

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 535.37

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11808>**Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO₂**И. Г. Гревцева[✉], М. С. Смирнов, К. С. Чирков, А. Н. Латышев, О. В. ОвчинниковФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Исследование направлено на разработку приемов создания структур ядро/оболочка на основе коллоидных квантовых точек PbS (КТ PbS) и установление влияния диэлектрической оболочки SiO₂ на люминесцентные свойства КТ PbS. Объектами исследования служили КТ PbS, пассивированные молекулами тиогликолевой кислоты (TGA), со средним размером 3.0±0.5 нм и полученные на их основе КТ PbS/SiO₂, средний размер 6.0±0.5 нм. Показано, что при пассивации интерфейсов КТ PbS молекулами тиогликолевой кислоты наблюдаются два пика люминесценции при 1100 и при 1260 нм. Обнаружено, что повышение температуры коллоидной смеси до 60 °С способствует росту интенсивности длинноволнового пика. Анализ спектров возбуждения люминесценции обеих полос и стока сдвига показал, что полоса при 1100 нм связана с излучательной аннигиляцией экситона, а при 1260 нм – рекомбинацией на уровнях дефектов. Формирование КТ PbS/SiO₂ подавляет рекомбинационную люминесценцию, что указывает на локализацию центров свечения преимущественно на интерфейсах КТ. При этом экситонное свечение при 1100 нм увеличивается по интенсивности.

Ключевые слова: квантовые точки сульфида свинца, структуры ядро/оболочка, оболочка SiO₂, спектры люминесценции, спектры возбуждения

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-72-00098.

Благодарности: Результаты просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Libra 120 были получены на оборудовании центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет».

Для цитирования: Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Чирков К. С., Латышев А. Н., Овчинников О. В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO₂. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 45–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11808>

For citation: Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Chirkov K. S., Latyshev A. N., Ovchinnikov O. V. Synthesis and luminescent properties of PbS/SiO₂ core-shell quantum dots. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(1): 45–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11808>

✉ Гревцева Ирина Геннадьевна, e-mail: grevtseva_ig@inbox.ru

© Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Чирков К. С., Латышев А. Н., Овчинников О. В., 2024



1. Введение

Научный и прикладной интерес к полупроводниковым коллоидным квантовым точкам (КТ) определяется широким кругом их потенциальных приложений, в основе которых лежат фотопроцессы, обеспечивающие размерно-зависимые абсорбционные и люминесцентные свойства [1–16]. В связи с этим управление люминесцентными свойствами коллоидных КТ в настоящее время является актуальной задачей современной нанофотоники. Известны работы, в которых показано, что управление люминесцентными свойствами КТ достигается как за счет квантово-размерного эффекта, так и за счет структурно-примесных дефектов в объеме и на интерфейсах КТ [16–25]. Существенный интерес в данном направлении представляют полупроводниковые коллоидные КТ PbS, так как они обладают люминесцентными свойствами в видимом и ближнем ИК диапазонах [12–16, 26–30], что обусловлено энергией запрещенной зоны объемного кристалла PbS, которая составляет 0.41 эВ [26]. Соответственно управление спектральным составом и квантовым выходом излучения для КТ PbS является актуальной задачей нанофотоники, поскольку обусловлено широким спектром их потенциального применения, в частности технологии оптоэлектронных устройств (детекторы, излучатели, нелинейные среды для управления интенсивностью и фазой излучения, сенсорные системы и др.), фотокаталитические системы, а также биомедицинские приложения (люминесцентные маркеры) и т. д. [1–16].

Методики коллоидного синтеза предполагают пассивацию поверхности КТ органическими лигандами, при этом химические свойства органического лиганда, его концентрация и механизм взаимодействия с поверхностью КТ определяют наличие/отсутствие поверхностных состояний в КТ [17–25]. Несмотря на то, что для КТ PbS предложено большое количество методик коллоидного синтеза, обеспечивающих формирование высокодисперсных КТ, проблема управления люминесцентными свойствами остается до сих пор [24–30]. Имеющиеся литературные данные, касаемые размерной зависимости спектрально-люминесцентных свойств, величины стока сдвига, механизма свечения для КТ PbS противоречивы и неоднозначны [24, 25, 29–34]. Зачастую с изменением энергетической структуры экситонных состояний за счёт вариации размера КТ PbS или их поверхностного окружения в

спектрах люминесценции формируются новые полосы свечения, обусловленные оптическими переходами на ловушечных состояниях носителей заряда [14, 16, 24, 25]. Согласно данным атомистических расчетов энергетической структуры КТ с использованием функционала матрицы плотности (DFT) [24, 35] излучающие ловушечные состояния формируются на стадии синтеза коллоидных КТ PbS и обусловлены наличием восстановленных или «недозаряженных» атомов Pb на поверхности КТ. При этом удаление излучающих ловушечных состояний в КТ PbS достигают за счет замены лиганда, изменения pH или полярности среды, что также приводит и к потере интенсивности свечения экситонной люминесценции [24]. Для большинства составов коллоидных КТ управление оптическими переходами с участием ловушечных состояний в КТ достигается за счет формирования оболочки на поверхности КТ из широкозонных полупроводников (структуры ядро/оболочка) [17, 36–38]. Формирование структур ядро/оболочка на основе КТ PbS, в частности КТ PbS/SiO₂, мало изучено [27, 39–41]. Тогда как формирование оболочек SiO₂ на интерфейсах КТ способствует не только «залечиванию» структурно-примесных дефектов КТ, участвующих в формировании люминесцентных свойств, но и обеспечивает управление монодисперсностью КТ в ансамбле, повышение коллоидной стабильности КТ, снижение цитотоксичности [17, 27, 36–41]. Таким образом, управление люминесцентными свойствами КТ PbS, в том числе за счет формирования структур ядро/оболочка на их основе, является актуальной задачей, решение которой впоследствии откроет перспективу создания на их основе материалов и устройств для современных приложений нанофотоники.

Целью данной работы является формирование оболочки SiO₂ на интерфейсах КТ PbS и установление ее влияния на люминесцентные свойства КТ PbS.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методики синтеза коллоидных КТ PbS и КТ PbS/SiO₂

Образцы коллоидных КТ PbS получены в рамках водного синтеза с использованием в качестве органического пассиватора интерфейса КТ молекул тиогликолевой кислоты (TGA). За основу взята методика синтеза коллоидных КТ, ранее реализованная для КТ сульфида серебра и кадмия [14–21]. Данная методика синтеза за-

ключалась в смешивании водных растворов TGA и Pb(NO₃)₂ в молярном соотношении 2:1 соответственно, с последующим доведением уровня pH до 10. Далее в реакционную смесь вносили водный раствор Na₂S в молярном соотношении к Pb(NO₃)₂ как 0.2:1 соответственно. На данном этапе синтеза осуществляли отбор пробы – образец КТ PbS#1. Далее коллоидную смесь выдерживали при температуре 60 °С в течение 1 часа – образец КТ PbS#2; в течение 2 часов – образец КТ PbS#3.

Формирование структур КТ ядро/оболочка PbS/SiO₂ также было выполнено в рамках водной методики синтеза, которая основана на использовании кремнеземного лиганда (3-меркаптопропил)триметоксисилана (МРТМС) в роли связующего агента и метасиликата натрия (Na₂SiO₃) в качестве прекурсора основного слоя SiO₂ [17,36,38]. Концентрация вносимого раствора МРТМС рассчитывалась, исходя из концентрации и средних размеров КТ PbS в ансамбле, и для всех образцов КТ PbS составила ~ 0.2 мМ. Далее в коллоидную смесь вносили водный раствор Na₂SiO₃ (0.5 мМ) и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов (далее КТ PbS/SiO₂#1, КТ PbS/SiO₂#2, КТ PbS/SiO₂#3).

Для избежания окисления КТ PbS на этапе синтеза осуществляли продувку азотом. Последующее хранение полученных образцов КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ осуществляли при температуре 5 °С.

2.2. Методики экспериментальных исследований

Размер КТ PbS и структур ядро/оболочка КТ PbS/SiO₂ на их основе устанавливали методами просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа Libra 120 (Carl-Zeiss, Германия) с цифровым анализом ПЭМ изображений и рентгеновской дифракции.

Спектры фотолюминесценции образцов КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ в ближней ИК области регистрировали с помощью фотоприемника PDF 10C/M (ThorlabsInc., USA) со встроенным усилителем и дифракционного монохроматора с решёткой 600 мм⁻¹. В качестве источника возбуждения спектров люминесценции использовали полупроводниковый лазерный диод NDB7675 (Nichia, Japan) с длиной волны 462 нм и оптической мощностью 500 мВт. Спектры люминесценции корректировали на спектральную характеристику аппаратуры, измеренную при помощи эталонной лампы накаливания с известной цветовой температурой.

Для записи спектров возбуждения люминесценции образцов КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ использовался второй дифракционный монохроматор с решёткой 1200 мм⁻¹ и лампа накаливания мощностью 400 Вт, что обеспечивало область возбуждения от 500 до 1300 нм. При этом контроль интенсивности возбуждающего излучения в области образца осуществляли измерителем оптической мощности Thorlabs PM100A с Thermal Power Sensor Head S401C, чувствительной в области 0.19-20 мкм. Мощность возбуждающего излучения оказалась в пределах 100-400 мВт.

Квантовый выход люминесценции для КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ 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 – интегральная интенсивность в полосе люминесценции образца КТ и эталона, D и D_r – оптическая плотность на длине волны возбуждения для образца КТ и эталона (в экспериментах D и $D_r \sim 0.1$), n и n_r – коэффициент преломления раствора исследуемого образца КТ и эталона соответственно. В качестве растворителя КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ выступала дистиллированная вода ($n = 1.33$ на длине волны 650 нм при температуре 293 К [42]). В качестве эталона для квантового выхода люминесценции КТ PbS и КТ PbS/SiO₂ в ближней ИК области использован раствор DMSO красителя индоцианина зелёного (ICG) с $QY_k = 12\%$ в области 800 нм [43] ($n_r = 1.47$ на длине волны 650 нм при температуре 293 К согласно данным работы [44]).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные данные полученных образцов КТ PbS и КТ PbS/SiO₂

ПЭМ изображения всех синтезированных образцов КТ PbS показали, что используемый подход к синтезу обеспечивает формирование отдельных КТ с близкими средними размерами в диапазоне 3.0±0.5 нм и дисперсией в пределах 25 % (рис. 1). Данные рентгеновской дифракции всех полученных образцов коллоидных КТ PbS показали уширенные рефлексы, что обусловлено проявлением квантового размерного эффекта (рис. 1). Наблюдающиеся пики соотношены с дифракцией от атомных плоскостей (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) и (420), что указывает на формирование нанокристаллов PbS в кубической кристаллической решётке ($Fm\bar{3}m$) [45].

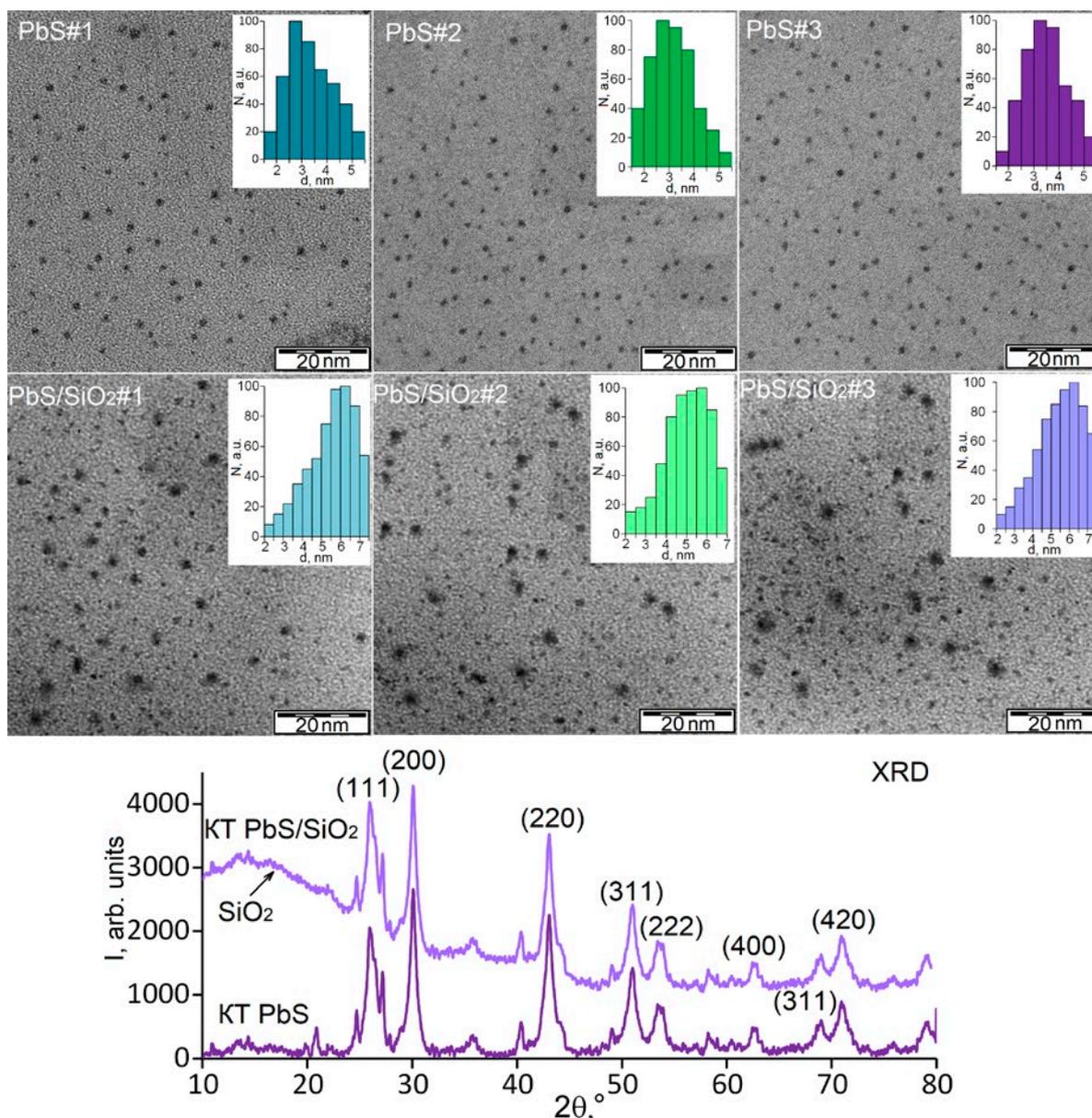


Рис. 1. ПЭМ изображения и гистограммы распределения по размерам ансамблей КТ PbS и КТ PbS/SiO₂. Дифрактограммы КТ PbS и КТ PbS/SiO₂

Формирование КТ PbS/SiO₂ приводит к увеличению среднего размера КТ PbS до 5.5–6.0 нм (рис. 1), что вероятно обусловлено присутствием слоя SiO₂ толщиной порядка 1.3–1.5 нм на поверхности КТ. В некоторых случаях наблюдается образование агломератов КТ PbS/SiO₂ (рис. 1).

Также при образовании КТ PbS/SiO₂ в дифрактограмме появляется дополнительная диффузная полоса в диапазоне углов 2θ от 15 до 40°. Такие изменения в дифракции интерпретируются как вклад аморфной фазы SiO₂ [46] и наблюдались при формировании оболочки SiO₂ на поверхности КТ других составов [47,48].

3.2. Спектрально-люминесцентные свойства КТ PbS

Спектры оптического поглощения всех образцов КТ PbS не имеют экситонной структуры, при этом заметное поглощение начинается в области длин волн менее 1000 нм (1.24 эВ). Таким образом, край поглощения для КТ PbS оказывается смещён в сторону меньших длин волн относительно края поглощения массивного PbS, расположенного в области ~ 3025 нм (0.41 эВ) [26], что является проявлением квантового ограничения. Характерный для исследуемых образцов бесструктурный край поглощения может быть

обусловлен высокой концентрацией дефектов [49,50], а также заметной дисперсией КТ PbS по размерам [51].

Люминесцентные свойства всех полученных образцов КТ PbS оказались принципиально различны (рис. 2).

Для исходного образца КТ PbS#1 в спектре люминесценции присутствует одна полоса с максимумом около 1100 нм (рис. 2, кривая 1), при этом полоса люминесценции не элементарна, в длинноволновой части спектра присутствует особенность в области 1200–1280 нм. Выдерживание образцов коллоидных КТ PbS при температуре 60 °С (КТ PbS#2) в течение 1 часа приводит к появлению в спектре люминесценции второй полосы в области 1260 нм (рис. 2, кривая 2). Последующее выдерживание образцов КТ PbS при температуре 60 °С в течение 2 часов (КТ PbS#3) приводит к практически полному исчезновению полосы люминесценции в области 1100 нм и присутствию в спектре люминесценции одной полосы при 1280 нм (рис. 2, кривая 3). Полуширина полосы люминесценции КТ PbS для всех исследуемых образцов составляет порядка 0.20–0.25 эВ. Поскольку спектры оптического поглощения для всех образцов КТ PbS не имеют экситонной структуры для установления механизмов свечения были рассмотрены спектры возбуждения люминесценции (рис. 2). В отличие от спектров поглощения, которые определяются поглощением каждого нанокристалла в образце, в формировании спектров возбуждения участвуют только те КТ, которые излучают на длине волны регистрации свечения. Это позволяет, изменяя длину волны регистрации свечения, в спектрах возбуждения люминесценции добиться селективности по длинам волн [15, 16].

В спектрах возбуждения люминесценции всех образцов КТ PbS в коротковолновой полосе (1100 нм) наблюдается особенность с пиком при 980 нм (рис. 2, кривые 1', 2', 3'). Положение и форма данного пика позволяет связать его с вероятным экситонным переходом в оптическом поглощении. В таком случае, стоксов сдвиг пика люминесценции при 1100 нм относительно пика экситонного поглощения составляет величину 0.13 эВ. Напротив, в спектре возбуждения длинноволновой полосы люминесценции в области 1260 нм экситонная структура не обнаруживается (рис. 2, кривые 1'', 2'', 3''). При этом край полосы возбуждения оказывается расположен в области 980 нм, а величина стоксова сдвиг

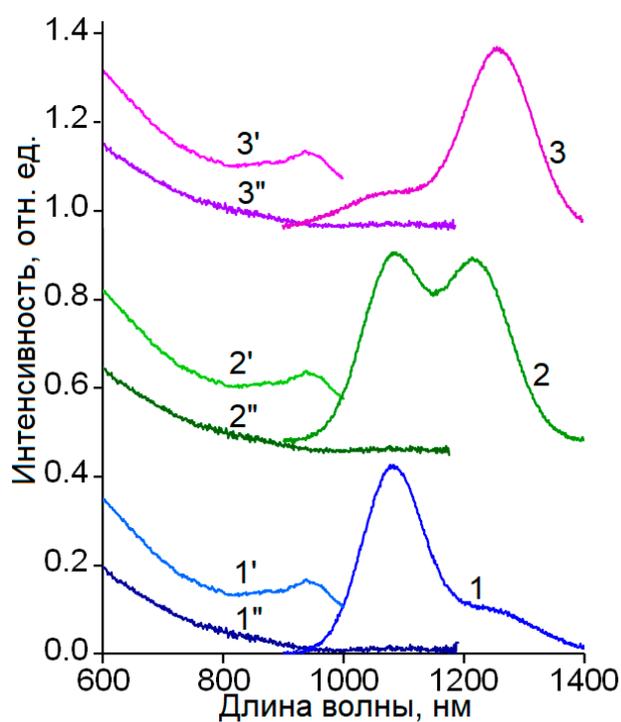


Рис. 2. Спектры люминесценции КТ PbS#1 (1), КТ PbS#2 (2), КТ PbS#3 (3). Спектры возбуждения люминесценции в области 1100 нм (КТ PbS#1 (1'), КТ PbS#2 (2'), КТ PbS#3 (3')) и 1260 нм (КТ PbS#1 (1''), КТ PbS#2 (2''), КТ PbS#3 (3''))

га возрастает до 0.30 эВ. Полученные данные находятся в согласии с данными, полученными авторским коллективом ранее [15, 16]. В работе [16] на основании экспериментальных данных температурной зависимости люминесцентных свойств и спектров возбуждения люминесценции КТ PbS предложена схема, определяющая ИК люминесценцию. Согласно данной схеме, полоса люминесценции при 1100 нм обусловлена излучательной аннигиляцией экситона, а длинноволновая при 1260 нм – рекомбинацией свободных носителей заряда на структурно-примесных дефектах.

Таким образом, в рамках единого подхода к синтезу КТ PbS были получены образцы КТ близкого размера, но с различными люминесцентными свойствами. Согласно полученным экспериментальным данным для КТ PbS#1 свечение преимущественно обусловлено экситонной люминесценцией, для КТ PbS#2 характерно присутствие в спектре полос как экситонной, так и дефектной люминесценции одновременно, а для КТ PbS#3 свечение преимущественно обусловлено дефектной люминесценцией.

3.3. Спектрально-люминесцентные свойства КТ PbS/SiO₂

Основные проявления формирования КТ PbS ядро/оболочка зафиксированы в люминесцентных свойствах (рис. 3).

Формирование КТ PbS/SiO₂#1 приводит к коротковолновому сдвигу экситонной полосы люминесценции от 1100 к 1080 нм, при этом полуширина полосы люминесценции уменьшается от 0.20 до 0.12 эВ, а квантовый выход свечения увеличивается от 2.5 до 4.5 % (рис. 3а, кривые 1, 2). Для образца КТ PbS#2 формирование оболочки SiO₂ приводит к исчезновению длинноволновой полосы люминесценции в области 1260 нм, обусловленной дефектной люминесценцией. При этом полоса люминесценции в области 1100 нм смещается к 1030 нм (рис. 3б, кривые 1, 2), ее полуширина уменьшается от 0.25 до 0.13 эВ, а квантовый выход возрастает от 1 до 3 %. В случае КТ PbS#3 формирование оболочки приводит к появлению интенсивной полосы свечения в области 1080 нм, при этом полоса при 1260 нм претерпевает коротковолновый сдвиг к 1210 нм (рис. 3в, кривые 1, 2). Оценочно полуширина обоих пиков люминесценции заключена в пределах 0.1–0.2 эВ. В спектре возбуждения люминесценции в пике при 1210 нм экситонная структура не обнаруживается, при этом край полосы возбуждения расположен в области 950 нм, а величина стоксова сдвига составляет 0.3 эВ (рис. 3в, кри-

вые 2, 3), что аналогично данным для исходных образцов КТ PbS#3 и указывает на дефектный характер свечения в области 1210 нм. Коротковолновый сдвиг максимума дефектной люминесценции, вероятно, может быть обусловлен влиянием оболочки SiO₂ на энергетические состояния структурно-примесных дефектов КТ PbS #3. Квантовый выход КТ PbS#3 при формировании оболочки SiO₂ не изменяется и составляет 1.5 %.

Для всех образцов КТ PbS/SiO₂ в спектрах возбуждения коротковолновой полосы люминесценции (1030–1100 нм), обусловленной экситонным свечением, наблюдается смещение максимума основного экситонного перехода к 900 нм относительно максимума в области 980 нм для КТ PbS (рис. 3а, б, в, кривые 4, 5). При этом стоксов сдвиг увеличивается для КТ PbS#1 от 0.13 до 0.22 эВ, для КТ PbS#2 от 0.13 до 0.17 эВ, для КТ PbS#3 от 0.13 до 0.22 эВ. Наблюдаемые закономерности, вероятно, могут являться результатом изменения распределения по размерам КТ PbS в ансамбле при формировании оболочки SiO₂ [15]. Оценки среднего размера КТ PbS в рамках модели гиперболических зон [52] показали, что сдвиг пика основного экситонного перехода в спектрах возбуждения от 980 до 900 нм (0.1 эВ) обусловлен уменьшением диаметра КТ PbS в пределах 0.4 нм. Сопоставить полученные теоретические оценки изменения размеров КТ при формировании структур ядро/оболочка с экспе-

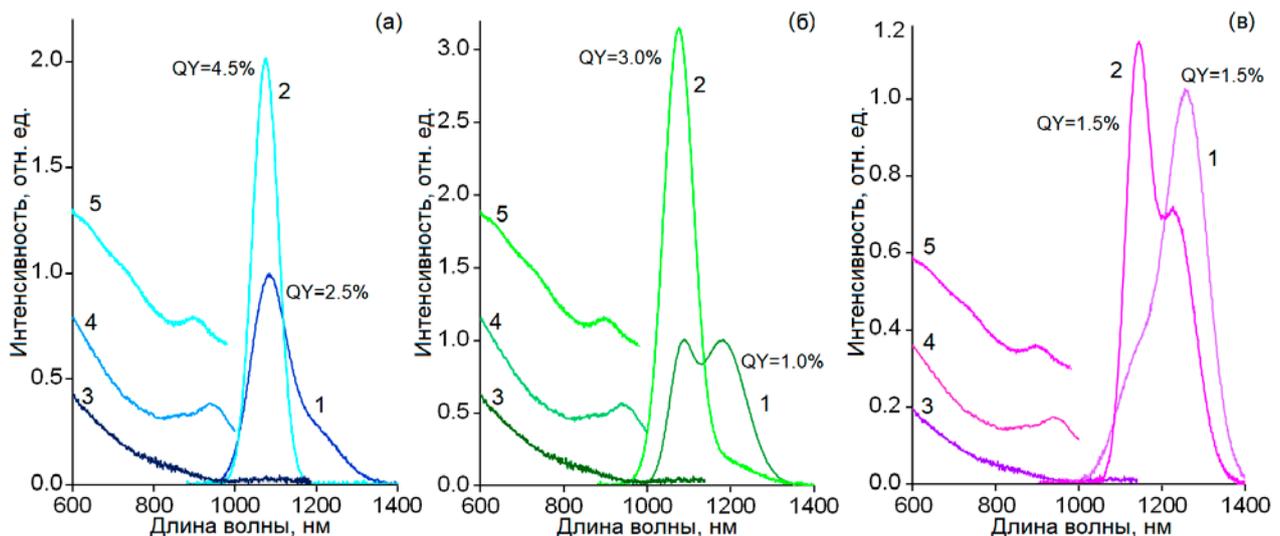


Рис. 3. Спектры люминесценции КТ PbS#1 (1) и КТ PbS/SiO₂#1 (2) – а; КТ PbS#2 (1) и КТ PbS/SiO₂#2 (2) – б; КТ PbS#3 (1) и КТ PbS/SiO₂#3 (2) – в. Спектры возбуждения люминесценции в области 1260 нм КТ PbS/SiO₂#1 (3) – а; КТ PbS/SiO₂#2 (3) – б; КТ PbS/SiO₂#3 (3) – в. Спектры возбуждения люминесценции в области 1100 нм КТ PbS#1 (4) – а; КТ PbS#2 (4) – б; КТ PbS#3 (4) – в. Спектры возбуждения люминесценции в области 1080 нм КТ PbS/SiO₂#1 (5) – а; КТ PbS/SiO₂#2 (5) – б; КТ PbS/SiO₂#3 (5) – в

риментальными данными ПЭМ не представляется возможным, поскольку ПЭМ изображение КТ PbS/SiO₂ осложнено присутствием контрастной фазы, связанной с формированием слоя SiO₂ на поверхности КТ. Увеличение величины стока сдвига в результате формирования структуры ядро/оболочка также, по-видимому, может указывать на увеличение энергии кулоновского и обменного взаимодействия между электроном и дыркой в экситоне из-за усиления квантового ограничения носителей заряда [15].

Таким образом, полное исчезновение длинноволновой полосы люминесценции при 1260 нм для КТ PbS/SiO₂#1, КТ PbS/SiO₂#2 и частичное КТ PbS/SiO₂#3 указывает на подавление рекомбинационной люминесценции в КТ PbS в результате формирования оболочки SiO₂, что указывает на интерфейсную природу центров свечения.

4. Выводы

В работе представлены закономерности управления ИК люминесценцией коллоидных КТ PbS. Показано, что используемая в работе методика коллоидного синтеза КТ PbS, пассивированных молекулами тиогликолевой кислоты, позволяет получать КТ PbS средним размером 3.0±0.5 нм преимущественно с люминесценцией в области 1100 нм. Выдерживание коллоидных растворов КТ PbS при температуре 60 °С не оказывает заметного влияния на средний размер КТ в ансамбле, однако приводит к появлению длинноволновой полосы люминесценции при 1260 нм. Анализ спектров возбуждения люминесценции обеих полос и стока сдвига показал, что полоса при 1100 нм связана с излучательной аннигиляцией экситона, а при 1260 нм – рекомбинацией на уровнях дефектов. Таким образом, под действием температуры происходит формирование центров излучательной рекомбинации на интерфейсах КТ PbS.

Формирование оболочки SiO₂ на интерфейсах КТ PbS с экситонной люминесценцией при 1100 нм приводит к коротковолновому сдвигу полосы люминесценции на 20 нм и двукратному увеличению квантового выхода люминесценции. Коротковолновый сдвиг люминесценции, предположительно, связан с уменьшением среднего размера КТ PbS в ансамбле при формировании структур ядро/оболочка. В случае КТ PbS для которых характерно наличие дефектной люминесценции при 1260 нм формирование оболочки SiO₂ обеспечивает частичное или полное туше-

ние дефектной люминесценции с одновременным увеличением квантового выхода экситонной люминесценции в области 1030–1100 нм. Таким образом, формирование КТ PbS/SiO₂ обеспечивает подавление рекомбинационной люминесценции в КТ PbS, что в свою очередь указывает на интерфейсную природу центров свечения.

Заявленный вклад авторов

Гревцева И. Г. – постановка задачи, развитие методологии, проведение исследований, написание и редактирование текста. Смирнов М. С. – концепция исследования, проведение исследования, написание обзора и редактирование текста. Чирков К. С. – проведение исследования, написание обзора. Латышев А. Н. – обсуждение научных результатов, формулировка итоговых выводов. Овчинников О. В. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Hafiz S. B., Scimeca M., Sahu A., Ko D.-K. Colloidal quantum dots for thermal infrared sensing and imaging. *Nano Convergence*. 2019;6(7). <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0178-1>
2. Sergeev A. A., Pavlov D. V., Kuchmizhak A. A., ... Rogach A. L. Tailoring spontaneous infrared emission of HgTe quantum dots with laser-printed plasmonic arrays. *Light: Science and Applications*. 2020;9(16). <https://doi.org/10.1038/s41377-020-0247-6>
3. Reineck P., Gibson B. C. Near-infrared fluorescent nanomaterials for bioimaging and sensing. *Advanced Optical Materials*. 2017;5: 1600446. <https://doi.org/10.1002/adom.201600446>
4. Gu Yi.-P., Cui R., Zhang Z.-L., Xie Z.-X., Pang D.-W. Ultrasmall near-infrared Ag₂Se quantum dots with tunable fluorescence for in vivo imaging. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(1): 79–82. <https://doi.org/10.1021/ja2089553>
5. Xu S., Cui J., Wang L. Recent developments of low-toxicity NIR II quantum dots for sensing and bioimaging. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016;80: 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.07.017>
6. Zaini M. S., Liew J. Y. Ch., Ahmad S. A. A., Mohamad A. R., Kamarudin M. A. Quantum confinement effect and photoenhancement of photoluminescence of PbS and PbS/MnS quantum dots. *Applied Sciences*.

2020;10(18): 6282. <https://doi.org/10.3390/app10186282>

7. Tan L., Wan A., Zhao T., Huang R., Li H. Aqueous synthesis of multidentate-polymer-capping Ag₂Se quantum dots with bright photoluminescence tunable in a second near-infrared biological window. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2014;6(9): 6217–6222. <https://doi.org/10.1021/am5015088>

8. Keuleyan S., Lhuillier E., Guyot-Sionnest P. Synthesis of colloidal HgTe quantum dots for narrow Mid-IR emission and detection. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133(41): 16422–16424. <https://doi.org/10.1021/ja2079509>

9. Yu Y., Zhang K., Sun S. One-pot aqueous synthesis of near infrared emitting PbS quantum dots. *Applied Surface Science*. 2012;258(18): 7181–7187. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.031>

10. Qian H., Dong C., Peng J., Qiu X., Xu Y., Ren J. High-quality and water-soluble near-infrared photoluminescent CdHgTe/CdS quantum dots prepared by adjusting size and composition. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(45): 16852–16857. <https://doi.org/10.1021/jp074961c>

11. Capoen B., Martucci A., Turrell S., Bouazaoui M. Effects of the sol-gel solution host on the chemical and optical properties of PbS quantum dots. *Journal of Molecular Structure*. 2003;651-653: 467–473. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00667-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00667-1)

12. Yin Q., Zhang W., Zhou Y., Wang R., Zhao Z., Liu C. High efficiency luminescence from PbS quantum dots embedded glasses for near-infrared light emitting diodes. *Journal of Luminescence*. 2022;250: 119065. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119065>

13. Srivastava R. R., Mishra H., Singh V. K., Vikram K., Srivastava R. K., Srivastava S. K., Srivastava A. pH dependent luminescence switching of tin disulfide quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2019;213: 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.024>

14. Zvyagin A. I., Chevychelova T. A., Chirkov K. S., Smirnov M. S., Ovchinnikov O. V. Size dependence of nonlinear optical properties of PbS QDs, passivated with thioglycolic acid. *Optik*. 2023;272: 170276. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170276>

15. Grevtseva I., Chevychelova T., Ovchinnikov O., ... Chirkov K. Size effect features and mechanism of luminescence of colloidal PbS quantum dots, passivated with thioglycolic acid. *Optical and Quantum Electronics*. 2023;55(5): 433. <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04658-3>

16. Гревцева И. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., Чирков К. С. Рекомбинационная и экситонная люминесценция коллоидных квантовых точек PbS, покрытых молекулами тиогликолевой кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2), 182–189. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11099>

17. Гревцева И. Г., Овчинников О. В., Смирнов М. С., ... Возгорькова Е. А. Фотостабильность люминесценции квантовых точек Ag₂S и структур ядро/оболочка Ag₂S/SiO₂. *Оптика и спектроскопия*. 2022;130(12): 1910–1921. <https://doi.org/10.21883/os.2022.12.54100.4106-22>

18. Смирнов М. С., Овчинников О. В., Гревцева И. Г., Звягин А. И., Перепелица А. С., Ганеев Р. А. Фотоиндуцированная деградация оптических свойств коллоидных квантовых точек Ag₂S и CdS, пассивированных тиогликолевой кислотой. *Оптика и спектроскопия*. 2018;124(5): 648–653. <https://doi.org/10.21883/os.2018.05.45946.312-17>

19. Ovchinnikov O. V., Grevtseva I. G., Smirnov M. S., ... Matsukovich A. S. Effect of thioglycolic acid molecules on luminescence properties of Ag₂S quantum dots. *Optical and Quantum Electronics*. 2020;52(4): 198. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02314-8>

20. Ovchinnikov O. V., Grevtseva I. G., Smirnov M. S., Kondratenko T. S. Reverse photodegradation of infrared luminescence of colloidal Ag₂S quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2019;207: 626–632. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.019>

21. Kondratenko T., Ovchinnikov O., Grevtseva I., ... Tatianina E. Thioglycolic acid FTIR spectra on Ag₂S quantum dots interfaces. *Materials*. 2020;13(4): 909. <https://doi.org/10.3390/ma13040909>

22. Kloepfer J. A., Bradforth S. E., Nadeau J. L. Photophysical properties of biologically compatible CdSe quantum dot structures. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(20): 9996–10003. <https://doi.org/10.1021/jp044581g>

23. Krivenkov V. A., Samokhvalov P. S., Linkov P. A., ... Nabiev I. Surface ligands affect photoinduced modulation of the quantum dots optical performance. *SPIE Proceedings*. 2014;9126: 91263. <https://doi.org/10.1117/12.2057828>

24. Hwang G. W., Kim D., Cordero J. M., ... Bawendi M. G. Identifying and eliminating emissive sub-bandgap states in thin films of PbS nanocrystals. *Advanced Materials*. 2015;27: 4481–4486. <https://doi.org/10.1002/adma.201501156>

25. Nelson C. A., Zhu X.-Y. Reversible surface electronic traps in PbS quantum dot solids induced by an order disorder phase transition in capping molecules. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(18): 7592–7595. <https://doi.org/10.1021/ja3004649>

26. Scanlon W. W. Recent advances in the optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1959;8: 423–428. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90379-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90379-8)

27. Wang D., Qian J., Cai F., He S., Han S., Mu Y. ‘Green’-synthesized near-infrared PbS quantum dots with silica-PEG dual-layer coating: ultrastable and

- biocompatible optical probes for in vivo animal imaging. *Nanotechnology*. 2012;23: 245701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/24/245701>
28. Zhang J., Jiang X. Confinement-dependent below-gap state in PbS quantum dot films probed by continuous-wave photoinduced absorption. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008;112:32: 9557–9560. <https://doi.org/10.1021/jp8047295>
29. Ushakova E. V., Litvin A. P., Parfenov P. S., ... Baranov A. V. Anomalous size-dependent decay of low-energy luminescence from PbS quantum dots in colloidal solution. *ACS Nano*. 2012;6(10): 8913–8921. <https://doi.org/10.1021/nn3029106>
30. Voznyy O., Levina L., Fan F., ... Sargent E. H. Origins of Stokes shift in PbS nanocrystals. *Nano Letters*. 2017;17(12): 7191–7195. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01843>
31. Lewis J. E., Jiang X. J. Unconventional gap state of trapped exciton in lead sulfide quantum dots. *Nanotechnology*. 2010;21: 455402. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/45/455402>
32. Gaponenko M. S., Tolstik N. A., Lutich A. A., Onushchenko A. A., Yumashev K. V. Temperature-dependent photoluminescence Stokes shift in PbS quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2013;53: 63–65. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.04.018>
33. Nakashima S., Hoshino A., Cai J., Mukai K. Thiol-stabilized PbS quantum dots with stable luminescence in the infrared spectral range. *Journal of Crystal Growth*. 2013;378: 542–545. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2012.11.024>
34. Moreels I., Lambert K., Smeets D., ... Hens Z. Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots. *ACS Nano*. 2009;3(10): 3023–3030. <https://doi.org/10.1021/nn900863a>
35. Giansante C., Infante I. Surface traps in colloidal quantum dots: A combined experimental and theoretical perspective. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017;8(20): 5209–5215. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.7b02193>
36. Ovchinnikov O. V., Perepelitsa A. S., Smirnov M. S., Aslanov S. V. Control the shallow trap states concentration during the formation of luminescent Ag₂S and Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2022;243: 118616. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118616>
37. Vasudevan D., Gaddam R. R., Trinchì A., Cole I. Core-shell quantum dots: Properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;636(5): 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.102>
38. Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., ... Khokhlov V. Y. Structural and optical properties of Ag₂S/SiO₂ core/shell quantum dots. *Journal of Luminescence*. 2021;231: 117805. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117805>
39. Mukai K., Okumura I., Nishizaki Y., Yamashita S., Niwa K. Silica coating of PbS quantum dots and their position control using a nanohole on Si substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2018;57: 04FH01. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.04FH01>
40. Capoen B., Martucci A., Turrell S., Bouazaoui M. Effects of the sol-gel solution host on the chemical and optical properties of PbS quantum dots. *Journal of Molecular Structure*. 2023;651–653: 467–473. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00667-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00667-1)
41. Dhlamini M. S., Terblans J. J., Ntwaeaborwa O. M., Joubert H. D., Swart H. C. Preparations and luminescent properties of PbS nanoparticle phosphors incorporated in a SiO₂ matrix. *Physica Status Solidi C*. 2008;5(2): 598–601. <https://doi.org/10.1002/pssc.200776808>
42. 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. *Optical Materials Express*. 2012;2(11): 1588–1611. <https://doi.org/10.1364/ome.2.001588>
43. van Leeuwen F. W. B., Cornelissen B., Caobelli F., ... de Jong M. Generation of fluorescently labeled tracers – which features influence the translational potential? *EJNMMI Radiopharmacy and Chemistry*. 2017;2(15). <https://doi.org/10.1186/s41181-017-0034-8>
44. 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. *Journal of the Optical Society of America B*. 2005;22(7): 1479–1485. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.22.001479>
45. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Пушкин В. Г., Ремпель А. А. Микроструктура нанокристаллических порошков и пленок PbS. *Неорганические материалы*. 2012;48(1): 26–33. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17312807>
46. Music S., Filipovic-Vincekovic N., Sekovanic L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2011;28(1): 89–94. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000100011>
47. Zhong Q., Cao M., Hu H., ... Zhang Q., One-pot synthesis of highly stable CsPbBr₃@SiO₂ core-shell nanoparticles. *ACS Nano*. 2018;12(8): 8579–8587. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b04209>
48. Li B., Fan H., Zhao Q., Wang C. Synthesis, characterization and cytotoxicity of novel multifunctional Fe₃O₄@SiO₂@GdVO₄:Dy³⁺ core-shell nanocomposite as a drug carrier. *Materials*. 2016;9(3): 149. <https://doi.org/10.3390/ma9030149>
49. Gilmore R. H., Liu Y., Shcherbakov-Wu W., ... Tisdale W. A. Epitaxial dimers and auger-assisted detrapping in PbS quantum dot solids. *Matter*.

2019;1(1): 250–265. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.015>

50. Садовников С. И., Ремпель А. А. Нестехиометрическое распределение атомов серы в структуре сульфида свинца. Стехиометрическое распределение атомов серы в структуре сульфида свинца. *Доклады Академии наук. Физическая химия*. 2009;428(1): 48–52. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12901819>

51. Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Korolev N. V., Golovinski P. A., Vitukhnovsky A. G. The size dependence recombination luminescence of hydrophilic colloidal CdS quantum dots in gelatin. *Journal of Luminescence*. 2016;179: 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.07.016>

52. Wang Y., Suna A., Mahler W., Kasowski R. PbS in polymers. From molecules to bulk solids. *The Journal of Chemical Physics*. 1987;87: 7315–7322. <https://doi.org/10.1063/1.453325>

Информация об авторах

Гревцева Ирина Геннадьевна, к. ф.-м. н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1964-1233>

grevtseva_ig@inbox.ru

Смирнов Михаил Сергеевич, д. ф.-м. н., доцент, профессор кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8765-0986>

smirnov_m_s@mail.ru

Чирков Кирилл Сергеевич, аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0387-0733>

kirill200598@mail.ru

Латышев Анатолий Николаевич, д. ф.-м. н., профессор-консультант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7271-0795>

latyshev@phys.vsu.ru

Овчинников Олег Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, декан физического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6032-9295>

ovchinnikov_o_v@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.03.2023; одобрена после рецензирования 23.05.2023; принята к публикации 15.06.2023; опубликована онлайн 25.03.2023.