

УДК 544.03; 621.38

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЭНДВИЧ-СТРУКТУР НА ОСНОВЕ “ЧЕРНИЛ” ИЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS, ПОКРЫТЫХ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ, ДЛЯ ИК-ФОТОДЕТЕКТОРОВ

© 2025 г. К. С. Чирков¹, М. С. Смирнов^{1, *}, О. В. Овчинников¹,
В. Ю. Хохлов¹, А. Н. Латышев¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

*e-mail: smirnov_m_s@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2024 г.

После доработки 12.12.2024 г.

Принята к публикации 12.12.2024 г.

Разработана методика получения, исследованы структурные и электрофизические свойства сэндвич-структур типа электрод из оксида индия-олова (ИТО) – конденсат коллоидных квантовых точек (КТ) PbS–Al–электрод (ИТО – КТ PbS – Al). Отличительной особенностью используемых коллоидных КТ PbS является их синтез в воде с применением короткоцепочечного лиганда – молекулы тиогликолевой кислоты (TGA). Такой подход сразу обеспечивает создание проводящей пленки КТ без трудоемкой процедуры замены лиганда. Обнаружено, что обработка КТ PbS в растворе йодидом калия приводит к формированию фрагментов конденсатов в виде упорядоченных сверхрешеток. Показано, что проводимость сэндвич-структуры ИТО – КТ PbS–Al преимущественно определяется барьером Шоттки, возникающим на границе пленка КТ PbS/Al–электрод. Вольт-амперная характеристика проанализирована с использованием уравнения Шокли для идеального диода. Обнаружено, что обработка КТ PbS в растворе йодидом калия приводит к улучшению параметра идеальности диода. Сделано заключение, что сэндвич-структуры ИТО–КТ PbS–Al–электрод потенциально могут быть использованы как основа для ИК-фотодетекторов на основе КТ.

Ключевые слова: сульфид свинца, вольт-амперная характеристика, сэндвич-структура, йодирование

DOI: 10.31857/S0002337X25030023, **EDN:** LBAIGO

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидные квантовые точки (КТ) являются многообещающими материалами для создания фотодетекторов в ближней ИК-области спектра. Эта идея привлекательна благодаря возможности тонкой настройки спектральных и электронно-транспортных свойств за счет изменения размеров КТ (квантово-размерный эффект) без изменения “химии” соединения как альтернативы дорогой кремниевой или A^{III}B^V-технологии [1–3]. Коллоидные КТ сульфида свинца (PbS) привлекают пристальное внимание благодаря большому боровскому радиусу экситона (20 нм) и малой ширине запрещенной зоны (0.41 эВ) [4] массивного кристалла, что позволяет настраивать край области спектральной чувствительности фотодетекторов и солнечных панелей в диапазоне от 0.6 до 2.5 мкм [5–11].

Развитие методик синтеза коллоидных КТ PbS в неполярных растворителях позволило получать нанокристаллы с превосходными оптическими свойствами, размером и структурой [12]. Однако использование длинноцепочечных лигандов сильно снижает подвижность носителей заряда в пленке КТ в готовых устройствах [13–15]. Ключевую роль в решении данной проблемы играет химия поверхности КТ [16–18]. Одним из распространенных решений является метод постсинтетической замены лиганда, при котором длинные органические молекулы заменяют более короткими органическими молекулами или отдельными атомами/ионами [13, 14, 18–24]. Здесь можно выделить два направления: обмен лигандами в твердом состоянии с использованием трудоемкого процесса “слой за слоем” (LbL) для создания пленок необходимой для эффективного поглощения излучения

толщины [25] или обмен лигандов в растворе и приготовление так называемых “чернил”, которые наносятся в один этап [26]. В работах [26, 27] продемонстрированы эффективные устройства на основе КТ PbS, выполненные с заменой длинноцепочечного лиганда на галогенидный или органический короткоцепочечный лиганд в растворе.

В работе [19] продемонстрирована замена молекул олеиновой кислоты на поверхности КТ селенида свинца на ряд азотсодержащих соединений (гидразин, метиламин, пиридин) путем их химической обработки растворами пленок КТ с диэлектрическими свойствами, что приводило к резкому росту проводимости только за счет замены лиганда. Однако такой подход снижал эффективность замены лиганда и сопровождался неконтролируемым ростом КТ [19]. Кроме того, для всех образцов с замещенным лигандом характерна большая плотность поверхностных ловушечных состояний.

В работе [23] олеиновую кислоту на поверхности КТ PbS, синтезированных в октадецене, замещали смесью йодида и бромидов свинца. Замещение происходило в растворе, что позволило полностью заместить олеиновую кислоту на поверхности КТ. Далее поверхность КТ покрывали йодидом и трийодидом калия, что позволяло достичь энергоэффективности солнечного элемента на основе таких КТ в 11–12%. Добавление йодида и трийодида калия положительно сказывалось на фотоэлектрических свойствах пленок, однако в работе не представлены данные об энергоэффективности пленок до замены лиганда. Систематические исследования фотоэлектрических свойств таких КТ, а также влияния ионов галогена на фотоэлектрический отклик пленочных структур на основе КТ отсутствуют.

Таким образом, несмотря на значительные успехи в методиках создания фотодетекторов и солнечных элементов на основе КТ, подход, заключающийся в синтезе нанокристаллов с использованием длинноцепочечных лигандов с последующей процедурой замены лиганда как в растворе, так и на пленке, по-прежнему остается сложным в исполнении [28].

Целью данной работы была разработка альтернативного подхода с заменой лиганда в синтезе сэндвич-структур с барьером Шоттки на основе коллоидных КТ PbS, синтезированных в воде и покрытых короткоцепочечными лигандами (молекулами тиогликолевой кислоты (TGA)), и изучение влияния йодида калия на их фотоэлектрические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики изготовления сэндвич-структур на основе коллоидных КТ PbS. Первым этапом при создании сэндвич-структур являлся синтез КТ PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты в воде. Раствор КТ PbS получали методом коллоидного водного синтеза. Подробная методика получения КТ и их галогенирования описана ранее [29]. Кратко: в 50 мл раствора 30 мМ $Pb(NO_3)_2$ вносили 5 мл раствора 0.6М тиогликолевой кислоты (3 ммоль) и повышали pH до 10 добавлением NaOH (1М). Внесение 20 мл раствора 42.5 мМ Na_2S сопровождалось изменением цвета на коричневый, что свидетельствовало о формировании КТ PbS/TGA.

После синтеза коллоидные КТ PbS осаждали ацетоном, для чего в 50 мл раствора КТ вливали 50 мл ацетона и центрифугировали. После удаления верхней части такого раствора, содержащего побочные продукты реакции, осадок растворяли в дистиллированной воде. Очистку повторяли не менее трех раз.

Обработку коллоидных КТ PbS/TGA йодом осуществляли в растворе. К 25 мл коллоидных КТ добавляли 10 мл водного раствора KI, содержащего 60 ммоль KI. Смесь выдерживали в течение 5 ч при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при температуре 25°C. Перед дальнейшим использованием КТ PbS, обработанных KI, их очищали центрифугированием не менее трех раз.

Для формирования тонких пленок оптически прозрачные проводящие подложки из оксида индия-олова (ITO), нанесенные на стекло, поливали водным раствором. В качестве второго проводящего электрода использовали Al, нанесенный на ситалл. Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных структур Al-электрод прижимали к пленке КТ. Схематично полученные сэндвич-структуры представлены на рис. 1.

Методики исследования. Структурные исследования образцов коллоидных КТ PbS осуществляли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа Libra 120 (CarlZeiss, Германия) и рентгеновской дифракции, выполненной на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) с излучением $CuK_{\alpha 1}$. По снимкам ПЭМ устанавливали дисперсию нанокристаллов в образцах по размерам.

Спектры оптического поглощения регистрировали спектрометром USB2000+ (Ocean optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean optics, USA). Спектры люминесценции

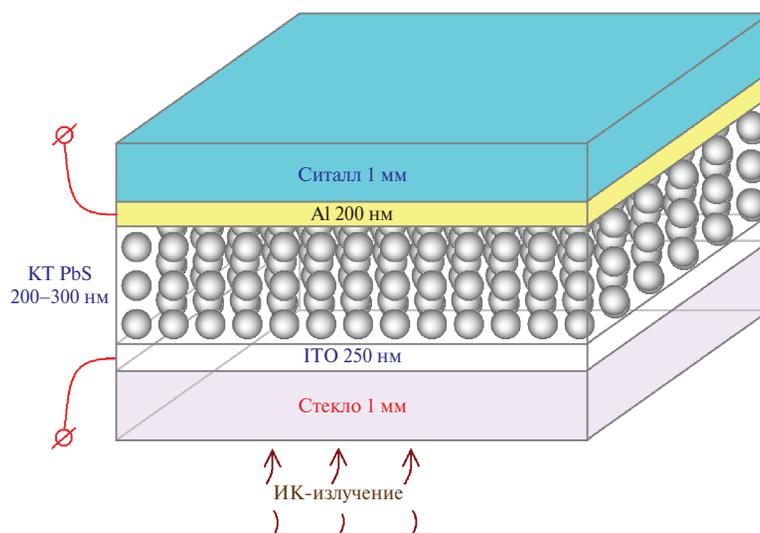


Рис. 1. Схема сэндвич-структуры на основе КТ PbS/TGA.

в ИК-области регистрировали фотоприемником PDF 10C/M (Thorlabs Inc., USA) с встроенным усилителем с помощью дифракционного монохроматора с решеткой 600 мм^{-1} . Спектры люминесценции корректировали на спектральную характеристику аппаратуры, измеренную при помощи эталонной вольфрамовой лампы накаливания с известной цветовой температурой.

Морфологию поверхности тонких пленок конденсатов КТ изучали на сканирующем электронном микроскопе SEM JSM-6510LV (JEOL). Для получения поперечного сечения пленки брали излом стеклянной подложки с нанесенной пленкой ITO и КТ PbS и напыляли углеродную пленку для стекания заряда со стеклянной подложки при сканировании изображения.

Вольт-амперные характеристики измеряли с помощью полупроводникового анализатора Keysight B1500A (Keysight tech, США) в режиме постоянного тока.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и оптические свойства коллоидных КТ PbS. На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения образцов КТ PbS и гистограмма распределения наночастиц по размеру. Исходный образец представляет собой отдельные наночастицы со средним размером порядка 3 нм с дисперсией примерно 25–30%. Для образцов КТ PbS, обработанных раствором KI (КТ PbS(KI)), на ПЭМ-изображениях обнаружены структуры со средним размером порядка 20–25 нм с хорошо различимыми цепочками из наночастиц. Оценка расстояния между темными полосами позволяет заключить, что они состоят из нано-

частиц со средним размером порядка 2.7 нм. Таким образом, обработка исходного раствора КТ PbS йодидом калия сопровождается некоторым уменьшением среднего размера наночастиц в ансамбле и сборкой их в сверхрешетку. Ранее в литературе не сообщалось о возможности формирования сверхрешетки из КТ PbS при их обработке раствором KI [23].

На рис. 3 представлены дифрактограммы исследуемых образцов. Для исходного образца PbS обнаружены хорошо различимые рефлексы при углах 2θ 25.9°, 30.1°, 43.05°, соответствующие кубической решетке PbS. Все рефлексы оказались заметно уширенными. Оценка области когерентного рассеяния по формуле Шеррера [30]

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где d – размер в нм, λ – длина волны рентгеновского излучения 0.15405 нм, β – ширина пика дифракции на половине высоты в радианах (использовали пик 220, поскольку он не перекрывается с другими рефлексами), θ – угол Брэгга, дала величину порядка 3–3.5 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Таким образом, синтезированные КТ представляют собой нанокристаллы PbS со средним размером около 3 нм.

Для образца PbS(KI) также были обнаружены рефлексы при углах 2θ 25.9°, 30.1° и 43.05°. Оценка размера кристаллов по формуле Шеррера дала значение 2.5–3 нм. Можно сделать вывод, что при обработке раствора КТ PbS кристаллическая структура остается стабильной, при этом размер КТ уменьшается. Значения углов дифракции 2θ для каждой атомной плоскости в результате

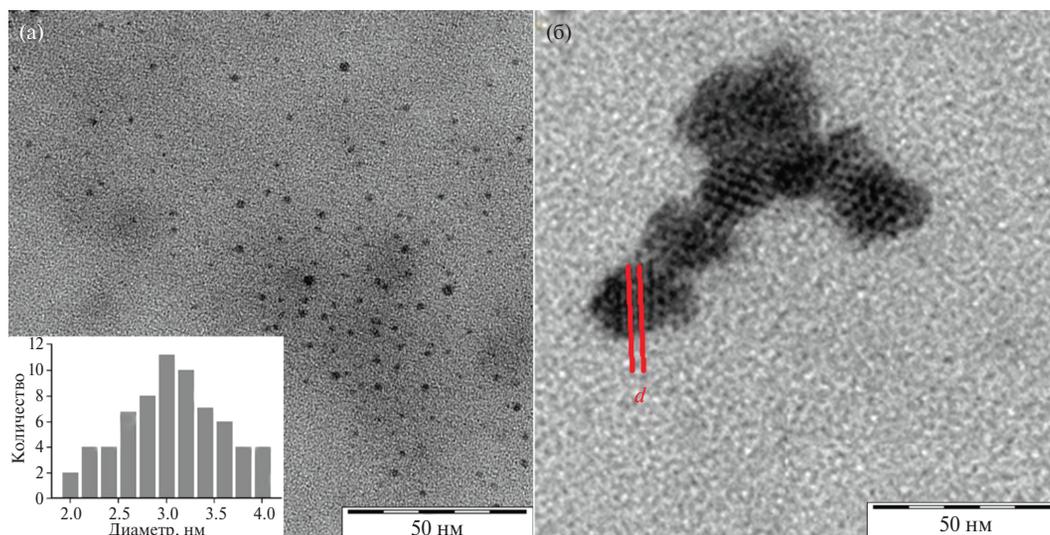


Рис. 2. ПЭМ-изображения исходного образца КТ PbS/TGA (а) и КТ PbS(KI), обработанного раствором KI (б).

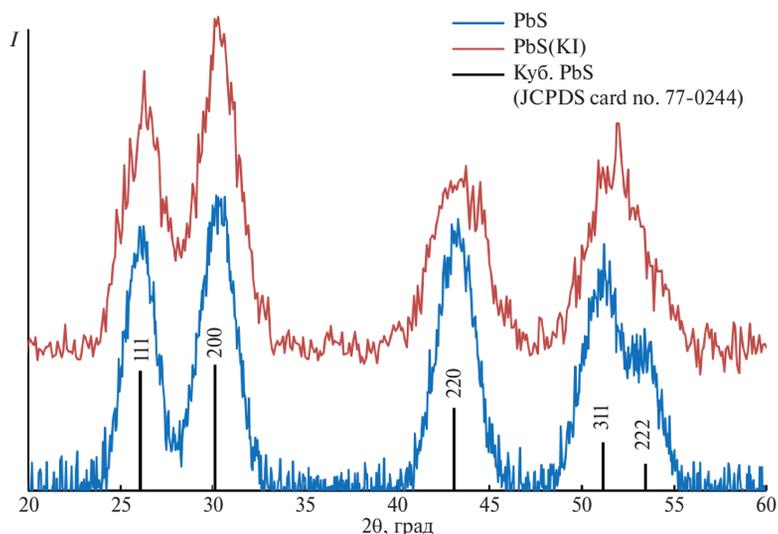


Рис. 3. Рентгеновская дифракция исходных КТ и КТ с добавлением йодида калия.

обработки КТ PbS раствором KI практически не изменяются, что указывает на постоянство периода кристаллической решетки. Таким образом, можно предположить, что обработка КТ раствором KI ограничивается преимущественно воздействием последнего на интерфейсы нанокристаллов, поскольку встраивание ионов йода в кристаллическую структуру PbS сопровождается изменением периода решетки [31].

На рис. 4 представлены спектры оптического поглощения и спектры люминесценции КТ PbS. Край спектра поглощения, расположенный в области 1000 нм, оказался сдвинутым в коротковолновую сторону относительно края поглощения массивного PbS (0.41 эВ [4]) для обоих об-

разцов, что указывает на квантовое ограничение носителей заряда. В спектрах поглощения отсутствует экситонная структура, что свойственно КТ, синтезированным при комнатной температуре в воде [32]. Для таких полупроводниковых нанокристаллов форма спектра поглощения определяется не только переходами между квантово-размерными состояниями нанокристалла, но и переходами с участием локализованных состояний [8]. Кроме того, отсутствие экситонной структуры в спектре поглощения связано с дисперсией КТ в образцах по размеру. При обработке КТ PbS раствором KI наблюдается некоторое уменьшение оптической плотности по всему спектру без изменения формы. С течением времени обработки наблюдается выпадение осадка.

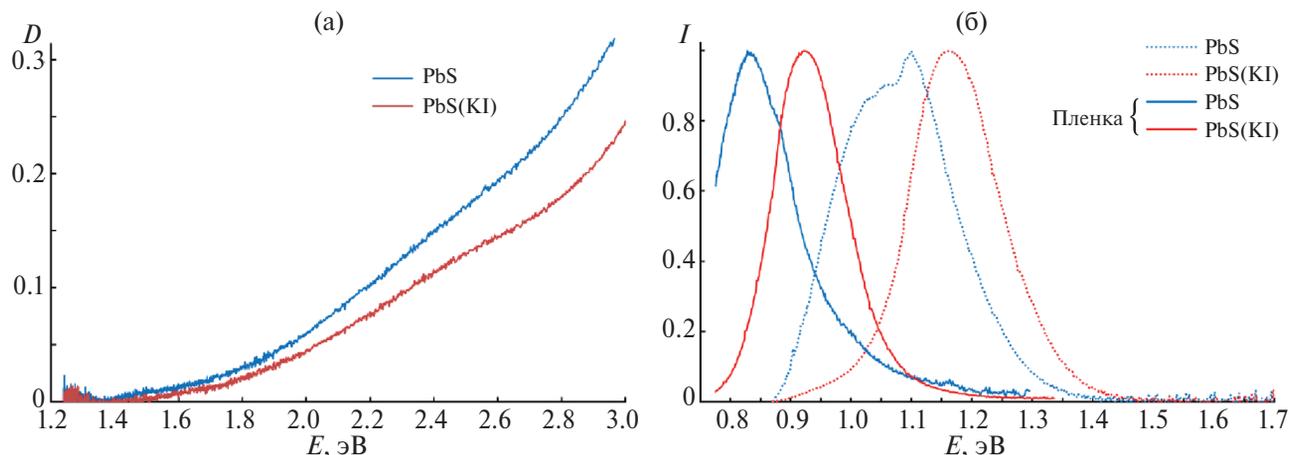


Рис. 4. Спектры оптического поглощения (а) и люминесценции коллоидных растворов КТ (б).

При этом доля осажденных КТ PbS может быть легко оценена по уменьшению оптической плотности в области от 3.1 до 1.77 эВ. Оказывается, что в осадок выпадает не более 15% нанокристаллов.

В спектрах люминесценции исходных образцов КТ PbS обнаружена одна несимметричная полоса с максимумом при 1.1 эВ и крылом в низкоэнергетической области. Для исследуемых ансамблей КТ PbS характерна заметная дисперсия по размеру и сложный спектральный контур люминесценции. Кроме того, для КТ PbS, синтезированных в воде, часто обнаруживается полоса рекомбинационной люминесценции [33]. Авторы работ [34, 35] предположили, что эта полоса связана с излучательной рекомбинацией электрона, локализованного на центре свечения с дыркой, расположенной в “валентной зоне”. Как показано ранее [29], пик люминесценции обусловлен излучательной аннигиляцией экситона, в то же время низкоэнергетическое крыло ассоциировано с рекомбинационной люминесценцией. В результате обработки КТ PbS раствором KI пик люминесценции сместился в область больших энергий – к 1.17 эВ, а квантовый выход люминесценции увеличился в 10 раз. Для PbS(KI) наблюдаемый пик люминесценции также ассоциирован с излучательной аннигиляцией экситона. Рост квантового выхода люминесценции, как правило, указывает на уменьшение эффективности безызлучательных процессов, что определяется улучшением условий пассивации дефектов на интерфейсах КТ.

Таким образом, обработка коллоидных КТ PbS в растворе йодидом калия эффективно пассивирует дефекты интерфейсов нанокристаллов, выступающих в роли каналов захвата носителей заряда и их безызлучательной рекомбинации.

Морфология и электрофизические свойства сэндвич-структур ИТО–PbS–Al. На рис. 5 представлены микрофотографии торца конденсата коллоидных КТ PbS и PbS(KI), нанесенных на проводящую подложку из ИТО на стеклянной подложке, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Отчетливо виден нанесенный на стеклянную подложку слой толщиной 200–250 нм, связанный с ИТО, и слой КТ толщиной 300–350 нм, представляющий собой конденсат коллоидных КТ PbS. Отмечается заметный разброс по толщине пленки КТ PbS, достигающий 35–40%. Однако, несмотря на заметную неоднородность по толщине, пленка сплошная, без видимых трещин или пузырьков. Кроме того, наблюдается сплошной контакт, который не нарушился даже при разламывании стекла, что указывает на хорошую смачиваемость подложки водным раствором КТ PbS. Таким образом, используемая технология нанесения КТ PbS действительно позволила сформировать сплошную пленку из КТ PbS на поверхности проводящего прозрачного электрода ИТО.

Для нанесенных на проводящий электрод коллоидных КТ PbS и PbS(KI) также регистрировали спектры фотолюминесценции, представленные на рис. 4б сплошными кривыми. Отмечается длинноволновый сдвиг пиков люминесценции от 1.1 к 0.84 эВ для исходных КТ PbS и от 1.17 к 0.93 эВ для КТ PbS(KI) относительно пиков свечения в растворе. Таким образом, для обоих образцов пик люминесценции смещается в красную область примерно на 0.25 эВ. Эта особенность обусловлена, по-видимому, возросшим взаимодействием между КТ в пленке по сравнению с раствором. Здесь стоит отметить, что пики люминесценции нанокристаллов в пленке тем не менее соответствуют КТ, а не сплошному массивному кристаллу, по-

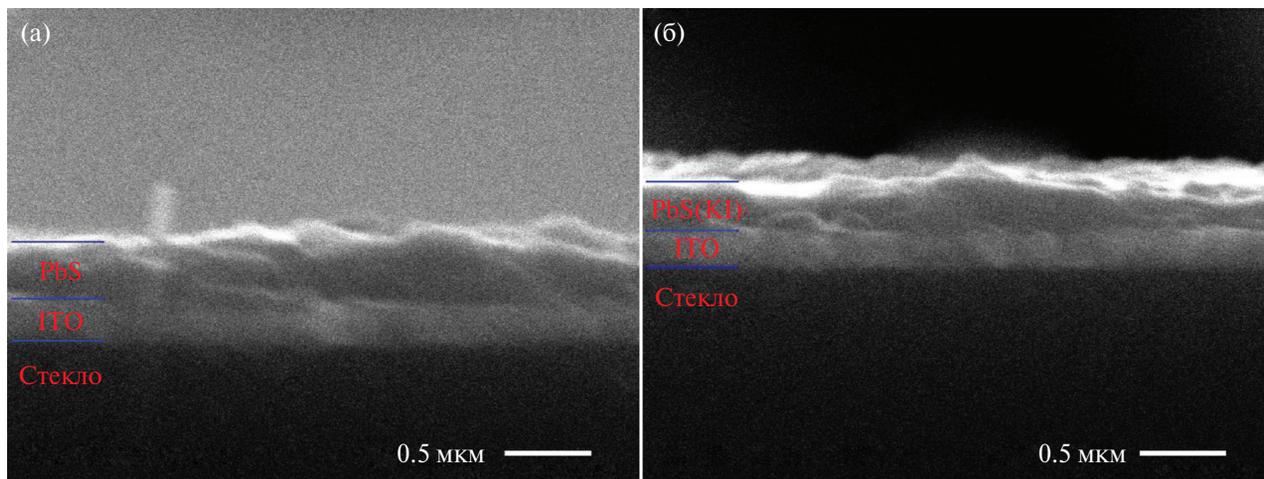


Рис. 5. Микрофотографии торца конденсата коллоидных КТ PbS (а) и PbS(KI) (б), нанесенных на проводящий электрод ITO.

скольку для последнего свечение должно наблюдаться в области >3 мкм.

Таким образом, предложенная методика позволяет создавать конденсаты из коллоидных КТ PbS, пассивированных молекулами TGA и дополнительно KI.

Разработанные сэндвич-структуры на основе КТ PbS обладали проводимостью. На рис. 6 представлены ВАХ пленок КТ PbS, записанные в режиме постоянного тока при комнатной температуре. ВАХ сэндвич-структур имеет несимметричную форму относительно нулевого поля, что указывает на наличие потенциального барьера в изготовленных структурах. Форма кривой ВАХ характерна для диодной структуры. При этом прямое смещение соответствует случаю, когда отрицательный потенциал приложен к алюминиевому электроду, а положительный – к слою ITO (рис. 6). При изменении направления при-

кладываемого поля ток проводимости заметно уменьшился. Отмечено, что для структуры на основе коллоидных КТ PbS(KI) характерны заметно бóльшие значения тока, чем для образца PbS.

Так, при приложенном прямом напряжении 1 В ток, протекающий через образец PbS, составляет 0.03 мкА, в то время как образец PbS(KI) при том же напряжении демонстрирует значение тока 25 мкА.

Полученные ВАХ были проанализированы в соответствии с классической моделью диода Шоттки при прямом смещении [31]:

$$I = I_0 (\exp(eU/nkT) - 1), \quad (2)$$

где I_0 – обратный ток насыщения, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура, при которой проводится измерение,

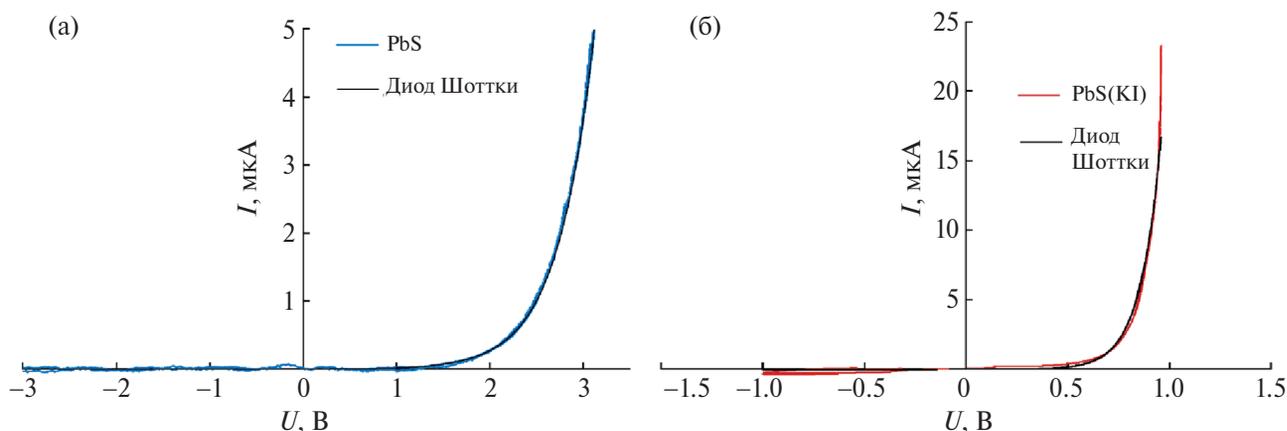


Рис. 6. ВАХ пленок КТ PbS (а) и КТ PbS(KI) (б).

n – параметр идеальности диода. Подгонка теоретической кривой (2) к экспериментально измеренной зависимости, представленной на рис. 6, позволила определить обратный ток насыщения и параметр идеальности диода. Определенные таким образом параметры идеальности диодов оказались равными 15 для структур на основе КТ PbS и 4 для PbS(KI). Обратный ток насыщения составил 1.6 нА для КТ PbS и 3.2 нА для PbS(KI).

Поскольку барьер в нашей сэндвич-структуре может возникать как на границе ИТО–пленка КТ, так и на границе пленка КТ–Al–электрод, нами была проведена оценка взаимного расположения энергетических уровней для каждой области. Для КТ PbS с экситонным пиком в поглощении с длиной волны 960 нм, пассивированных меркаптопропионовыми кислотами, $1S_e$ -уровень имеет энергию относительно вакуума порядка 3.85 эВ, энергия $1S_h$ -уровня составляет порядка 5.15 эВ [36, 37]. Для ИТО работа выхода электрона сильно зависит от условий получения пленок и находится в пределах 4.2–4.8 эВ [38, 39]. Для использованного нами электрода из ИТО работа выхода составляет 4.7 эВ. Для алюминиевого электрода, в свою очередь, работа выхода составляет 4.2 эВ. Таким образом, в зависимости от типа проводимости в нашей сэндвич-структуре барьер потенциально может быть сформирован как на границе ИТО–пленка КТ, так и на границе пленка КТ–Al–электрод.

Для определения контактного слоя, формирующего барьер, нами была сформирована структура ИТО–пленка КТ–ИТО. Для данной структуры ВАХ была симметрична относительно нулевого поля и определялась омической зависимостью тока от напряжения. Таким образом, в нашей структуре формирование барьера Шоттки происходит на границе пленка КТ–Al–электрод.

Массивный PbS является полупроводником n -типа, однако тип проводимости для конденсатов из КТ PbS зависит от степени окисления поверхности нанокристаллов [24]. Низкоэффективная пассивация поверхности КТ приводит, как правило, к окислению и изменению проводимости на p -тип, однако обработка КТ йодом позволяет защитить поверхность КТ от воздействия кислорода [23, 24]. Из полученных данных можно сделать вывод, что для наших пленок КТ характерен p -тип проводимости. Поскольку в качестве растворителя при синтезе КТ нами была использована дистиллированная вода, а конденсаты пленок получали на открытом воздухе, поверхность КТ подвергалась воздействию кислорода, что и объясняет p -тип проводимости полученных пленок. Улучшение проводимости пленки PbS(KI) (рис. 5б) в сравнении с пленкой

PbS (рис. 5а) может быть связано с тем, что KI, адсорбируясь на поверхности КТ, занимает вакантные места, препятствуя окислению поверхности, что приводит к уменьшению величины барьера между КТ и Al–электродом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом данной работы является разработка способа получения сэндвич-структур ИТО–КТ PbS–Al–электрод. Отличительной особенностью используемых коллоидных КТ является их синтез в воде с применением короткоцепочечного лиганда – молекулы тиогликолевой кислоты. Такой подход сразу обеспечивает создание проводящей пленки конденсата КТ без трудоемкой процедуры замены лиганда.

Выполнены исследования структурных свойств коллоидных КТ PbS и сэндвич-структур ИТО–КТ PbS–Al–электрод. Впервые обнаружено, что обработка коллоидных КТ PbS в растворе йодида калия сопровождается их самосборкой в упорядоченную сверхрешетку.

Исследованы электрофизические свойства синтезированных сэндвич-структур ИТО–КТ PbS–Al–электрод и показано, что они преимущественно определяются барьером Шоттки, возникающим на границе пленка КТ PbS/ Al–электрод. Вольт-амперная характеристика проанализирована с использованием уравнения Шокли для идеального диода. Обнаружено, что обработка КТ PbS в растворе йодидом калия приводит к улучшению параметра идеальности диода. Сделано заключение, что сэндвич-структуры ИТО–КТ PbS–Al–электрод потенциально могут быть использованы как основа для ИК-фотодетекторов на основе коллоидных КТ с короткоцепочечными лигандами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00232, <https://rscf.ru/project/22-12-00232/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu G., Zeng S., Swihart M., Yong K.-T., Prasad P. New Generation Cadmium-Free Quantum Dots for Biophotonics and Nanomedicine // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 12234–12327. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00290>

2. Zebibula A., Alifu N., Xia L., Sun C., Yu X., Xue D., Liu L., Li G., Qian J. Ultrastable and Biocompatible NIR-II Quantum Dots for Functional Bioimaging // *Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. 1703451. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703451>
3. Yin X., Zhang C., Guo Y., Yang Y., Xing Y., Que W. PbS QD-based Photodetectors: Future-Oriented Near-Infrared Detection Technology // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. P. 417–438. <https://doi.org/10.1039/D0TC04612D>
4. Scanlon W.W. Recent Advances in the Optical and Electronic Properties of PbS, PbSe, PbTe and Their Alloys // *J. Phys. Chem. Solids.* 1959. V. 8. P. 423–428. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90379-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90379-8)
5. Warner J.H., Thomsen E., Watt A.R., Heckenberg N.R., Rubinsztein-Dunlop H. Time-resolved Photoluminescence Spectroscopy of Ligand-Capped PbS Nanocrystals // *Nanotechnology.* 2005. V. 16. P. 175–179. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/2/001>
6. Torres-Gomez N., Garcia-Gutierrez D.F., Lara-Canche A.R., Triana-Cruz L., Arizpe-Zapata J.A., Garcia-Gutierrez D.I. Absorption and Emission in the Visible Range by Ultra-Small PbS Quantum Dots in the Strong Quantum Confinement Regime with S-terminated Surfaces Capped with Diphenylphosphine // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 860. 158443. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158443>
7. Kim D., Kuwabara T., Nakayama M. Photoluminescence Properties Related to Localized States in Colloidal PbS Quantum Dots // *J. Lumin.* 2006. V. 119–120. P. 214–218. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.033>
8. Gilmore R.H., Liu Y., Shcherbakov-Wu W., Dahod N.S., Lee E.M.Y., Weidman M.C., Li H., Jean J., Bulovic V., Willard A.P., Grossman J.C., Tisdale W.A. Epitaxial Dimers and Auger-Assisted Detrapping in PbS Quantum Dot Solids // *Matter.* 2019. V. 1. № 1. P. 250–265. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.015>
9. Nakashima S., Hoshino A., Cai J., Mukai K. Thiol-stabilized PbS Quantum Dots with Stable Luminescence in the Infrared Spectral Range // *J. Cryst. Growth.* 2013. V. 378. P. 542–545. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.024>
10. Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Zacharevich G.B., Yumashev K.V. Wavelength-tunable Absorption and Luminescence of SiO₂–Al₂O₃–ZnO–Na₂O–K₂O–NaF Glasses with PbS Quantum Dots // *J. Lumin.* 2013. V. 143. P. 418–422. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.057>
11. Kolobkova E., Lipatova Z., Abdrshin A., Nikonorov N. Luminescent Properties of Fluorine Phosphate Glasses Doped with PbSe and PbS Quantum Dots // *Opt. Mater.* 2017. V. 65. P. 124–128. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.033>
12. Weidman M.C., Beck M.E., Hoffman R.S., Prins F., Tisdale W.A. Monodisperse, Air-Stable PbS Nanocrystals Via Precursor Stoichiometry Control // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 6363–6371. <https://doi.org/10.1021/nn5018654>
13. Wang R., Shang Y., Kanjanaboos P., Zhou W., Ning Z., Sargent E.H. Colloidal Quantum Dot Ligand Engineering for High Performance Solar Cells // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 1130–1143. <https://doi.org/10.1039/C5EE03887A>
14. Carey G.H., Abdelhady A.L., Ning Z., Thon S.M., Bakr O.M., Sargent E.H. Colloidal Quantum Dot Solar Cells // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 12732–12763. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00063>
15. Boles M.A., Ling D., Hyeon T., Talapin D.V. The Surface Science of Nanocrystals // *Nat. Mater.* 2016. V. 15. P. 141–153. <https://doi.org/10.1038/nmat4526>
16. Alharthi S.S., Alzahrani A., Razvi M.A.N., Badawi A., Althobaiti M.G. Spectroscopic and Electrical Properties of Ag₂S/PVA Nanocomposite Films for Visible-Light Optoelectronic Devices // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2020. V. 30. P. 3878–3885. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01519-4>
17. Ruiz D., del Rosal B., Acebron M., Palencia C., Sun C., Cabanillas-Gonzalez J., Lopez-Haro M., Hungria A.B., Jaque D., Juarez B.H. Ag/Ag₂S Nanocrystals for high Sensitivity Near-Infrared Luminescence Nanothermometry // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 27. 1604629. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604629>
18. Zamiri R., Abbastabar Ahangar H., Zakaria A., Zamiri G., Shabani M., Singh B., Ferreira J.M.F. The Structural and Optical Constants of Ag₂S Semiconductor Nanostructure in the Far-Infrared // *Chem. Cent. J.* 2015. V. 9. № 1. 28. <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0099-y>
19. Law M., Luther J.M., Song Q., Hughes B.K., Perkins C.L., Nozik A.J. Structural, Optical, and Electrical Properties of PbSe Nanocrystal Solids Treated Thermally or with Simple Amines // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130 P. 5974–5985. <https://doi.org/10.1021/ja800040c>
20. Pattantyus-Abraham A.G., Kramer I.J., Barkhause A.R., Wang X., Konstantatos G., Debnath R., Levina L., Raabe I., Nazeeruddin M.K., Gratzel M. Depleted-Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 3374–3380. <https://doi.org/10.1021/nn100335g>
21. Tang J., Kemp K.W., Hoogland S., Jeong K.S., Liu H., Levina L., Furukawa M., Wang X., Debnath R., Cha D. Colloidal-Quantum-Dot Photovoltaics Using Atomicligand Passivation // *Nat. Mater.* 2011. V. 10. P. 765–771. <https://doi.org/10.1038/nmat3118>

22. Zhang H., Jang J., Liu W., Talapin D.V. Colloidal Nanocrystals with Inorganic Halide, Pseudohalide, and Halometallate Ligands // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 7359–7369.
<https://doi.org/10.1021/nn502470v>
23. Hu L., Lei Q., Guan X., Patterson R., Yuan J., Lin C.-H., Kim J., Gang X., Younis A., Wu X., Liu X., Wan T., Chu D., Wu T., Huang S. Optimizing Surface Chemistry of PbS Colloidal Quantum Dot for Highly Efficient and Stable Solar Cells Via Chemical Binding // *Adv. Sci.* 2021. V. 8. 2003138.
<https://doi.org/10.1002/advs.202003138>
24. Parfenov P.S., Bukhryakov N.V., Onishchuk D.A., Babaev A.A., Sokolova A.V., Litvin A.P. Study of Charge Carrier Mobility in PBS Nanocrystal Layers Using Field-Effect Transistors // *Semiconductors*. 2022. V. 56. № 2. P. 175–181.
<https://doi.org/10.21883/SC.2022.02.53049.9734>
25. Lu K., Wang Y., Liu Z., Han L., Shi G., Fang H., Chen J., Ye X., Chen S., Yang F., Shulga A.G., Wu T., Gu M., Zhou S., Fan J., Loi M.A., Ma W. High-Efficiency PbS Quantum-Dot Solar Cells with Greatly Simplified Fabrication Processing Via “Solvent-Curing” // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. 1707572
<https://doi.org/10.1002/adma.201707572>
26. Xu J., Voznyy O., Liu M., Kirmani A.R., Walters G., Minur R., Abdelsamie M., Proppe A.H., Sarkar A., de Arquer F.P.G., Wei X., Sun B., Liu M., Ouellette O., Quintero-Bermudez R., Li J., Fan J., Quan L., Todorovic P., Tan H., Hoogland S., Kelley S.O., Stefiik M., Amassian A., Sargent E.H. 2D Matrix Engineering for Homogeneous Quantum Dot Coupling in Photovoltaic Solids // *Nat. Nanotech.* 2018. V. 13. P. 456–462.
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0117-z>
27. Aqoma H., Jang S.-Y. Solid-State-Ligand-Exchange Free Quantum Dot Inkbased Solar Cells with an Efficiency of 10.9% // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. P. 1603–1609.
<https://doi.org/10.1039/C8EE00278A>
28. Wang Y., Liu Z., Huo N., Li F., Gu M., Ling X., Zhang Y., Lu K., Han Lu., Fang H., Shulga A.G., Xue Y., Zhou S., Yang F., Tang X., Zheng J., Loi M.A., Konstantatos G., Ma W. Room-Temperature Direct Synthesis of Semiconductive PbS Nanocrystal Inks for Optoelectronic Applications // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. 5136.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-13158-6>
29. Grevtseva I.G., Chirkov K.S., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S. Luminescence of Thioglycolic Acid-Passivated PbS Quantum Dots in the Presence of Potassium Iodide // *Inorg. Mater.* 2023. V. 59. № 10. P. 1045–1053.
<https://doi.org/10.1134/S0020168523100047>
30. Scherrer P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen // *Math.-phys. Klasse*. 1918. V. 2. P. 98–100.
31. Maskaeva L.N., Markov V.F., Voronin V.I., Pozdin A.V., Borisova E.S., Anokhina I.A. Structural Characteristics and Photoelectric Properties of Iodine-Doped PbS Films Produced by Chemical Deposition // *Inorg. Mater.* 2023. V. 59. № 4. P. 349–358.
<https://doi.org/10.1134/S0006297923040016>
32. Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V. IR luminescence Mechanism in Colloidal Ag₂S Quantum Dots // *J. Lumin.* 2020. V. 227. 117526.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>
33. Grevtseva I.G., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Chirkov K.S. Trap State and Exciton Luminescence of Colloidal PbS Quantum Dots Coated with Thioglycolic Acid Molecules // *Condens. Matter Interphases*. 2023. V. 25. № 2. P. 182–189.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>
34. Giansante C., Infante I. Surface Traps in Colloidal Quantum Dots: a Combined Experimental and Theoretical Perspective // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. № 20. P. 5209–5215.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02193>
35. Voznyy O., Thon S.M., Ip A.H., Sargent E.H. Dynamic trap Formation and Elimination in Colloidal Quantum Dots // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 987–992.
<https://doi.org/10.1021/jz400125r>
36. Dhifaoui H., Aloui W., Bouazizi A. Optical, Electrochemical and Electrical Properties of p-N, N-dimethyl-amino-benzylidene-malononitrile Thin Films // *Mater. Res. Express*. 2020. V. 7. № 4. 045101.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7dfb>
37. Brown P.R., Kim D., Lunt R.R., Zhao N., Bawendi M.G., Grossman J.C., Bulivic V. Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films Through Ligand Exchange // *ACS Nano*. 2014. V. 8. № 6. P. 5863–5872.
<https://doi.org/10.1021/nn500897c>
38. Sugiyama K., Ishii H., Ouchi Y., Seki K. Dependence of Indium–Tin–Oxide Work Function on Surface Cleaning Method as Studied by Ultraviolet and X-ray Photoemission Spectroscopies // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 1. P. 295–298
<https://doi.org/10.1063/1.371859>
39. Kim S.Y., Lee J.L., Kim K.B., Tak Y.H. Effect of Ultraviolet–Ozone Treatment of Indium–Tin–Oxide on Electrical Properties of Organic Light Emitting Diodes // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. № 5. P. 2560–2563.
<https://doi.org/10.1063/1.1635995>