

02

Фотоиндуцированная деградация оптических свойств коллоидных квантовых точек Ag_2S и CdS , пассивированных тиогликолевой кислотой*

© М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.Г. Гревцева, А.И. Звягин, А.С. Перепелица, Р.А. Ганеев

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

e-mail: Ovchinnikov_O_V@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.12.2017 г.

Представлены результаты исследований деградации оптических свойств коллоидных квантовых точек (КТ) Ag_2S и CdS размерами 2.6–3.2 нм, пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA). Установлено уменьшение интенсивности фотолюминесценции коллоидных КТ Ag_2S при облучении лазерным излучением на длине волны 445 нм, начиная со значений действующей мощности 10 мВт. Наблюдаемый эффект интерпретирован как фотохимическая реакция формирования под действием возбуждения новых каналов безызлучательной рекомбинации в КТ Ag_2S . Для коллоидных КТ CdS , пассивированных TGA, установлено, что уменьшение оптической плотности по всему контуру спектра поглощения, а также интенсивности люминесценции сопровождается образованием осадка из коллоидных частиц в кювете и связано с фотодеградацией пассивирующей оболочки.

DOI: 10.21883/OS.2018.05.45946.312-17

Введение

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) благодаря своим оптическим свойствам являются перспективными материалами для современной науки и техники. Размерно-зависимые спектры оптического поглощения и люминесценции, высокий коэффициент экстинкции и эффективность люминесценции позволяют использовать КТ в таких областях, как фотовольтаика, фотокатализ, люминесцентное маркирование биологических объектов и биосенсорика и т.д. [1–5]. Имеются сообщения о применении коллоидных растворов для генерации второй гармоники [6–8].

Круг указанных применений может быть ограничен в силу деградации их оптических свойств под действием облучения [1,2]. Наиболее чувствительным параметром, демонстрирующим изменение свойств при интенсивном лазерном возбуждении, является квантовый выход люминесценции коллоидных КТ. В одних случаях наблюдают эффект разгорания фотолюминесценции КТ. В других имеет место ее обратимая или необратимая деградация [9–13]. В работах [11,12] показан процесс фотоактивации люминесценции КТ CdSe при длительном освещении естественным (окружающим) светом и лазерным излучением. Процессы фотоактивации связывают с устранением оборванных связей на интерфейсах КТ CdSe , формированием оксидных оболочек. Наряду с формированием оболочек при длительном воздействии облучения на КТ происходит разрушение (деструкция) стабилизатора [14,15]. Увеличение вероятности безызлучательных переходов в таком случае приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Перенос

возбужденных носителей заряда из ядра КТ на поверхностные лиганды или окружающие молекулы также является эффективным путем гашения люминесценции [15]. Возможно фоторастворение или фотокоррозия КТ, что сказывается на величине размерного эффекта и интенсивности в спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции [16–23].

Таким образом, на сегодняшний день продемонстрирован целый ряд возможных причин фотоиндуцированной нестабильности оптических свойств коллоидных КТ, особенно люминесцентных, связанных с фотохимическими процессами, фотодеструкцией пассиваторов, обменом возбужденными носителями заряда между КТ и поверхностными лигандами, фотоионизацией КТ и т.п. Однако формирование закономерностей процессов, приводящих к фотоиндуцированной нестабильности оптических свойств коллоидных КТ и разработка принципов управления степенью их фотодеградации, требует существенного расширения круга объектов исследования и большего внимания к механизмам протекающих при этом процессов.

В настоящей работе представлены результаты исследования фотоиндуцированной деградации оптических свойств ансамблей коллоидных КТ Ag_2S и CdS со средними размерами 2.6 и 3.2 нм соответственно, пассивированных тиогликолевой кислотой (далее $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и CdS/TGA), демонстрирующие различный отклик исследуемых образцов на световое воздействие.

Методики исследований и аппаратура

Структурные свойства полученных КТ Ag_2S и CdS исследовали с помощью просвечивающей электронной

* X Международная конференция молодых ученых и специалистов „Оптика 2017“, 16–20 октября 2017 г., Санкт-Петербург, Россия

микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии. Размеры синтезированных ансамблей коллоидных КТ определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (Libra 120, CarlZeiss, Германия). Распределения по размерам для ансамбля КТ получали при цифровом анализе изображений ПЭМ.

Рентгенограммы получали с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Швейцария) для излучения $K_{\alpha 1}$ -линии меди (1.54056 Å).

Спектры оптического поглощения КТ записывали на спектрофотометре USB2000+ с источником излучения USB-DT (Ocean Optics, USA). При получении спектров люминесценции осуществляли их корректировку на спектральную чувствительность спектрофотометра USB2000+, определенную при помощи вольфрамовой ленточной эталонной лампы накаливания с известной температурой накала. Исследования спектров люминесценции коллоидных КТ в ближней ИК области проводили с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО). Фотоприемником в ближней ИК области служил высокостабильный малощумящий фотодиод PDF10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным усилителем.

Фотодеградацию оптических свойств инициировали излучением лазерного диода LD PLTB450 (Osram, Germany), работающего на длине волны 445 nm с оптической мощностью 0.5 W, а также LPC-826 (Mitsubishi, Japan), работающего на длине волны 405 nm с оптической мощностью 0.5 W.

Исследованные образцы

В водном синтезе коллоидных КТ в качестве стабилизатора использовали молекулы тиогликолевой кислоты (TGA). В качестве прекурсора кадмия использовали раствор Cd^{2+}/TGA , полученный смешиванием $CdBr_2$ (1.3 mmol) и TGA (2.6 mmol). Бромид кадмия растворяли в воде и смешивали с TGA. При помощи NaOH (1 M) pH раствора доводили до 6. В приготовленный раствор Cd^{2+}/TGA добавляли водный раствор Na_2S (1.3 mmol). Спустя некоторое время раствор становился светло-желтого цвета, что говорило о формировании сульфида кадмия, покрытого TGA. Далее КТ CdS высаживали этанолом или ацетоном, центрифугировали и повторно растворяли в бидистиллированной воде. Процедуру очистки повторяли несколько раз. Коллоидные КТ Ag_2S получали полностью аналогичным образом. В качестве источника ионов серебра использовали раствор $AgNO_3$.

Для установления влияния молекул стабилизатора на фотостабильность оптических свойств КТ Ag_2S и CdS использовали дополнительную стабилизацию синтезируемых коллоидных растворов в желатине.

Данные ПЭМ высокого разрешения показали дифракцию на атомных плоскостях (031) нанокристаллов Ag_2S с моноклинной решеткой (пространственная группа $P2_1/c$) (рис. 1, c). Гистограмма распределе-

ния по размеру, полученная из анализа ПЭМ-изображений (рис. 1, a), свидетельствует о формировании КТ Ag_2S/TGA со средними размерами 2.6 nm и дисперсией в пределах 20%. Данные, полученные методом рентгеновской дифракции, указывают на формирование нанокристаллов CdS в кубической решетке (пространственная группа $F\bar{4}3m$). Рентгеновские рефлексы оказались уширенным за счет размерного эффекта (рис. 1, d). Для образцов КТ CdS аналогичным образом установлены средние значения размеров 3.2 nm и дисперсией в пределах 20%.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В спектре оптического поглощения ансамблей КТ Ag_2S/TGA наблюдали характерную особенность в области около 1.6–1.7 eV (рис. 1, a, кривая I). Ее появление — результат преобладания в собственном оптическом поглощении переходов в условиях конфайнмента носителей заряда. Значение энергии экситонного перехода для исследованных образцов, установленное из второй производной спектра оптической плотности КТ Ag_2S по энергии кванта излучения, $d^2D/d(h\omega)^2$, составило 1.65 ± 0.02 eV. Оно значительно превышает ширину запрещенной зоны монокристалла Ag_2S с моноклинной кристаллической решеткой, составляющую 1.0 eV [24], что является проявлением размерного эффекта.

Спектр оптического поглощения коллоидных КТ CdS/TGA представляет собой широкую полосу с максимумом вблизи 3.1 eV (рис. 1, b, кривая I), т.е. максимум полосы экситонного поглощения также сдвинут на 0.74 eV в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивных кристаллов CdS в кубической модификации ($E_g = 2.36$ eV [25]) вследствие размерного эффекта.

Для коллоидных КТ Ag_2S/TGA характерна люминесценция с максимумом при 1020 nm (рис. 1, a, кривая I'), возбуждаемая излучением, приходящимся на область экситонного поглощения. По данным работ [26,27] оптические переходы, приводящие к ИК люминесценции КТ Ag_2S , происходят с участием глубоких уровней структурно-примесных дефектов в результате рекомбинации свободных дырок и локализованных электронов.

Спектр фотолюминесценции КТ CdS/TGA представляет собой широкую полосу с максимумом, расположенным вблизи 590 nm, имеет существенную полуширину (200 nm) и заметный стоков сдвиг (190 nm). Сравнение свойств этой полосы с данными работы [28] позволяет отнести ее к рекомбинационной люминесценции на донорно-акцепторных парах.

По мере увеличения времени и интенсивности действия возбуждающего излучения на ансамбли коллоидных КТ Ag_2S/TGA и CdS/TGA наблюдали деградацию их оптических свойств (рис. 1 и 2). Абсорбционные (рис. 1, a, кривая I) и люминесцентные свойства КТ Ag_2S/TGA были стабильны при длительном воздействии излучения

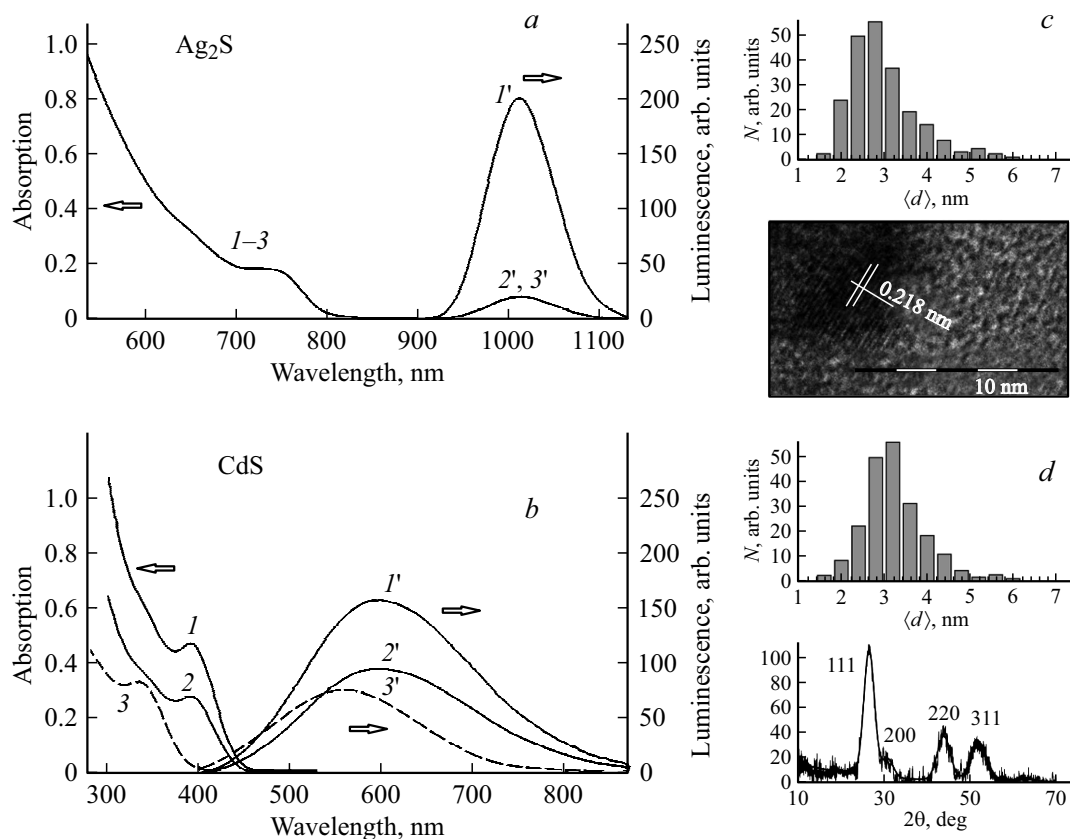


Рис. 1. Спектры поглощения ($I-3$) и фотолюминесценции ($I'-3'$) КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (a) и КТ CdS/TGA (b): I и I' — исходный образец; 2 и $2'$ — после облучения образца излучением с 445 nm (a) в течение 100 s и 405 nm (b) в течение 1000 s ; 3 и $3'$ — дополнительно стабилизированные в желатине КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ (a) и КТ CdS/TGA (b) и облученные в течение 3600 s ; c — гистограмма распределения по размеру для КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$, полученная из анализа ПЭМ-изображения, и ПЭМ-изображение высокого разрешения; d — гистограмма распределения по размеру для КТ CdS/TGA , полученная из анализа ПЭМ-изображения, и рентгеновская дифрактограмма.

малой мощности ($1-2 \text{ mW}$) на длине волны 445 nm (рис. 2, a , кривая 1). Заметное снижение интенсивности ИК люминесценции начиналось со значения падающей мощности в 10 mW (рис. 2, a , кривая 2). Дegradaция ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ ускорялась с увеличением мощности возбуждающего излучения (рис. 2, a , кривые $2-5$). Характерные времена спада интенсивности люминесценции для КТ Ag_2S под действием излучения с длиной волны 445 nm (100 mW), приходящегося на область экситонного поглощения, составляли $20-50 \text{ s}$ (рис. 2, a , кривая 5). Спектры оптического поглощения КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ после облучения не изменялись (рис. 1, a). Это обстоятельство указывает на то, что процесс фотокоррозии КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ отсутствует и не оказывает заметного влияния на спектральные свойства исследуемых образцов.

Отметим, что деградация люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ является обратимой (рис. 2, a , врезка 1). Интенсивность люминесценции заметно восстанавливается в темноте. Однако восстановление не является полным. Постоянная времени темнового восстановления ИК люминесценции при температуре 300 K составила 23 h (рис. 2, a , врезка 1). Определенная отсюда энергия

активации темнового восстановления люминесценции составила 0.98 eV .

Для коллоидных КТ CdS/TGA оптические свойства также изменяются при воздействии излучения мощностью более 10 mW с длиной волны 405 nm (рис. 2, b , кривая 2). Начиная с указанных значений падающей на образец мощности, интенсивность люминесценции КТ CdS/TGA уменьшается с увеличением времени возбуждения (рис. 2, b , кривые $2-4$). Падение интенсивности люминесценции при максимальной мощности облучения достигало 45% от начального уровня. Одновременно, по мере увеличения времени облучения, наблюдали снижение оптической плотности образца по всему спектру (рис. 1, b , кривая 2). Кроме спектральных изменений наблюдали выпадение осадка желтого цвета. Наблюдаемые особенности свидетельствуют в пользу того, что коллоидные КТ собираются в агломераты в результате облучения за счет отрыва или повреждения пассивирующих КТ CdS молекул TGA . Это и приводит к быстрому (в течение нескольких минут) падению оптической плотности по всему спектру поглощения.

Для увеличения стабильности коллоидного раствора КТ CdS/TGA дополнительно вводили желатину. Облуче-

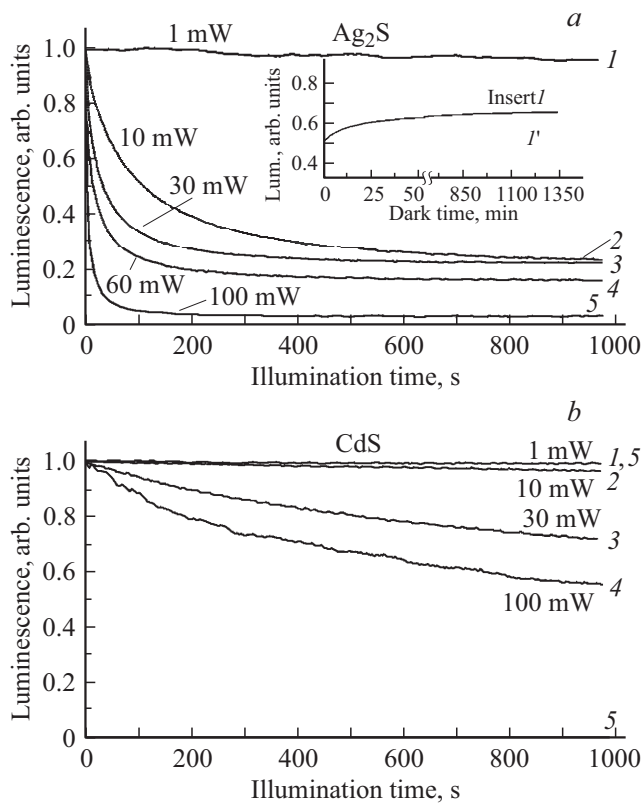


Рис. 2. Зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени действия возбуждающего излучения с длиной волны 445 nm для КТ Ag_2S/TGA (a) и с длиной волны 405 nm для КТ CdS/TGA (b). На врезке I — зависимость темнового восстановления люминесценции от времени для КТ Ag_2S/TGA .

ние такого образца в течение 1000 s излучением мощностью 100 mW с длиной волны 405 nm не приводило к заметному падению интенсивности люминесценции (рис. 2, b, кривая 5) и не влияло на спектр оптического поглощения (рис. 1, b). Однако увеличение мощности облучения до 500 mW и времени облучения до 1 h приводило к снижению интенсивности люминесценции (на 90%) и синему смещению максимума полосы экситонного поглощения, а также некоторому снижению оптической плотности. Снижение интенсивности люминесценции КТ CdS происходит преимущественно из-за сильного уменьшения поглощения на длине волны возбуждения (405 nm), происходящего при коротковолновом смещении спектра поглощения. Одновременно с коротковолновым смещением спектра поглощения аналогичные изменения происходили с полосой люминесценции (рис. 1, b, кривая 3'). Ее максимум также сдвигался в коротковолновую сторону. Эти спектральные изменения обусловлены фотостимулированным растворением коллоидных КТ CdS . Подробно этот процесс рассмотрен в работе [29].

Коллоидные КТ Ag_2S/TGA при добавлении желатины не проявляли заметного увеличения фотостабильности. Форма спектра поглощения и положение максимума

полосы ИК люминесценции оставались неизменными, а интенсивность люминесценции уменьшалась по мере фотозасветки так же, как и в случае отсутствия желатины (рис. 1, a, 3 и 3').

Таким образом, для коллоидных КТ Ag_2S/TGA и CdS/TGA наблюдали фотоиндуцированную деградацию оптических свойств, происходящую по различным механизмам.

В случае КТ Ag_2S/TGA фотодеградация люминесценции, по-видимому, вызвана формированием под действием возбуждающих квантов новых центров безызлучательной рекомбинации. Этот процесс может быть обеспечен захватом неравновесных носителей заряда на локализованные состояния интерфейсов КТ и образованием, например, фотолитических атомов серебра, а также их последующим укрупнением в малоатомные кластеры — центры безызлучательной рекомбинации. Механизм подобных преобразований подробно изучен для кристаллов $AgCl$ [30–34]. В рассматриваемой ситуации, вероятнее всего, центрами люминесценции выступают комплексы типа $[Ag_i^+ - TGA]$. Укрупнение Ag_i^+ и превращение их под действием фотозасветки в малоатомные кластеры Ag_2^+ , Ag_3^+ и т.п. может приводить к формированию центров безызлучательной рекомбинации [35,36]. Следует отметить, что малоатомные кластеры, как правило, нестабильны и могут разрушаться [30]. Вероятно, это и обеспечивает обратимость фотодеградации ИК люминесценции при выдерживании образцов в темноте.

Возможен также вклад в фотоиндуцированную деградацию процесса фотоионизации КТ. Процесс ионизации КТ Ag_2S/TGA возможен при участии центров люминесценции, а также глубоко расположенных квантово-размерных состояний в валентной зоне. Таким образом, воздействие интенсивного излучения на длине волны 445 nm (100 mW) может способствовать преодолению свободной дыркой потенциального барьера и выхода ее из КТ, что приводит к практически полному тушению люминесценции (рис. 2, b, кривая 5).

Затяжной и неполный характер зависимости темнового восстановления свидетельствует о наличии одновременно с процессом восстановления ИК люминесценции КТ Ag_2S/TGA еще какого-либо мешающего процесса. Вероятнее всего, это диффузия междоузельных ионов серебра при комнатной температуре [37]. Их выход к интерфейсу КТ будет способствовать образованию центров, конкурирующих с центрами люминесценции, предположительно малоатомных кластеров серебра и их комплексов с функциональными группами молекул-стабилизаторов.

Для КТ CdS/TGA в последующих работах будет установлен конкретный механизм фотодеструкции стабилизатора, приводящего к деградации коллоидного раствора.

Подобного рода данные могут способствовать пониманию проблемы необратимого фотовыжигания коллоидных КТ, в том числе в рамках методик спектроскопии одиночных центров [38,39] и борьбы с этим паразитным эффектом.

Заключение

В работе исследованы спектральные проявления фотодегradации КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ и CdS/TGA , возникающей под действием возбуждающего излучения. Общей обнаруженной закономерностью является ускорение деградации люминесценции при увеличении интенсивности возбуждающего излучения. В случае КТ CdS/TGA падение интенсивности люминесценции сопровождается снижением оптической плотности по всему спектру, и на дне кюветы возникает хорошо различимый осадок желтого цвета. Таким образом, данные закономерности обусловлены фотостимулированным разрушением стабилизирующей оболочки из молекул TGA и агломерацией КТ. Одновременно с выпадением КТ в осадок уменьшается люминесценция в силу снижения концентрации люминесцирующих центров в коллоидном растворе. Добавление желатины в раствор КТ CdS/TGA приводит к увеличению фотостабильности. Однако длительное и более мощное фотовоздействие на такие образцы все же приводит к изменениям спектральных свойств, характерным для фоторастворения КТ CdS . По мере фоторастворения КТ спектр оптического поглощения сдвигается в коротковолновую сторону, чем объясняется падение эффективности фотовозбуждения люминесценции и ее интенсивности. Оба эти процесса необратимы. В случае КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$ механизм фотодегradации люминесценции отличается от КТ CdS/TGA . Наблюдается быстрое падение интенсивности люминесценции при неизменном спектре поглощения. Отличительной особенностью является темновое восстановление ИК люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TGA}$. Указанные изменения обусловлены формированием и разрушением каналов безызлучательной рекомбинации, в роли которых могут выступать межзельные ионы серебра, а также функциональные группы молекул TGA.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 17-52-12034 ННИО_а). Результаты исследований ПЭМ и рентгеновской дифракции получены на оборудовании центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ (ЦКПНО ВГУ).

Список литературы

- [1] *Semonin O.E., Luther J.M., Beard M.C.* // *Materialstoday*. 2012. V. 15(11). P. 508. doi 10.1016/S1369-7021(12)70220-1
- [2] *Graham-Rowe D.* // *Nature Photonics*. 2009. V. 3. P. 307. doi 10.1038/nphoton.2009.79
- [3] *Hong G., Antaris A.L., Dai H.* // *Nature Biomedical Engineering*. 2017. V. 1(0010). P. 1. doi 10.1038/s41551-016-0010
- [4] *Shao L., Gao Y., Yan F.* // *Sensors*. 2011. V. 11. P. 11736. doi 10.3390/s111211736
- [5] *Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P.H.* // *Materials*. 2010. V. 3. P. 2260. doi 10.3390/ma3042260
- [6] *Jacobsohn M., Banin U.* // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104(1). P. 1. doi 10.1021/jp9925076
- [7] *Roy A., Nath S.S.* // *Intern. J. Information Research and Review*. 2017. V. 04(10). P. 4619.
- [8] *Thantu N.* // *J. Luminesc.* 2005. V. 111. P. 17. doi 10.1016/j.jlumin.2004.06.002
- [9] *Uematsu T., Maenosono S., Yamaguchi Y.* // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 8613. doi 10.1021/jp050328k
- [10] *Korsunskaya N.E., Dybiec M., Zhukov L., Ostapenko S., Zhukov T.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20. P. 876. doi 10.1088/0268-1242/20/8/044
- [11] *Jones M., Nedeljkovic J., Ellingson R.J., Nozik A.J., Rumbles G.* // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107(41). P. 11346. doi 10.1021/jp035598m
- [12] *Wang Y., Tang Z., Correa-Duarte M.A., Pastoriza-Santos I., Giersig M., Kotov N.A., Liz-Marzán L.M.* // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108(40). P. 15461. doi 10.1021/jp048948t
- [13] *Wu F., Lewis J.W., Kliger D.S., Zhang J.Z.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118(1). P. 12. doi 10.1063/1.1533733
- [14] *Vokhmintsev K.V., Guhrenz C., Gaponik N., Nabiev I., Samokhvalov P.S.* // *J. Physics: Conf. Series*. 2017. V. 784. P. 012014. doi 10.1088/1742-6596/784/1/012014
- [15] *Kloepfer J.A., Bradforth S.E., Nadeau J.L.* // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 9996. doi 10.1021/jp044581g
- [16] *Matsumoto H., Sakata T., Mori H., Yoneyama H.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 13781. doi 10.1021/jp960834x
- [17] *Dijken A. van, Janssen A.H., Smitsmans M.H.P., Vanmaekelbergh D., Meijerink A.* // *Chem. of Mat.* 1998. V. 10. N 11. P. 3513. doi 10.1021/cm980715p.
- [18] *Matsumoto H., Sakata T., Mori H., Yoneyama H.* // *Chem. Lett.* 1995. V. 24. N 7. P. 595. doi 10.1246/cl.1995.595
- [19] *Torimoto T., Murakami S.-y., Sakurao K., Iwasaki K., Okazaki K.-i., Shibayama T., Ohtani B.* // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 27. P. 13314. doi 10.1021/jp062645c.
- [20] *Galian R.E., de la Guardia M., Pérez-Prieto J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 892–893. doi 10.1021/ja807454u
- [21] *Resch U., Weller H., Henglein A.* // *Langmuir*. 1989. V. 5. N 4. P. 1015. doi 10.1021/la00088a023
- [22] *Uematsu T., Kitajima H., Kohma T., Torimoto T., Tachibana Y., Kuwabata S.* // *Nanotechnol.* 2009. V. 20. P. 215302–1–9. doi 10.1088/0957-4484/20/21/215302
- [23] *Talapin D.V., Gaponik N., Borchert H., Rogach A.L., Haase M., Weller H.* // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 12659. doi 10.1021/jp026380n
- [24] *Akamatsu K., Takei Sh., Mizuhata M., Kajinami A., Deki Sh., Takeoka Sh., Fujii M., Hayashi Sh., Yamamoto K.* // *Thin Solid Films*. 2000. V. 359(1). P. 55. doi 10.1016/S0040-6090(99)00684-7
- [25] *Mullins J.T., Taguchi T., Brown P.D., Loginov Y.Y., Durose K.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30(11A). P. L1853. doi 10.1143/JJAP.30.L1853
- [26] *Овчинников О.В., Смирнов М.С., Шапиро Б.И., Шатских Т.С., Перепелица А.С., Королев Н.В.* // *Физика и техника полупроводников*. 2015. Т. 49. № 3. С. 385; *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Shapiro B.I., Shatskikh T.S., Perepelitsa A.S., Korolev N.V.* // *Semiconductors*. 2015. Т. 49. N 3. С. 373. doi 10.1134/S1063782615030173
- [27] *Овчинников О.В., Смирнов М.С., Перепелица А.С., Шатских Т.С., Шапиро Б.И.* // *Квант. электрон.* 2015. Т. 45. № 12. С. 1143; *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Perepelitsa A.S., Shatskikh T.S., Shapiro B.I.* // *Quantum Electronics*. 2015. Т. 45. N 12. С. 1143. doi 10.1070/QE2015v045n12ABEH015909

- [28] *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Korolev N.V., Golovinski P.A., Vitukhnovsky A.G.* // J. Luminesc. 2016. V. 179. P. 413. doi 10.1016/j.jlumin.2016.07.016
- [29] *Смирнов М.С., Овчинников О.В., Нассра Амир Разуки Хазаль, Звягин А.И.* // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 483; *Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Nassra Amir Razuki Khazal, Zvyagin A.I.* // Inorganic Materials. 2018. T. 54. N 5. C. 483.
- [30] *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Стаселько Д.И., Новиков П.В., Минаков Д.А.* // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. № 5. С. 779; *Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Stasel'ko D.I., Novikov P.V., Minakov D.A.* // Opt. Spectrosc. 2010. V. 109. N 5. P. 719. doi 10.1134/S0030400X10110111
- [31] *Иевлев В.М., Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Клюев В.Г., Холкина А.М., Утехин А.Н., Евлев А.Б.* // Доклады Акад. наук. 2006. Т. 409. № 6. С. 756; *Ievlev V.M., Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Klyuev V.G., Kholkina A.M., Utekhin A.N., Evlev A.B.* // Doklady Physics. 2006. V. 51. N 8. P. 400. doi 10.1134/S1028335806080027
- [32] *Овчинников О.В., Смирнов М.С., Латышев А.Н., Стаселько Д.И.* // Опт. и спектр. 2007. Т. 103. № 3. С. 497; *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Latyshev A.N., Stasel'ko D.I.* // Opt. Spectrosc. 2007. V. 103. N 3. P. 482. doi 10.1134/S0030400X07090172
- [33] *Овчинников О.В., Латышев А.Н., Смирнов М.С., Квашнина Н.В., Шатских Т.С.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 4. С. 603; *Ovchinnikov O.V., Latyshev A.N., Smirnov M.S., Kvashnina N.V., Shatskikh T.S.* // Opt. Spectrosc. V. 114. Iss. 4. P. 554. doi 10.1134/S0030400X13040152.
- [34] *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Клюев В.Г., Герасименко Ю.В.* // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 2. С. 213; *Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Klyuev V.G., Gerasimenko Yu.V.* // J. Appl. Spectrosc. 2005. V. 72. N 2. P. 224. doi 10.1007/s10812-005-0059-8.
- [35] *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Клюев В.Г., Смирнов М.С., Стаселько Д.И.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 4. С. 592; *Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Klyuev V.G., Smirnov M.S., Stasel'ko D.I.* // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. N 4. P. 544. doi 10.1134/S0030400X13040115.
- [36] *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Минаков Д.А., Смирнов М.С., Новиков П.В.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 11–12. С. 75–77.
- [37] *Горбачев В.В.* Полупроводниковые соединения Al_2BVI . М.: Металлургия, 1980. 132 с.
- [38] *Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R., Knyazev M.V., Eremchev I.Y., Naumov A.V., Vasilieva I.A., Klimusheva G.V.* // J. Luminesc. 2016. V. 169. P. 799. doi 10.1016/j.jlumin.2015.08.064
- [39] *Eremchev I.Y., Osad'ko I.S., Naumov A.V.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. N 38. P. 22004. doi 10.1021/acs.jpcc.6b06578