

*На правах рукописи*



**Тютрин Александр Александрович**

**ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ СРЕД  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Иркутск – 2023

Работа выполнена в Иркутском филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет».

**Научный руководитель:** **Мартынович Евгений Фёдорович**, доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Полисадова Елена Федоровна**, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная школа новых производственных технологий, отделение материаловедения, профессор

**Шендрик Роман Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики монокристаллов, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится «18» октября 2023 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.2.306.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Иркутский государственный университет" по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета и на сайте [www.isu.ru](http://www.isu.ru).

Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Ю.В. Аграфонов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время, в период интенсивного развития наноэлектроники, оптоэлектроники, наномедицины и фотоники наблюдается большой интерес к созданию люминесцирующих сред методами плазменной обработки [1–6]. Несмотря на многолетние исследования взаимодействия плазмы с веществом, до сих пор остаются нераскрытыми некоторые механизмы образования центров люминесценции в веществе, что обусловлено как свойствами самого вещества, так и параметрами генерируемой плазмы.

Использование плазмы газового разряда для формирования люминесцирующих сред является актуальным и в определенных случаях предпочтительнее других методов за счет возможности широкого и гибкого изменения параметров плазмы и, соответственно, характеристик люминесцирующих сред. Например, свойства газоразрядной плазмы могут быть изменены за счет варьирования давления (от форвакуума до атмосферного), выбора рабочего газа, конфигурации разряда, материала и формы электродов, объема межэлектродного пространства), режима работы (пульсирующая плазма) и т.д. При соответствующих условиях облучения можно целенаправленно создать центры люминесценции в среде, отвечающие тем или иным требованиям, с целью их применения в научных и практических приложениях. Однако, для того, чтобы использовать их в этих приложениях, необходимо знать, какие именно центры люминесценции образуются при тех или иных условиях.

Исследование формирования люминесцентных сред плазменным методом можно условно разделить на две части. Одной из частей, к которой приковано внимание исследователей, является формирование плазменным методом люминесцирующего слоя на поверхности кристалла или композита. Другой же частью исследований является синтез люминесцентных наноразмерных частиц плазменным методом.

Наиболее актуальными и новыми работами, направленными на формирование люминесцирующих слоев в кристаллах и нанокристаллах под действием ионизирующего излучения, являются работы, посвященные исследованию поверхностных центров окраски [4; 7–11]. Интерес в данном случае заключается в том, что при определенных условиях поверхностные центры окраски имеют отличающиеся спектры излучения или поглощения, в сравнении с объемными центрами окраски, в силу действия размерного фактора. Поэтому при воздействии на такие объекты ионизирующей радиации необходимо учитывать особенности образования радиационных дефектов в поверхностных слоях образцов.

Однако исследований, посвященных изучению формирования поверхностных центров окраски в кристаллах под действием плазмы газового разряда, в частности плазмы тлеющего разряда, недостаточно. Не ясен механизм их образования под действием плазмы. Также, не исследовано влияние размерного эффекта на люминесцентные свойства поверхностных центров окраски.

Таким образом, в первой части диссертационной работы исследуется формирование тонких люминесцирующих слоёв на основе центров окраски (ЦО) в кристаллах фторида лития (LiF) в плазме газового разряда.

Выбор такого кристалла обусловлен тем, что щелочно-галогидные кристаллы, к которым относится и фтористый литий, являются наиболее изученными, имеют простой химический состав и простую кристаллическую структуру. Поэтому для исследования механизмов новых явлений или изучения новых свойств, полезно использовать подобные хорошо изученные в других отношениях среды. Определенные центры окраски в кристаллах LiF являются фотостабильными при комнатной температуре.

Другой же частью исследований является синтез люминесцентных наномикрочастиц плазменным методом. Интерес исследователей обусловлен уникальными свойствами плазмы газового разряда, что позволяет использовать его в синтезе как неорганических, так и органических люминесцентных наноструктур самых разных материалов. В качестве прекурсоров могут быть использованы твердые мишени, микрочастицы, жидкости и газы.

Однако, в настоящее время исследования сфокусированы на поисках и разработках методов синтеза нетоксичных, биосовместимых люминесцентных наноструктур. Это объясняется бурным развитием наномедицины, с целью применения этих наноструктур в сфере визуализации биологических тканей и доставке в них лекарственных средств. Наиболее актуальными работами являются исследования синтеза люминесцентных углеродных наноточек (УНТ), поскольку они экологичны и биосовместимы с тканями живых организмов. Кроме того, углеродные наноточки находят применение в качестве светоизлучающей среды в светодиодах и в других фотонных приложениях.

Исследование синтеза углеродных наночастиц плазменным методом началось относительно недавно и отражено в следующих работах [6; 12–15]. На основе анализа этих работ был сделан вывод, что плазменный метод является эффективным способом синтеза люминесцентных наночастиц. Однако механизм образования и природа центров люминесценции, полученных таким методом, остаются дискуссионными, нераскрытыми. В частности, не раскрыт мультиэкспоненциальный характер затухания люминесценции, отсутствует соответствие между центрами люминесценции и постоянными времени её затухания. Отчасти это связано с использованием исследователями разных прекурсоров и химических реагентов, а также с разными условиями генерации плазмы.

На основе этого, вторая часть диссертационной работы посвящена исследованию синтеза люминесцентных углеродных наночастиц плазмой газового разряда.

### **Цель и задачи исследования**

**Цель работы** — исследование механизмов формирования наноразмерных люминесцирующих конденсированных сред под действием плазмы газового разряда и изучение их свойств. В качестве изучаемых сред были выбраны два существенно различных материала: ионный кристалл, фторид лития, для создания на его основе

поверхностных наноразмерных люминесцирующих слоёв и широко распространенный моносахарид, глюкоза, используемая в качестве прекурсора для синтеза люминесцентных углеродных наночастиц. Такой выбор различных материалов позволяет более широко раскрыть возможности плазменных технологий для создания люминесцирующих наноразмерных конденсированных сред.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

- подготовить обзор возможных методов применения плазмы для создания люминесцирующих сред, провести их анализ и выявить перспективные направления исследования;
- произвести разработку установок для генерации плазмы газового разряда с целью их применения для формирования люминесцирующих сред;
- исследовать спектрально-кинетические характеристики созданных люминесцентных сред;
- раскрыть механизм формирования и свойства поверхностных центров окраски в кристаллах фторида лития под действием плазмы газового разряда;
- выявить механизм фотолюминесценции и исследовать свойства углеродных наночастиц, образованных под действием плазмы газового разряда;
- провести обобщение полученных результатов исследований.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Формирование центров окраски в кристаллах LiF в плазме тлеющего разряда в воздушной среде происходит преимущественно под действием фотонов ВУФ-излучения, а не за счет взаимодействия электронов и ионов разряда с электронной подсистемой кристалла.
2. Спектрально-кинетические характеристики люминесценции агрегатных  $F_2$  и  $F_3^+$  центров окраски, сформированных в приповерхностном слое кристаллов фторида лития, облучением электронами с энергиями  $\leq 100$  эВ, проникающими на глубину менее 1 нм, аналогичны соответствующим характеристикам тех же центров, находящихся в объеме кристалла.
3. Кратковременный компонент люминесценции с постоянной времени затухания менее 1 нс относится к кислородсодержащим функциональным группам, в частности к карбонильной функциональной группе C=O на поверхности углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом из раствора глюкозы.

## **Научная новизна исследования**

Впервые показано, что центры окраски на поверхности кристаллов фторида лития, помещенных в плазму тлеющего разряда в воздухе низкого давления, генерируются под действием ВУФ излучения тлеющего разряда, а не за счет взаимодействия электронов и ионов разряда с электронной подсистемой кристалла. Впервые разработан и применен термолюминесцентный способ исследования пространственного распределения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения в тлеющем разряде и определены области, оптимальные для облучения исследуемых кристаллов фторида лития с целью образования в них центров окраски. Показано, что тлеющий разряд может быть успешно использован для создания тонких люминесцирующих слоев в научных и технических приложениях. Установлен экспериментальный факт, состоящий в том, что агрегатные центры окраски, образованные при облучении кристаллов LiF низкоэнергетическими электронами, проникающими на глубину менее 1 нм, имеют спектрально-кинетические характеристики, аналогичные соответствующим характеристикам объемных центров.

В ходе исследования мультиэкспоненциальной кинетики затухания люминесценции углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом, было впервые показано, что кратковременный компонент люминесценции  $\tau < 1$  нс относится к кислородсодержащим функциональным группам, в частности к карбонильной функциональной группе C=O на поверхности углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом из раствора глюкозы.

## **Научная и практическая значимость работы**

1. Выявлено, что областями максимальной интенсивности ВУФ излучения являются приэлектродные области разряда в широком диапазоне давлений и напряжений, а также положительный столб при высоком напряжении. Данные результаты имеют значение для формирования центров окраски в поверхностном слое кристаллов с широкой запрещенной зоной и могут быть применены для управления величиной концентрации создаваемых центров окраски путем выбора положения кристалла в разряде. Тлеющий разряд может быть успешно использован для создания тонких люминесцирующих слоев в научных и технических приложениях.

2. Впервые проведен синтез углеродных наноточек на основе глюкозы микроплазменным методом при атмосферном давлении. Данный способ синтеза экологичных и биосовместимых углеродных наночастиц может быть использован в бионанотехнологиях, а также в других оптических приложениях.

3. В работе показано, что значительный вклад в люминесценцию обусловлен кислородсодержащими функциональными группами на поверхности углеродных наноточек. Этот результат можно использовать для регулирования интенсивности люминесценции за счет окислительно-восстановительных реакций в растворе.

## **Методология и методы исследования**

**Объектом исследования** являются окрашенные нанослои кристалла фторида лития и углеродные наночастицы, а **предметом исследования** являются их люминесцентные свойства и механизмы образования в газоразрядной плазме.

Для исследования люминесцентных свойств образовавшихся нанослоев и наночастиц использовался метод лазерной люминесцентной спектроскопии с временным разрешением.

Для исследования аксиального распределения вакуумного ультрафиолетового излучения в плазме тлеющего разряда применялся метод термостимулированной люминесценции.

## **Личный вклад автора**

Автор работы внес основной вклад в разработку и изготовление экспериментальных установок, планирование и проведение экспериментов, интерпретацию экспериментальных результатов, провел модельные расчёты, сформулировал защищаемые положения.

## **Достоверность**

Достоверность полученных результатов подтверждается построением адекватных теоретических моделей, использованием апробированных методов исследования, применением современного прецизионного экспериментального оборудования и поверенных средств измерений, воспроизводимостью результатов измерений и анализом их погрешностей.

Исследования, отражённые в диссертации, выполнены в соответствии с планами научных исследований ИФ ИЛФ СО РАН и ИГУ, в том числе, по грантам РФФИ. Основные результаты диссертационной работы были получены и прошли экспертную оценку в рамках реализации проектов:

1. Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг., проект № 0307–2016–0004 «Новые предельно чувствительные люминесцентные методы исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом».

2. Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2025 гг., проект № 0243–2021–0004 «Прецизионные люминесцентные методы в лазерной физике и нанофотонике».

## **Апробация результатов исследования**

Материалы работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

- XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (р. Бурятия, п. Аршан, ЛЛФ-2016);

- Конкурс-конференция аспирантов и молодых ученых ИЛФ СО РАН 2016; **Диплом II степени.**
- XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (р. Бурятия, п. Аршан, ЛЛФ-2018); **Диплом III степени.**
- VIII International Symposium “Modern Problems of Laser Physics” (MPLP-2018) and International school on laser physics and photonics for young scientists (Novosibirsk, 2018);
- International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018): 18th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. (Tomsk, 2018);
- XVII Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, ЛЛФ-2019);
- 14th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications (GDP 2019) (Tomsk, 2019);
- International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020 online): 19th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, Tomsk, 2020; **Диплом I степени.**
- XVIII Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, ЛЛФ-2021);
- The IX International Symposium and Young Scientists School Modern Problems of Laser Physics, Novosibirsk, 2021;
- IX Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина, (Екатеринбург, 16 – 20 мая 2022 г.); **Диплом за лучший дистанционный доклад.**
- XVIII Российское совещание по экспериментальной минералогии (Иркутск, 2022), секция «Рост и свойства кристаллов, минеральные наносистемы»;
- Всероссийская научная конференция с международным участием - Енисейская фотоника-2022 (Красноярск, 2022). **Диплом III степени.**

### **Публикации**

Основные результаты исследований, изложенные в работе, опубликованы в 6 статьях в журналах из списка рекомендованных ВАК и в зарубежных журналах, индексируемых международными базами Scopus, WOS.

### **Структура и объем диссертации**

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора по теме исследования и списка использованной литературы из 178 наименований. Работа содержит 140 страниц машинописного текста, 67 рисунков и 15 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи диссертации, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, представлены положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации результатов работы.

**В первой главе** представлен литературный обзор применения плазмы для создания люминесцирующих сред. Рассмотрены способы генерации плазмы, механизмы, способствующие формированию люминесцирующих сред, а также различные методы и способы их формирования.

На основе литературного обзора были выбраны следующие перспективные направления исследования:

- Формирование тонких люминесцирующих слоев наноразмерного масштаба;
- Синтез экологичных и биосовместимых люминесцентных наночастиц.

Первая часть диссертационной работы посвящена исследованию формирования поверхностного люминесцирующего слоя на основе центров окраски в кристаллах фторида лития (LiF) в плазме тлеющего разряда.

Вторая часть диссертационной работы посвящена синтезу люминесцентных углеродных наночастиц микроплазменным методом при атмосферном давлении.

**Во второй главе** представлена методика и техника эксперимента. Показана разработка и реализация двух экспериментальных установок для создания наноразмерных люминесцентных сред в плазме газового разряда, приведены основные их особенности и свойства. Для детального исследования люминесцентных свойств материалов использован и описан принцип работы конфокального люминесцентного сканирующего микроскопа с временным разрешением PicoQuant MicroTime 200 и входящий в его состав оптический микроскоп Olympus IX 71. MicroTime 200 позволяет изучать пространственное распределение характеристик люминесценции в прозрачных образцах, локальную временную кинетику люминесценции. Для измерения спектров люминесценции облученных образцов использовался оптический спектрометр Ocean Optics QE65000. Описана подготовка к оптическим измерениям исследуемых образцов.

**В третьей главе** были рассмотрены основные принципы и механизмы радиационного дефектообразования в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) под воздействием ионизирующего излучения. Были описаны основные оптические свойства некоторых ЩГК. Для проведения исследований в качестве щелочно-галоидного кристалла был выбран кристалл фторида лития. Были рассмотрены спектрально-кинетические характеристики центров окраски в LiF: полосы поглощения и излучения, кинетика их люминесценции и т.д.

Была показана актуальность использования центров окраски, сформированных как в объеме, так и на поверхности кристалла в различных бытовых и научно-технических приложениях. Особое внимание было уделено поверхностным центрам

окраски. Была показана их трехмерная модель. Были описаны причины, по которым поверхностные центры окраски должны иметь отличные спектрально-кинетические характеристики. Было выявлено, что полосы поглощения и излучения в силу наноразмерных факторов (разной кинетической и потенциальной энергии, межионного расстояния, параметра Хуанга-Риса и т.д) должны иметь отличные спектральные характеристики. Данные предположения были подкреплены ссылками на работы, подтверждающие существование таких центров окраски.

Было исследовано применение плазмы тлеющего разряда для формирования поверхностных центров окраски в кристаллах фторида лития в зависимости от размещения в характерных областях тлеющего разряда.

В ходе исследования было проведено несколько экспериментов, их суть заключалась в том, что мы размещали и выдерживали образцы в наиболее характерных и часто наблюдаемых областях тлеющего разряда, а именно в положительном столбе (плазма) и в области темного фарадеевского пространства. Были измерены и проанализированы спектрально-кинетические характеристики люминесценции индуцированных центров окраски. Для выявления механизма окрашивания кристаллов в тлеющем разряде, проводилось исследование вклада электронов, ионов и УФ-излучения в дефектообразование. Уместно предположить, что если ускоренные электроны вносят основной вклад в дефектообразование, которые в свою очередь перемещаются от катода к аноду, то «катодные» стороны (стороны, ориентированные к катоду) кристаллов должны были бы иметь интенсивности фотолюминесценции, превышающие интенсивности «анодных» сторон кристаллов при условии, что энергии электронов будет достаточно, чтобы создавать радиационные дефекты в кристалле. Но, реальная картина отличается от предполагаемой.

На рис. 1 представлены 4 спектра люминесценции двух пластинок LiF (один спектр для каждой из сторон образца), подвергнутых воздействию излучения различных областей, тлеющего разряда при напряжении  $U_{A-K} = 1,6$  кВ и токе  $I_{A-K} = 1,2$  мА. На рис. 2 представлена кинетика люминесценции центров окраски для анодной стороны положительного столба тлеющего разряда, измеренная на конфокальном люминесцентном микроскопе MicroTime 200.

По характеристикам спектров и кинетики люминесценции установлено, что в кристаллах, в основном, образуются два типа центров окраски, а именно  $F_2$  и  $F_3^+$  центры, которые имеют максимумы полос свечения 530 и 680 нм, соответственно, и постоянные времена затухания 6,8 и 17,8 нс, что в пределах погрешности эксперимента совпадают с известными значениями этих величин [16]. Величины постоянных времени затухания для других сторон кристалла имеют близкие значения около 7 и 18 нс.

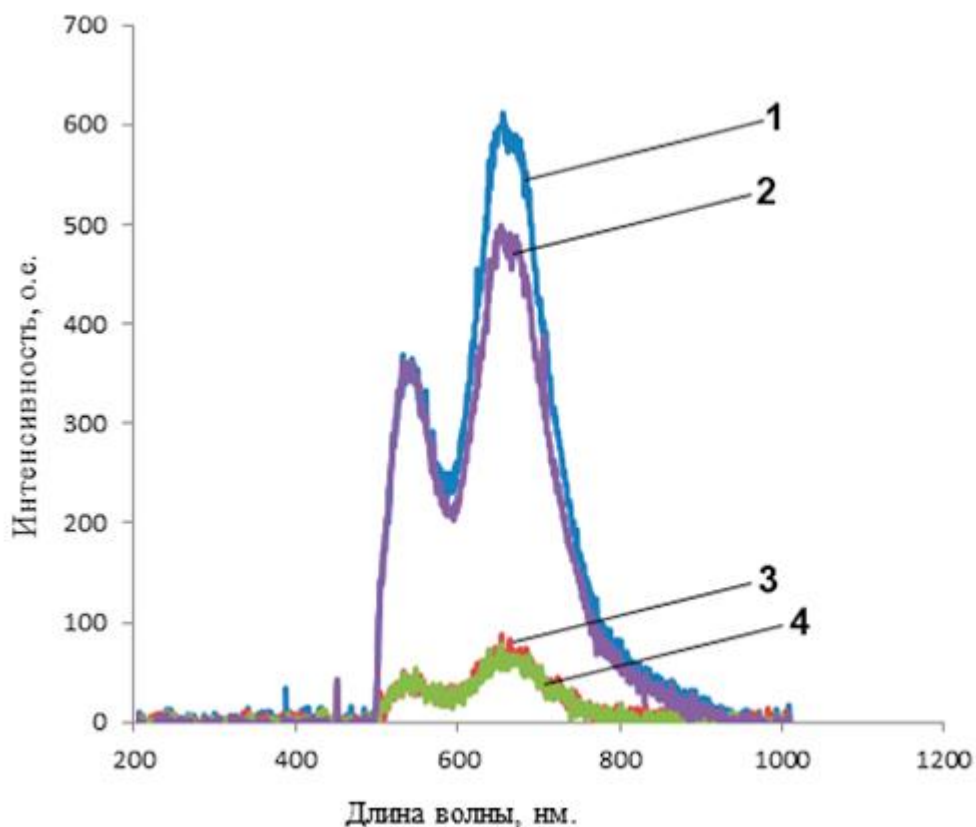


Рисунок 1 — Спектр люминесценции кристаллов LiF с длиной волны возбуждения 470 нм в зависимости от расположения в тлеющем разряде. Фильтр 500 нм.

- 1 – анодная сторона (ориентированная к аноду), расположенная в положительном столбе;
- 2 – катодная сторона, расположенная в темном фарадеевом пространстве;
- 3 – катодная сторона, расположенная в положительном столбе;
- 4 – анодная сторона, расположенная в темном фарадеевом пространстве;

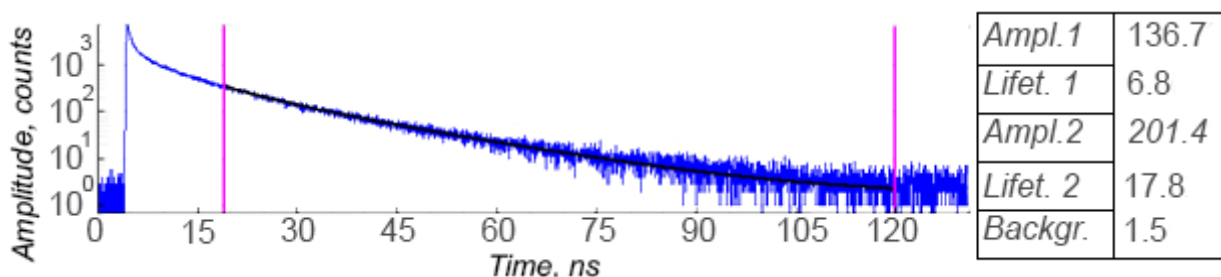


Рисунок 2 — Кинетика люминесценции центров окраски при пикосекундном лазерном возбуждении

Показано, что наибольшая концентрация люминесцирующих дефектов при облучении достигается для кристаллов, расположенных в приэлектродных областях и при относительно высоких напряжениях в области первой страты положительного столба.

Соответственно, можно утверждать, что образование центров окраски в кристалле происходит за счет фотонного воздействия, а не от электронного и ионного воздействия.

Для того, чтобы это подтвердить в ходе работы было исследовано аксиальное распределение интенсивности ВУФ излучения тлеющего разряда в воздухе в зависимости от давления и напряжения, посредством термолюминесцентного метода используя термолюминофор  $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$  чувствительного к излучению в спектральной области менее 130 нм. Полученные результаты дают картину аксиального распределения интенсивности ВУФ излучения тлеющего разряда (рисунок 3). Интенсивность ВУФ излучения имеет максимальные значения в приэлектродных областях разряда в диапазоне давлений 50-530 Па и напряжений 1-3 кВ. Стратифицированный положительный столб тлеющего разряда также является областью интенсивного ВУФ излучения при высоком напряжении.

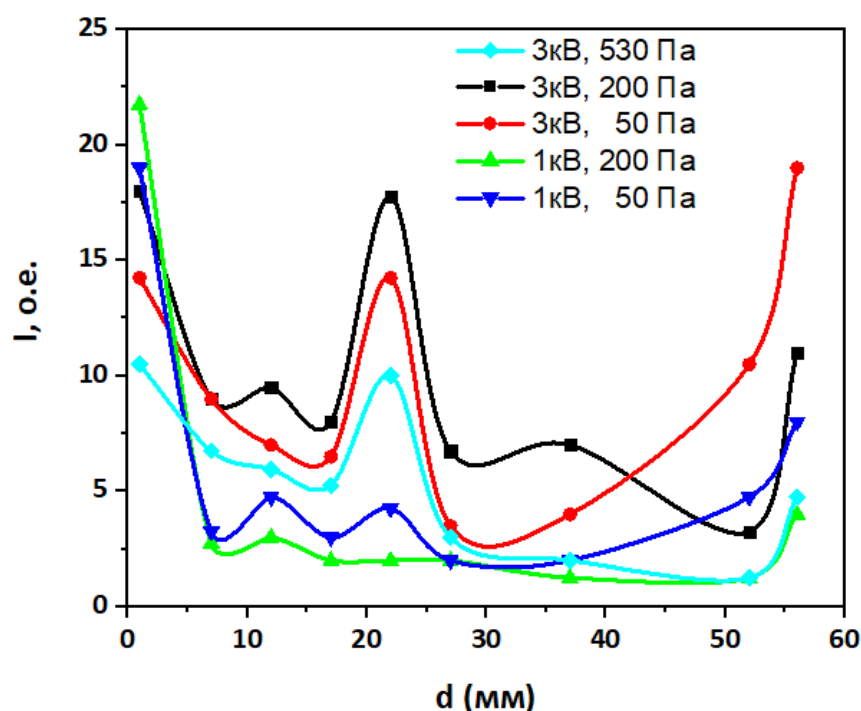


Рисунок 3 — Аксиальное распределение интенсивности ВУФ излучения тлеющего разряда при давлении 50, 200, 530 Па и напряжении 1 и 3 кВ (катод – слева, анод – справа)

Полученное аксиальное распределение интенсивности ВУФ излучения в тлеющем разряде позволяет объяснить результат эксперимента по формированию центров окраски в кристаллах LiF. Таким образом, основной вклад в образование центров окраски в кристалле вносит фотонный механизм, а именно, дефектообразование под действием ВУФ-излучения.

Тлеющий разряд может быть успешно использован для создания тонких люминесцирующих слоев в научных и технических приложениях.

**В главе 4** проведено исследование формирования поверхностных центров окраски в кристаллах LiF под действием низкоэнергетических электронных пучков. Мотивацией для проведения данного исследования являлась возможность регистрации поверхностных центров окраски, которые не были обнаружены при формировании в

плазме тлеющего разряда. Возможная причина отсутствия их регистрации заключается в том, что на фоне большой концентрации объемных центров окраски не удается выделить люминесцентный сигнал поверхностных центров. Для этого было проведено дополнительное исследование по формированию центров окраски на поверхности кристалла LiF с помощью пучков низкоэнергетических электронов, чтобы сформировать концентрацию поверхностных центров окраски больше или равной концентрации объемных центров.

В процессе работы также проводилась оценка глубины проникновения электронов в кристалл моделированием их траекторий в кристалле методом Монте-Карло с помощью программного пакета CASINO. Такая оценка была произведена, чтобы определить толщину окрашенного слоя кристалла, а также определить диапазон напряжения облучения при проведении экспериментов.

Из спектров люминесценции кристалла LiF, облученного электронами с энергиями 30 – 3000 эВ, что соответствует глубине проникновения  $\sim 0,2 - 150$  нм на основе моделирования в программном пакете CASINO, можно заключить, что в поверхностном слое кристалла LiF образуются классические центры окраски, а именно  $F_2$  и  $F_3^+$  центры. Т.е. на поверхности кристалла сформировались такие же центры окраски, которые формируются в объеме. Никаких отличий спектрально-кинетических характеристик между ними не было обнаружено.

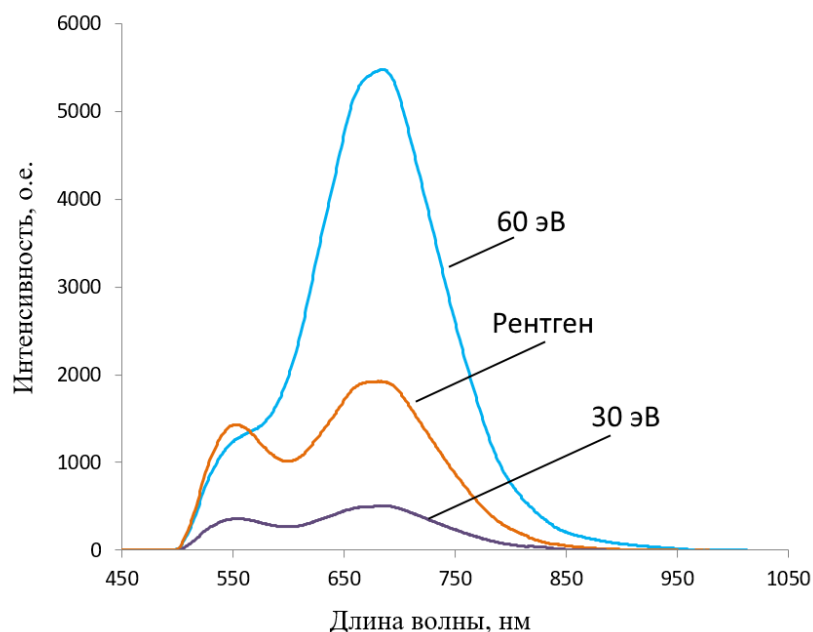


Рисунок 4 — Спектры люминесценции кристаллов LiF, возбуждаемой излучением с длиной волны 470 нм при энергиях электронов 30, 60 эВ и при облучении рентгеновским излучением. Фильтр 500 нм

Отсутствие поверхностных центров окраски с отличными спектрально-кинетическими характеристиками может быть обусловлено их преобразованием и/или разрушением при взаимодействии с молекулами веществ, содержащимися в атмосфере

**В главе 5** представлены результаты исследования механизмов формирования и люминесцентных свойств биосовместимых и экологичных углеродных наноточек микроплазменным методом из раствора глюкозы при атмосферном давлении.

В специальную стеклянную кювету был залит 40% раствор глюкозы (10 мл). На одном из концов кюветы в раствор был погружен цилиндрический графитовый стержень длиной 50 мм и диаметром 5 мм. На другом конце кюветы был размещен острый электрод из нержавеющей стали на расстоянии 1-2 мм над поверхностью раствора. С помощью регулируемого высоковольтного источника напряжения к электродам прикладывалось высокое напряжение, в результате чего на стальном электроде формировалась микроплазма.

На рисунке 5 представлены фотографии растворов, облученных в течении 0, 30, 60 и 120 минут при возбуждении на длине волны 365 нм светодиодным чипом. Интенсивность излучения растворов плавно растет с увеличением времени облучения, что свидетельствует об увеличении концентрации УНТ. Полученные растворы излучают в синем свете, что является типичным поведением для УНТ при возбуждении на длине волны 365 нм.

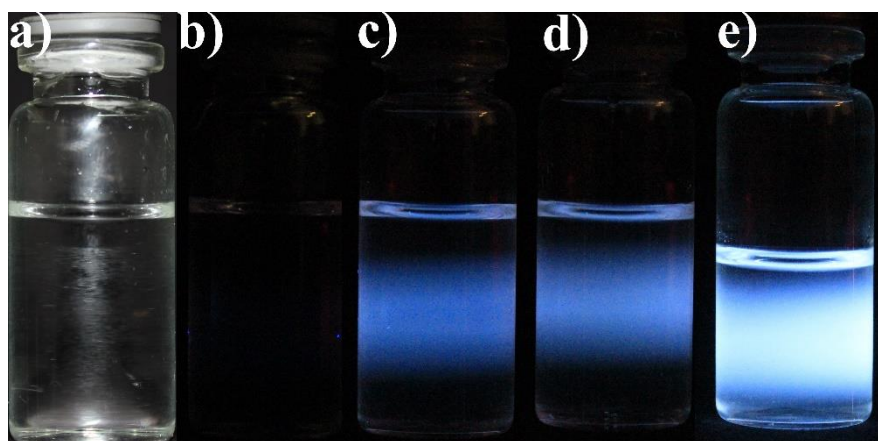


Рисунок 5 — Фотографии растворов углеродных наноточек при дневном освещении (а) и при возбуждении на длине волны 365 нм в зависимости от времени обработки б) 0, с) 30, d) 60, e) 120 минут

На рисунке 6 представлены спектры люминесценции синтезированных углеродных точек в течении 120 мин при возбуждении лазерами на длинах волн 375, 405, 470 и 532 нм при использовании световых фильтров 400, 430, 500 и 550 нм, соответственно.

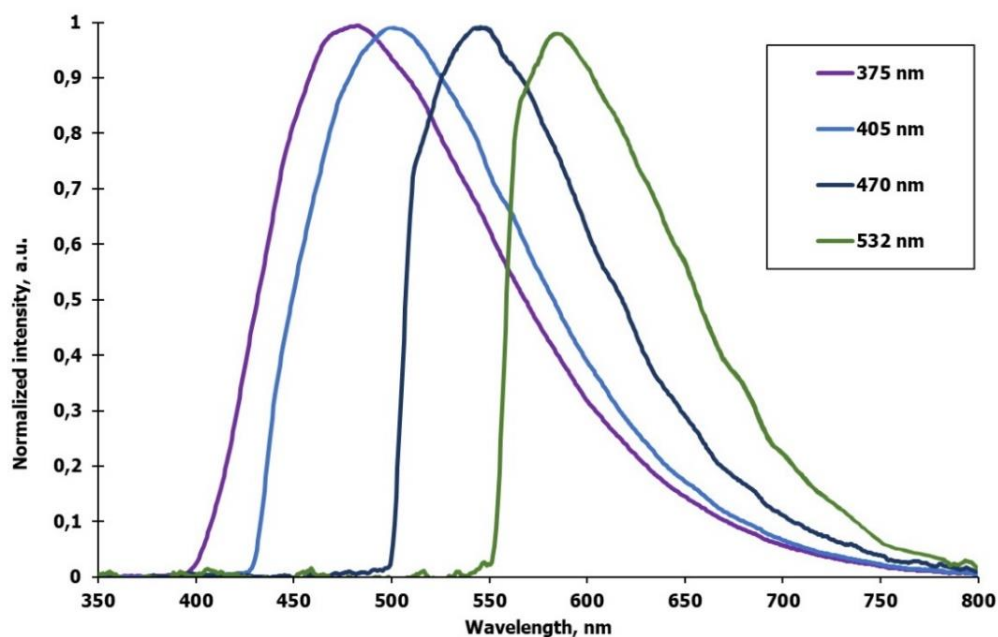


Рисунок 6 — Нормализованный спектр фотолюминесценции УИТ при лазерном возбуждении на длинах волн 375, 405, 470 и 532 нм

Используя программную декомпозицию (SymPhoTime, TimeHarp 200), мы обнаружили, что люминесценция углеродных точек при возбуждении лазерами с длинами волн 375, 405, 470, 532 нм имеет три экспоненциальных временных компонента. Константы времени затухания этих компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Процентное соотношение интегральных во времени интенсивностей компонентов люминесценции (A) и постоянные времени их затухания ( $\tau$ ) УИТ при лазерном возбуждении на разных длинах волн

$\lambda_{\text{exc}}$ , нм $\tau$ (нс) и A (%)	375	405	470	532
$\tau_1$ , нс	0.5	0.6	0.7	0.8
$A_1$ (%)	53	38	43	40
$\tau_2$ , нс	2.1	2.0	2.2	2.4
$A_2$ (%)	40	52	47	47
$\tau_3$ , нс	6.5	5.8	6.2	6.0
$A_3$ (%)	7	10	10	13

Несмотря на продолжительное исследование углеродных наночастиц в настоящий момент нет единого и четкого объяснения механизма фотолюминесценции. Дискуссии ведутся до сих пор [17]. Однако известно, что фотолюминесценция углеродных наночастиц в основном может быть определена следующими механизмами: квантово-размерным эффектом и поверхностными состояниями, которые отвечают за присутствие функциональных групп, связанных с углеродом.

Для интерпретации механизмов фотолюминесценции углеродных точек необходимо было получить распределение частиц по размеру.

Для этого мы определили ширину запрещенной зоны, синтезированных углеродных частиц с помощью уравнения Тауса :

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g^{bulk})^n \quad (1),$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $h\nu$  – энергия фотонов,  $E_g^{bulk}$  – ширина запрещенной зоны материала,  $n$  имеет значение  $1/2$  для прямозонных и  $2$  для непрямозонных переходов. Известно, что аморфный углерод и графит имеют нулевую ширину запрещенной зоны. Однако, в работах [18–20] было оценено и апробировано значение ширины запрещенной зоны материала для углеродных частиц, которое составляет  $\sim 1,9$  эВ. Также, в нашей работе для углеродных частиц использовалось значение  $n=1/2$ , потому что это значение имеет хорошее согласие с экспериментом [18; 21–23]. Используя спектр поглощения синтезированных углеродных частиц и уравнение Тауса, мы получили ширину запрещенной зоны частиц, которая составляет  $\sim 5,5$  эВ (рисунок 7).

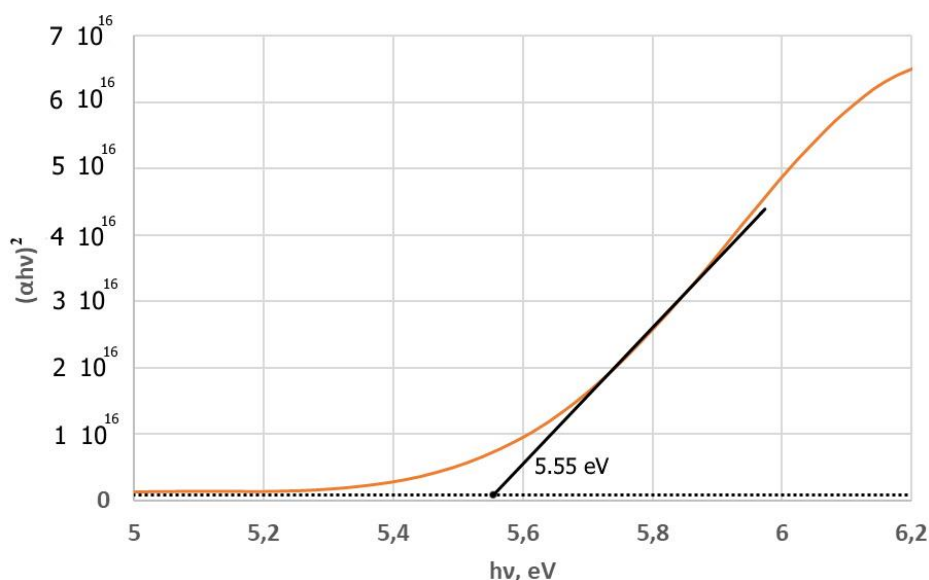


Рисунок 7 — Метод определения ширины запрещенной зоны кривой Тауса

Средний размер синтезированных частиц может быть оценен из уравнения Брюса, основанного на модели эффективной массы [24]:

$$E^* \cong E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left( \frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_e m_0} \right) - \frac{1.8e}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r} \quad (2)$$

где  $E^*$  - ширина запрещенной зоны,  $E_g^{\text{bulk}}$  – ширина запрещенной зоны материала,  $r$  – радиус частицы,  $m_e$  and  $m_h$  – эффективные массы электрона и дырок,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  – постоянная диэлектрической проницаемости.

Используя среднюю ширину запрещенной зоны углеродных частиц полученную из уравнения Тауса, и уравнение (2), мы вычислили средний размер частиц предполагая, что  $E_g^{\text{bulk}} = 1,9$  эВ,  $m_e = m_h = 0.035m$  [18]. Средний размер (диаметр) синтезированных частиц составляет  $\sim 4,7$  нм.

Сравнение с экспериментальными результатами показало, что модель Брюса дает более корректные результаты, чем другие модели [25].

Другим альтернативным методом определения размера синтезированных частиц является анализ неоднородного уширения, наблюдаемого в спектре оптического поглощения наночастиц. Этот метод был предложен Pesika и др., [26; 27] и апробирован многими другими исследователями [28; 29]. Pesika и др., утверждают, что распределение частиц по размеру можно получить предполагая, что поглощение  $A$  при любой длине волны относится ко всему объему частиц с радиусом больше или равном размеру, соответствующему краю поглощения. Тогда распределение частиц по размеру будет описываться следующим уравнением [27]:

$$n(r) \cong -\frac{dA/dr}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (3)$$

На рисунке 8 показано нормализованное распределение частиц по размеру, полученное с использованием уравнений (2) и (3) из спектров поглощения синтезированных углеродных наноточек для образцов с разным временем микроплазменной обработки (30, 60, 120 мин, соответственно).

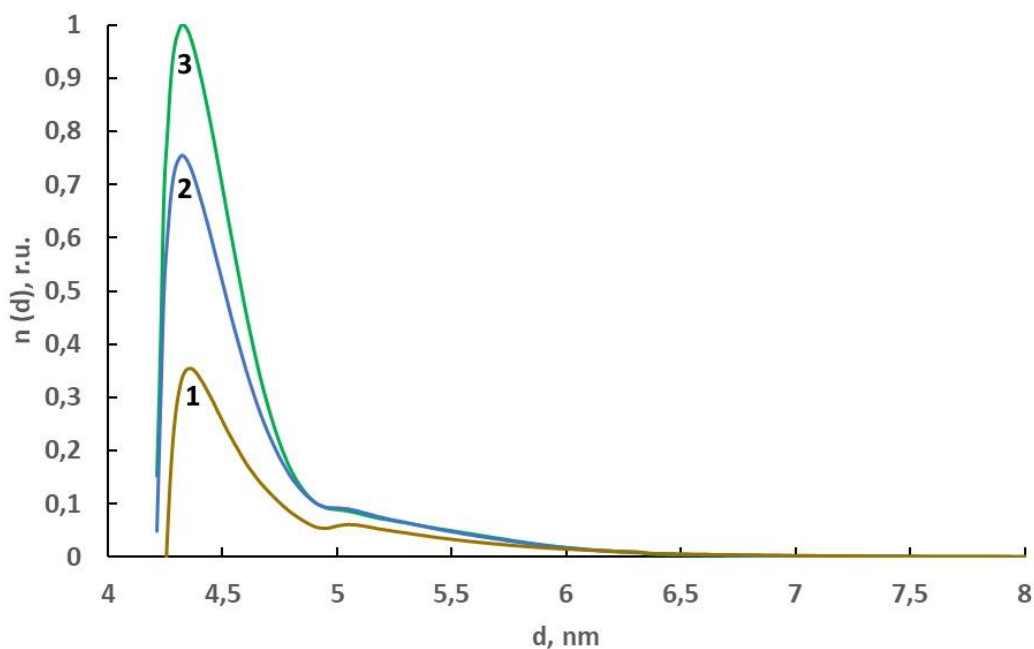


Рисунок 8 — Нормализованное распределение частиц по размеру при разном времени облучения : 1 – 30 мин, 2 – 60 мин, 3 – 120 мин

Исходя из рисунка 8, мы можем заключить, что при микроплазменной обработке 40% раствора глюкозы преимущественно сформировались углеродные наночастицы размером  $\sim 4.4$  нм (4.2- 4.6 нм).

Объяснить фотолюминесценцию синтезированных углеродных наноточек только квантово-размерным эффектом невозможно. В силу того, что для их синтеза мы использовали плазменный метод, в процессе облучения создаются различные ионы ( $O_2^+$ ,  $N_2^+$ ), радикалы (NO,  $NO_2$ ) и молекулы, которые могут взаимодействовать с раствором, что может приводить к формированию наноточек с поверхностными состояниями.

Известно, что УНТ в большинстве случаев функционализированы кислородсодержащими группами (C=O, C-O, COOH, OH и т.д.) [30], которые играют важную роль в процессах люминесценции, по сути являясь поверхностными центрами свечения. Используя программную декомпозицию (SymPhoTime, TimeHarp 200), мы обнаружили, что люминесценция УНТ при возбуждении лазерами с длинами волн 375, 405, 470, 532 нм имеет три экспоненциальных временных компонента, что, например, может говорить о присутствии нескольких центров люминесценции. Такие центры люминесценции могут быть сформированы за счет кислородсодержащих групп на поверхности УНТ.

Одной из важных задач исследования свойств и механизмов люминесценции УНТ является идентификация и сопоставление центров люминесценции и временных параметров затухания люминесценции УНТ. Это задача нетривиальная. Так, например, в работах [31; 32] предприняты попытки такого сопоставления. Однако, результаты этих работ в настоящий момент не позволяют с хорошей точностью провести идентификацию центров люминесценции по временному параметру.

Предположение о том, что синтезированные углеродные наноточки содержат кислородсодержащие группы на поверхности частиц, необходимо было проверить. Для этого было решено добавить химический реагент, позволяющий удалить или преобразовать ту или иную функциональные группы и провести спектрально-кинетические измерения.

Таким образом был проведен следующий эксперимент.

В раствор с УНТ был добавлен борогидрид натрия ( $NaBH_4$ ), который избирательно преобразовывает карбонильную группу в гидроксильную на поверхности УНТ без преобразования других функциональных групп (C=C, COOH) [33; 34]. Результаты измерения кинетики затухания люминесценции УНТ с борогидридом натрия представлены в таблице 2.

Таблица 2 — Соотношение интегральных интенсивностей ( $A$ ) отдельных временных компонентов люминесценции для раствора (УНТ) и раствора с добавлением борогидрида натрия (УНТ+ NaBH<sub>4</sub>) при лазерном возбуждении 375 нм.

Образец	$A_1$ (о.е.)	$A_2$ (о.е.)	$A_3$ (о.е.)
УНТ	834	811	133
УНТ+NaBH <sub>4</sub>	458	810	204

Из таблицы 2 видно, что добавление борогидрида натрия в раствор с УНТ приводит к избирательному снижению вклада интенсивности  $A_1$  именно первого компонента люминесценции ( $\tau_1$ ), а также к небольшому увеличению вклада интенсивности люминесценции для длительного компонента ( $\tau_3$ ). Отсюда следует, что кратковременный компонент люминесценции ( $\tau_1$ ) относится к С=О функциональной группе на поверхности УНТ. Далее можно предположить, что длительный компонент ( $\tau_3$ ) относится к гидроксильной группе (ОН), но пока это утверждение остается дискуссионным.

**В заключении** приведены основные результаты диссертационной работы, состоящие в следующем.

Впервые показано, что центры окраски на поверхности кристаллов фторида лития, помещенных в плазму тлеющего разряда в воздухе низкого давления, генерируются под действием ВУФ излучения тлеющего разряда, а не за счет взаимодействия электронов и ионов разряда с подсистемой кристалла.

Впервые разработан термолюминесцентный способ исследования пространственного распределения интенсивности вакуумного ультрафиолетового излучения в тлеющем разряде и определены оптимальные области размещения исследуемых кристаллов фторида лития с целью образования в них центров окраски. Показано, что тлеющий разряд может быть успешно использован для создания тонких люминесцирующих слоев в научных и технических приложениях.

Установлен экспериментальный факт, состоящий в том, что агрегатные центры окраски, образованные при облучении кристаллов LiF низкоэнергетическими электронами, проникающими на глубину менее 1 нм, имеют спектрально-кинетические характеристики, аналогичные соответствующим характеристикам объемных центров. Это объясняется преобразованием поверхностных центров окраски при их взаимодействии с молекулами атмосферного воздуха.

Впервые проведен синтез углеродных наноточек на основе глюкозы микроплазменным методом при атмосферном давлении. Данный способ синтеза экологичных и биосовместимых углеродных наночастиц может быть использован в бионанотехнологиях, а также в других оптических приложениях.

В ходе исследования мультиэкспоненциальной кинетики затухания люминесценции углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом,

было впервые показано, что кратковременный компонент люминесценции с постоянной времени затухания менее 1 нс относится к кислородсодержащим функциональными группами, в частности к карбонильной функциональной группе C=O на поверхности углеродных наноточек, синтезированных микроплазменным методом из раствора глюкозы.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Тютрин А.А. Формирование тонкого люминесцирующего слоя в кристаллах LiF под действием излучения тлеющего разряда / А. А. Тютрин, Д. С. Глазунов, А. Л. Ракевич, Е. Ф. Мартынович. Письма в ЖТФ. –2018. –Т.44. –В. 15. –С.12-19.

Переиздание на английском: Tyutrin, A.A. Formation of a Thin Luminescent Layer in LiF Crystals under Glow Discharge Radiation / A.A. Tyutrin, D.S. Glazunov, A.L. Rakevich, E.F. Martynovich // Technical Physics Letters. – 2018. – Vol. 44. – № 8. – P. 659-662. <https://doi.org/10.1134/s1063785018080138>

2. Martynovich, E.F. Creating of luminescent defects in crystalline media by a scanning laser beam / E. F. Martynovich, V. P. Dresvyansky, A. L. Rakevich, N. L. Lazareva, M. A. Arsentieva, A. A. Tyutrin, O. Bukhtsoozh, S. Enkhbat, P. V. Kostryukov, B. E. Perminov, A. V. Konyashchenko // Applied Physics Letters. – 2019. – Т. 114. – № 12. – С. 121901. <https://doi.org/10.1063/1.5087688>

3. Tyutrin, A.A. The axial VUV radiation intensity distribution of a glow discharge and its application for creation luminescence centers in crystalline media. Т. 2069 / A.A. Tyutrin, D. Glazunov, A. Rakevich, E. Martynovich // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 020003 с. <https://doi.org/10.1063/1.5089831>

4. Tyutrin, A.A. Fluorescent carbon quantum dots formed from glucose solution by microplasma treatment / A.A. Tyutrin, R. Wang, E.F. Martynovich // AIP Conference Proceedings. – 2021. – Т. 2392. – № 1. – С. 040006. <https://doi.org/10.1063/5.0061798>

5. Tyutrin, A.A. Luminescent properties of carbon quantum dots synthesized by microplasma method / A.A. Tyutrin, R. Wang, E.F. Martynovich // Journal of Luminescence. – 2022. – Vol. 246. – P. 118806. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118806>

6. Тютрин, А.А. Фотостабильность люминесценции углеродных наноточек, синтезированных плазменным методом из раствора глюкозы, под воздействием УФ-излучения / А.А. Тютрин, А.Л. Ракевич, Е.Ф. Мартынович // Письма в журнал технической физики. – 2023. – Т. 49. – № 6. – С. 3. <https://doi.org/10.21883/pjtf.2023.06.54807.19427>

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaushik, N.K. Plasma and Nanomaterials: Fabrication and Biomedical Applications / N.K. Kaushik, N. Kaushik, N.N. Linh и др. // *Nanomaterials*. – 2019. – Т. 9. – № 1. – С. 98. DOI: 10.3390/nano9010098.
2. Jang, H.J. A Review of Plasma Synthesis Methods for Polymer Films and Nanoparticles under Atmospheric Pressure Conditions / H.J. Jang, E.Y. Jung, T. Parsons et al. // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 14. – P. 2267. DOI: 10.3390/polym13142267.
3. Beaudette, C.A. Nanocrystal-based inorganic nanocomposites: A new paradigm for plasma-produced optoelectronic thin films / C.A. Beaudette, X. Wang, U.R. Kortshagen // *Plasma Processes and Polymers*. – 2020. – Vol. 17. – № 5. – P. 2000002. DOI: 10.1002/ppap.202000002.
4. Aharonovich, I. Formation of color centers in nanodiamonds by plasma assisted diffusion of impurities from the growth substrate / I. Aharonovich, C. Zhou, A. Stacey и др. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Т. 93. – № 24. – С. 243112. DOI: 10.1063/1.3049606.
5. Hunter, K. Nonthermal plasma synthesized silicon-silicon nitride core-shell nanocrystals with enhanced photoluminescence / K. Hunter, H. Andaraarachchi, U. Kortshagen // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2021. – Т. 54. – P. 504005 DOI: 10.1088/1361-6463/ac2695.
6. Chokradjaroen, C. Fundamentals of solution plasma for advanced materials synthesis / C. Chokradjaroen, X. Wang, J. Niu et al. // *Materials Today Advances*. – 2022. – Vol. 14. – P. 100244. DOI: 10.1016/j.mtadv.2022.100244.
7. Zhang, S. Enhanced conversion efficiency of vacancy-related color centers in diamonds grown on a patterned metal surface by chemical vapor deposition / S. Zhang, B. Liu, J. Zhao et al. // *Carbon*. – 2022. – Vol. 198. – P. 392-400. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.07.044.
8. Novikov, A.N. Luminescence and electron-phonon interaction characteristics of radiation-induced point defects in magnesium fluoride nanocrystals / A.N. Novikov, V.S. Kalinov, E.I. Pavlanski et al. // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 209. – P. 244-250. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.01.037.
9. Voitovich, A.P. The aggregation and characteristics of radiation-induced defects in lithium fluoride nanocrystals / A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, M.V. Korzhik et al // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2013. – Т. 168. – С. 130-136. DOI: 10.1080/10420150.2012.738210.
10. Voitovich, A.P. Near-surface layer radiation color centers in lithium fluoride nanocrystals: Luminescence and composition / A.P. Voitovich, V.S. Kalinov, A.P. Stupak et al. // *Journal of Luminescence*. – 2015. – Vol. 157. – P. 28-34. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.08.012.
11. Sahoo, S. Hybrid quantum nanophotonic devices with color centers in nanodiamonds / S. Sahoo, V. Davydov, V. Agafonov, S. Bogdanov // *Optical Materials Express*. – 2022. – Т. 13. – P. 191-217. DOI: 10.1364/OME.471376.

12. Ma, X. Synthesis of luminescent carbon quantum dots by microplasma process / X. Ma, S. Li, V. Hessel et al. // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2019. – Vol. 140. – P. 29-35. DOI: 10.1016/j.cep.2019.04.017.
13. Joffrion, J.B. Tunable excitation-independent emissions from graphene quantum dots through microplasma-assisted electrochemical synthesis / J.B. Joffrion, W. Clower, C.G. Wilson // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2019. – Vol. 19. – P. 100341. DOI: 10.1016/j.nanoso.2019.100341.
14. Park, S.Y. Advanced carbon dots via plasma-induced surface functionalization for fluorescent and bio-medical applications / S.Y. Park, C.Y. Lee, H.-R. An et al. // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9. – № 26. – P. 9210-9217. DOI: 10.1039/C7NR03026F.
15. Huang, X. Fast Microplasma Synthesis of Blue Luminescent Carbon Quantum Dots at Ambient Conditions: Fast Microplasma Synthesis of Blue Luminescent C-Dots / X. Huang, Y. Li, X. Zhong et al. // *Plasma Processes and Polymers*. – 2015. – Vol. 12. – № 1. – P. 59-65. DOI: 10.1002/ppap.201400133.
16. Мартынович, Е.Ф. Центры окраски в лазерных кристаллах. / Мартынович Е.Ф. – Иркутск: Изд-во ИГУ. – 2004. – 227 с.
17. Ding, H. Surface states of carbon dots and their influences on luminescence / H. Ding, X.-H. Li, X.-B. Chen et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – Vol. 127. – № 23. – P. 231101. DOI: 10.1063/1.5143819.
18. Sarswat, P.K. Light emitting diodes based on carbon dots derived from food, beverage, and combustion wastes / P.K. Sarswat, M.L. Free // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – № 41. – P. 27642-27652. DOI: 10.1039/C5CP04782J.
19. Liang, C. Electronic structures of linear C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, and C<sub>10</sub> carbon clusters and a symmetry breaking phenomenon / C. Liang, H.F. Schaefer // *Chemical Physics Letters*. – 1990. – Vol. 169. – № 1. – P. 150-160. DOI: 10.1016/0009-2614(90)85180-K.
20. Saito, S. Common electronic structure and pentagon pairing in extractable fullerenes / S. Saito, S. Okada, S. Sawada, N. Hamada // *Physical Review Letters*. – 1995. – T. 75. – № 4. – P. 685-688. DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.685.
21. Yang, Y. One-Pot Large-Scale Synthesis of Carbon Quantum Dots: Efficient Cathode Interlayers for Polymer Solar Cells / Y. Yang, X. Lin, W. Li et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – № 17. – P. 14953-14959. DOI: 10.1021/acsami.7b00282.
22. He, S. Band structures of blue luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots by synchrotron-based XPS / S. He, M.J. Turnbull, Y. Nie et al. // *Surface Science*. – 2018. – Vol. 676. – P. 51-55. DOI: 10.1016/j.susc.2018.01.013.
23. Gomes, M.F. Design of carbon quantum dots via hydrothermal carbonization synthesis from renewable precursors / M.F. Gomes, Y.F. Gomes, A. Lopes-Moriyama et al. // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2019. – Vol. 9. – № 4. – P. 689-694. DOI: 10.1007/s13399-019-00387-4.

24. Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory / L. Brus // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – Vol. 90. – Electronic wave functions in semiconductor clusters. – № 12. – P. 2555-2560. DOI: 10.1021/j100403a003.
25. Rodríguez-Mas, F. A Comparative Study of Theoretical Methods to Estimate Semiconductor Nanoparticles' Size / F. Rodríguez-Mas, J. Ferrer, J. Alonso et al. // *Crystals*. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 226. DOI: 10.3390/cryst10030226.
26. Pesika, N.S. Relationship between Absorbance Spectra and Particle Size Distributions for Quantum-Sized Nanocrystals / N.S. Pesika, K.J. Stebe, P.C. Searson // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – № 38. – P. 10412-10415. DOI: 10.1021/jp0303218.
27. Pesika, N.S. Determination of the Particle Size Distribution of Quantum Nanocrystals from Absorbance Spectra / N.S. Pesika, K.J. Stebe, P.C. Searson // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15. – № 15. – P. 1289-1291. DOI: 10.1002/adma.200304904.
28. Lesnichaya, M. Relation between excitation dependent luminescence and particle size distributions for the selenium nanoparticles in  $\kappa$ -carrageenan shell / M. Lesnichaya, R. Shendrik, B. Sukhov // *Journal of Luminescence*. – 2019. – T. 211. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.03.056.
29. Ferreira, D.L. Size-dependent bandgap and particle size distribution of colloidal semiconductor nanocrystals / D.L. Ferreira, J.C.L. Sousa, R.N. Maronesi et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 147. – № 15. – P. 154102. DOI: 10.1063/1.4999093.
30. El-Shafey, A.M. Carbon dots: Discovery, structure, fluorescent properties, and applications / A.M. El-Shafey // *Green Processing and Synthesis*. – 2021. – Vol. 10. – Carbon dots. – № 1. – P. 134-156. DOI: 10.1515/gps-2021-0006.
31. Tang, L. Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots / L. Tang, R. Ji, X. Cao et al. // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – № 6. – P. 5102-5110. DOI: 10.1021/nn300760g.
32. Stachurski, C.D. Optical and electrochemical tuning of hydrothermally synthesized nitrogen-doped carbon dots / C.D. Stachurski, S.M. Click, K.D. Wolfe et al. // *Nanoscale Advances*. – 2020. – Vol. 2. – № 8. – P. 3375-3383. DOI: 10.1039/D0NA00264J.
33. Zheng, H. Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway / H. Zheng, Q. Wang, Y. Long et al. // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47. – № 38. – P. 10650. DOI: 10.1039/c1cc14741b.
34. McMurry, J.E. *Fundamentals of Organic Chemistry* / J.E. McMurry. – Thomson Brooks Cole. – 2007. – P. 677.