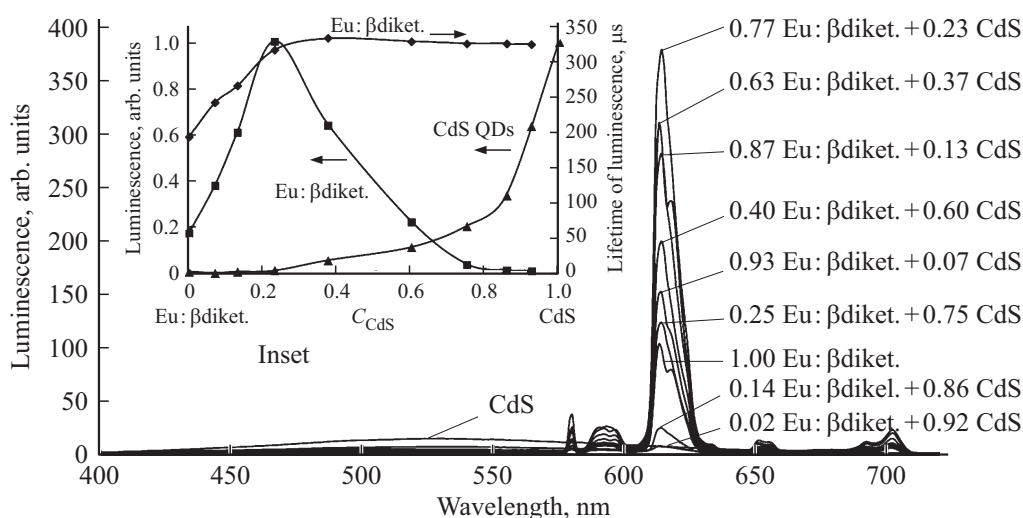
### Образцы для исследований

Коллоидные КТ CdS, стабилизированные тиогликолевой кислотой (TGA), синтезированы по разработанной ранее методике, описанной в работах [47,48]. Для синтеза CdS/TGA использовали раствор прекурсора  $\text{Cd}^{2+}$ /TGA, полученный смешиванием  $\text{CdBr}_2$  (1.3 mmol) и TGA (2.6 mmol). Бромид кадмия растворяли в воде (200 ml) и добавляли TGA. Далее при интенсивном перемешивании в стакан каплями добавляли NaOH (1 M) и доводили значение показателя pH раствора до 7. В приготовленный раствор  $\text{Cd}^{2+}$ /TGA быстро доливали 50 ml водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  (1.3 mmol). В синтезированные таким образом КТ CdS добавляли ацетон до 50% раствора, центрифугировали и повторно растворяли в бидистиллированной воде. Процедуру очистки повторяли несколько раз. Для исследования центрифугированные КТ CdS растворяли в малом количестве воды и выливали в этанол так, чтобы содержание этанола в растворе снижалось не более чем на 1–2%.

Исследование рентгеновской дифракции (XRD) показало формирование нанокристаллов CdS в кубической решетке. Анализ ТЕМ-изображений свидетельствует об образовании отдельных наночастиц CdS. Размеры исследуемых образцов коллоидных КТ, полученные при анализе ТЕМ-изображений — диаметр нанокристаллов  $d = 3 \pm 0.2$  nm, подтвердили данные XRD. Результаты морфологических исследований подробно обсуждаются в работах [47,48] и полностью аналогичны.

Раствор дикетоната европия приготавливали из хлорида европия и 4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-диона (теноилтрифторацетона). Хлорид европия (10 mmol) растворяли в смеси воды и этанола 200 ml. Далее к перемешиваемому теплему (40°C) раствору добавляли (30 mmol) лиганда, а затем 10 ml (30 mmol) водного раствора NaOH до повышения pH до 6.8. Смесь нагревали при 50°C в течение 4 h в закрытой колбе и охлаждали. Для дальнейших исследований полученный осадок растворяли в этаноле.

Легирование КТ CdS дикетонатом европия осуществляли путем введения в коллоидный раствор с КТ на стадии их кристаллизации соответствующего этанольного раствора. Такой прием обеспечивает создание нанокристаллов CdS и последующую доставку ионов европия на интерфейс растущих КТ, избегая образования гидроксида европия. В итоге концентрация смеси КТ CdS и дикетоната европия составляла  $10^{-5}$  mol/l.



**Рис. 1.** Спектры люминесценции смесей КТ CdS и дикетоната европия в зависимости от соотношения компонентов. На врезке зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  и КТ CdS от относительной концентрации КТ CdS в растворе.

Гибридные ассоциаты из комплексов КТ CdS и дикетоната европия с молекулами  $\text{MB}^+$  приготавливали введением этанольного раствора красителя в коллоидный раствор. Концентрация красителя  $C_{\text{Кр}}$  составляла  $10^{-4} - 10^{-2}$  mol  $\text{MB}^+$ /mol КТ CdS (далее m.d.).

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры люминесценции КТ CdS/TGA в этанольном растворе, а также их смесей с дикетонатом европия при возбуждении излучением с длиной волны 375 nm. Максимум полосы люминесценции КТ расположен в области 530 nm (2.34 eV). Поскольку максимум экситонного поглощения для КТ CdS расположен в области 365 nm (3.40 eV), полуширина полосы люминесценции составляет 160 nm, наблюдаемое свечение отнесено к рекомбинационному с участием донорно-акцепторных пар [49].

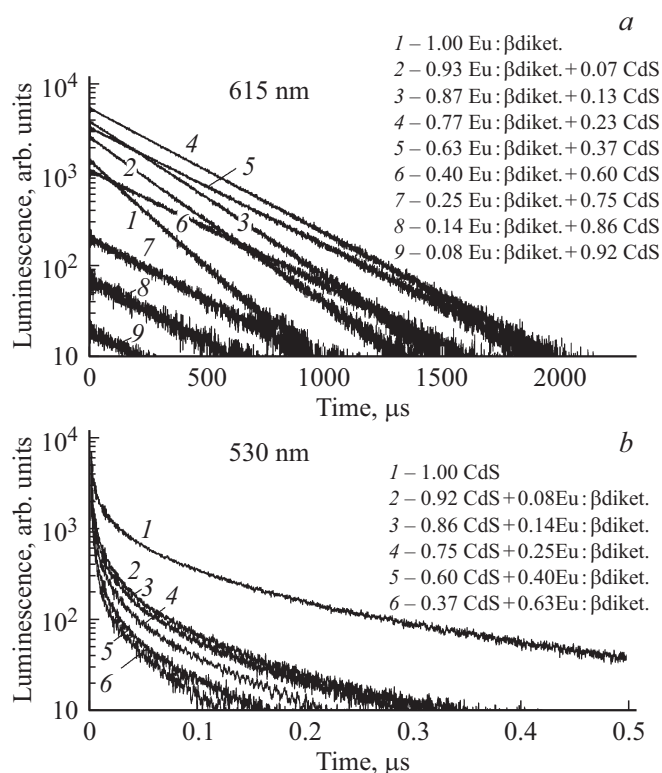
В спектре люминесценции дикетоната европия присутствует несколько узких пиков. Пик при 592 nm обусловлен переходами между термами  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , в области 615 nm —  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , а при 653 и 702 nm —  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ .

При введении этанольных растворов дикетоната европия в коллоидный раствор с формирующимися КТ CdS наблюдали значительные изменения в спектре люминесценции (рис. 1). По мере увеличения концентрации КТ интенсивность люминесценции европия во всех полосах сначала растет, достигая максимума, а затем падает (рис. 1, врезка). Рост интенсивности люминесценции европия при этом достигает пяти раз. Одновременно с ростом концентрации КТ, но уже монотонно увеличивается интенсивность рекомбинационной люминесценции КТ. Отметим, что при используемых концентрациях растворов КТ CdS и дикетоната европия все возбуждающее излучение поглощалось компонентами

пропорционально их относительной концентрации. Поэтому рост интенсивности люминесценции европия при увеличении содержания КТ CdS, равно как и тушение люминесценции КТ дикетонатом европия, однозначно указывает на значительное взаимодействие между КТ CdS и ионами  $\text{Eu}^{3+}$ .

На рис. 2, а представлены кривые затухания люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  на длине волны 615 nm как для чистого дикетоната европия, так и для смесей с КТ CdS, записанные при постоянных условиях (время накопления, интенсивность возбуждения и т.д.). Поэтому суммирование всех фотонов под кривой затухания представляет интенсивность люминесценции. Все кривые описываются экспоненциальной функцией. Выделим два наиболее важных результата. Во-первых, по мере увеличения концентрации КТ CdS до 23% монотонно замедляется кинетика затухания люминесценции (рис. 2, а, кривые 1–4). При дальнейшем увеличении содержания CdS изменения в скорости затухания практически отсутствуют. По-видимому, при 23% содержании КТ CdS в растворе все комплексы дикетоната европия находятся во взаимодействии с КТ. Зависимость времени жизни люминесценции от содержания КТ CdS представлена на врезке к рис. 1. Также при этой концентрации, по-видимому, и все КТ находятся во взаимодействии с комплексами европия. В дальнейшем это заключение будет подтверждено данными о кинетике затухания люминесценции КТ CdS.

Во-вторых, при увеличении концентрации КТ CdS в растворе до 23% растет также интенсивность свечения европия в начальной точке кинетики затухания. Это указывает на увеличение эффективности возбуждения ионов европия в присутствии КТ CdS. При дальнейшем увеличении концентрации КТ CdS эффективность возбуждения люминесценции европия падает, что связано с ростом доли свободных КТ в растворе, которые по-



**Рис. 2.** Кривые затухания люминесценции: *a* — в полосе люминесценции ионов европия (615 nm); *b* — в полосе рекомбинационной люминесценции КТ CdS:Eu<sup>3+</sup> (530 nm).

глощают возбуждающее излучение и выступают в роли фильтра.

В отличие от кривых затухания люминесценции Eu<sup>3+</sup> для КТ CdS при повышении концентрации дикетоната европия монотонно ускоряется кинетика затухания люминесценции в рекомбинационной полосе (рис. 2, *b*). При этом для значительной концентрации дикетоната европия, начиная с 40%, падает интенсивность в начальной точке кинетики затухания люминесценции благодаря фильтр-эффекту от органического лиганда европия.

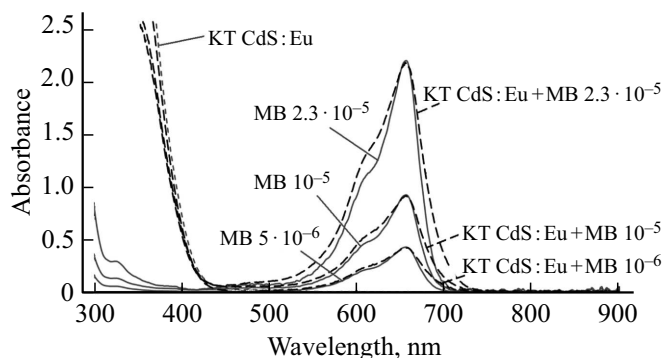
Таким образом, падение интенсивности и времени жизни люминесценции КТ CdS при смешивании с дикетонатом европия, увеличение интенсивности и времени жизни люминесценции Eu<sup>3+</sup> позволяют сделать вывод о легировании КТ CdS ионами Eu<sup>3+</sup>. Изменение времени жизни люминесценции Eu<sup>3+</sup> указывает на изменение ближайшего окружения иона европия. Наиболее вероятны два вида подобных ассоциатов. Первый возникает при замене части молекул лиганда европия (молекулы дикетона) на молекулы тиогликолевой кислоты и образовании карбоксилатного комплекса. При этом ион Eu<sup>3+</sup> присоединяется к карбоксильной группе тиогликолевой кислоты, адсорбированной на поверхности КТ, поскольку при синтезе образцов особое внимание было уделено удалению свободных молекул TGA из раствора. Строение такого комплекса можно представить в виде

CdS/TGA/Eu<sup>3+</sup>. Второй соответствует случаю адсорбции ионов Eu<sup>3+</sup> на КТ CdS и встраивание их в приповерхностный слой КТ. В таком случае формируется структура типа ядро/оболочка КТ CdS/CdS:Eu<sup>3+</sup>, пассивированная как молекулами TGA, так и молекулами  $\beta$ -дикетона. Установление особенностей строения комплексов дикетоната европия с КТ CdS является отдельной самостоятельной работой и будет осуществлено в будущем методом ИК спектроскопии.

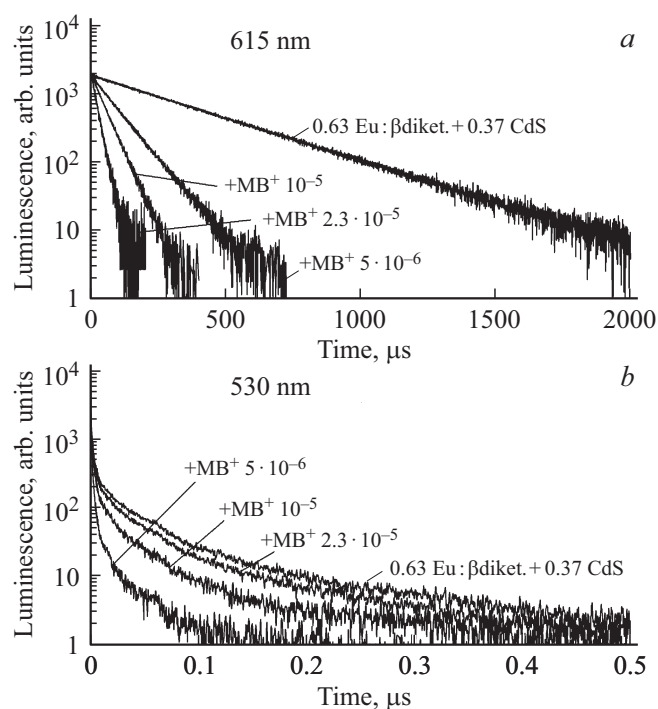
Для сборки гибридных ассоциатов из сформированных КТ CdS/TGA/Eu<sup>3+</sup> и CdS/CdS:Eu<sup>3+</sup> с молекулами MB<sup>+</sup> использован образец с относительной концентрацией КТ CdS в растворе 0.37, который удобен тем, что весь дикетонат европия связан с КТ CdS, о чем свидетельствует длительное время жизни люминесценции. С другой стороны, значительная доля КТ CdS в растворе также связана с дикетонатом европия, о чем свидетельствует ускоренная кинетика затухания люминесценции КТ CdS по сравнению с чистыми КТ (рис. 1 и 2).

На рис. 3 представлены спектры поглощения растворов молекул MB<sup>+</sup> и его комплексов с КТ CdS и дикетонатом европия. Форма и спектральное расположение (максимум около 655 nm) полосы поглощения позволяют заключить, что молекулы красителя во всех случаях присутствуют только в мономерной форме. Наиболее важный результат заключается в увеличении на 10% полуширины спектров поглощения, что указывает на эффективную сборку гибридных ассоциатов MB<sup>+</sup> с КТ CdS/TGA/Eu<sup>3+</sup> и CdS/CdS:Eu<sup>3+</sup>.

На рис. 4 представлены кривые затухания как в полосе рекомбинационной люминесценции, так и в полосе внутрицентральной люминесценции ионов Eu<sup>3+</sup> при добавлении молекул MB<sup>+</sup>. Для обеих полос люминесценции при увеличении концентрации молекул MB<sup>+</sup> наблюдается ускорение затухания люминесценции. Для внутрицентральной люминесценции ионов Eu<sup>3+</sup> все кривые затухания описываются экспоненциальной функцией с постоянными времени 320, 92, 51 и 21 мкс для чистых КТ и в комплексе с молекулами MB<sup>+</sup> в концентрациях  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  и  $2.3 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Для рекомбинационной люминесценции КТ характерна неэкспоненциальная кинети-



**Рис. 3.** Спектры поглощения раствора MB<sup>+</sup> и комплексов MB<sup>+</sup> с КТ CdS и дикетоната европия.



**Рис. 4.** Кинетика затухания люминесценции комплексов КТ CdS и дикетоната европия с  $MB^+$ : *a* — в полосе люминесценции ионов европия (615 нм); *b* — в полосе рекомбинационной люминесценции КТ CdS.

ка затухания люминесценции, обусловленная донорно-акцепторным механизмом свечения [49]. Среднее время жизни люминесценции КТ в рассматриваемом случае составило 2,2, 1,9, 1,5, 0,8 ns. Сокращение времени жизни для внутрицентральной люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  было более чем 15-кратным, в то время как для рекомбинационной люминесценции эти изменения составили всего 2,7 раза. Поскольку сокращение времени жизни люминесценции  $Eu^{3+}$  и рекомбинационной полосы КТ CdS в присутствии молекул красителя совместно с обнаруженным разгоранием его флуоресценции являются признаками безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения к красителю, то эффективность тушения донора энергии будет определяться интегралом перекрытия его люминесценции и поглощения красителя. В таком случае различие в эффективности тушения рекомбинационной и внутрицентральной люминесценции обусловлено взаимным расположением полосы поглощения красителя и полос люминесценции.

## Заключение

На основании экспериментальных данных о возрастании интенсивности люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  при легировании КТ CdS ионами европия из комплекса  $Eu^{3+}$  с  $\beta$ -дикетоном (4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион (теноилтрифторацетон)) более чем в 5 раз, возникновении в спектре возбуждения внутрицентральной

люминесценции  $Eu^{3+}$  полосы, совпадающей со спектром оптического поглощения КТ, а также двукратного увеличения времени жизни люминесценции  $Eu^{3+}$  сделан вывод о формировании в результате легирования структур типа ядро /оболочка CdS/CdS:  $Eu^{3+}$ . При этом отмечается вероятность адсорбции дикетоната европия на интерфейсах КТ и формирования КТ CdS/TGA/ $Eu^{3+}$ .

Получены спектральные закономерности, демонстрирующие безызлучательный перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции легированных КТ CdS к ионам  $Eu^{3+}$ , проявляющиеся в тушении рекомбинационной люминесценции КТ и разгорании внутрицентральной люминесценции  $Eu^{3+}$ , которые усиливаются с ростом концентрации дикетоната европия до 2 mol%. Отмечено также появление в спектре возбуждения полосы, совпадающей со спектром оптического поглощения КТ.

Сделан вывод о безызлучательном переносе энергии от центров рекомбинационной люминесценции легированных КТ CdS (в меньшей степени) и от ионов  $Eu^{3+}$  (в большей степени) на  $MB^+$ .

Работа поддержана грантами РФФИ № 17-02-00748а. Исследования рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии выполнены в центре коллективного пользования научным оборудованием „Воронежского государственного университета“ (ЦКП НО ВГУ).

## Список литературы

- [1] Ye X., Zhuang W., Hu Y., He T., Huang X., Liao C., Zhong S., Xu Z., Nie H., Deng G. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. N 6. P. 064302. doi 10.1063/1.3086624
- [2] Liang H., Zhang Q.J., Zheng Z.Q., Ming H., Li Z.C., Xu J., Chen B., Zhao H. // Opt. Lett. 2004. V. 29. N 5. P. 477. doi 10.1364/OL.29.000477
- [3] Xie X., Gao N., Deng R., Sun Q., Xu Q., Liu X. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. N 34. P. 12608. doi 10.1021/ja4075002
- [4] Chen F., Bu W., Zhang S., Liu J., Fan W., Zhou L., Peng W., Shi J. // Adv. Funct. Mater. 2013. V. 23. P. 298. doi 10.1002/adfm.201201469
- [5] Hoppe H.A. // Angew Chem. 2009. V. 48. N 20. P. 3572. doi 10.1002/anie.200804005
- [6] Auzel F. // Chem. Rev. 2004. V. 104. N 1. P. 139. doi 10.1021/cr020357g
- [7] Adya V.C., Mohapatra M., Bhide M.K., Natarajan V. // Mat. Sci. and Engin. B. 2016. V. 203. P. 35. doi 10.1016/j.mseb.2015.10.010
- [8] Jia G., Huang Y., Song Y., Yang M., Zhang L., You H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 25. P. 3721. doi 10.1002/ejic.200900495
- [9] Mendez M., Cesteros Y., Marsal L.F., Giguère A., Drouin D., Salagre P., Formentin P., Pallares J., Aguilo M., Diaz F., Carvajal J.J. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. N 11. P. 6139. doi 10.1021/ic300108f
- [10] Chandrashekar M., Nagabhushana H., Sharma S.C., Vidya Y.S., Anantharaju K.S., Prasad D., Prashantha S.C., Kavyashree D., Maiya P.S. // Mater. Res. Exp. 2015. V. 2. P. 045402. doi 10.1088/2053-1591/2/4/045402



- [11] Zhang X., Yang P., Wang D., Xu J., Li C., Gai S.I., Lin J. // *Cryst. Growth Des.* 2012. V. 12. N 1. P. 306. doi 10.1021/cg201091u
- [12] Zou H., Wang Y., Gao F., Sheng Y., Zheng K., Zhou X., Song Y. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 622. P. 143. doi 10.1016/j.jallcom.2014.10.032
- [13] Vidya Y.S., Anantharaju K.S., Nagabhushana H., Sharma S.C. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 619. P. 760. doi 10.1016/j.jallcom.2014.09.050
- [14] Liu Y., Li X.-S., Hu J., Guo M., Liu W.-J., Feng Y.-M., Xie J.-R., Du G.-X. // *Colloids and Surf. B: Biointerfac.* 2015. V. 136. P. 721. doi 10.1016/j.colsurfb.2015.10.020
- [15] Xu X.-Y., Yan B. // *Sensors and Actuators B: Chem.* 2016. V. 222. P. 347. doi 10.1016/j.snb.2015.08.082
- [16] Rajamouli B., Sivakumar V. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2017. V. 347. P. 26. doi 10.1016/j.jphotochem.2017.07.008
- [17] Stefan M., Leostean C., Pana O., Toloman D., Popa A., Perhaita I., Senila M., Marincas O., Barbu-Tudoran L. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 390. P. 248. doi 10.1016/j.apsusc.2016.08.084
- [18] Sadhu S., Chowdhury P.S., Patra A. // *J. Luminesc.* 2007. V. 126. N 2. P. 387. doi 10.1016/j.jlumin.2006.08.087
- [19] Zhang K., Yu Y., Sun S. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. N 19. P. 7658. doi 10.1016/j.apsusc.2012.04.114
- [20] Zhou C., Song J., Zhang X., Sun L., Zhou L., Huang N., Gan Y., Chen M., Zhang W. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. N 4. P. 3848. doi 10.1166/jnn.2016.11789
- [21] Pessoni H.V.S., Maia L.J.Q., Franco A. // *Mat. Sci. in Semicond. Proc.* 2015. V. 30. P. 135. doi 10.1016/j.mssp.2014.09.039
- [22] Ehrhart G., Capoen B., Robbe O., Beclin F., Boy Ph., Turrell S., Bouazaoui M. // *Opt. Mat.* 2008. V. 30. N 10. P. 1595. doi 10.1016/j.optmat.2007.10.004
- [23] Bao N., Liu Y., Li Z.-W., Yu H., Bai H.-t., Xia L., Feng D.-w., Zhang H.-b., Dong X.-t., Wang T.-y., Han J., Wu R.-y., Zhang Q. // *J. Luminesc.* 2016. V. 177. P. 409. doi 10.1016/j.jlumin.2016.05.025
- [24] Orlova A.O., Gromova Yu.A., Maslov V.G., Prudnikau A.V., Artemyev M.V., Fedorov A.V., Baranov A.V. // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 214305. doi 10.1063/1.4809645
- [25] Вишератина А.К., Алисова И.В., Кунделев Е.В., Орлова А.О., Маслов В.Г., Фёдоров А.В., Баранов А.В. // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 119. № 5. С. 707; Visheratina A.K., Alisova I.V., Kunderlev E.V., Orlova A.O., Maslov V.G., Fedorov A.V., Baranov A.V. // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 119. N 5. P. 733. doi 10.1134/S0030400X15110259.
- [26] Дададжанов Д.Р., Мартыненко И.В., Орлова А.О., Маслов В.Г., Фёдоров А.В., Баранов А.В. // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 119. № 5. С. 712; Dadadzhanov D.R., Martynenko I.V., Orlova A.O., Maslov V.G., Fedorov A.V., Baranov A.V. // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 119. N 5. P. 738. doi 10.1134/S0030400X15110053.
- [27] Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Shatskikh T.S., Vitukhnovskiy A.G., Ambrozevich S.A., Perepelitsa A.S. // *J. Luminesc.* 2014. V. 156. P. 212. doi 10.1016/j.jlumin.2014.08.026
- [28] Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И., Шатских Т.С., Латышев А.Н., Pham Thi Hai Mien, Хохлов В.Ю. // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 115. № 3. С. 389; Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shapiro B.I., Shatskikh T.S., Latyshev A.N., Pham Thi Hai Mien, Khokhlov V.Yu. // *Opt. Spectrosc.* 2013. V. 115. N 3. P. 340. doi 10.1134/S0030400X1309018X
- [29] Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shatskikh T.S., Khokhlov V.Yu., Shapiro B.I., Vitukhnovskiy A.G., Ambrozevich S.A. // *J. Nanopart. Res.* 2014. V. 16. N 2. P. 2286. doi 10.1007/s11051-014-2286-5
- [30] Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И., Дедикова А.О., Шатских Т.С. // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 119. № 5. С. 718; Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shapiro B.I., Dedikova A.O., Shatskikh T.S. // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 119. N 5. P. 744. doi 10.1134/S0030400X1511017X
- [31] Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Dedikova A.O., Shapiro B.I., Vitukhnovskiy A.G., Shatskikh T.S. // *J. Luminesc.* 2016. V. 176. P. 77. doi 10.1016/j.jlumin.2016.03.015
- [32] Ovchinnikov O.V., Kondratenko T.S., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., Pokutnyi S.I. // *J. Nanophotonics.* 2016. V. 10. N 3. P. 033505. doi 10.1117/1.JNP.10.033505
- [33] Кондратенко Т.С., Овчинников О.В., Гревцева И.Г., Смирнов М.С. // *Рос. нанотех.* 2016. Т. 11. № 1–2. С. 61; Kondratenko T.S., Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S. // *Nanotechnol. in Russia.* 2016. V. 11. N 1–2. P. 85. doi 10.1134/S1995078016010080
- [34] Овчинников О.В., Гревцева И.Г., Кондратенко Т.С., Смирнов М.С., Евтухова А.В. // *ЖПС.* 2016. Т. 83. № 3. С. 450; Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S., Smirnov M.S., Evtukhova A.V. // *J. Appl. Spectrosc.* 2016. V. 83. N 3. P. 442. doi 10.1007/s10812-016-0308-z
- [35] Смирнов М.С. // *Опт. и спектр.* 2017. Т. 123. № 5. С. 704; Smirnov M.S. // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 123. N 5. P. 705. doi 10.1134/S0030400X17090284
- [36] Ермолаев В.Л., Свешикова Е.Б., Шахвердов Т.А. // *Успехи химии.* 1976. Т. 45. Вып. 10. С. 1753; Ermolaev V.L., Sveshnikova E.B., Shakhverdov T.A. // *Russ. Chem. Rev.* 1976. V. 45. N 10. P. 896. doi 10.1070/RC1976v045n10ABEH002732
- [37] Ермолаев В.Л., Шахвердов Т.А. // *Опт. и спектр.* 1969. Т. 26. № 5. С. 845.
- [38] Ермолаев В.Л., Шахвердов Т.А. // *Опт. и спектр.* 1971. Т. 30. В. 4. С. 648.
- [39] Шахвердов Т.А., Ермолаев В.Л. // *Опт. и спектр.* 1972. Т. 33. В. 5. С. 941.
- [40] Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешикова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
- [41] Шахвердов Т.А. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1972. Т. 36. № 5. С. 1018.
- [42] Дударь С.С., Свешикова Е.Б., Ермолаев В.Л. // *Опт. и спектр.* 2008. Т. 104. № 2. С. 262; Dudar S.S., Sveshnikova E.B., Ermolaev V.L. // *Opt. Spectrosc.* 2008. V. 104. N 2. P. 225. doi 10.1007/s11449-008-2013-x
- [43] Ермолаев В.Л., Свешикова Е.Б. // *Успехи химии.* 2012. Т. 81. С. 769; Ermolaev V.L., Sveshnikova E.B. // *Russ. Chem. Rev.* 2012. V. 81. N 9. P. 769. doi 10.1070/RC2012v081n09ABEH004259

- [44] Миронов Л.Ю., Свешникова Е.Б., Ермолаев В.Л. // Опт. и спектр. 2014. Т. 117. № 6. С. 923; *Mironov L.Y., Sveshnikova E.B., Ermolaev V.L.* // Opt. Spectrosc. 2014. V. 117. N 6. P. 896. doi 10.1134/S0030400X14120169
- [45] Миронов Л.Ю., Свешникова Е.Б., Ермолаев В.Л. // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. № 6. С. 1009; *Mironov L.Yu., Sveshnikova E.B., Ermolaev V.L.* // Opt. Spectrosc. 2014. T. 116. N 6. P. 933. doi 10.1134/S0030400X14060162
- [46] Миронов Л.Ю., Свешникова Е.Б., Ермолаев В.Л. // Опт. и спектр. 2015. Т. 119. № 1. С. 80; *Mironov L.Y., Sveshnikova E.B., Ermolaev V.L.* // Opt. Spectrosc. 2015. V. 119. N 1. P. 77. doi 10.1134/S0030400X15070188
- [47] Смирнов М.С., Овчинников О.В., Нассра Амир Разуки Хазаль, Звягин А.И. // Неорган. матер. 2018. Т. 54. № 5. С. 431; *Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Nassra Amir Razuki Khazal, Zvyagin A.I.* // Inorg. Mater. 2018. T. 54. N 5. P. 413. doi 10.1134/S002016851805014X
- [48] Кондратенко Т.С., Смирнов М.С., Овчинников О.В., Шабуня-Клячковская Е.В., Мацукович А.С., Звягин А.И., Винокур Я.А. // ФТП. 2018. Т. 52. № 9. С. 1015; *Kondratenko T.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Shabunya-Klyachkovskaya E.V., Matsukovich A.S., Zvyagin A.I., Vinokur Ya.A.* // Semiconductors. 2018. V. 52. N 9. P. 1015.
- [49] *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Korolev N.V., Golovinski P.A., Vitukhnovsky A.G.* // J. Luminesc. 2016. V. 179. P. 413. doi 10.1016/j.jlumin.2016.07.016