

УДК 661.143+ 535.372 +539.184.2

Синтез высокодисперсных люминофоров $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ и исследование строения центров их люминесценции

© 2017 г. **В. В. БАХМЕТЬЕВ**, канд. хим. наук; **В. В. МАЛЫГИН**, студент;
Л. А. ЛЕБЕДЕВ, аспирант; **М. В. КЕСКИНОВА**, аспирантка;
М. М. СЫЧЕВ, доктор техн. наук

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

E-mail: vadim_bakhmetyev@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2017

Разработана технология синтеза люминофора $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ повышенной дисперсности путем золь-гель осаждения с последующим высокотемпературным отжигом в расплаве NaCl . Показано, что синтезированный люминофор $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ имеет нанокристаллическую структуру. Использование отжига в расплаве NaCl позволило уменьшить средний размер частиц в 3,8 раза и повысило содержание высокодисперсной (менее 1 мкм) фракции в люминофоре в 11 раз по сравнению с люминофором, синтезированным традиционным золь-гель методом. Установлено, что в люминофорах $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ присутствует четыре типа центров люминесценции. Построена их энергетическая диаграмма.

Ключевые слова: люминофор, люминесценция, метод золь-гель, $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$.

Коды OCIS: 160.2540, 300.6280, 260.3800, 250.5230

ВВЕДЕНИЕ

Люминофоры $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ обладают эффективной люминесценцией в синей области видимого спектра при возбуждении как ультрафиолетом, так и рентгеновским излучением. Они могут быть использованы и в качестве компонента белых светодиодов, и в составе медицинских фармакологических препаратов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. В данных областях требуются люминофоры повышенной дисперсности. Одним из способов получения высокодисперсных материалов является осаждение из растворов золь-гель методом. Однако после осаждения люминофоры требуют обязательной термической обработки при высоких температурах, что приводит к спеканию полученных золь-гель методом мелких частиц в крупные агрегаты. Поэтому важной задачей является разработка технологий, позволяющих повысить дисперсность синтезируемых люминофоров.

Особенностью люминофоров, активированных двухвалентным европием, является зависимость спектра люминесценции от кристаллического окружения активатора. Для того чтобы направ-

ленно регулировать спектр излучения люминофоров данного состава, важно исследовать строение центров их люминесценции.

В предыдущих работах авторов настоящей статьи [1–4] высокодисперсные люминофоры состава $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ были синтезированы с использованием золь-гель метода и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Было исследовано влияние концентрации активатора на фазовый состав, размер кристаллитов и люминесцентные свойства синтезированных люминофоров. Однако большинство полученных образцов состава $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ были не монофазные и содержали примеси таких фаз, как $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$, что затрудняло исследование их люминесцентных свойств, поскольку фазовый состав влияет на кристаллическое окружение Eu^{2+} , а следовательно, и на спектр его люминесценции.

Целью данной работы была разработка технологий синтеза монофазных и высокодисперсных люминофоров состава $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ и исследование их люминесцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Люминофоры $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ были получены двумя способами — традиционным золь-гель методом, включающим осаждение геля из раствора, последующую сушку и высокотемпературный отжиг в газовой атмосфере, а также методом золь-гель осаждения с последующим высокотемпературным отжигом в расплаве соли, предложенным в работе [5] для люминофора $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

При синтезе люминофора $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ традиционным золь-гель методом в качестве исходных веществ использовались $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, а в качестве осадителя — $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Осаждение проводилось в водном растворе. Полученный осадок отделялся от раствора фильтрованием, промывался бидистиллированной водой и высушивался, после чего проводилось прокаливание на воздухе при температуре 600°C в течение 2 ч. Для перевода европия из трехвалентного в двухвалентное состояние использовался отжиг люминофора в восстановительной атмосфере ($5\%\text{H}_2 + 95\%\text{N}_2$) при температуре 1050°C в течение 2 ч.

Для повышения дисперсности получаемого люминофора в ходе работы был разработан метод синтеза $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ путем золь-гель осаждения с последующим отжигом в расплаве NaCl . При этом методе синтеза исходными веществами служили BaCl_2 и EuCl_3 . В качестве осадителя так же использовался $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При осаждении в водном растворе продуктами реакции являлись $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и NaCl . Таким образом, никаких побочных продуктов, требующих удаления, в растворе не образовывалось. После осаждения в раствор дополнительно вводился NaCl . Затем раствор выпаривался при нагревании, в результате чего получалась твердая смесь $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и NaCl , которая отжигалась на воздухе при 600°C в течение 2 ч, затем размалывалась. После этого, как и в предыдущем случае, следовал восстановительный отжиг в токе газовой смеси ($5\%\text{H}_2 + 95\%\text{N}_2$) при температуре 1050°C в течение 2 ч. Далее проводилась отмывка люминофора от NaCl горячей бидистиллированной водой. Отмытый люминофор отделялся от раствора центрифугированием и высушивался под вакуумом.

Исследование дисперсности синтезированных люминофоров осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа VE-8800 (Keyence, Япония) с последующей обработкой и анализом полученных микрофотографий в программном комплексе «ImageJ». Рентгенофазовый анализ синтезированных люминофоров проводился на рентгеновском дифрактометре RINT 2200 (Rigaku, Япония). Размер блоков кристаллической решетки рассчитывался по формуле Шеррера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растровые электронные микрофотографии люминофора $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, синтезированного золь-гель методом с использованием отжига в расплаве NaCl , и образца сравнения, синтезированного обычным золь-гель методом, представлены на рис. 1. Видно, что использование при отжиге плавня NaCl значительно повысило дисперсность люминофора. Гистограммы распределения частиц по размерам в люминофорах, синтезированных без использования и с использованием отжига в расплаве NaCl , приведены на рис. 2. По данным растрового электронного микроскопа средний эквивалентный диаметр частиц люминофора, отожженного в расплаве NaCl , составляет 2,56 мкм. Содержание высокодисперсной фазы (менее 1 мкм) в данном образце составляет 44,5%. Средний эквивалентный диаметр частиц люминофора, отожженного без использования NaCl , составляет 9,8 мкм. Содержание высокодисперсной фазы (менее 1 мкм) в нем — 4,0%. Таким образом, использование отжига в расплаве соли позволило уменьшить средний размер частиц в 3,8 раза и увеличить содержание высокодисперсной фазы в образце в 11 раз.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных люминофоров приведены на рис. 3.

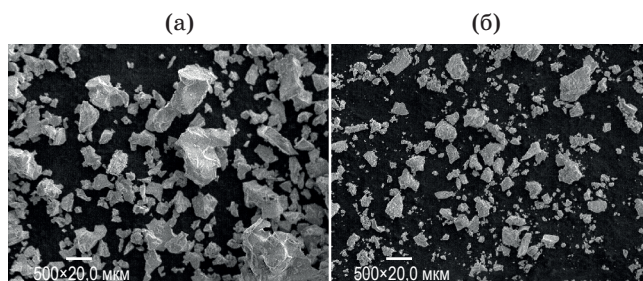


Рис. 1. Электронные микрофотографии синтезированных люминофоров $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ без отжига в расплаве NaCl (а), с отжигом в расплаве NaCl (б).

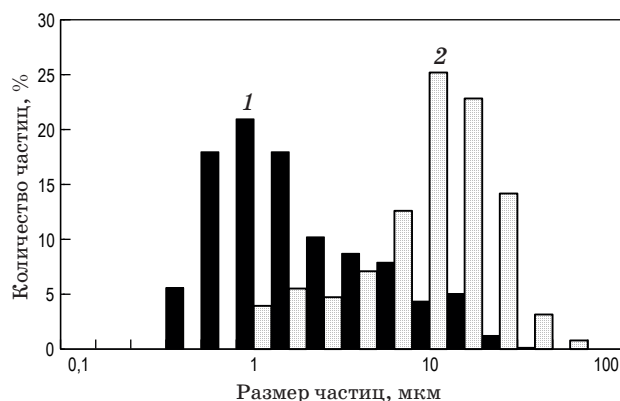


Рис. 2. Гистограммы распределения по размерам частиц синтезированных люминофоров $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ без отжига в расплаве NaCl (1), с отжигом в расплаве NaCl (2).

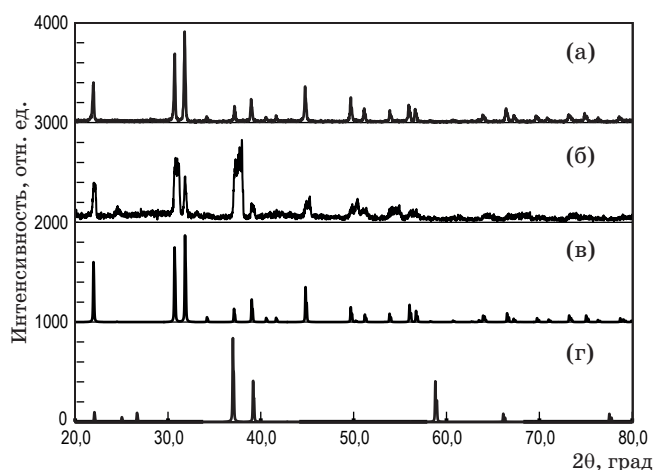


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных люминофоров $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ без отжига в расплаве NaCl (а), с отжигом в расплаве NaCl (б). Данные карточки PDF 81-2250 (гексагональная фаза NaBaPO_4) — в, данные карточки PDF 48-1274 (гексагональная фаза BaCl_2) — г.

Видно, что у образца, отожженного без использования NaCl , (рис. 3а) положение всех пиков на дифрактограмме соответствует гексагональной фазе NaBaPO_4 (рис. 3в). У образца, отожженного в расплаве NaCl (рис. 3б), появляется интенсивный пик при угле $2\theta = 38^\circ$, что говорит о присутствии в люминофоре примесной фазы. Этот пик соответствует наиболее интенсивному рефлексу гексагональной фазы BaCl_2 (рис. 3г). Вероятно, примесная фаза BaCl_2 образуется в процессе отжига в расплаве соли при взаимодействии NaBaPO_4 с NaCl .

При этом люминофор, отожженный в расплаве NaCl , имеет более низкую интенсивность люминесценции по сравнению с образцом, синтезированным традиционным золь-гель методом. Вероятно, примесная фаза BaCl_2 способствует тушению люминесценции. Однако целью отжига в расплаве соли являлось повышение дисперсности люминофора, которое было достигнуто.

Рисунок показывает, что если у люминофора, отожженного без использования NaCl , пики узкие (это говорит о крупнокристаллической структуре образца), то у люминофора, отожженного в расплаве NaCl , пики широкие и размытые, а это свидетельствует о его нанокристаллической структуре. Размеры, рассчитанные по формуле Шеррера кристаллитов люминофора, отожженного без использования NaCl , составляют 72,4 нм, люминофора, отожженного в расплаве NaCl — 30,2 нм.

Были исследованы спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения всех синтезированных образцов, подробно представленных в предыдущих работах авторов настоящей статьи [4, 6]. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось излучением ксеноновой лампы через монохроматор.

Спектры люминесценции измерялись в диапазоне длин волн 350–600 нм при возбуждении излучениями с длинами волн 270, 300 и 335 нм. Спектры возбуждения измерялись в диапазоне длин волн 250–400 нм при регистрации на длинах волн 420, 460 и 480 нм. Выбор длин волн излучений возбуждения и длин волн регистрации люминесценции был сделан на основании литературных данных о положении полос в спектрах люминесценции и возбуждения [7], а также на основании результатов предыдущих исследований [4].

Спектры люминесценции и возбуждения не содержащего примесных фаз люминофора $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, синтезированного традиционным золь-гель методом без отжига в расплаве NaCl , были разложены на гауссовы полосы. Пример разложения спектра люминесценции приведен на рис. 4, пример разложения спектра возбуждения — на рис. 5.

Согласно данным работы [7], в спектрах люминесценции и возбуждения люминофора $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ должны присутствовать две полосы, соответствующие возбуждению и излучению ионов Eu^{2+} , находящихся в кристаллической решетке NaBaPO_4 в позициях с координационными числами (КЧ) 10 и 12.

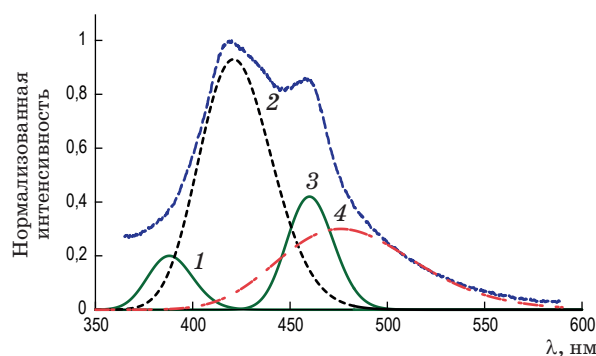


Рис. 4. Пример разложения спектра люминесценции $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ на гауссовы полосы. Длины волн максимумов выделенных полос излучения 399 (1), 423 (2), 458 (3), 476 (4) нм.

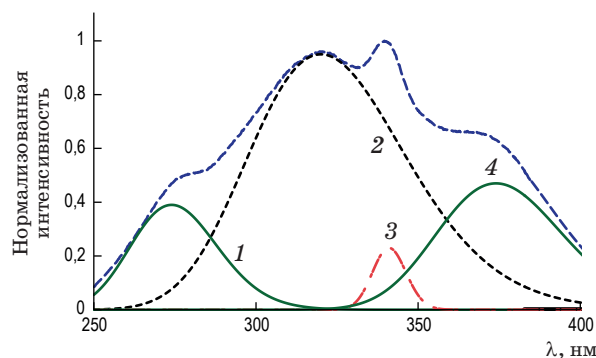


Рис. 5. Пример разложения спектра возбуждения $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ на гауссовы полосы. Длины волн максимумов выделенных полос возбуждения 274 (1), 322 (2), 345 (3), 372 (4) нм.

Однако из рис. 4 и 5 четко видно, что гауссовых полос в спектрах люминесценции и возбуждения больше двух. В спектрах люминесценции были выделены четыре гауссовых полосы на длинах волн 399 ± 8 , 423 ± 3 , 458 ± 2 и 476 ± 2 нм. В спектрах возбуждения удалось выделить так же четыре гауссовых полосы на длинах волн 274 ± 4 , 322 ± 3 , 345 ± 3 и 372 ± 5 нм. Поскольку образцы монофазные, наличие в спектрах дополнительных полос люминесценции не может объясняться присутствием посторонних фаз. Ни одна из выделенных полос в спектрах люминесценции и возбуждения так же не соответствует иону Eu^{3+} . Следовательно, все присутствующие в спектрах полосы могут принадлежать только ионам Eu^{2+} , находящимся в кристаллической решетке NaBaPO_4 в различном окружении.

Для того чтобы идентифицировать гауссовы полосы в спектрах возбуждения и люминесценции, была построена зависимость интенсивности полос в спектре возбуждения от длины волны излучения, при которой измеряли спектр. Результат представлен на рис. 6.

Как видно из рис. 6, при наблюдении спектра люминесценции на длине волны 480 нм, т.е. вблизи полосы люминесценции с максимумом 476 нм, максимум спектра возбуждения приходится на излучение с длиной волны $\lambda = 274$ нм. Логично предположить, что эти полосы возбуждения и люминесценции связаны между собой и принадлежат одному центру люминесценции (поскольку люминофор $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ обладает внутрицентральной люминесценцией [7]). При наблюдении спектра люминесценции на длине волны 420 нм, т.е. вблизи полосы люминесценции с максимумом 423 нм, максимум спектра возбуждения приходится на излучение с длиной волны $\lambda = 322$ нм.

Следовательно, данные полосы возбуждения и излучения так же, вероятно, принадлежат одному центру люминесценции.

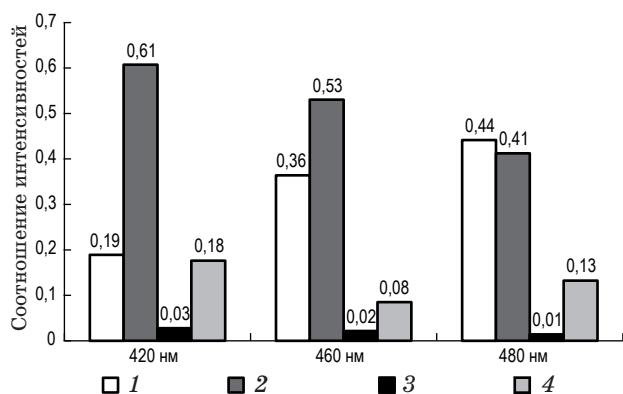


Рис. 6. Соотношение интенсивностей полос в спектрах возбуждения люминофора $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ при наблюдении на длинах волн 274 (1), 322 (2), 345 (3), 372 (4) нм.

Как уже было сказано выше, согласно результатам работы [7], ион Eu^{2+} в кристаллической решетке NaBaPO_4 может занимать две позиции — с КЧ 10 и 12. При нахождении иона Eu^{2+} в кристаллическом поле происходит расщепление его уровня $4f^65d^1$ на несколько подуровней, причем при увеличении силы кристаллического поля расстояние между подуровнями увеличивается [8]. Поскольку в позиции с КЧ 12 кристаллическое поле сильнее, чем в позиции с КЧ 10, можно предположить, что полоса возбуждения с максимумом на $\lambda_{\text{exc}} = 274$ нм и соответствующая ей полоса излучения с максимумом на $\lambda_{\text{em}} = 476$ нм принадлежат иону Eu^{2+} , находящемуся в позиции с КЧ 12 (расстояние между уровнями больше). Тогда полосы возбуждения на $\lambda_{\text{exc}} = 322$ нм и излучения на $\lambda_{\text{em}} = 423$ нм могут принадлежать иону Eu^{2+} в позиции с КЧ 10 (расстояние между уровнями меньше). Сделанное заключение иллюстрирует рис. 7.

Зная положение уровней возбуждения и излучения (длину волны и соответствующую ей энергию), можно рассчитать положение исходного нерасщепленного уровня $4f^65d^1$ иона Eu^{2+} как среднее арифметическое между энергиями уровней возбуждения и излучения. Результат расчетов так же приведен на рис. 7. Видно, что ион Eu^{2+} , находящийся в позиции с КЧ 12, имеет несколько более высокую энергию нерасщепленного уровня $4f^65d^1$ по сравнению с ионом Eu^{2+} в позиции с КЧ 10. Объяснение этому может заключаться в нефелоксетическом эффекте — увеличении размеров электронного облака при его перекрывании орбиталями окружающих атомов [9]. В позиции с КЧ 12 размеры электронного облака должны увеличиваться сильнее и энергия нерасщепленного уровня $4f^65d^1$ должна быть выше, что и наблюдается.

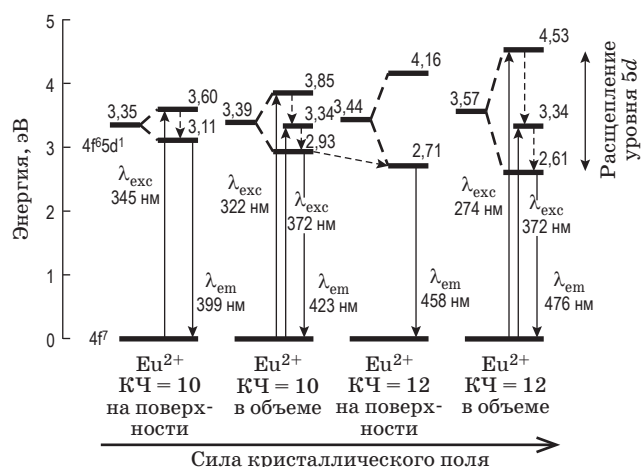


Рис. 7. Предполагаемое строение центров люминесценции в люминофорах $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (построено на основе данных работ [8], [9] и результатов разложения спектров люминесценции и возбуждения).

Зная положение нерасщепленного уровня $4f^6 5d^1$, можно попытаться найти, какие еще полосы в спектрах люминесценции и возбуждения соответствуют уровням, расположенным симметрично относительно нерасщепленного уровня. Как видно из рис. 7, такими полосами в спектрах являются полоса возбуждения на $\lambda_{\text{exc}} = 345$ нм и полоса излучения на $\lambda_{\text{em}} = 399$ нм. В спектрах эти полосы являются очень слабыми, тем не менее, они там присутствуют. Можно предположить, что они относятся к ионам Eu^{2+} , выходящим на поверхность кристалла NaBaPO_4 . Кристаллическое поле в поверхностном слое слабое, расщепление уровней минимальное и интенсивность люминесценции этих центров незначительная, что и наблюдается (рис. 4–6).

В спектрах возбуждения также присутствует полоса на $\lambda_{\text{exc}} = 372$ нм. Как видно из рис. 6, при наблюдении спектра люминесценции на длине волны 460 нм ее интенсивность минимальна и возрастает на длинах волн 420 и 480 нм, соответствующих ионам Eu^{2+} в позициях с КЧ 10 и 12. Вероятно, соответствующие ей энергетические уровни принадлежат этим ионам европия. Это могут быть промежуточные подуровни, образовавшиеся в результате расщепления уровня $4f^6 5d^1$ (рис. 7).

Сложнее всего идентифицировать полосу люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 458$ нм. В спектрах возбуждения не наблюдается полос, интенсивность которых коррелировала бы с интенсивностью данной полосы люминесценции. Как видно из рис. 6, наиболее высокую интенсивность эта полоса люминесценции имеет при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 322$ нм, соответствующей центру люминесценции Eu^{2+} в позиции с КЧ 10. Можно предположить, что происходит передача энергии от иона Eu^{2+} в позиции с КЧ 10 к данному центру люминесценции. Сам же центр люминесценции с $\lambda_{\text{em}} = 458$ нм, исходя из состава люминофора, так же должен относиться к иону Eu^{2+} . Можно предположить, что это тоже поверхностный ион европия. В таком случае, центр люминесценции на $\lambda_{\text{exc}} = 345$ нм и $\lambda_{\text{em}} = 399$ нм может представлять собой вышедший на поверхность ион Eu^{2+} , находившийся в позиции с КЧ 10, а центр люминесценции на $\lambda_{\text{em}} = 458$ нм — поверхностный ион Eu^{2+} ,

находившийся в позиции с КЧ 12 (рис. 7). Поскольку нижний энергетический уровень этого иона, образовавшийся в результате расщепления уровня $4f^6 5d^1$, имеет промежуточное значение энергии между нижними уровнями ионов Eu^{2+} с КЧ 10 и КЧ 12, верхний энергетический уровень данного центра так же может иметь среднее значение энергии между верхними уровнями этих ионов, что составляет 4,16 эВ (рис. 7). В таком случае исходный нерасщепленный уровень $4f^6 5d^1$ данного центра, в соответствии с нефелоксетическим эффектом, так же должен иметь промежуточное значение энергии между ионами Eu^{2+} с КЧ 10 и КЧ 12, что и наблюдается.

Таким образом, на основании проведенных исследований построена энергетическая диаграмма идентифицированных в люминофорах $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ центров люминесценции, на которой отображены энергетические переходы, соответствующие полосам в спектрах люминесценции и возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были разработаны технологии, позволяющие синтезировать монофазные люминофоры $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, а также люминофоры $\text{NaBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, обладающие повышенной дисперсностью. Использование солевой технологии позволяет примерно в 4 раза снизить средний размер частиц люминофора и на порядок увеличить содержание в нём высокодисперсной фазы (менее 1 мкм). Исследованы спектры люминесценции и возбуждения синтезированных люминофоров с идентификацией всех выделенных в спектрах гауссовых полос. Установлено, что помимо известных ранее центров люминесценции, представляющих собой ионы Eu^{2+} , находящиеся в кристаллической решетке NaBaPO_4 в позициях с КЧ 10 и КЧ 12, в составе люминофоров присутствуют еще два типа центров люминесценции. Вероятнее всего, они представляют собой ионы европия в этих же позициях, находящиеся на поверхности частиц люминофора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00998 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахметьев В., Сычев М., Орлова А., Потанина Е., Совестнов А., Кульвелис Ю. Нанолуминофоры для рентгенофотодинамической терапии онкологических заболеваний // Наноиндустрия. 2013. № 8. С. 46–50.
2. Minakova T.S., Sychov M.M., Bakhtemyev V.V., Eremina N.S., Bogdanov S.P., Zyatikov I.A., Minakova L.Yu. The influence of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ — luminophores synthesis conditions on their surface and luminescent features // Adv. Mater. Res. 2014. V. 872. P. 106–111.
3. Мякин С.В., Минакова Т.С., Бахметьев В.В., Сычев М.М. Влияние поверхности на люминесцентные свойства люминофоров $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 1. С. 153–158.

4. *Bakhmetyev V.V., Lebedev L.A., Malygin V.V., Podsypanina N.S., Sychov M.M., Belyaev V.V.* Effect of composition and synthesis route on structure and luminescence of $\text{NaBaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ // *JJAP Conf. Proc.* 2016. V. 4. P. 011104-1–011104-6.
5. *Mamonova D.V., Kolesnikov I.E., Golyeva E.V., Mikhailov M.D., Pulkin S.A., Smirnov V.M.* Synthesis and study of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles // *Nanotechnologies in Russia.* 2015. V. 10. № 9–10. P. 701–705.
6. *Malygin V.V., Lebedev L.A., Bakhmetyev V.V., Keskinova M.V., Sychov M.M., Mjakin S.V., Nakanishi Y.* Synthesis and study of luminescent materials on the basis of mixed phosphates // *Advances in Intelligent Systems and Computing.* 2017. V. 519. P. 47–54.
7. *Zhang S., Huang Y., Nakai Y., Tsuboi T., Seo H.J.* The luminescence characterization and thermal stability of Eu^{2+} ions-doped NaBaPO_4 phosphor // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 9. P. 2987–2992.
8. *Huang C.H., Wu P.J., Leeb J.F., Chen T.M.* $(\text{Ca,Mg,Sr})_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7\text{:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ phosphors for white-light near-UV LEDs through crystal field tuning and energy transfer // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 10489–10495.
9. *Jang H.S., Won Y.H., Vaidyanathan S., Kim D.H., Jeon D.Y.* Emission band change of $(\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{SiO}_5\text{:Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) phosphor for white light sources using blue/near-ultraviolet LEDs // *J. Electrochemical Soc.* 2009. V. 156. № 6. P. J138–J142.