

Фотолюминесценция квантовых точек $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ в полиакрилатной матрице

© В.П. Смагин¹, А.А. Исаева¹, Н.С. Еремина²

¹ Алтайский государственный университет,
656049 Барнаул, Россия

² Томский государственный университет,
643050 Томск, Россия

e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.11.2018 г.

В окончательной редакции 06.10.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2020 г.

Сульфид цинка является одним из наиболее востребованных люминесцирующих полупроводников группы А(II)В(VI). Легирование квантовых точек ZnS ионами Ln^{3+} позволяет сформировать в полупроводниковой матрице наноразмерные структуры, содержащие изолированные центры узкополосной люминесценции. Внедрение КТ в акрилатные матрицы дополнительно стабилизирует частицы, позволяет сформировать их морфологию. Наноразмерные структуры $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$, где L — трифторацетат-анионы, синтезированы методом возникающих реагентов *in situ* в среде метилметакрилата (ММА). Легирование ZnS проведено одновременным введением в акрилатную реакцию смесь растворимых прекурсоров сульфида цинка, а также трифторацетатов меди и европия. Полимерные оптически прозрачные композиции ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ получены радикальной полимеризацией ММА в блоке. Возбуждение люминесценции композиций связано с межзонным переходом электронов в ZnS, с системой уровней, которые формируют легирующие ионы в запрещенной зоне ZnS, а также с собственным поглощением энергии ионами Eu^{3+} . Широкополосная люминесценция композиций обусловлена внутрикристаллическими дефектами, сформировавшимися в ZnS при легировании. Узкополосная люминесценция возникает в результате электронных ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ -переходов в ионах Eu^{3+} , связанных с КТ, а также находящихся в полимерной матрице независимо от них. Перенос энергии с донорных уровней полупроводниковой матрицы на уровни ионов Eu^{3+} с последующим выделением ее в виде люминесценции подтвержден наложением полос поглощения легированного ZnS и полос возбуждения люминесценции композиций, а также увеличением интенсивности узкополосной люминесценции ионов Eu^{3+} при одновременном уменьшении интенсивности широкой полосы рекомбинационной люминесценции легированного ZnS. Уменьшение интенсивности полосы рекомбинационной люминесценции ZnS при увеличении концентрации ионов $Eu^{3+} > 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ также связано с образованием на поверхности частиц слоя комплексных соединений европия, препятствующих прохождению возбуждающего излучения к ядру частиц.

Ключевые слова: квантовые точки, сульфид цинка, ионы европия, метилметакрилат, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2020.05.49326.326-19

Введение

Сульфид цинка давно и успешно применяется в оптике и электронике [1]. Ширина запрещенной зоны монокристаллического массивного ZnS при 300 К равна 3.68 eV. Этой энергии соответствует межзонный переход с „краем“ полосы поглощения при длине волны в области 340 nm. Люминесценция ZnS наблюдается в широком спектральном диапазоне [1–3]. Полосы в спектре люминесценции сульфида цинка, как правило, сложные, широкие. При длинах волн $< 400 \text{ nm}$ (380–390 nm) люминесценция связана с межзонным переходом в кристаллах „чистого“ ZnS. Она может быть зарегистрирована только при очень низких температурах ($< 90 \text{ K}$) или при комнатной температуре, но при высокой плотности энергии возбуждения [1]. В спектральном интервале 400–600 nm наблюдаются полосы „самоактивированной“ люминесценции ZnS. Ее связывают с дефектами кристаллической

структуры ZnS. В интервале длин волн 400–480 nm люминесценцию ZnS объясняют образованием в его кристаллах однократно отрицательно заряженных вакансий цинка (V'_{Zn}) [1,4]. Полосы люминесценции в зеленой области спектра связывают с двухзарядными вакансиями ионов цинка (V''_{Zn}) [1,4] и вакансиями серы (V_S) [4,5]. Максимуму полосы (V_S) приписывают значение длины волны в области 520 nm [5]. Происхождение полосы с максимумом около 590 nm объясняется политипностью кристаллической структуры ZnS [2]. При длинах волн $> 500 \text{ nm}$ в спектрах люминесценции наблюдаются полосы, связанные с дефектами, которые создают атомы кислорода [6]. Кроме того, на спектр люминесценции оказывают влияние внешние факторы [4], примеси [1], легирование ионами металлов [1,4,5,7.11].

В настоящее время особое внимание уделяется наноразмерным частицам полупроводников (КТ). Это связано с квантовыми эффектами, которые они проявляют.

Среди широкого набора легирующих ионов выделим Ln^{3+} [12–35]. Особый интерес к ним связан с оптически свойствами лантаноидов — возможностью получения изолированных центров свечения в полупроводниковой матрице с интенсивной узкополосной люминесценцией. Однако легирование А(II)В(VI) ионами Ln^{3+} из-за различий зарядов и радиусов с катионами Zn^{2+} и Cd^{2+} оказывается непростой задачей.

Одним из методов получения КТ является коллоидный синтез. Этим методом получены легированные структуры полупроводников, включая структуры, содержащие ионы Ln^{3+} [2,27,36–40]. В качестве сульфидирующих агентов при синтезе КТ используются сероводород, сульфид натрия, сераорганические соединения [2,38,42]. КТ выделяют из растворов, наносят на различные подложки [21,24]. Размер КТ, как правило, не превышает 10 nm [19,20,22,39,41,42]. В процессе синтеза ионы Ln^{3+} оказываются включенными в кристаллическую структуру полупроводника или находятся на поверхности частиц [19,23,25,41,42]. Возбуждение люминесценции и люминесценция КТ, легированных лантаноидами, связаны с межзонным переходом электронов и примесными уровнями в запрещенной зоне полупроводника, а также с электронными переходами в ионах Ln^{3+} [19–25,41,42]. При исследовании структур $\text{ZnS}/\text{Eu}^{3+}$ и $\text{CdS}/\text{Eu}^{3+}$ обнаружен перенос энергии с полупроводниковой матрицы к ионам Eu^{3+} , приводящий к увеличению интенсивности люминесценции ионов Ln^{3+} . Этот процесс сопровождается уменьшением интенсивности полосы люминесценции легированного полупроводника [22–24]. При исследовании композитов, содержащих CdS , трис-(теноилтрифторацетонат) европия (III) и молекулы метиленового голубого выявлены спектральные признаки формирования КТ типа ядро/оболочка, $\text{CdS}/\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$ [25]. Отмечены вероятность адсорбции комплекса европия на КТ и формирование КТ состава $\text{CdS}/\text{TGA}/\text{Eu}^{3+}$, где TGA — тиогликольная кислота, стабилизирующая КТ в процессе их синтеза. Сделан вывод о безызлучательном переносе энергии возбуждения как от центров рекомбинационной люминесценции, так и от ионов Eu^{3+} к молекулам метиленового голубого [25].

Проводя синтез лантаноидсодержащих структур в водной среде, приходится учитывать тушение люминесценции ионов Ln^{3+} молекулами воды. Применение MMA позволяет синтезировать КТ сульфидов металлов и их структуры непосредственно в полимеризующейся безводной среде, а также дополнительно стабилизировать их, изолировав в пустотах полимерной матрицы [41–48]. Прозрачность модифицированного акрилатного „стекла“ толщиной до 5 mm при длинах волн > 500 nm достигает 90–92%. Размер неагрегированных КТ составляет 3–7 nm [39,42]. Размер агрегатов, которые они образуют, может достигать нескольких десятков nm [39,48]. При проведении коллоидного синтеза ионы Ln^{3+} вводят в реакционные смеси одновременно с предшественниками полупроводниковых наночастиц или после их об-

разования. В первом случае ионы Ln^{3+} внедряются в кристаллическую решетку полупроводника. Во втором они преимущественно создают дефекты на поверхности кристаллов и образуют комплексы, химически связанные или несвязанные с наночастицами полупроводника [41,42,45,49].

При легировании кристаллов полупроводника одновременно ионами *p*-, *d*- и *f*-металлов могут быть реализованы дополнительные возможности управления энергетическими потоками возбуждения люминесценции и люминесценции. Кроме того, это создает предпосылки сглаживания проблем, связанных с вхождением ионов лантаноидов в кристаллическую решетку полупроводников. Однако работы, направленные на изучение структуры и установление ее влияния на оптические свойства КТ в полимерных матрицах, немногочисленны. Также следует отметить сложность применения стандартных аналитических методов для исследования данных объектов. Это связано с ограниченной концентрацией частиц, входящих в полимерную матрицу без потери оптической прозрачности, и изменением их свойств при попытке выделить из композиции. Косвенные данные о структуре и ее влиянии на свойства КТ могут быть получены из сопоставления оптических характеристик композиций и массивного вещества, а также при сравнении со свойствами КТ, синтезированных в виде порошка или нанесенных на различные подложки. Исходя из этого цель настоящей работы заключалась в изучении структуры КТ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$, синтезированных непосредственно в полимеризующейся матрице (поли)метилметакрилата, на основе закономерностей изменения фотолюминесценции композиций ПММА/ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$, проявляющихся при изменении их состава, содержания легирующих компонентов, длины волны возбуждающего излучения.

Экспериментальная часть

КТ ZnS , $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ и $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$, где L — трифторацетат-анионы, синтезированы в среде метилметакрилата (Merck) взаимодействием трифторацетатов цинка и меди с тиацетамидом при нагревании, как это описано в работах [41,45]. Одновременно в реакционную смесь вводили трифторацетат европия в концентрациях, меньших, сопоставимых или превышающих концентрацию трифторацетата меди. Применение больших концентраций трифторацетата европия гарантировало распределение части ионов Eu^{3+} в полимерной матрице в составе комплексных соединений, несвязанных с КТ. В свою очередь, трифторацетаты меди, цинка и европия синтезированы взаимодействием соответствующих оксидов с трифторуксусной кислотой (х.ч.) в водной среде. Соли выделены в кристаллическом состоянии и идентифицированы методом ИК спектроскопии. Использование солей трифторуксусной кислоты объясняется их высокой растворимостью в малополярных органических

растворителях, к группе которых относится ММА. ТАА был очищен перекристаллизацией. Примененный подход позволил в процессе синтеза КТ реализовать метод возникающих реагентов. Сероводород в необходимом для получения сульфидов металлов количестве образовывался при разложении тиоацетамидных комплексов металлов непосредственно в среде ММА в процессе синтеза полимерных композиций. Концентрация трифторацетата цинка и ТАА во всех полимеризуемых смесях была равна $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Концентрация трифторацетата меди составляла от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Концентрация трифторацетата европия была равна $1.0 \cdot 10^{-4}$, $1.0 \cdot 10^{-3}$ и $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Концентрации солей и их соотношения выбраны исходя из результатов работ [41,45]. В полимерных композициях при концентрации ионов меди, равной $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, молярные соотношения Zn:Cu:Eu были равны 1:0:0, 1:0.1:0, 1:0.1:0.01, 1:0.1:0.1 и 1:0.1:0.5. Для иницирования полимеризации ММА в растворы вводили перекись бензоила (ПБ) в количестве 0.10% от массы ММА. Реакцию проводили при температуре 60–70°C. Растворы нагревали до вязкого состояния. Вязкими растворами заполняли разборные стеклянные кюветы и продолжали нагревать до перехода композиций в стеклообразное состояние.

Спектры поглощения в области 200–800 nm, возбуждения люминесценции и люминесценции зарегистрированы на спектрофлуориметре CM 2203 („Solar“, Республика Беларусь). Спектры поглощения ПММА записаны относительно воздуха. Спектры поглощения композиций ПММА/ZnS, ПММА/ $Zn_{1-x}Cu_xS$ и ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ — относительно пластины ПММА сопоставимой толщины. При регистрации спектров люминесценции возбуждающий свет источника излучения (ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М) падал на образец перпендикулярно его поверхности. Стационарную фотолюминесценцию регистрировали под углом 45°. Спектры возбуждения люминесценции регистрировали в области максимума полос люминесценции композиций.

Результаты и их обсуждение

ПММА интенсивно поглощает электромагнитное излучение с длиной волны < 300 nm (рис. 1, *a*). Ниспадающая ветвь полосы поглощения распространяется в спектральную область до 400 nm. В видимой части спектра при толщине полимерных пластинок до 5 mm пропускание ПММА достигает 92–93%. Пропускание пленок ПММА сопоставимо с пропусканием силикатных стекол.

В спектрах поглощения композиций ПММА/ $Zn_{1-x}Cu_xS$, зарегистрированных относительно ПММА, присутствует сложная полоса в интервале длин волн 280–400 nm (рис. 1, *b*). Она отнесена к поглощению КТ $Zn_{1-x}Cu_xS$. Коротковолновая компонента поло-

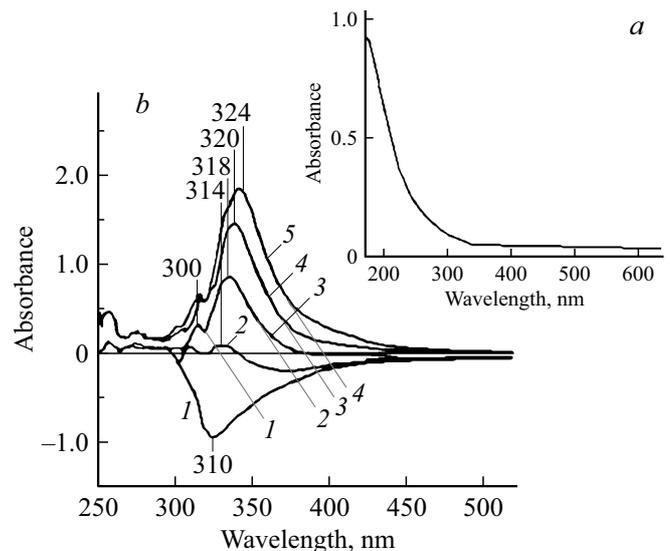


Рис. 1. Спектры поглощения ПММА (*a*) и композиции ПММА/ $Zn_{1-x}Cu_xS$ (*b*) с концентрацией ионов меди (C_{Cu} , mol/L) в полимеризуемой смеси (молярное соотношение Zn:Cu) равной: 1 — $1.0 \cdot 10^{-4}$ (100:1), 2 — $1.0 \cdot 10^{-3}$ (10:1), 3 — $5.0 \cdot 10^{-3}$ (2:1), 4 — $1.0 \cdot 10^{-2}$ (1:1, Zn:TAA = 1:1), 5 — $1.0 \cdot 10^{-2}$ (1:1, Zn:TAA = 1:2). $C_{Zn} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L в полимеризуемой смеси [45].

сы с максимумом в области 300 nm связана с межзонным переходом в ZnS (рис. 1, *b*, спектры 1–5) [41,45,50]. Появление остальных компонент полосы объясняется абсорбционными переходами электронов из валентной зоны ZnS на уровни, сформировавшиеся в запрещенной зоне ZnS при легировании сульфида цинка ионами меди. Это подтверждается ростом интенсивности полосы при увеличении в составе композиций концентрации ионов меди (рис. 1, *b*, спектры 1–4). Увеличение интенсивности полосы с увеличением концентрации ТАА (рис. 1, *b*, спектры 4 и 5) объясняется общим увеличением выхода сульфидов металлов в процессе синтеза композиций. Кроме того, рост концентрации ионов меди сопровождается увеличением интенсивности длинноволновой компоненты полосы поглощения (рис. 1, *b*). Его можно объяснить усилением взаимодействия при образовании ионных пар $Cu_2^{2+}-Cu_2^{2+}$ [10]. При концентрации ионов меди, равной $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, максимум полосы поглощения расположен в области 314 nm (рис. 1, *b*, спектр 2). Иной ход спектральной кривой 1 (рис. 1, *b*) при концентрации ионов меди $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L может быть связан с аддитивной компенсацией энергии, поглощенной $Zn_{1-x}Cu_xS$, эмиссионным переходом, связанным с органическими компонентами матрицы.

В спектрах поглощения композиций ПММА/ $Zn_{1-y}Eu_yS/EuL_3$ и ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ наблюдаются полосы собственного поглощения ионов Eu^{3+} . При малых концентрациях ионов Eu^{3+} из-за небольшой величины молярных коэффициентов поглощения (< 10 mol $^{-1}$ ·L·sm $^{-1}$) полосы не

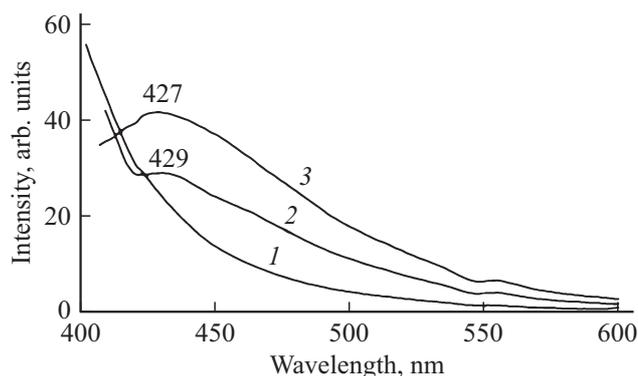


Рис. 2. Спектры люминесценции композиции ПММА/ZnS при $\lambda_{\text{ex}} = 318$ (1) и 360 nm (2) и композиции ПММА/Zn_{1-x}Cu_xS при $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm (3). $C_{\text{Zn}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $C_{\text{Cu}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

зарегистрированы. В целом, базовое светопропускание композиций при длинах волн > 500 nm достигало величины, сопоставимой со светопропусканием немодифицированного ПММА (90–92%).

Средний размер частиц ZnS, рассчитанный из спектральных данных по методике [51], не превышает 6 nm. Легирование сульфида цинка ионами меди приводит к увеличению размера частиц [41,45]. Это предположение подтверждается батохромным смещением полосы поглощения и соответственно точек пересечения касательных 1–4, проведенных к ниспадающим ветвям полос поглощения Zn_{1-x}Cu_xS в спектрах абсорбции композиций ПММА/Zn_{1-x}Cu_xS (рис. 1, б, спектры 3–5). Увеличение размера легированных частиц объясняется искажением элементарной ячейки при внедрении ионов меди в пустоты кристаллической решетки ZnS и замещением ионов цинка в ее узлах [26]. Также к увеличению размера частиц приводит образование комплексов на их поверхности. Для аналогичных композиций образование комплексов на поверхности частиц подтверждено данными, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии [38,39,48].

Длинноволновая полоса люминесценции полимерной матрицы расположена в интервале длин волн 400–480 nm. Соответствующая ей полоса в спектре возбуждения люминесценции находится в области 300–380 nm ($\lambda_L = 440$ nm). Интенсивность полос в обоих спектрах невысока. Их появление связано с продуктами разложения перекиси бензоила, которая использована для иницирования полимеризации MMA при отверждении композиций.

В спектре люминесценции композиции ПММА/ZnS зарегистрирована сложная широкая полоса в интервале длин волн 300–600 nm. При возбуждении люминесценции излучением с длинами волн в диапазоне 230–370 nm выделены ее отдельные компоненты [45]. Максимумы полос, связанных с ZnS, расположены при длинах волн 418, 425, 450 и 550 nm. Наблюдается их

батохромное смещение при увеличении длины волны возбуждающего излучения. Соответствующие рисунки приведены в работе [45]. На рис. 2 (спектры 1 и 2) приведены спектры люминесценции композиций ПММА/ZnS, зарегистрированные при возбуждении люминесценции излучением с длинами волн 318 и 360 nm. Неоднородное уширение полос связывают с полнотипностью структуры ZnS в КТ [2,52], дисперсностью частиц, влиянием кислорода [6], аморфностью полимерной матрицы. Действие этих факторов приводит к неоднородности люминесцирующих центров.

В спектре люминесценции композиций ПММА/Zn_{1-x}Cu_xS зарегистрирована сложная полоса в диапазоне 400–600 nm (рис. 2, спектр 3). При возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 318 nm при концентрации $C_{\text{Cu}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L положение максимума данной полосы соответствует 436 nm. При возбуждении излучением с длиной волны 360 nm максимум расположен при 427 nm. С увеличением концентрации ионов меди от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L максимум полосы люминесценции смещается в диапазоне 434–448 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 318$ nm). Зависимость интенсивности полосы люминесценции от концентрации ионов меди $I_L = f(C_{\text{Cu}})$ является нелинейной [45]. Насыщение интенсивности полосы люминесценции при увеличении концентрации ионов меди связывают с образованием ионных пар $\text{Cu}_T^{2+} - \text{Cu}_V^{2+}$ и более сложных агрегатов, а также с реабсорбцией излучения [10,45].

В спектрах возбуждения люминесценции композиций ПММА/ZnS и ПММА/Zn_{1-x}Cu_xS ($\lambda_L = 450$ nm) зарегистрирована широкая сложная полоса в интервале длин волн 280–400 nm (рис. 3, спектры 1 и 2). Гипсохромное смещение длинноволновой компоненты полосы в спектре возбуждения люминесценции композиции ПММА/Zn_{1-x}Cu_xS (370 nm → 360 nm) можно объяснить процессами рекомбинации на уровнях дефектов ZnS,

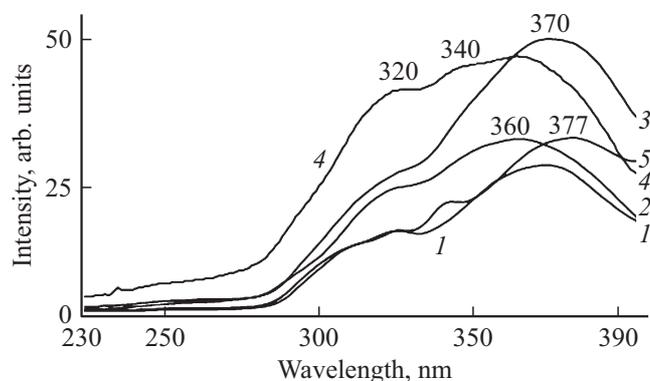


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_L = 450$ nm) композиций ПММА/ZnS (1), ПММА/Zn_{1-x}Cu_xS (2) и ПММА/Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL₃ при концентрации ионов Eu^{3+} в исходной полимеризуемой смеси, равной: $1.0 \cdot 10^{-4}$ (3), $1.0 \cdot 10^{-3}$ (4) и $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L (5). $C_{\text{Zn}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $C_{\text{Cu}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

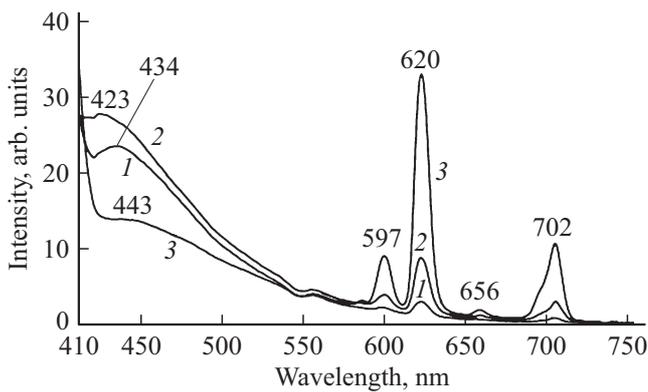


Рис. 4. Спектры люминесценции композиций ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ при концентрации ионов Eu^{3+} , равной: 1 — $1.0 \cdot 10^{-4}$ ($\lambda_{ex} = 370$ nm), 2 — $1.0 \cdot 10^{-3}$ (360) и 3 — $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L (370). $C_{Zn} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $C_{Cu} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

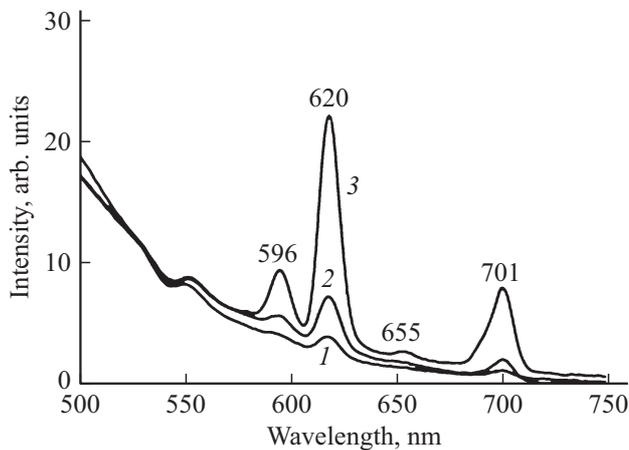


Рис. 5. Спектры люминесценции ($\lambda_{ex} = 395$ nm) композиций ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ при концентрации ионов Eu^{3+} , равной: 1. $1.0 \cdot 10^{-4}$ (1), $1.0 \cdot 10^{-3}$ (2) и $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L (3). $C_{Zn} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $C_{Cu} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

связанных с ионами меди (рис. 3, спектр 2). Отсутствие реакции коротковолновой полосы и ее максимума (320 nm) на введение в состав КТ ионов меди указывает на возникновение люминесценции в результате протекания рекомбинационных процессов на уровнях, связанных с собственными дефектами ZnS (рис. 3, спектры 1 и 2). Это позволяет объяснить возбуждение люминесценции композиций межзонным переходом электронов в ZnS, переносом энергии на уровни, связанные с собственными дефектами структуры ZnS (V'_{Zn} , V''_{Zn} , V_S [1,4,5]), а для легированных кристаллов — на уровни центров, включающих в свой состав ионы меди и их ассоциаты.

В спектрах люминесценции композиций ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ при возбуждении излучением с длиной волны в области 360–370 nm зарегистрированы широкая полоса при длинах волн

< 500 nm и набор узких характеристичных полос люминесценции ионов Eu^{3+} при длинах волн > 550 nm (рис. 4). Узкие полосы люминесценции связаны с ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$ -переходами 4f-электронов ионов Eu^{3+} . Наиболее интенсивной из них является полоса сверхчувствительного электронного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -перехода с максимумом при длине волны 620 nm. Достаточно большое значение соотношения пиковых интенсивностей полосы электрического дипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -перехода и полосы магнитно-дипольного электронного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -перехода (597 nm) ($I_{620} : I_{597} \sim 3.5$) указывает на низкую симметрию окружения ионов Eu^{3+} [53–55]. Общий вид этой части спектра люминесценции (> 550 nm) соответствует спектрам люминесценции композиций ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ и ПММА/ EuL_3D , где L — трифторацетат-анион, D — 2,2'-дипиридил или 1,10-фенантролин [49], зарегистрированных при возбуждении в полосу собственного электронного ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -перехода ионов Eu^{3+} излучением с длиной волны 395 nm (рис. 5), а также в полосу поглощения комплексных соединений европия (300–340 nm) [49]. При этом можно отметить смещение максимумов полос электронных ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ -переходов в пределах 3–4 nm и увеличение относительной интенсивности полосы ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -перехода (702 nm) [41]. Увеличение пиковой интенсивности полос люминесценции ионов Eu^{3+} при $\lambda_{ex} = 360$ и 370 nm по сравнению с интенсивностью аналогичных полос, зарегистрированных при возбуждении в полосу собственного поглощения ионов Eu^{3+} (395 nm), может указывать на перенос энергии с уровней, связанных с дефектами кристаллической структуры КТ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS$, на уровни энергии ионов Eu^{3+} с последующим люминесцентным переходом с метастабильного 5D_0 -уровня в основное 7F_j -состояние иона Eu^{3+} . При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} с $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L (изменении мольных соотношений Zn:Cu:Eu с 1:0.1:0.01 до 1:0.1:0.1) максимум широкой полосы в спектре люминесценции (< 500 nm) композиций смещается в коротковолновую часть спектра (рис. 4, спектры 1 и 2). Аналогично смещается длинноволновая полоса в спектре возбуждения люминесценции композиции (рис. 3, спектры 3 и 4). Ее ширина увеличивается. В области 340 nm возникают очертания еще одного максимума. Изменений в положении коротковолновой полосы (320 nm) не зарегистрировано (рис. 3). Дальнейшее увеличение концентрации ионов Eu^{3+} до $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L (Zn:Cu:Eu = 1:0.1:0.5) приводит к батохромному смещению широкой полосы люминесценции и ее максимума, а также к значительному уменьшению ее пиковой интенсивности (рис. 4, спектр 3). Аналогичные изменения наблюдаются в спектре возбуждения люминесценции композиции (рис. 3, спектр 5). Они также касаются только положения длинноволновой компоненты полосы. В полной мере в спектре возбуждения люминесценции (рис. 3, спектр 5) проявляется полоса с максимумом в области 340 nm.

При возбуждении люминесценции композиций ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ излучением с длиной волны 318 nm в спектрах люминесценции зарегистрирована полоса с максимумом в области < 400 nm (рис. 2, спектр 1). При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} до $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L ее интенсивность также значительно уменьшается.

Наблюдающиеся в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции изменения можно объяснить распределением ионов Eu^{3+} в композициях. При мольных соотношениях $Cu:Eu < 1:1$ часть ионов Eu^{3+} наряду с ионами Cu оказываются включенными в кристаллическую решетку ZnS . Они формируют люминесцирующие центры с соответствующими им уровнями энергии. Увеличение интенсивности узкополосной люминесценции можно объяснить переносом энергии с уровней, связанных с $Zn_{1-x}Cu_xS$, на уровни ионов Eu^{3+} . При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} увеличивается вероятность межионных взаимодействий, приводящих к изменению положения энергетических уровней. Также увеличивается вероятность нахождения ионов Eu^{3+} на поверхности частиц. На поверхности частиц они являются центрами комплексообразования [41,42,56]. В качестве лигандов комплексов могут выступать трифторацетат-ионы (EuL_3) и макромолекулы, образующие с ионами Eu^{3+} посредством имеющихся в их составе карбонильных групп координационные связи. Эти предположения подтверждаются появлением в спектре возбуждения люминесценции полосы с максимумом в области 340 nm, связанной с сенсбилизационными процессами передачи энергии от органических лигандов ионам Eu^{3+} [49]. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Eu^{3+} ($> 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) интенсивность широкой полосы люминесценции, связанной с ZnS , уменьшается (рис. 4, спектр 3). В данном случае уменьшение ее интенсивности можно объяснить как переносом энергии с уровней, связанных с $Zn_{1-x}Cu_xS$, на уровни ионов Eu^{3+} , так и ограничением доступа возбуждающего излучения к ядру КТ и изменением структуры их поверхности при образовании на ней комплексных соединений европия [38,41,47,57,58]. При этом большая часть ионов Eu^{3+} в составе комплексных соединений может находиться в полимерной матрице в несвязанном с КТ состоянии [41,49].

В спектрах возбуждения люминесценции ($\lambda_L = 620$ nm) композиций ПММА/ $Zn_{1-x}Cu_xS$ и ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ наблюдается серия полос в спектральном диапазоне 220–400 nm (рис. 6). Полосу с максимумом в области < 250 nm связывают с поглощением ионами Eu^{3+} энергии фононов кристаллической решетки неорганических матриц с последующим ее выделением в виде люминесцентного излучения [53,59]. Ее регистрация подтверждает входение части ионов Eu^{3+} в кристаллическую решетку ZnS . Широкие полосы в спектре возбуждения люминесценции композиций ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ ($\lambda_L = 620$ nm) в

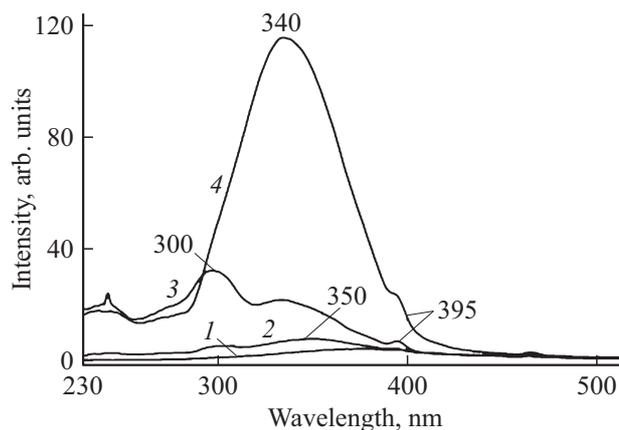


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_L = 620$ nm) композиций ПММА/ $Zn_{1-x}Cu_xS$ (1) и ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ (2–4) при концентрации ионов Eu^{3+} , равной: $1.0 \cdot 10^{-4}$ (2), $1.0 \cdot 10^{-3}$ (3) и $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L (4). $C_{Zn} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $C_{Cu} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

интервале длин волн 250–400 nm перекрываются с полосами в спектре поглощения КТ. Это подтверждает перенос энергии от центров рекомбинационной люминесценции легированных КТ на уровни энергии ионов Eu^{3+} , проявляющийся в тушении широкополосной люминесценции КТ и увеличении люминесценции ионов Eu^{3+} (рис. 3, спектр 5 и рис. 4, спектр 3) [21,23].

Также в спектре возбуждения люминесценции (рис. 6) зарегистрирована полоса, связанная с собственным электронным ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ -переходом ионов Eu^{3+} (395 nm), являющаяся в спектрах поглощения ионов Eu^{3+} одной из наиболее интенсивных. Высокая интенсивность полосы возбуждения с максимумом в области 340 nm (рис. 6, спектр 4) связана с сенсбилизационными процессами в комплексах лантаноидов, находящихся в полимерной матрице и преимущественно не связанных с КТ.

Заключение

Методом коллоидного синтеза в среде MMA получены КТ сульфида цинка, легированного ионами Cu и Eu^{3+} , и прозрачные в видимой области спектра композиции состава ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ с различной концентрацией легирующих ионов.

Возбуждение люминесценции композиций связано с межзонным переходом электронов в сульфиде цинка, переносом энергии на уровни внутрикристаллических дефектов и дефектами на поверхности частиц легированного ZnS , а также с электронными переходами между собственными уровнями энергии ионов Eu^{3+} . Широкие полосы люминесценции композиций связаны с эмиссией энергии при рекомбинации электронов и дырок на внутрикристаллических дефектах и дефектах на поверхности частиц легированного ZnS . Узкополосная

люминесценция обусловлена электронными $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ -переходами в ионах Eu^{3+} , находящихся внутри и на поверхности кристаллов ZnS , а также в составе комплексных соединений в полимерной матрице, не связанных с КТ. Перенос энергии с донорных уровней полупроводниковой матрицы на уровни ионов Eu^{3+} с последующей люминесценцией подтвержден наложением полос поглощения $Zn_{1-x}Cu_xS$ и полос возбуждения люминесценции композиций, а также увеличением интенсивности узкополосной люминесценции ионов Eu^{3+} при одновременном уменьшении интенсивности широкой полосы рекомбинационной люминесценции легированного ZnS . Относительная интенсивность и положение полос в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции зависят от концентрации легирующих компонентов и их распределения в композиции.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А. и др. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
- [2] Denzler D., Olschewski M., Sattler K. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. N 5. P. 2841.
- [3] Клюев В.Г., Майорова Т.Л., Фам Тхи Хаи М., Семенов В.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 58.
- [4] Кучакова Т.А., Весна Г.В., Макара В.А. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 11. С. 1316; Kuchakova T.A., Vesna G.V., Makara V.A. // Semiconductors. 2004. V. 38. N 11. P. 1275. doi 10.1134/1.1823058
- [5] Бачериков Ю.Ю., Ворона И.П., Оптасюк С.В. и др. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 9. С. 1025; Bacherikov Yu.Yu., Vorona I.P., Optasyuk S.V. // Semiconductors. 2004. V. 38. N 9. P. 987. doi 10.1134/1.1797471
- [6] Морозова Н.К., Каретников И.А., Мидерос Д.А. и др. // ФТП. 2006. Т. 40. N 10. С. 1185; Morozova N.K., Karetnikov I.A., Mideros D.A. et al. // Semiconductors. 2006. V. 40. N 10. P. 1155. doi 10.1134/S106378260610006X
- [7] Буланый М.Ф., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 6. С. 673; Bulanyū M.F., Polezhaev B.A., Prokof'ev T.A. // Semiconductors. 1998. V. 32. N 6. P. 603.
- [8] Свечников С.В., Завьялова Л.В., Рощина Н.Н. и др. // ФТП. 2000. Т. 34. В. 10. С. 1178; Svechnikov S.V., Zav'yalova L.V., Roshchina N.N. et al. // Semiconductors. 2000. V. 34. N 10. P. 1128.
- [9] Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 6. С. 745; Bulaniy M.F., Kovalenko A.V., Polezhaev B.A., Prokof'Yev T.A. // Semiconductors. 2009. V. 43. N 6. P. 16. doi 10.1134/S1063782609060050
- [10] Огурцов К.А., Бахметьев В.В., Абызов А.М. и др. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2010. № 7. С. 13.
- [11] Огурцов К.А., Сычев М.М., Бахметьев В.В. и др. // Неорган. матер. 2016. Т. 52. № 11. С. 1188. doi 10.7868/S0002337X16110129; Ogurtsov K.A., Sychov M.M., Bakhmet'ev V.V. et al. // Inorganic Materials. 2016. V. 52. N 11. C. 1115. doi 10.1134/S0020168516110121
- [12] Planelles-Aragó J., Julián-López B., Cordoncillo E. et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. N 43. P. 5193. doi 10.1039/b809254k
- [13] Jing-hua N., Rui-nian H., Wen-lian L. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. N 11. P. 2357. doi 10.1088/0022-3727/39/11/007
- [14] Mukherjee P., Shade C.M., Yingling A.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. N 16. P. 4031. doi 10.1021/jp109786w
- [15] Mukherjee P., Sloan R.F., Shade C.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. N 27. P. 14451. doi 10.1021/jp404947x
- [16] Yun S.J., Dey S., Nam K.-S. // J. Korean Phys. Society. 1998. V. 33. N 2. P. S454.
- [17] Селищев А.В., Павлищук В.В. // Теор. и эксперим. химия. 2015. Т. 51. № 6. С. 358; Selishchev A.V., Pavlishchuk V.V. // Theoretical and Experimental Chemistry. 2015. V. 51. N 6. P. 366. doi 10.1007/s11237-016-9437-y
- [18] Zhanguo Liang, Jun Mu, Lei Han, Hongquan Yu // J. Nanomaterials. V. 2015. Article ID 519303. doi 10.1155/2015/519303
- [19] Qu S.C., Zhou W.H., Liu F.Q. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 3605. doi 10.1063/1.1478152
- [20] Ahemen I., De D.K. // Advanced Science, Engineering and Medicine 2013. V. 5. P. 1. doi 10.1166/asem.2013.1403
- [21] Bokatial L., Rai L. // J. Fluoresc. 2012. V. 22. P. 505. doi 10.1007/s10895-011-0984-2
- [22] Kexin Zhang, Yaxin Yu, Shuqing Sun // Applied Surface Science. 2013. V. 276. P. 333. doi 10.1016/j.apsusc.2013.03.093
- [23] Yongbo Wang, Xuhua Liang, Enzhou Liu et al. // Nanotechnology. 2015. V. 26. P. 375601. doi 10.1088/0957-4484/26/37/375601
- [24] Qian Chen, Jiahui Song, Chunyan Zhou, Qi Pang, Liya Zhou // Materials Science in Semiconductor Processing. 2016. V. 46. P. 53. doi 10.1016/j.mssp.2016.02.005
- [25] Смирнов М.С., Овчинников О.В., Тайоаков И.В. и др. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 2. С. 240. doi 10.21883/OS.2018.08.46367.65-18; Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Zvyagin A.I. et al. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 2. P. 249. doi 10.1134/S0030400X18080210
- [26] Овчинников О.В., Латышев А.Н., Смирнов М.С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 413.
- [27] Щерба Т.Н., Лупандина К.В., Жиленко М.П. и др. // Изв. АН. Серия химическая. 2011. № 8. С. 1547; Shcherba T.N., Lupandina K.V., Zhilenko M.P. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2011. V. 60. N 8. P. 1571. doi 10.1007/s11172-011-0233-5
- [28] Montenegro J.-M., Parak W.J., Grazu V., de la Fuente J.M. et al. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2013. V. 65. N 5. P. 677. doi 10.1016/j.addr.2012.12.003
- [29] Огурцов К.А., Сычев М.М., Бахметьев В.В. и др. // Неорган. матер. 2015. Т. 51. № 4. С. 371. doi 10.7868/S0002337X15040119; Ogurtsov K.A., Sychov M.M., Bakhmet'ev V.V. et al. // Inorganic Materials. 2015. V. 51. N 4. P. 319. doi 10.1134/S0020168515040111
- [30] Сенокосов Э.А., Один И.Н., Чукичев М.В. и др. // Неорган. матер. 2016. Т. 52. № 11. С. 1175. doi 10.7868/S0002337X16110154; Senokosov E.A., Ishimov V.M., Demidenko I.V. et al. // Inorganic Materials. 2016. V. 52. N 11. P. 1103. doi 10.1134/S0020168516110157

- [31] Мандал А.Р., Иштеев А.Р., Волчегатьев С.А. и др. // Неорган. матер. 2016. Т. 52. № 3. С. 297. doi 10.7868/S0002337X16030106; Mandal A.R., Ishteev A.R., Volchegatev S.A. et al. // Inorganic Materials. 2016. V. 52. N 3. С. 256. doi 10.1134/S0020168516030109
- [32] Дайнеко С.В., Самохвалов П.С., Лыпенко Д. и др. // Опт. и спектр. 2017. Т. 122. № 1. С. 17. doi 10.7868/S0030403417010044; Dayneko S.V., Lypenko D., Samokhvalov P.S. et al. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. N 1. P. 12. doi 10.1134/S0030400X17010040
- [33] Звайгзне М.А., Мартынов И.Л., Кривенков В.А. и др. // Опт. и спектроск. 2017. Т. 122. № 1. С. 76. doi 10.7868/S0030403417010330; Zvaigzne M.A., Martynov I.L., Krivenkov V.A. et al. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. N 1. P. 69. doi 10.1134/S0030400X17010313
- [34] Курочкин Н.С., Кацаба А.В., Амброзович С.А. и др. // ФТП. 2017. Т. 51. В. 5. С. 659. doi 10.21883/FTP.2017.05.44424.8475; Kurochkin N.S., Katsaba A.V., Ambrozovich S.A. et al. // Semiconductors. 2017. V. 51. N 5. P. 628. doi 10.1134/S1063782617050153
- [35] Sadeghi S., Kumar B.G., Melikov R. et al. // Optica. 2018. V. 5. N 7. P. 793. doi 10.1364/OPTICA.5.000793
- [36] Egorova E.M., Revina A.A. // Colloid J. 2002. V. 64. N 3. С. 301. doi 10.1023/A:1015912608285
- [37] Смагин В.П., Фадин И.М. // Журн. неорган. хим. 2013. Т. 58. № 9. С. 1212. doi 10.7868/S0044457X13090225; Smagin V.P., Fadin I.M. // Russian J. Inorganic Chemistry. 2013. V. 58. N 9. P. 1085. doi 10.1134/S0036023613090210
- [38] Готовцева Е.Ю., Бирюков А.А., Светличный В.А. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 3. С. 32; Gotovtseva E.Y., Biryukov A.A., Svetlichnyi V.A. // Russian Physics J. 2013. V. 56. N 3. P. 273. doi 10.1007/s11182-013-0027-3
- [39] Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М., Бирюков А.А. // Журн. неорган. хим. 2015. Т. 60. № 12. С. 1734. doi 10.7868/S0044457X15120247; Smagin V.P., Davydov D.A., Unzhakova N.M., Biryukov A.A. // Rus. J. Inorg. Chem. 2016. V. 60. N 12. P. 1588. doi 10.1134/S0036023615120244
- [40] Пономарева К.Ю., Кособудский И.Д., Третьяченко Е.В., Юрков Г.Ю. // Неорган. матер. 2007. Т. 43. № 11. С. 1295; Ponomareva K.Yu., Kosobudsky I.D., Tretyachenko E.V., Yurkov G.Yu. // Inorganic Materials. 2007. V. 43. N 11. P. 1160. doi 10.1134/S0020168507110027
- [41] Смагин В.П., Еремина Н.С., Леонов М.С. // Неорган. матер. 2018. Т. 54. № 2. С. 115. doi 10.7868/S0002337X1802001X; Smagin V.P., Leonov M.S., Eremina N.S. // Inorganic Materials. 2018. V. 54. N 2. P. 103. doi 10.1134/S0020168518020139
- [42] Смагин В.П., Еремина Н.С., Исаева А.А., Ляхова Ю.В. // Неорган. матер. 2017. Т. 53. № 3. С. 252. doi 10.7868/S0002337X17030083; Smagin V.P., Eremina N.S., Isaeva A.A., Lyakhova Yu.V. // Inorganic Materials. 2017. V. 53. N 3. P. 263. doi 10.1134/S0020168517030086
- [43] Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю. // Известия вузов. Физика. 2009. Т. 52. № 12/2. С. 16.
- [44] Смагин В.П., Еремина Н.С., Давыдов Д.А. и др. // Неорган. матер. 2016. Т. 52. № 6. С. 664. doi 10.7868/S0002337X16060154; Smagin V.P., Davydov D.A., Nazarova K.V. // Inorganic Materials. 2016. V. 52. N 6. P. 611. doi 10.1134/S0020168516060157
- [45] Смагин В.П., Еремина Н.С., Леонов М.С. // ФТП. 2018. Т. 52. № 8. С. 891. doi 10.21883/FTP.2018.08.46214.8729; Smagin V.P., Eremina N.S., Leonov M.S. // Semiconductors. 2018. V. 52. N 8. P. 1022. doi 10.1134/S1063782618080213
- [46] Джафаров М.А., Насиров Е.Ф., Джафарли Р.С. // Неорган. матер. 2017. Т. 53. № 1. С. 15. doi 10.7868/S0002337X17010055; Jafarov M.A., Nasirov E.F., Jafarli R.S. // Inorganic Materials. 2017. V. 53. N 1. P. 39. doi 10.1134/S0020168517010058
- [47] Sun X., Xie L., Wang T. et al. // Optics Express. 2013. V. 21. N 7. P. 8214. doi 10.1364/OE.21.008214
- [48] Смагин В.П., Исаева А.А., Еремина Н.С., Бирюков А.А. // Журн. приклад. хим. 2015. Т. 88. В. 6. С. 924; Smagin V.P., Isaeva A.A., Eremina N.S., Biryukov A.A. // Rus. J. of Appl. Chem. 2015. V. 88. N 6. P. 1020. doi 10.1134/S1070427215060208
- [49] Смагин В.П., Мокроусов Г.М. Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металл-содержащих полимерных материалов. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. 258 с. <http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/840/read.7book?sequence=1>
- [50] Ehrlich H., Shcherba T., Zhilenko M., Lisichkin G. // Mater. Lett. 2011. V. 65. N 1. P. 107. doi 10.1016/j.matlet.2010.09.044
- [51] Пивен Н.Г., Щербак Л.П., Фейчук П.И. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 315.
- [52] Романов Э.А. Нанокристаллические пленки сульфида и селенида цинка для тонкопленочных электролюминесцентных источников. Дисс. канд. физ.-мат. наук УдГУ. Ижевск. 2011. 151 с. http://www.elibrary.udsu.ru/xmlui/bitstream/handle/123456789/.../Romanov%20EA_ro.pdf?...1
- [53] Уклеина И.Ю. Оксифториды иттрия и РЗЭ: синтез, люминесценция и оптика. Дисс. канд. хим. наук. СтГУ. Ставрополь. 2005. 158 с. <http://www.dissercat.com/content/oksoftoridy-ittriya-i-rze-sintez-lyuminestsentsiya-i-optika>
- [54] Srinivasan R., Yogamalar N.R., Elanchezhyan J. et al. // J. Alloys. Comp. 2010. V. 496. N 1–2. P. 472. doi 10.1016/j.jallcom.2010.02.083
- [55] Antic B., Rogan J., Kremenovic A. et al. // Nanotechnology. 2010. V. 21. N 24. P. 245702. doi 10.1088/0957-4484/21/24/245702
- [56] Смагин В.П., Еремина Н.С., Исаева А.А. // Журн. неорган. хим. 2017. Т. 62. № 1. С. 130. doi 10.7868/S0044457X17010226; Smagin V.P., Eremina N.S., Isaeva A.A. // Rus. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. N 1. P. 131. doi 10.1134/S0036023617010223
- [57] Zhao H., Liang H., Vidal F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. N 35. P. 20585. doi 10.1021/jp503617h
- [58] Смирнов М.С., Стаселько Д.И., Овчинников О.В. и др. // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 5. С. 737. doi 10.7868/S003040341311024X; Smirnov M.S., Stasel'ko D.I., Ovchinnikov O.V. et al. // Opt. Spectrosc. 2013. V. 115. N 5. P. 651. doi 10.1134/S0030400X13110246
- [59] Белобелецкая М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А. // Вестник ДВО РАН. 2013. № 5(171). С. 33.