

Калибровка температуры по нормированным спектрам АП-конверсионной флуоресценции германатных стекол и стеклокерамик, активированных ионами эрбия и иттербия

© В.А. Асеев¹, Д.А. Борисевич², М.А. Ходасевич^{2,¶}, Н.К. Кузьменко¹, Ю.К. Федоров¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

¶ e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 02.06.2020 г.

В окончательной редакции 16.10.2020 г.

Принята к публикации 26.11.2020 г.

Для выбора германатных стекол и стеклокерамик, активированных ионами эрбия и иттербия, наиболее подходящих в качестве чувствительных элементов флуоресцентных датчиков температуры, разработана многопараметрическая модель калибровки температуры по спектрам ап-конверсионной зеленой флуоресценции на основе метода главных компонент, кластерного анализа и интервального метода проекции на латентные структуры. Калибровочная модель, построенная по 95 спектральным переменным для стеклокерамики $\text{GeO}_2\text{--Na}_2\text{O--Yb}_2\text{O}_3\text{--MgO--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$, характеризуется лучшими параметрами качества: среднеквадратичной ошибкой 0.37 К, остаточным отклонением предсказания для проверочной выборки > 102, относительная ошибка не превышает 0.2%.

Ключевые слова: спектральный анализ, редкоземельные ионы, метод главных компонент, проекция на латентные структуры, выбор спектральных переменных.

DOI: 10.21883/OS.2021.03.50662.164-20

Введение

Достижения в сфере оптических технологий стимулируют углубленное изучение перспективных материалов, которые могут быть использованы как для таких традиционных для оптики областей науки и техники, как лазерные технологии и солнечная энергетика, так и в биомедицине, пищевой промышленности, экологии и др. Среди исследований, имеющих целью поиск оптических материалов с необходимыми для решения конкретной задачи характеристиками, значительная часть посвящена изучению флуоресцентных свойств материалов, легированных ионами редкоземельных элементов (РЗИ). Широкое распространение оптические материалы с РЗИ нашли как активные среды лазеров и волоконных усилителей [1,2], светоизлучающих диодов [3], видеодисплеев [4], флуоресцентных датчиков температуры [5], люминофоров и преобразователей излучения [6]. Флуоресцентные температурные датчики являются одной из самых развивающихся отраслей науки и техники. В настоящий момент существуют несколько видов температурных датчиков, в основе которых лежат флуоресцентные свойства материалов. Принцип работы подобных термооптических датчиков может быть основан на одном из следующих эффектов [7]:

- изменение положения максимума флуоресценции в зависимости от температуры;

- перераспределение энергии по возбужденным термически связанным уровням, приводящее к перераспределению интенсивности свечения в близко расположенных полосах флуоресценции при изменении температуры;

- температурное изменение времени жизни флуоресценции.

Среди материалов, для которых могут наблюдаться подобные эффекты, можно отметить РЗИ (эрбий, неодим, диспрозий, европий) или ионы переходных металлов (хром), располагающиеся в окружении кристаллической или стеклообразной матрицы.

Флуоресценция переходных металлов очень чувствительна к изменению температуры, однако в таких материалах наблюдается сильное температурное тушение [8]. Редкоземельные ионы в свою очередь обладают рядом преимуществ, таких как химическая инертность, устойчивость к радиационным центрам окраски, долговременная стабильность флуоресценции. Существует большое количество исследований, посвященных изучению оптической чувствительности ионов Eu, Dy, Ho, Er и Tm в различных стеклах [9–13]. Например, Er^{3+} имеет два близко расположенных уровня энергии, соответствующие термически связанным переходам ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в зеленой области спектра (около 520 nm и 550 nm) с небольшим энергетическим зазором (800 cm^{-1}). Эти переходы легко возбуждаются

Таблица 1. Состав иттербий-эрбиевых германатных бесщелочных стекол (mol.%)

Окислы	Стекло 1	Стекло 2	Стекло 3	Стекло 4	Стекло 5	Стекло 6	Стекло 7	Стекло 8
GeO ₂	57.01	57.01	57.01	57.01	57.01	57.01	57.01	59.85
Yb ₂ O ₃	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	4.75	–
Er ₂ O ₃	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25
BaO	19.00	14.25	9.50	19.00	19.00	9.50	–	9.975
TiO ₂	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.50	9.975
SrO	9.50	14.25	19.00	–	–	9.50	9.50	9.975
CaO	–	–	–	9.50	–	9.50	19.00	9.975
MgO	–	–	–	–	9.50	–	–	–

Таблица 2. Состав иттербий-эрбиевых германатных щелочных стекол (mol.%)

Окислы	Керамика 0	Керамика 1	Керамика 2	Керамика 3	Керамика 4	Керамика 5	Керамика 6	Керамика 7	Керамика 8
GeO ₂	58.95	56.15	56.15	56.15	56.15	56.15	56.15	56.15	56.15
Yb ₂ O ₃	8.67	8.26	8.26	8.26	8.26	8.26	8.26	8.26	8.26
Er ₂ O ₃	0.25	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
Na ₂ O	27.79	26.47	26.47	26.47	26.47	26.47	26.47	26.47	26.47
La ₂ O ₃	4.34	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13	4.13
BaO	–	5.00	–	–	–	–	–	–	–
PbO	–	–	5.00	–	–	–	–	–	–
Al ₂ O ₃	–	–	–	5.00	–	–	–	–	–
Nb ₂ O ₅	–	–	–	–	5.00	–	–	–	–
SiO ₂	–	–	–	–	–	5.00	–	–	–
MgO	–	–	–	–	–	–	5.00	–	–
P ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	–	5.00	–
TiO ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	5.00

коммерческими диодными лазерами и имеют высокую интенсивность излучения.

Одним из важнейших критериев выбора матрицы является значение энергии фононов. В матрицах с низкой энергией фононов уменьшается вероятность безызлучательных переходов по сравнению с излучательными, что приводит к увеличению эффективности флуоресценции. Из оксидных матриц наименьшим значением энергии фононов обладают телуритные и германатные: 750 и 800–975 см⁻¹ соответственно. В настоящей работе рассматриваются флуоресцентные характеристики германатных стекол и стеклокерамик и их использование в качестве датчиков температуры при применении многопараметрических методов обработки спектров флуоресценции.

Эксперимент

Для изучения температурной зависимости спектров флуоресценции были синтезированы 2 ряда германатных стекол, состав которых указан в табл. 1 и 2. Из стекол второго ряда путем вторичного отжига затем были получены стеклокерамики.

Образцы стекол были синтезированы в кварцевых и платиновых тиглях при температуре 1350–1400°C в зависимости от состава. Шихты готовились из расчета 25–50 g стекла из окислов элементов марок „ОСЧ“, „ХЧ“, Ит60-1 (Yb₂O₃) и Эр0-1 (Er₂O₃). Расплавы перемешивались платиновой мешалкой в течение часа и отливались в графитовые формы. Полученные отливки отжигали в муфельной печи при температуре

$690 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение получаса, после чего происходило инерционное охлаждение. Все полученные стекла имеют плотность $\sim 5.0 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ и показатель преломления $n_d \sim 1.79 \pm 0.02$.

Синтезированные образцы являются германатными бесщелочными стеклами (серия 1) на основе элементов II группы и титана, синтезированными в системе $\text{GeO}_2\text{—BaO—SrO—TiO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$. В части стекол данного ряда оксид стронция был эквимольно замещен на оксиды кальция и магния (табл. 1). Такие составы германатных стекол выбраны с целью исследования влияния силы поля ионов II группы на флуоресцентные свойства в паре $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Er}^{3+}$ и исследованию ап-конверсионных процессов. Так, стекла 1–2–3 представляют ряд по замене BaO на SrO с шагом 4.75 mol.% при неизменной концентрации остальных компонентов стекла. Стекла 1–4–5 — ряд по изменению ионного радиуса щелочно-земельного катиона ($\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) при постоянной концентрации оксида бария. Стекла 6 и 7 синтезированы для исследования влияния CaO за счет уменьшения концентрации BaO. И наконец, стекло 8 синтезировано для исследования влияния Yb_2O_3 на склонность к кристаллизации.

Для исследования влияния матрицы на параметры флуоресценции синтезированные образцы германатных щелочных стекол второй серии содержат по 5 mol.% одного из следующих окислов: P_2O_5 и SiO_2 как дополнительных стеклообразователей, BaO, MgO, TiO_2 и PbO как модификаторов для германатной сетки, Al_2O_3 и Nb_2O_5 как псевдостеклообразователей. Для синтеза стекол шихта загружалась в корундовые тигли при комнатной температуре и в течение часа прогревалась при температуре 1200°C . Температура увеличивалась до 1250°C и стекла выдерживались 10 min до образования равномерного расплава. Осветление происходило в течение 40 min при температуре 1350°C . Затем тигли остужали при комнатной температуре, после чего при температуре 480°C проводился отжиг. Стеклокерамика получалась путем вторичного отжига стекол при температуре 630°C в течение 15 min. Размер выделившихся при этом кристаллов $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ составил $\sim 40 \text{ nm}$.

Возбуждение флуоресценции в исследуемых образцах осуществлялось неполяризованным излучением лазерного диода мощностью 1 W с максимумом спектра около 967 nm. Спектры флуоресценции регистрировались в диапазоне 190–1100 nm со средним разрешением 1 nm и спектральным шагом около 0.3 nm. Температура образца определялась с погрешностью 0.1 K при пошаговом остывании в среднем на 1.9 K при изменении задаваемой контроллером температуры от 473 до 330 K. Установление температурного равновесия на каждом шаге требовало от 1 min на начальной стадии эксперимента до 6 min при его завершении. Таким образом, полный набор измерений спектров одного образца занимал промежуток до 5 h времени, перед началом которого единственный раз регистрировался фоновый спектр.

Многопараметрическая калибровка температуры была проведена с предварительной предобработкой спектров, состоящей в сглаживании фильтром Савицкого–Голея полиномом 3 степени по 15 отсчетам, вычитании фонового спектра и нормировки каждого спектра на его максимальное значение.

Обработка спектров и построение калибровочных моделей

Для построения многопараметрических моделей использованы спектры зеленой ап-конверсионной флуоресценции ионов эрбия, зарегистрированные при 71 значении температуры для исследуемых образцов, за исключением стекла 8 и керамик 5, 7 и 8 вследствие низкого соотношения сигнал/шум для указанных образцов. Для стекол рассматриваемый спектральный диапазон охватывает длины волн 512–565 nm (201 отсчет), для стеклокерамик — 510–575 nm (245 отсчетов). Таким образом, первичная матрица спектральных данных каждого исследуемого образца имеет размеры 71 на 201 для стекол или 71 на 245 для стеклокерамик.

В отличие от предыдущих исследований [14] перед проведением многопараметрического моделирования спектры зеленой ап-конверсионной флуоресценции каждого образца были предварительно нормированы на максимум, что позволило нивелировать преимущество метода отношения интенсивностей флуоресценции с двух термально связанных уровней, результаты которого не зависят от нестабильности мощности накачки.

Для поиска выбросов в первичных матрицах спектральных данных был использован метод главных компонент (PCA — principal component analysis) [15] — широко применяемый метод анализа многопараметрических данных, предназначенный для исследовательского анализа больших массивов информации, поиска выбросов, понижения размерности данных, графического маломерного представления разделения данных на кластеры, проведения классификации и регрессии. В дополнение к описанным выше методам предобработки данных для PCA обязательным является центрирование — приведение к нулю среднего значения спектральных отсчетов на каждой длине волны.

Для всех образцов исследуемых германатных стекол и стеклокерамик зависимость объясненной дисперсии от количества главных компонент показала достаточность одномерного пространства главных компонент, на которое приходится не менее 98.9% суммарной по всем главным компонентам дисперсии, для решения задачи поиска выбросов. Выбранное одномерное пространство главных компонент соответствует физическим условиям проведения эксперимента, когда единственным изменяющимся параметром является температура.

При рассмотрении температурной зависимости счетов спектров флуоресценции исследуемых образцов германатных стекол в первую главную компоненту были

Таблица 3. Параметры аппроксимации зависимости счетов в первую главную компоненту спектров флуоресценции иттербий-эрбиевых германатных стекол и стеклокерамик

Образец	Количество измерений после удаления выбросов	Коэффициент корреляции аппроксимации R^2	Среднеквадратичная ошибка аппроксимации $RMSE$, К
Стекло 1	71	0.9998	0.0049
Стекло 2	57	0.9994	0.0065
Стекло 3	48	0.9996	0.0058
Стекло 4	67	0.9997	0.0043
Стекло 5	45	0.9994	0.0028
Стекло 6	42	0.9996	0.0028
Стекло 7	61	0.9995	0.0081
Керамика 0	52	0.9999	0.0053
Керамика 1	52	0.9999	0.0078
Керамика 2	52	0.9996	0.0098
Керамика 3	52	0.9996	0.0131
Керамика 4	52	0.9990	0.0193
Керамика 6	52	0.9998	0.0057

выявлены выбросы, не укладывающиеся в общую зависимость, описываемую аппроксимацией счетов полиномом второй степени. Таким образом, применение PCA позволяет существенно понизить требования к используемой аппаратуре путем обнаружения выбросов в измерениях спектров еще до построения многопараметрической модели.

При исследовании германатных стеклокерамик для проведения корректного сравнения качества моделирования было оставлено одинаковое количество спектров флуоресценции, определенное найденным на предварительном этапе анализа спектров методом PCA максимальным количеством из 19 выбросов, пришедшимся на керамику 3. Поэтому для построения многопараметрических моделей использовались по 52 спектра флуоресценции керамик.

Для оценки качества экспериментальных данных приведем сводную табл. 3 результатов поиска выбросов и аппроксимации зависимости счетов в первую главную компоненту от температуры для германатных стекол и стеклокерамик.

Высокие значения коэффициента корреляции и малые среднеквадратичные ошибки показывают хорошее качество полученных экспериментальных данных и их пригодность для проведения многопараметрической калибровки температуры по нормированным спектрам флуоресценции с помощью проекции на латентные структуры (PLS — projection to latent structures or partial least squares) [16]. Для построения регрессионной модели набор спектров для каждого исследуемого образца был

разделен на обучающую и проверочную выборку в приблизительной пропорции 1 к 2 с помощью метода, основанного на иерархическом кластерном анализе счетов в евклидовом пространстве первой главной компоненты [17]. После этого по минимальному значению среднеквадратичной ошибки предсказания температуры в проверочной выборке:

$$RMSE_P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (T_{P,i} - T_{M,i})^2}{k}}$$

(k — количество спектров в проверочной выборке, T_P и T_M — предсказанная и измеренная температуры) было определено оптимальное для калибровки количество латентных структур.

Все дальнейшие этапы построения многопараметрической калибровки будут проиллюстрированы на примере керамики 6, поэтому укажем, что минимальное значение $RMSE_P$ для этого образца достигается для 4 латентных структур.

Для применения метода интервальной проекции на латентные структуры (iPLS — interval PLS) [18] минимальная ширина окна (количество смежных спектральных переменных) должна на единицу превышать количество латентных структур. Будет использован метод поиска комбинации сдвигающихся окон (scmwiPLS — searching combination of moving windows iPLS) [19] — одна из модификаций iPLS. Положение первого спектрального интервала задается минимальной среднеквадратичной

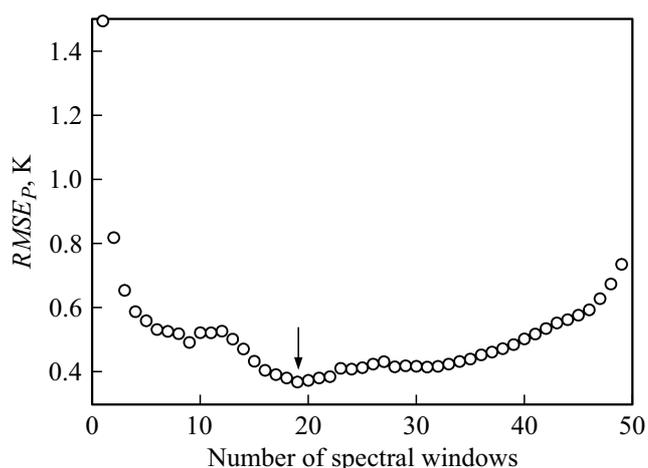


Рис. 1. Зависимость среднеквадратичной ошибки калибровки температуры $RMSEP$ в проверочной выборке спектров флуоресценции керамики 6 от количества спектральных окон шириной 5 переменных.

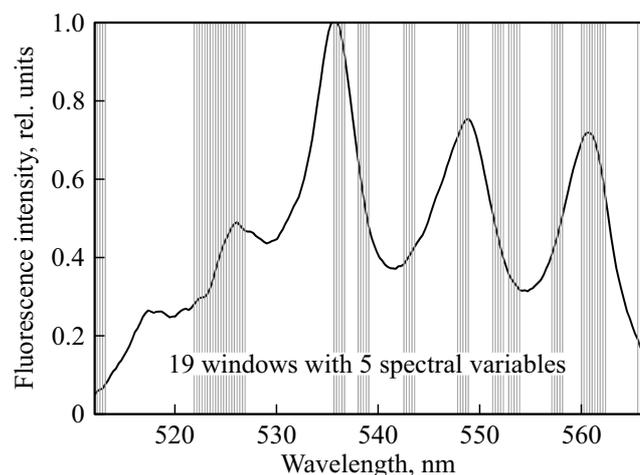


Рис. 2. 19 интервалов (95 переменных) в спектрах зеленой флуоресценции керамики 6, калибровка температуры по которым характеризуется минимальной среднеквадратичной ошибкой.

ошибкой калибровки при разделении всего используемого спектрального диапазона на последовательные непересекающиеся интервалы, по каждому из которых проводится отдельное моделирование. Второй интервал последовательно сдвигается в пределах всего диапазона измерений и объединяется с первым также при выполнении условия минимальности величины $RMSEP$ для модели, построенной по объединенному множеству спектральных переменных. Процедура продолжается до исчерпания всех спектральных переменных, так как ведется поиск глобального минимума зависимости величины $RMSEP$ от количества учитываемых в калибровке спектральных переменных. В случае спектров зеленой флуоресценции образца керамики 6 глобальный минимум соответствует объединению 19 интервалов или

95 спектральным переменным (рис. 1), представленным вместе с примером спектра флуоресценции при температуре 372.0 K на рис. 2.

На рис. 3 показано соотношение между предсказанной с помощью *scmwiPLS* и измеренной температурами для обучающей и проверочной выборок в спектрах флуоресценции керамики 6. В качестве критерия качества многопараметрической модели используем значение остаточного отклонения предсказания калибровки $RPDC$ (Residual Predictive Deviation for Calibration) [20], определяемого как отношение среднеквадратичного отклонения температуры в проверочной выборке к $RMSEP$. Для керамики 6 $RPDC = 102.8$, что существенно превосходит значение 3, которое характеризует хорошее качество моделирования. Величина относительной ошибки предсказания температуры по проверочной выборке для керамики 6 представлена на рис. 4 и не превышает 0.2%.

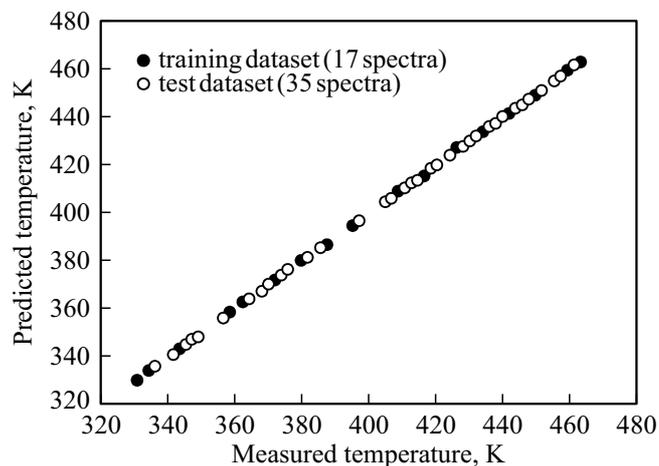


Рис. 3. Соотношение между температурой, предсказанной с помощью метода *scmwiPLS* по спектрам флуоресценции керамики 6, и измеренной температурой. $RMSEP = 0.37$ K, $RPDC = 102.8$.

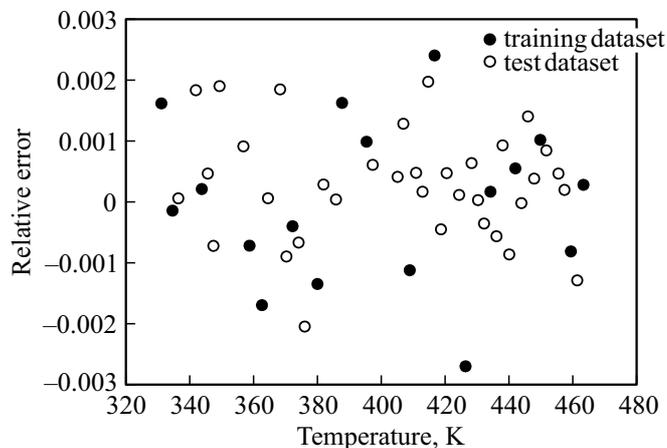


Рис. 4. Относительная ошибка калибровки температуры по спектрам флуоресценции керамики 6.

Таблица 4. Параметры калибровки температуры по спектрам зеленой флуоресценции исследуемых образцов германатных стекол и стеклокерамик

Образец	<i>RMSEP</i> , К	<i>RPD_c</i>	Относительная ошибка, не более, %
Стекло 1	1.02	37.1	0.47
Стекло 2	1.62	24.4	0.98
Стекло 3	2.28	15.5	0.84
Стекло 4	1.11	34.2	0.84
Стекло 5	1.08	33.1	0.65
Стекло 6	0.79	46.4	0.59
Стекло 7	1.61	20.9	1.03
Керамика 0	0.46	72.6	0.37
Керамика 1	0.37	85.0	0.22
Керамика 2	0.80	46.4	0.43
Керамика 3	0.40	98.2	0.23
Керамика 4	1.11	30.9	0.54
Керамика 6	0.37	102.8	0.20

В табл. 4 приведены рассмотренные параметры качества калибровки температуры по спектрам флуоресценции всех исследованных образцов германатных стекол и стеклокерамик.

Заключение

Итак, на основании трех параметров качества (среднеквадратичная ошибка калибровки, остаточное отклонение предсказания для проверочной выборки и относительная ошибка предсказания) многопараметрических моделей калибровки температуры по спектрам зеленой ап-конверсионной флуоресценции германатных стекол и стеклокерамик, активированных ионами эрбия и иттербия, можно сделать вывод, что наиболее подходящими для применения в качестве чувствительных элементов флуоресцентных термодатчиков являются керамики $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-Yb}_2\text{O}_3\text{-BaO-La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$, $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ и $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO-La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ с близкими параметрами моделей: среднеквадратичная ошибка < 0.4 К, остаточное отклонение превышает 85 и относительная ошибка менее 0.23%. Калибровочная модель, построенная по 95 спектральным переменным для германатной стеклокерамики с добавлением оксида магния, является наилучшей. Среднеквадратичная ошибка по ее спектрам не превышает 0.37 К, остаточное отклонение предсказания для проверочной выборки > 102, а относительная ошибка не превышает 0.20%.

Можно предположить, что именно вследствие более структурированных спектров флуоресценции, в которых достаточно хорошо разрешены полосы, отвечающие переходам между штарковскими подуровнями рабочих уровней иона эрбия, германатные стеклокерамики обладают лучшими характеристиками как активная среда для датчиков температуры, использующих для калибровки многопараметрический метод проекции на латентные структуры с выбором спектральных переменных, по сравнению с германатными стеклами. Эта же причина позволяет надеяться на более успешное использование для калибровки температуры метода отношения интенсивности флуоресценции при переходах между штарковскими подуровнями двух термально связанных уровней [21], точность которого для свинцово-фторидных сред невысока [22].

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф20Р-342) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-58-00054 Бел-А).

Список литературы

- [1] Duarte F.J. Tunable laser applications. NY: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009. 480 p.
- [2] Shi W., Fang Q., Zhu X., Norwood R., Peyghambarian N. // Appl. Opt. 2014. V. 53. P. 6554–6568.
- [3] Mikami M., Watanabe H., Uheda K., Shimooka S., Shimomura Y., Kurushima T., Kijima N. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2009. V. 1. N 1. P. 1–10.
- [4] Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T. Industrial minerals & rocks: Commodities, markets, and uses. Littleton, CO, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2006. 1548 p.
- [5] Wang X., Liu Q., Bu Y., Liu C.-S., Liu T., Yan X. // RSC Advances. 2015. V. 5. N 105. P. 86219–86236.
- [6] Афанасьев В.П., Васильев В.Н., Игнатьев А.И., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А. // Оптический журнал. 2013. Т. 80. № 10. С. 69–79.
- [7] Dowell L.J., Gillies G.T., Allison S.W., Cates M.R. Thermal Phosphor Research Survey. Martin Marietta Energy Systems, Inc. Technical Report K/TS-11, 771 (U). 1986. P. 77.
- [8] Weinstein B.A. // Rev. Sci. Instr. 1986. V. 57. P. 910–913.
- [9] Outis M., Laia C., Oliveira M., Monteiro B., Pereira C.A. // Chem. Plus. Chem. 2020. doi 10.1002/cplu.202000034.
- [10] Kolesnikov I.E., Kalinichev A.A., Kurochkin M.A., Golyeva E.V., Terentyeva A.S., Kolesnikov E.Yu., Lähderanta E. // Scientific Reports. 2019. V. 9. P. 2043–2056. doi 10.1038/s41598-019-38774-6
- [11] Klinkov V., Aseev V.A., Semench A., Tsimerman E. // Sensors and Actuators, A: Physical. 2018. V. 277. P. 157–162.
- [12] Lahoz F., Martín I.R., Soler-Carracedo K., Cáceres J.M., Gil-Rostra J., Yubero F. // J. Luminesc. 2019. V. 206. P. 492–497. doi 10.1016/j.jlumin.2018.10.103
- [13] Kochanowicz M., Dorosz D., Zmojda J., Dorosz J., Miluski P. // J. Luminesc. 2014. V. 151. P. 155–160.

- [14] *Ходасевич М.А., Асеев В.А.* // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 5. С. 713–717.
- [15] *Esbensen K.H., Geladi P.* // Comprehensive Chemometrics. 2009. V. 2. P. 211–226.
- [16] *Geladi P., Kowalski B.* // Analyt. Chim. Acta. 1986. V. 185. P. 1–17.
- [17] *Ходасевич М.А., Саскевич Н.А.* // Вести НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. 2018. Т. 54. № 1. С. 69–76.
- [18] *Norgaard L., Saudland A., Wagner J., Nielsen J.P., Munck L., Engelsen S.B.* // Appl. Spectr. 2000. V. 54. P. 413–419.
- [19] *Du Y.P., Liang Y.Z., Jiang J.H., Berry R.J., Ozaki Y.* // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 501. P. 183–191.
- [20] *Williams P.C., Sobering D.* // Near infrared spectroscopy: the future waves / Daves A.M.C, Williams P.C., editors. NIR Publications / Chichester, 1995. P. 185–188.
- [21] *Rai V.K., Rai S.B.* // Spectrochimica Acta. Part A. 2007. V. 68. P. 1406–1409.
- [22] *Ходасевич М.А., Асеев В.А., Варакса Ю.А., Колобкова Е.В., Синицын Г.В.* // Materials Physics and Mechanics. 2015. V. 24. P. 18–23.