

УДК 535.37544.03

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS, ПАССИВИРОВАННЫХ ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ, В ПРИСУТСТВИИ ЙОДИДА КАЛИЯ

© 2023 г. И. Г. Гревцева¹, К. С. Чирков¹, О. В. Овчинников¹, М. С. Смирнов¹. *¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

*e-mail: smirnov_m_s@mail.ru

Поступила в редакцию 03.07.2023 г.

После доработки 31.08.2023 г.

Принята к публикации 04.09.2023 г.

В работе обсуждаются закономерности ИК-люминесценции для коллоидных квантовых точек PbS со средним размером 3 нм, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты (КТ PbS/TGA). Обнаружено, что обработка КТ PbS/TGA раствором KI приводит к коротковолновому смещению максимума сложной полосы люминесценции при 1120 нм к 1060 нм, увеличению квантового выхода ее коротковолновой компоненты, связанной с экситонным свечением с 1 до 10% и тушению длинноволновой компоненты, связанной с излучательной рекомбинацией на уровнях дефектов. При этом кубическая кристаллическая структура PbS не претерпевает изменений. Установлено также незначительное уменьшение среднего размера КТ PbS/TGA – на 0.2–0.3 нм. Сделан вывод о том, что рост квантового выхода экситонного свечения КТ PbS/TGA при воздействии KI обусловлен более эффективной пассивацией интерфейсных дефектов, являющихся каналами как рекомбинационной люминесценции, так и безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Методом термостимулированной люминесценции в диапазоне температур от 80 до 350 К показано существование двух типов мелких локализованных состояний с глубинами 0.17 и 0.25 эВ, концентрация которых слабо чувствительна к обработке КТ PbS/TGA раствором KI. Предполагается, что часть регистрируемых ловушек обусловлена не оборванными связями поверхностных атомов свинца и серы, а собственными дефектами нанокристалла – межузельными ионами свинца или серы.

Ключевые слова: сульфид свинца, люминесценция, йодирование

DOI: 10.31857/S0002337X23100044, EDN: APOQIT

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы с размером порядка боровского радиуса экситона Ванье–Мотта в соответствующем массивном кристалле, или квантовые точки (КТ), являются перспективными материалами благодаря возможности тонкой настройки их спектральных свойств без изменения “химии” соединения, только за счет квантово-размерного эффекта. Уникальные свойства КТ определили перспективы их использования в качестве различных оптических сенсоров, лазерных излучателей, нелинейных сред для управления интенсивностью и фазой излучения, солнечных панелей [1–7].

Активные исследования ведутся в направлении создания фотодетекторов на основе КТ [5–7]. Практически важным является фотодетектирование в ближней ИК-области. Одним из активно исследуемых материалов для инфракрасных приложений КТ является сульфид свинца (PbS). Благодаря большому боровскому радиусу экситона (20 нм) и малой ширине запрещенной зоны (0.41 эВ) [8] размерный эффект для КТ PbS от не-

скольких десятков нанометров и менее позволяет управлять положением края полосы оптического поглощения и люминесценции от 0.6 до 2.5 мкм [9–15].

Наряду с удобными размерно-зависимыми оптическими свойствами КТ PbS проявляют значительную нестехиометрию [16], что приводит к возникновению на стадии их синтеза локализованных состояний. Захват и безызлучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда на этих состояниях снижают эффективность работы фотодетекторов на основе КТ PbS. Одним из способов увеличения эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую или энергию химической реакции в фотокатализаторах на основе КТ является постсинтетическая обработка нанокристаллов галогенсодержащими реагентами [17–20]. Так, в работе [17] продемонстрировано влияние йодида и трийодида калия на эффективность фотопреобразования КТ PbS, синтезированных в октаэдрене и пассивированных олеиновой кислотой. В результате процедуры замены лиганда осуществляли замену олеиновой кислоты смесью йодида и бромида свинца. Последующее покрытие

поверхности КТ как йодидом калия, так и трийодидом калия позволяло достичь энергоэффективности солнечного элемента в 11–12%. Квантовый выход люминесценции КТ увеличивался в 2 раза с одновременным ростом времени затухания люминесценции от 0.9 до 1.5 нс. Однако природа наблюдаемой полосы люминесценции в работе не обсуждалась. Был сделан вывод об улучшении пассивации поверхности КТ йодидом и трийодидом калия и их возможном влиянии на безызлучательные каналы рекомбинации. Однако влияние йодидов на рекомбинационную люминесценцию в работе не рассматривали. В работе [20] показано, что фотокаталитическая активность КТ диоксида олова (SnO_2) при обработке йодом возрастает более чем в 4 раза. В спектрах люминесценции обнаружены две полосы, которые авторы ассоциировали с экситонной и дефектной люминесценцией. Для йодированного образца показано перераспределение интенсивности в пользу экситонной полосы, что косвенно указывает на эффективную пассивацию атомами йода поверхностных дефектов КТ. Кроме того, методами XPS и EXAFS были проведены структурные исследования КТ, указывающие на то, что атомы йода находятся исключительно на интерфейсе КТ и не встраиваются в кристаллическую решетку.

В работе [18] также установлено увеличение эффективности солнечного преобразования до 10% при обработке солнечных элементов на основе пленок КТ PbS йодидом 1-этил-3-метилимидазолия. При этом отмечен рост квантового выхода экситонной люминесценции и тушение рекомбинационной полосы. Однако последующее увеличение соотношения I/Pb приводило к возникновению глубоких ловушек, что связано с образованием незаряженных атомов свинца на поверхности КТ. Интересный результат был получен в работе [21] для кремниевых КТ, поверхность которых обрабатывали бромом, хлором и йодом. При обработке поверхности галогенами средний диаметр нанокристаллов в ансамбле не менялся и находился в диапазоне 3–3.4 нм. Однако использование разных галогенов приводило к смещению пика люминесценции от 420 нм к 580 и 720 нм для хлорированных, бромированных и йодированных КТ соответственно.

Приемы постсинтетической обработки фоточувствительных материалов галогенсодержащими реактивами известны также и для пленок сульфида свинца. Так, в работе [22] показано, что применение NH_4I на стадии синтеза пленки способствует уменьшению размеров зерен и сопровождается встраиванием до 3.7 ат. % йода в кристаллическую решетку PbS. Установлено, что кристаллическая структура сохраняется, но увеличивается параметр решетки от 0.59315 до 0.59442 нм, а длинноволновый край спектра фоточувствительности смеща-

ется в коротковолновую сторону от 3.0 к 2.8 мкм, что определяется формированием фазы PbI_2 .

Таким образом, имеются отдельные исследования, свидетельствующие о влиянии процесса галогенирования КТ на их кристаллическую и электронную структуру. Показано, что обработка ионами галогенов различных по химическому составу нанокристаллов сопровождается ростом эффективности работы фотодетекторов и фотокаталитических сенсibilизаторов. Однако экспериментальные данные, касающиеся влияния на люминесценцию КТ PbS обработки ионами галогенов, фрагментарны и не позволяют ответить на вопрос, как влияет галогенирование КТ PbS на процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации в них.

Целью данной работы является изучение влияния йодида калия на параметры люминесценции и свойства мелких локализованных состояний в коллоидных КТ PbS, пассивированных тиогликолевой кислотой (КТ PbS/TGA).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КТ PbS получали методом коллоидного водного синтеза с использованием в качестве лиганда TGA. Методика синтеза основана на приемах, реализованных нами ранее для получения коллоидных растворов КТ сульфидов серебра и кадмия [23–25]. В качестве прекурсоров свинца и серы выступали нитрат свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) и сульфид натрия (Na_2S) соответственно. Сначала 1.5 ммоль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды и вносили тиогликолевую кислоту (3 ммоль). Далее уровень pH повышали до 10 добавлением NaOH (1 М), что позволило получить прекурсор $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{COONa})_2$. Добавление водного раствора Na_2S (0.85 ммоль) сопровождалось изменением цвета на коричневый, что свидетельствовало о формировании КТ PbS/TGA. Для последующего йодирования КТ в полученный раствор добавляли водный раствор йодида калия (KI). Водный раствор KI получали, растворяя 60 ммоль KI в 10 мл дистиллированной воды.

Структурные исследования образца осуществляли методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа Libra 120 (CarlZeiss, Германия) и рентгеновской дифракции, выполненной на дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) для изучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$. По микрофотографиям ПЭМ устанавливали дисперсию КТ в образце по размерам.

Спектры оптического поглощения регистрировали спектрометром USB2000+ (Ocean optics, USA) с источником излучения USB-DT (Ocean optics, USA). Спектры люминесценции в ИК-области записывали с использованием фотоприемника PDF 10C/M (ThorlabsInc., USA) с встроенным уси-

лителем и дифракционного монохроматора с решеткой 600 nm^{-1} . Спектры люминесценции корректировали на спектральную характеристику аппаратуры, измеренную при помощи эталонной вольфрамовой лампы накаливания с известной цветовой температурой.

Квантовый выход люминесценции для КТ PbS и КТ PbS(KI) определяли относительным методом с использованием выражения

$$QY = QY_r \frac{I D_r n^2}{I_r D n_r^2}, \quad (1)$$

где QY_r – квантовый выход люминесценции эталона, I и I_r – интегральные интенсивности в полосе люминесценции образца и эталона, D и D_r – оптические плотности на длине волны возбуждения для образца и эталона, n и n_r – коэффициенты преломления раствора образца и эталона соответственно. В ходе измерения квантового выхода люминесценции оптическая плотность образца и эталона была одинакова и составляла 0.1 на длине волны возбуждения люминесценции. В качестве растворителя КТ выступала дистиллированная вода ($n = 1.33$ [26]). В качестве эталона для измерения квантового выхода люминесценции КТ в ближней ИК-области был краситель индоцианин зеленый (ICG), растворенный в DMSO с $QY = 12\%$ в области 800 нм [27] ($n_r = 1.47$ [28]).

Для записи спектров возбуждения люминесценции использовали лампу накаливания мощностью 400 Вт и второй монохроматор с дифракционной решеткой 1200 nm^{-1} , что позволяло получить область возбуждения от 500 до 1300 нм при мощности в 200 мкВт.

Для получения информации о свойствах мелких локализованных состояний использовали методику термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [29–31]. Образцы помещали в криостат и охлаждали жидким азотом до 80 К с постоянной скоростью 0.1 К/с. После этого образцы выдерживали при низкой температуре, а затем нагревали с той же скоростью. На протяжении всего измерения происходили возбуждение люминесценции образцов и регистрация интенсивности люминесценции. По полученным результатам строили разностные кривые, по которым была проведена оценка энергии термоионизации мелких локализованных состояний в рамках модели оптических переходов, выбранной в КТ PbS на основании данных [32–34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения образцов КТ PbS и гистограмма распределения наночастиц по размеру. Исходный образец представлял собой отдельные наночастицы средним размером порядка 3 нм с дисперсией примерно

25–30%. Для образцов КТ PbS, обработанных раствором KI (далее КТ PbS(KI)), на ПЭМ-изображениях обнаружены структуры со средним размером порядка 20–25 нм. Для этих структур хорошо различимы цепочки, состоящие из наночастиц. Оценка расстояния между темными полосами позволяет заключить, что они состоят из наночастиц 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 [17].

На рис. 2 представлена рентгеновская дифракция исследуемых образцов. Для исходного образца PbS обнаружены хорошо различимые рефлексы при углах 2θ 25.9°, 30.1°, 43.05°, соответствующие кубической модификации кристалла PbS. Все рефлексы оказались заметно уширенными. Оценка области когерентного рассеяния с помощью формулы Шерера [35]

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

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, образец представляет собой набор нанокристаллов PbS со средним размером около 3 нм.

Аналогичный анализ рентгеновской дифракции был проведен для образца PbS(KI). Как и для исходного образца, были обнаружены рефлексы при углах 2θ 25.9°, 30.1°, 43.05°. Оценка размера кристаллов, проведенная по формуле Шерера, дала значение 2.5–3 нм. Таким образом, 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 обработки КТ PbS раствором KI остается практически без изменений, 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 [22].

На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения и спектры люминесценции КТ PbS. Край спектра поглощения, расположенный в области около 1000 нм, оказался сдвинутым в коротковолновую сторону относительно края поглощения

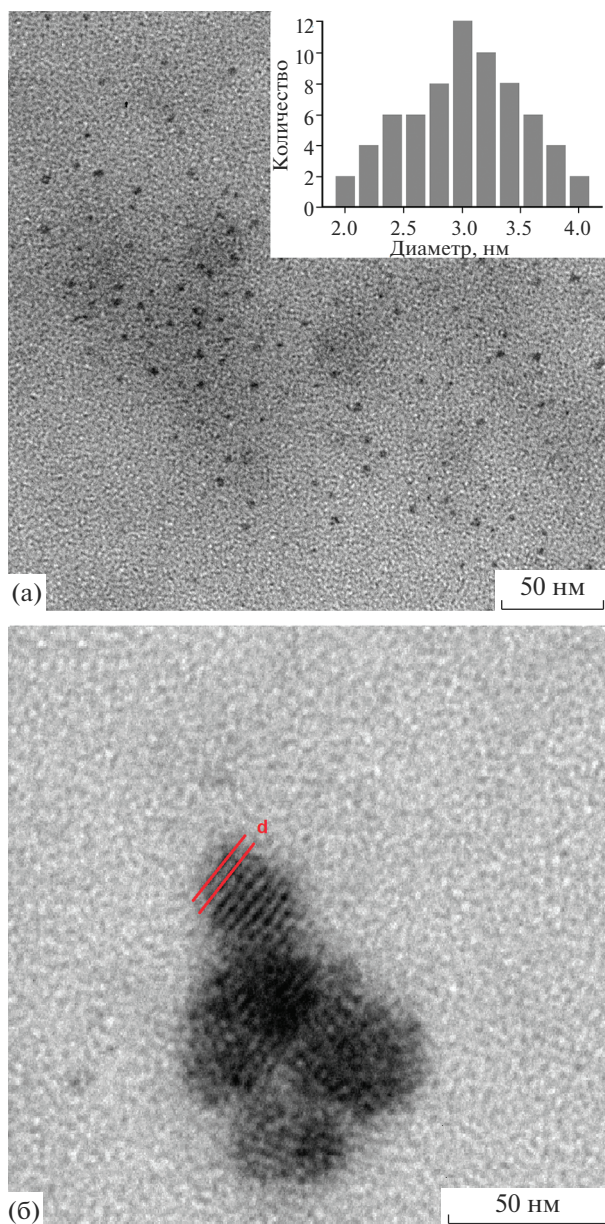


Рис. 1. ПЭМ-изображения исходного образца (а) и с добавлением KI (б).

массивного PbS (0.41 эВ [8]) для обоих образцов, что указывает на квантовое ограничение носителей заряда. В спектрах поглощения отсутствует экситонная структура, что свойственно КТ, синтезированным при комнатной температуре в воде [23]. Для таких полупроводниковых нанокристаллов форма спектра поглощения определяется не только переходами между квантово-размерными состояниями нанокристалла, но и переходами с участием локализованных состояний [12]. Кроме того, отсутствие экситонной структуры в спектре поглощения связано с дисперсией КТ в образцах по

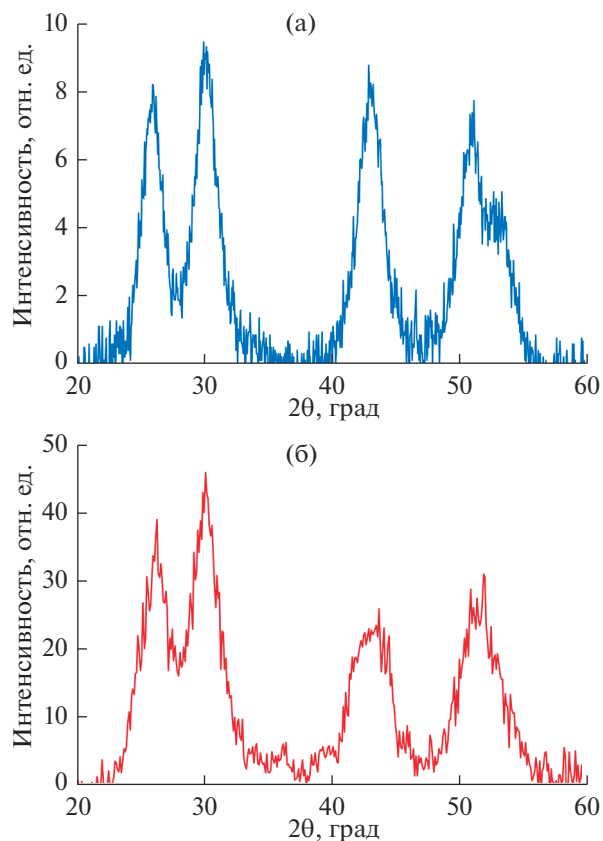


Рис. 2. Рентгеновская дифракция исходных КТ (а) и КТ с добавлением KI (б).

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. При этом доля осаждаемых КТ PbS может быть легко оценена по уменьшению оптической плотности в области от 400 до 700 нм. Оказывается, что в осадок выпадает не более 15% нанокристаллов.

В спектрах люминесценции исходных образцов КТ PbS обнаружена одна несимметричная полоса с максимумом при 1120 нм полушириной 250 нм и крылом на длинноволновом краю. Исследуемым ансамблям КТ PbS свойственны заметная дисперсия по размеру и сложный спектральный контур люминесценции. Кроме того, для КТ PbS, синтезированных в воде, часто обнаруживается полоса рекомбинационной люминесценции [36]. В работах [33, 34] предполагается, что эта полоса связана с излучательной рекомбинацией электрона, локализованного на центре свечения с дыркой, расположенной в валентной зоне. Поскольку в спектрах поглощения отсутствует экситонная структура, установление механизма люминесценции на основании стока сдвига для исследуемых нами образцов затруднено. В результате обработки КТ PbS

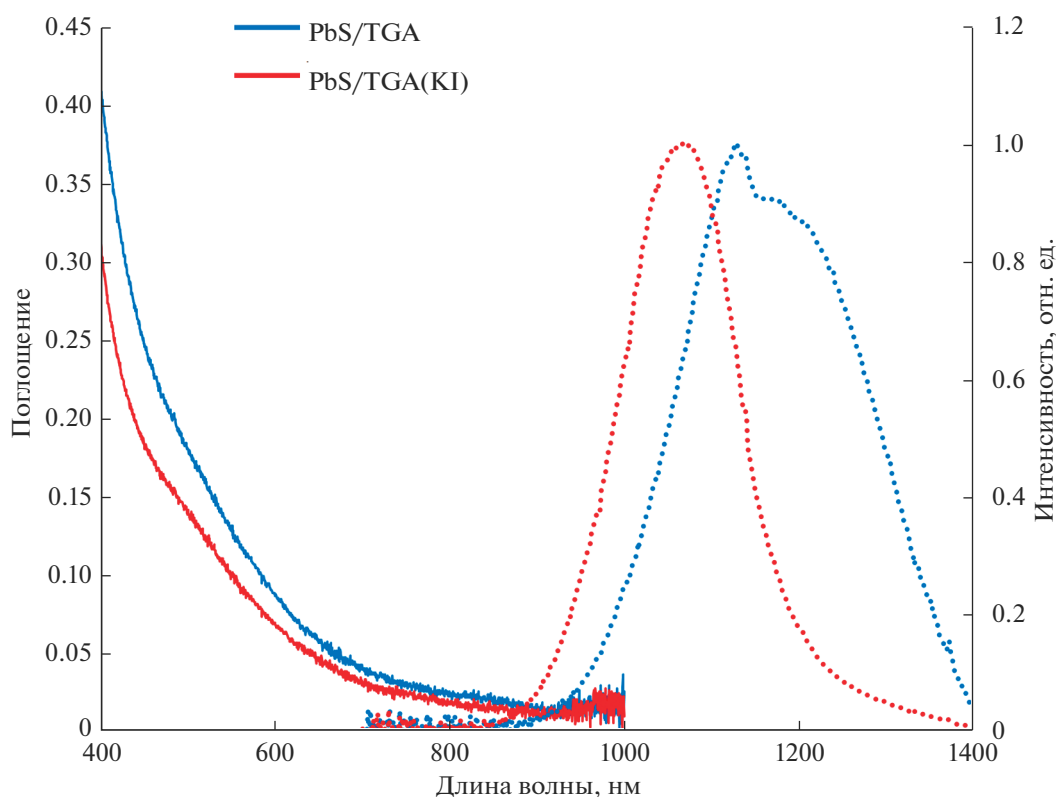


Рис. 3. Спектры оптического поглощения и люминесценции.

раствором KI пик люминесценции смещается в коротковолновую сторону к 1060 нм, полуширина уменьшается до 150 нм, а интенсивность люминесценции увеличивается до 10 раз. Оценка квантового выхода люминесценции относительным методом показала для исходного образца величину около 1%, а для обработанного KI – 10%.

Для установления величины стокова сдвига использовали методику спектров возбуждения люминесценции. В отличие от спектров поглощения спектры возбуждения люминесценции определяются излучением только тех КТ, которые излучают на длине волны регистрации свечения. Таким образом, методика измерения спектров возбуждения обеспечивает селективность регистрации в спектрах поглощения от КТ близкого размера. На рис. 4 представлены спектры возбуждения люминесценции, записанные для исходного образца как в максимуме при 1120 нм, так и в области длинноволновой спектральной особенности при 1250 нм. Для КТ PbS, обработанных KI, спектры возбуждения регистрировали только в максимуме полосы люминесценции – при 1060 нм. Для люминесценции, регистрируемой на длине волны 1120 нм, в спектре ее возбуждения присутствует хорошо разрешенный максимум в области 960 нм, сдвинутый в коротковолновую сторону относительно длины волны регистрации свечения на

0.16 эВ. Величина стокова сдвига позволяет отнести этот пик к экситонной люминесценции [37, 38]. Напротив, в спектре возбуждения люминесценции при регистрации свечения в области 1250 нм отсутствует максимум, а длинноволновый край спектра возбуждения располагается в области 950 нм, т.е. стоков сдвиг заметно возрастает – до 0.3 эВ. Этот факт позволяет отнести длинноволновую компоненту к рекомбинационной люминесценции [36]. По-видимому, условия синтеза КТ PbS, покрытых молекулами TGA, способствуют формированию интерфейсных дефектов, являющихся центрами излучательной рекомбинации [36].

В спектре возбуждения люминесценции КТ PbS(KI) присутствует хорошо различимый максимум при 900 нм. Стоков сдвиг составил величину 0.17 эВ, что указывает на возникновение люминесценции в результате излучательной аннигиляции экситона [37, 38]. Таким образом, обработка КТ PbS водным раствором KI сопровождается значительным разгоранием экситонной люминесценции, коротковолновым сдвигом пика свечения и подавлением ловушечной люминесценции. Эти проявления могут быть вызваны более оптимальной пассивацией поверхностных дефектов для КТ PbS при обработке KI, являющихся центрами свечения.

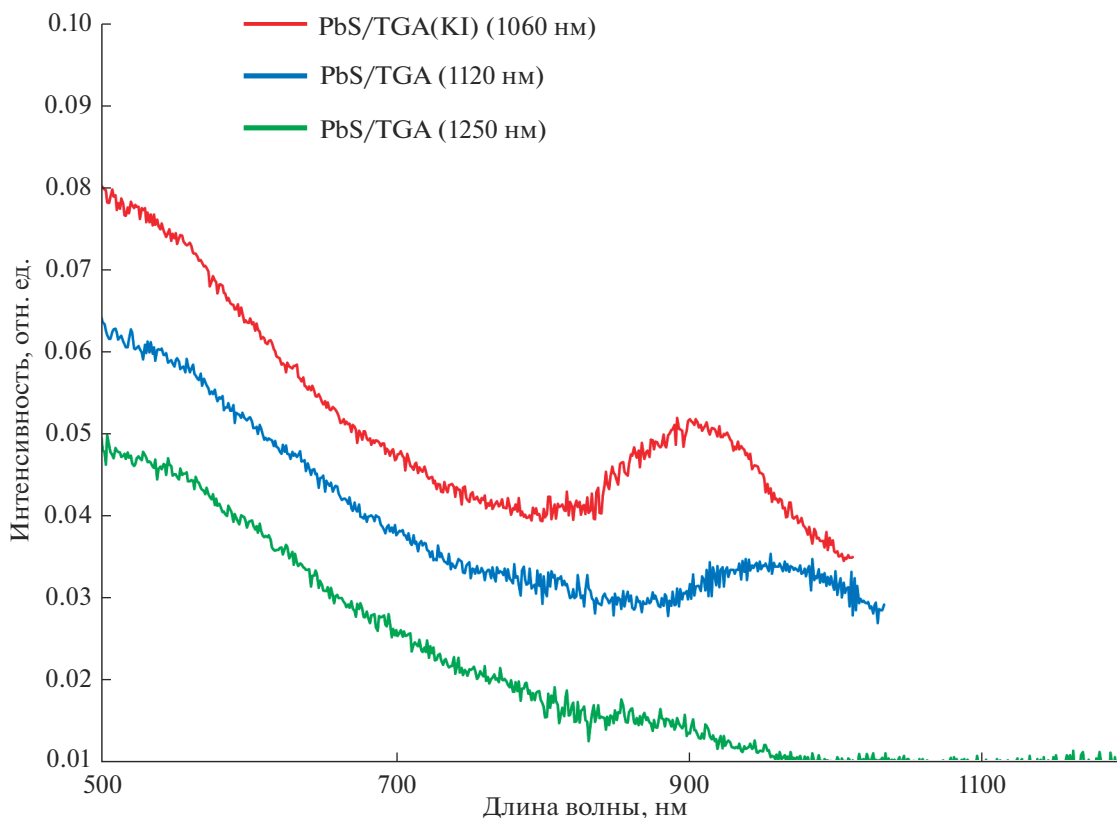


Рис. 4. Спектры возбуждения КТ PbS и PbS(KI).

Оценка среднего размера КТ PbS по эмпирической формуле [39]

$$E = 0.41 + \frac{1}{0.0252D^2 + 0.283D}, \quad (3)$$

где D – диаметр КТ PbS в нм, E – энергия пика экситонного поглощения (3.1 и 2.9 нм для КТ PbS и КТ PbS(KI) соответственно). Оказалось, что действительно обработка КТ раствором KI сопровождается некоторым уменьшением среднего размера нанокристаллов. Таким образом, оценки размеров КТ по данным ПЭМ, рентгеновской дифракции и по эмпирической формуле коррелируют.

При обработке КТ PbS раствором KI, по-видимому, происходит преобразование интерфейсов нанокристаллов, сопровождающееся ростом квантового выхода люминесценции. При этом возможно преобразование других типов дефектов, не участвующих напрямую в люминесценции, но способных захватывать носители заряда. Для их контроля использовали метод ТСЛ, основанный на анализе температурных зависимостей интенсивности свечения при охлаждении и нагревании образца. Освобождающиеся при некоторой температуре в процессе нагрева образца носители заряда дают дополнительный вклад в интенсивность свечения. Таким образом, кривые термовысвечивания, получа-

емые как разность интенсивности при нагреве и охлаждении для каждой температуры, содержат информацию о локализованных состояниях.

Для образцов КТ PbS и PbS(KI) на кривых термовысвечивания присутствуют два разрешенных пика: при 190–210 и 260–270 К (рис. 5), что позволяет предположить присутствие двух типов мелких ловушек в обоих образцах. Температура максимумов пиков термовысвечивания практически не изменяется в результате обработки КТ раствором KI, при этом на 30% уменьшается концентрация локализованных состояний, ответственных за пик при температуре 190–210 К, и на 20–25% возрастает – при 260–270 К.

В работе [32] продемонстрировано наличие в КТ PbS локализованных состояний вблизи потолка валентной зоны, являющихся дырочными ловушками. Также в работах [33, 34] предполагается, что свечение в ловушечной полосе люминесценции возникает в результате рекомбинации локализованного на центре свечения электрона с дыркой, расположенной в валентной зоне КТ. Эти два факта позволяют сформулировать схему фотопроцессов, происходящих при регистрации ТСЛ. Модель, позволяющая определить глубины локализованных состояний, представлена на рис. 6. Она включает в себя излучательную

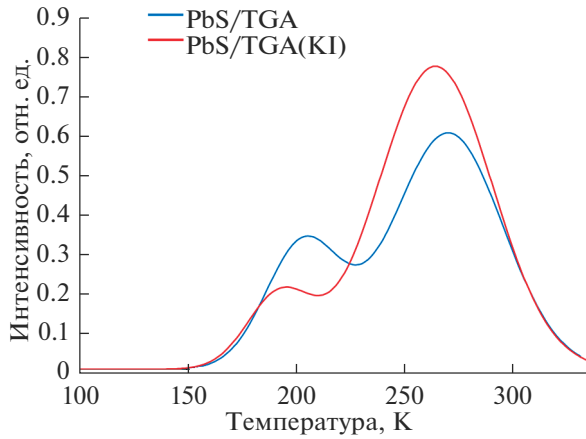


Рис. 5. Разностные кривые термовысвечивания.

аннигиляцию экситона (γ_1); безызлучательную аннигиляцию экситона с испусканием пакета фононов $\gamma_1'(T) = \gamma_1'(0) \exp(-\Delta E_1/kT)$; захват электрона на центр люминесценции (γ_2'); термический выброс электрона с центра люминесценции $\gamma_2''(T) = \gamma_2''(0) \exp(-\Delta E_2/kT)$; захват дырок на мелкие ло-

вушки δ_3' и δ_4' ; термический выброс дырок с локализованных состояний $\delta_3''(T) = \delta_3''(0) \exp(-E_3/kT)$ и $\delta_4''(T) = \delta_4''(0) \exp(-E_4/kT)$.

Система кинетических уравнений при учете перечисленных процессов приведена ниже:

$$\begin{cases} \dot{n}_1 = G + \gamma_2'' n_2 - \left[(\gamma_1 + \gamma_1') n_0 + \gamma_2' \right] n_1, \\ \dot{n}_2 = n_1 \gamma_2' - n_2 (n_0 \gamma_2 + \gamma_2''), \\ \dot{n}_0 = G - \gamma_2 n_0 n_2 - (\gamma_1 + \gamma_1') n_0 n_1, \end{cases} \quad (4)$$

где n_0 – населенность уровня $1S^h$ дырками, n_i – населенность i -го уровня электронами, G – интенсивность возбуждения КТ.

Систему (2) решали численно. Подробно методика вычисления описана ранее [29–31]. Оказалось, что глубина ловушек составляет 0.17 эВ (пик при 190–210 К) и 0.25 эВ (пик при 260–270 К). При этом обработка КТ раствором KI кардинально не меняет структуру ловушек, проявляющихся в ТСЛ. В пределах 25–30% изменяется концентрация ловушек каждого типа. В работе [17] авто-

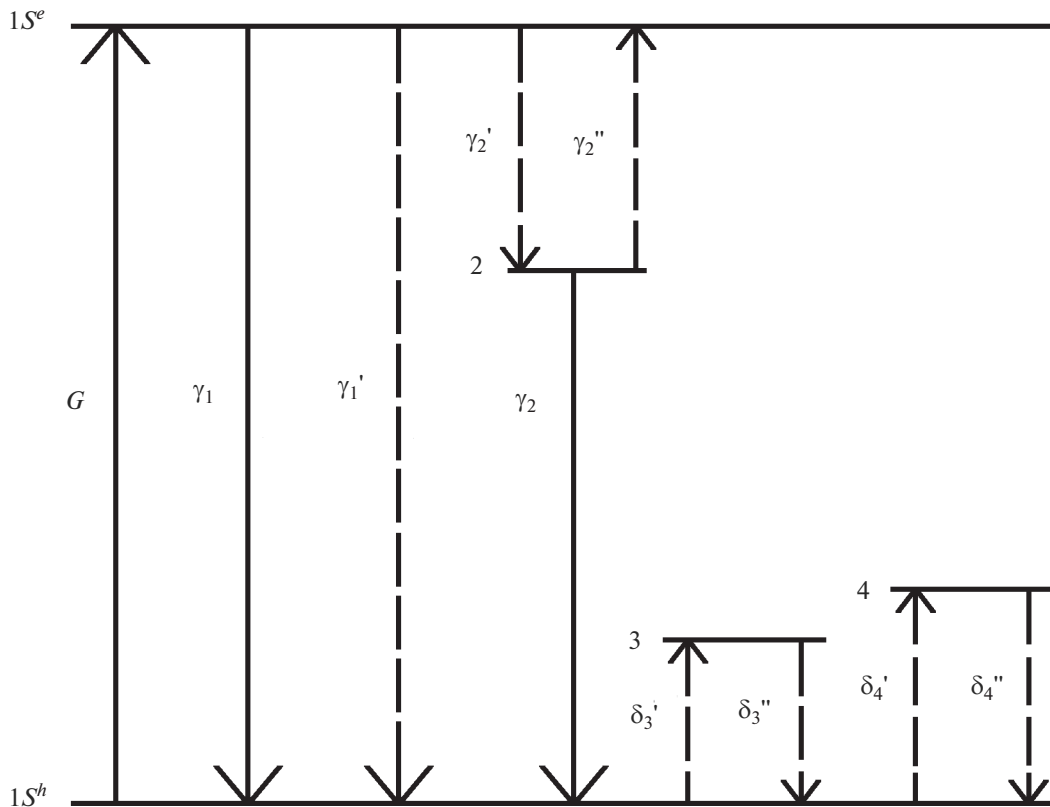


Рис. 6. Схема уровней и соответствующих переходов для КТ PbS.

рами предполагается, что обработка поверхности КТ PbS йодидом калия приводит к пассивации как незаряженных атомов свинца, так и незаряженных атомов серы. Можно предположить, что в нашем случае мелкие ловушки в КТ PbS/TGA обусловлены не только такими дефектами на интерфейсах, но и межзельными ионами, не чувствительными к пассивации интерфейсов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследований закономерностей ИК-люминесценции для коллоидных КТ PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты (КТ PbS/TGA) и обработанных раствором KI (КТ PbS/TGA(KI)). Обнаружено, что обработка КТ PbS/TGA раствором KI сопровождается ростом квантового выхода люминесценции на порядок – с 1 до 10%. При этом сложная полоса люминесценции для КТ PbS/TGA с пиком при 1120 нм и плечом при 1250 нм претерпевает коротковолновый сдвиг к 1060 с уменьшением ее ширины.

Стоксов сдвиг, определенный как разница энергий между пиком экситонного поглощения в спектре возбуждения и максимумом полос люминесценции, оказался равным 0.16 и 0.17 эВ для КТ PbS/TGA и КТ PbS/TGA(KI), что позволило отнести свечение к экситонному. Для длинноволновой особенности при 1250 нм экситонная структура в спектре возбуждения люминесценции не обнаружена, а стоксов сдвиг относительно края полосы возбуждения был более 0.3 эВ, что позволило отнести длинноволновое плечо полосы к рекомбинационной люминесценции. Сделано заключение о том, что обработка КТ PbS/TGA раствором KI улучшает пассивацию интерфейса КТ, что приводит к снижению вклада в наблюдаемую люминесценцию рекомбинационной компоненты. Исследование мелких локализованных состояний по методике ТСЛ в диапазоне температур от 80 до 350 К показало существование двух типов локализованных состояний.

Численное решение системы балансных уравнений, описывающих процесс фотолюминесценции при нагревании образца КТ PbS/TGA, позволило определить глубины локализованных состояний как 0.17 и 0.25 эВ. Оказалось, что раствор KI слабо влияет на концентрацию локализованных состояний. Предполагается, что обнаруженные ловушки преимущественно связаны с межзельными ионами и не связаны с оборванными связями поверхностных атомов свинца и серы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 22-12-00232.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shehab M., Ebrahim S., Soliman M.* Graphene Quantum Dots Prepared from Glucose as Optical Sensor for Glucose // *J. Lumin.* 2017. V. 184. P. 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.12.006>
2. *Chen F., Lin Q., Shen H., Tang A.* Blue Quantum Dot-Based Electroluminescent Light-Emitting Diodes // *Mater. Chem. Front.* 2020. V. 4. P. 1340–1365. <https://doi.org/10.1039/D0QM00029A>
3. *Bai Z., Ji W., Han D., Chen L., Chen B., Shen H., Zou B., Zhong H.* Hydroxyl-Terminated CuInS₂ Based Quantum Dots: Toward Efficient and Bright Light Emitting Diodes // *Chem. Mater.* 2016. P. 28. № 4. P. 1085–1091. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04480>
4. *Peng Y., Wang G., Yuan C., He J., Ye S., Luo X.* Influences of Oxygen Vacancies on the Enhanced Nonlinear Optical Properties of Confined ZnO Quantum Dots // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 739. P. 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.250>
5. *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>
6. *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. P. 1703451. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703451>
7. *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>
8. *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)
9. *Warner J.H., Thomsen E., Watt A.R., Heckenberg N.R., Rubinsztein-Dunlop H.* Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy of Ligand-Capped PbS Nanocrystals // *Nanotech.* 2005. V. 16. P. 175–179. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/2/001>
10. *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. P. 158443–158454. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158443>
11. *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>
12. *Gilmore R.H., Liu Y., Shcherbakov-Wu W., Dahod N.S., Lee E.M.Y., Weidman M.C., Jean H.Li.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>
13. *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>
 14. *Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Zacharevich G.B., Yumashev K.V.* Wavelength-Tunable Absorption and Luminescence of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-NaF}$ Glasses With PbS Quantum Dots // *J. Lumin.* 2013. V. 143. P. 418–422.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.057>
 15. *Kolobkova E., Lipatova Z., Abrshin 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>
 16. *Sadovnikov S.I., Rempel A.A.* Nonstoichiometric Distribution of Sulfur Atoms in Lead Sulfide Structure // *Dokl. Phys. Chem.* 2009. V. 428. № 1. P. 167–171.
<https://doi.org/10.1134/S0012501609090024>
 17. *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. P. 2003138.
<https://doi.org/10.1002/advs.202003138>
 18. *Stavriniadis A., Pradhan S., Papagiorgis P., Itskos G., Konstantatos G.* Suppressing Deep Traps in PbS Colloidal Quantum Dots via Facile Iodide Substitutional Doping for Solar Cells with Efficiency >10% // *ACS Energy Lett.* 2017. V. 2. № 4. P. 739–744.
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00091>
 19. *Ip A.H., Thon S.M., Hoogland S., Voznyy O., Zhitomirsky D., Debnath R., Lavina L., Rollny L.R., Carey G.H., Fisher A., Kemp K.W., Kramer I.J., Ning Z., Labelle A.J., Chou K.W., Amassian A., Sargent E.H.* Hybrid Passivated Colloidal Quantum Dot Solids // *Nat. Nanotech.* 2012. V. 7. P. 577–582.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2012.127>
 20. *Li P., Lan Y., Zhang Q., Zhao Z., Pullerits T., Zheng K., Zhou Y.* Iodinated SnO_2 Quantum Dots: A Facile and Efficient Approach to Increase Solar Absorption for Visible-Light Photocatalysis // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. № 17. P. 9253–9262.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01530>
 21. *Dasog M., Bader K., Veinot J.G.C.* Influence of Halides on the Optical Properties of Silicon Quantum Dots // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 1153–1156.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00115>
 22. *Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Воронин В.И., Поздин А.В., Борисова Е.С., Анохина И.А.* Структурные характеристики и фотоэлектрические свойства химически осажденных пленок PbS, легированных йодом // *Неорган. материалы*. 2023. Т. 59. № 4. С. 363–373.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23040061>
 23. *Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V.* IR luminescence Mechanism in Colloidal Ag_2S Quantum Dots // *J. Lumin.* 2020. V. 227. P. 117526.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117526>
 24. *Kondratenko T.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Zvyagin A.I., Vinokur Y.A.* Size-Dependent Optical Properties of Colloidal CdS Quantum Dots Passivated by Thioglycolic Acid // *Semiconductors*. 2018. V. 52. № 9. P. 1137–1144.
<https://doi.org/10.1134/S1063782618090087>
 25. *Ovchinnikov O.V., Grevtseva I.G., Smirnov M.S., Kondratenko T.S., Perepelitsa A.S., Aslanov S.V., Khokhlov V.U., Tatyana E.P., Matsukovich A.S.* Effect of Thioglycolic Acid Molecules on Luminescence Properties of Ag_2S Quantum Dots // *Opt. Quant. Electron.* 2020. V. 52. P. 198–1–23.
<https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>
 26. *Kedenburg S., Vieweg M., Gissibl T., Giessen H.* Linear Refractive Index and Absorption Measurements of Nonlinear Optical Liquids in the Visible and Near-Infrared Spectral Region // *Opt. Mater. Express*. 2012. V. 2. № 11. P. 1588–1611.
<https://doi.org/10.18419/opus-5686>
 27. *van Leeuwen F.W.B., Cornelissen B., Caobelli F., Evangelista L., Rbahr-Vidal L., Vecchio D., Xavier C., Barbet J., de Jong M.* Generation of Fluorescently Labeled Tracers – which Features Influence the Translational Potential? // *EJNMMI Radiopharm. Chem.* 2017. V. 2. № 15.
<https://doi.org/10.1186/s41181-017-0034-8>
 28. *Kozma I.Z., Krok P., Riedle E.* Direct Measurement of the Group-Velocity Mismatch and Derivation of the Refractive-Index Dispersion for a Variety of Solvents in the Ultraviolet // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2005. V. 22. № 7. P. 1479–1485.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.22.001479>
 29. *Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Latyshev A.N., Kotko A.S.* Thermostimulated Luminescence of Colloidal Ag_2S Quantum Dots // *J. Lumin.* 2018. V. 198. P. 357–363.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.009>
 30. *Ovchinnikov O.V., Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., Aslanov S.V.* Control the Shallow Trap States Concentration During the Formation of Luminescent Ag_2S and $\text{Ag}_2\text{S/SiO}_2$ Core/Shell Quantum Dots // *J. Lumin.* 2022. V. 243. P. 118616–1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118616>
 31. *Smirnov M.S., Baganov O.V., Tikhomirov S.A., Ovchinnikov O.V., Shabunya-Klyachkovskaya E.V., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S.* Decay of Electronic Excitations in Colloidal Thioglycolic Acid (TGA)-Capped CdS/ZnS Quantum Dots // *J. Nanopart. Res.* 2017. V. 19. № 11. P. 376–1–13.
<https://doi.org/10.1007/s11051-017-4067-4>
 32. *Hwang G.W., Kim D., Cordero J.M., Wilson M.W.B., Chuang C.-H.M., Grossman J.C., Bawendi M.G.* Identifying and Eliminating Emissive Sub-bandgap States in Thin Films of PbS Nanocrystals // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 4481–4486.
<https://doi.org/10.1002/adma.201501156>
 33. *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>
34. *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>
35. *Sherrer P.* Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur Con Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wiss. Gott.* 1918. V. 26. P. 98–100.
36. *Гревцева И.Г., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Чирков К.С.* Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты // *Конденс. среды межфаз. границ.* 2023. Т. 25. № 2. С. 182–189.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>
37. *Caram J.R., Bertram S.N., Utzat H., Hess W.R., Carr J.A., Bischof T.S., Beyler A.P., Wilson M.W.B., Bawendi M.G.* PbS Nanocrystal Emission Is Governed by Multiple Emissive States // *Nano Lett.* 2016. V. 16. P. 6070–6077.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02147>
38. *Grevtseva I., Chevychelova T., Ovchinnikov O., Smirnov M., Kondratenko T., Khokhlov A., Astashkina M., Chirkov K.* Size Effect Features and Mechanism of Luminescence of Colloidal PbS Quantum Dots, Passivated with Thioglycolic Acid // *Opt. Quant. Electron.* 2023. V. 55. № 433.
<https://doi.org/10.1007/s11082-023-04658-3>
39. *Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., C. Martins J., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., Hens Z.* Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots // *ACS Nano.* 2009. V. 3. № 10. P. 302–3030.
<https://doi.org/10.1021/nn900863a>