

**Д.В.Корбутяк, О.Г.Косінов, Б.Н.Кульчицький, Ю.П.Кияк**

## **ТЕХНОЛОГІЯ СИНТЕЗУ ТА ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ КВАНТОВИХ ТОЧОК PbS ТА PbSe (ОГЛЯД)**

Огляд присвячений квантовим точкам (КТ) на основі сульфїду свинцю (PbS) та селенїду свинцю (PbSe). Цї напівпровідникові нанокристали проявляють унікальні електронні та оптичні властивості завдяки ефекту квантового обмеження, що відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів. Властивості КТ залежать від розміру, форми та складу, дозволяючи налаштовувати енергію забороненої зони та довжину хвилі поглинання/випромінювання. КТ PbS та PbSe цінні завдяки малій ефективній масі носіїв заряду, великому борівському радіусу екситона та здатності працювати в ближній та середній інфрачервоній (NIR та MIR) областях спектра. Це робить їх перспективними для застосувань у сонячних елементах, світлодіодах (LEDs), фотодетекторах, біосенсорах та термоелектричних пристроях.

В огляді описано методи синтезу, серед яких слід виділити метод гарячої інжекції як один з найбільш поширених для отримання високоякісних КТ з вузьким розподілом за розмірами. Описано класичний протокол синтезу PbS КТ цим методом з використанням олеїнової кислоти та прекурсорів оксиду свинцю/біс(триметилсилїл)сульфїду. Також згадуються метод "нагрівання", фотохімічний, бактеріальний та мікрохвильово-активованій підходи. Для синтезу PbSe КТ також широко використовується метод гарячої інжекції з різними прекурсорами селену. Розмір КТ залежить від температури, часу реакції, типу прекурсорів та лігандів.

Обговорюються практичні застосування КТ PbS та PbSe. КТ PbS перспективні для сонячних елементів завдяки широкому поглинанню, включаючи NIR область. Дослідження показали залежність ефективності сонячних елементів на їх основі від умов синтезу та прекурсорів. КТ PbS також використовуються для створення інфрачервоних світлодіодів (NIR-LEDs), де важливими є дифузія носіїв та квантовий вихід фотолюмінесценції. Показано вплив лігандів та перовскітної матриці на ефективність LEDs. Крім того, КТ PbS застосовуються у фотодетекторах та одноелектронних транзисторах. КТ PbSe також мають потенціал використання у сонячних елементах, LEDs та фотодетекторах для довшої NIR області. Для покращення властивостей КТ використовують формування ядро-оболонка (PbS/CdS, PbSe/CdSe), що збільшує інтенсивність PL QY та стабільність. Обговорюються методи катіонного обміну та SILAR для формування оболонки. Модифікація поверхні та обмін лігандів відіграють вирішальну роль у стабільності, розчинності та транспорті заряду. Стабільність є критичним фактором для застосувань, і формування оболонки та відповідні ліганди допомагають захистити КТ від деградації.

Незважаючи на значний прогрес, існують виклики, пов'язані зі стабільністю, токсичністю та масштабуванням виробництва. Подальші дослідження у розробці нових методів синтезу та пасивації поверхні залишаються важливими

**Ключові слова:** квантова точка, халькогенїди свинцю, синтез, оптичне поглинання, люмінесценція, світлодіод, фотодетектор, сонячна енергетика.

### **1. ВСТУП**

Квантові точки (КТ), як напівпровідникові нанокристали з розмірами в діапазоні від одиниць до десятків нанометрів, є предметом інтенсивних наукових досліджень завдяки їхнім унікальним електронним та оптичним властивостям, які суттєво відрізняються від властивостей відповідних об'ємних матеріалів. Ці особливості є наслідком ефекту квантового обмеження, що призводить до залежності енергії забороненої зони та довжини хвилі поглинання та випромінювання від розміру нанокристалів [1,2]. Зокрема, для бактеріально синтезованих нанокристалів PbS спостерігається значний блакитний зсув енергії забороненої зони (до 4.36 eV порівняно з 0.41 eV для об'ємного PbS), що є прямим наслідком квантового розмірного ефекту [2]. Також існує можливість налаштування оптичної ширини забороненої зони плівок PbS за допомогою різних параметрів, включаючи відпал.

© Д.В.Корбутяк, О.Г.Косінов, Б.Н.Кульчицький, Ю.П.Кияк, 2025

Серед різноманітних напівпровідникових КТ особливу увагу привертають халькогеніди свинцю, а саме: сульфід свинцю (PbS) та селенід свинцю (PbSe). Ці матеріали володіють низкою цінних властивостей, серед яких є мала ефективна маса носіїв заряду та великий борівський радіус екситона, а також здатність поглинати та випромінювати світло в ближній та середній інфрачервоній (NIR та MIR) областях спектра. Кристалічна структура PbS є кубічною (FCC) з постійною ґратки близько 5.93 Å та борівським радіусом екситона близько 18 нм, що зумовлює сильне квантове обмеження як електронів, так і дірок у нанокристалічних структурах [3].

Завдяки цим унікальним властивостям КТ PbS та PbSe розглядаються як перспективні матеріали для широкого спектра застосувань, включаючи:

- Сонячні елементи: завдяки їхній здатності ефективно поглинати світло в широкому спектральному діапазоні, включаючи інфрачервону область [1,2,4]. Досягнуто значного прогресу у фотоелектричній продуктивності сонячних елементів на основі PbS КТ, синтезованих різними методами та з різними лігандами.
- Світлодіоди (LEDs): особливо в інфрачервоній області (NIR-LEDs) завдяки їхньому настроюваному випромінюванню. Розробляються різні стратегії для підвищення ефективності NIR-СВД на основі PbS та PbSe КТ [1,5,6].
- Фотодетектори: їхня чутливість до світла в NIR області робить їх придатними для створення високоефективних фотодетекторів [1,6-8].
- Інші оптоелектронні пристрої: включаючи потенційне використання в якості активного шару в тонких плівках [3,9]. Також повідомляється про створення нанопристроїв на основі PbS КТ з гістерезисними характеристиками, властивими мемристорам, та про застосування в рідкосцинтиляційних системах для виявлення радіації [7].
- Термоелектричні пристрої та біосенсори [1].

Враховуючи широкі можливості застосування КТ PbS та PbSe, дослідження, присвячені технологіям їхнього синтезу та практичному використанню, є надзвичайно актуальними. Метою синтезу є отримання КТ з вузьким розподілом за розмірами, високою кристалічною якістю та бажаними поверхневими властивостями, які безпосередньо впливають на їхні оптичні та електронні характеристики.

Цей науковий огляд присвячений всебічному аналізу технологій синтезу та практичного використання квантових точок PbS та PbSe. Розглянуто основні методи синтезу, фактори, що впливають на їхні властивості, а також детально описано їхні застосування в різних галузях, з особливим акцентом на сонячних елементах та світлодіодах.

## **2. ТЕХНОЛОГІЇ СИНТЕЗУ КВАНТОВИХ ТОЧОК PbS**

Синтез квантових точок PbS є активно досліджуваною областю, і в літературі описано багато різних підходів. Основна мета синтезу полягає в отриманні КТ з вузьким розподілом за розмірами, високою кристалічною якістю та бажаними поверхневими властивостями, які визначають їхні оптичні та електронні характеристики. Серед найпоширеніших методів синтезу PbS КТ, представлених у джерелах, можна виділити:

### **2.1. Метод гарячої інжекції**

Метод гарячої інжекції є одним з найбільш усталених та широко використовуваних підходів для синтезу високоякісних халькогенідних КТ, включаючи PbS. В типовій процедурі цього методу прекурсори свинцю та сірки швидко вводяться в гарячий розчин органічного розчинника, що містить ліганди (стабілізатори поверхні). Швидке нуклеювання

з подальшим контрольованим ростом призводить до формування КТ з відносно вузьким розподілом за розмірами [4,5,10].

У роботі [4] описується класичний стандартний протокол синтезу PbS КТ за допомогою методу гарячої інжекції, де використовується олеїнова кислота (ОА) як ліганд, оксид свинцю (PbO) як джерело свинцю та біс(триметилсиліл)сульфід ((TMS)<sub>2</sub>S) як джерело сірки в якості не координуючого розчинника 1-октадецену (ODE). У цьому дослідженні автори розширили діапазон концентрацій прекурсора PbO від традиційних 0.079 М до 19.8 М (250-кратне збільшення). На рис.1а ілюстровано схему синтезу PbS КТ. Автори виявили, що при концентрації PbO вище 15.8 М (200-кратне збільшення) спостерігається миттєве утворення великої кількості чорних осадів після інжекції (TMS)<sub>2</sub>S, що перешкоджає подальшому формуванню PbS КТ. Ймовірно, ці осадки є сильно агрегованими нанокристаллами PbS, що переростають через обмежене утворення центрів нуклеації та високу концентрацію реакційної суміші. Дифракція рентгенівських променів (XRD) та просвічувальна електронна мікроскопія (ТЕМ) показали, що пікові положення чорних осадків та звичайних PbS КТ майже ідентичні, однак чорні осадки демонструють значне збільшення інтенсивності піків, що свідчить про зростання розміру кристалітів. Таким чином, було встановлено верхню межу концентрації прекурсора свинцю для контрольованого синтезу на рівні 200-кратного збільшення відносно традиційної (0.079 М).

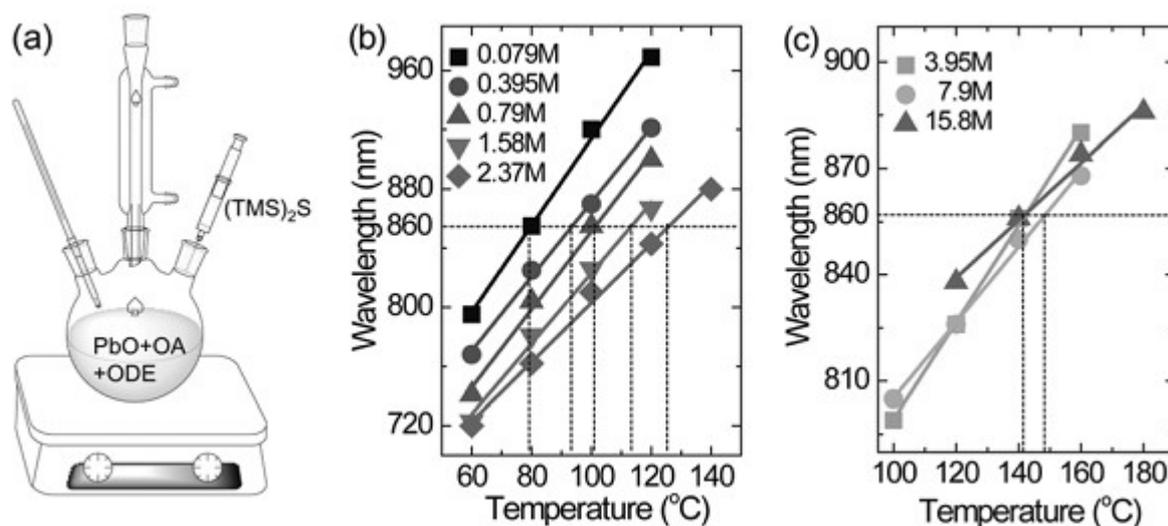


Рис. 1(a). Схематична ілюстрація синтезу КТ PbS; еволюція першого екситонного піку поглинання КТ PbS, синтезованих при різних температурах реакції з різними концентраціями прекурсора PbO [4].

Дослідження залежності розміру КТ від температури реакції при різних концентраціях прекурсорів показало, що перші екситонні піки поглинання PbS КТ демонструють майже лінійну залежність від температури реакції (рис.1b та 1c). Цікаво, що зі збільшенням концентрації прекурсора в реакційній системі нахил цієї залежності поступово зменшується. Автори пояснюють це покращеною чутливістю реакційної рівноваги в умовах високої концентрації прекурсорів, що пов'язано зі збільшенням теплоємності та в'язкості розчину, а також зменшенням коефіцієнта масопереносу. Таким чином, було визначено оптимальний діапазон концентрацій прекурсора PbO для висококонцентрованого синтезу PbS КТ від 0.079 М до 15.8 М (200-кратне збільшення), при цьому розмір КТ лінійно залежить від температури реакції, а чутливість реакційної рівноваги покращується.

У роботі [5] також обговорюються ключові параметри, що впливають на розмір КТ PbX (де X = S або Se), включаючи температуру реакції, час реакції, прекурсори та ліганди. Зазначається, що вища температура сприяє швидкому нуклеюванню, але також значно збільшує швидкість росту КТ, що призводить до отримання більших КТ за однаковий час реакції. Для PbS наголошується, що розмір частинок не сильно залежить від часу росту через дуже швидкий процес формування КТ, який завершується протягом кількох секунд. Припинення процесу росту є простим способом контролю розміру, але може призвести до низького хімічного виходу та відмінностей між серіями.

Для масового виробництва КТ важливим є масштабування методів синтезу. У статті [5] зазначається, що додавання великих об'ємів прекурсорів у існуючих протоколах гарячої інжекції є проблематичним для масового виробництва. У 2017 році Yageta та співавтори [11] повідомили про метод, що базується на використанні зниженого тиску для масштабування синтезу КТ, який дозволяє швидко додавати великі об'єми реакційної суміші, і в результаті було отримано 17.2 г PbS КТ (рис.2). Також зазначається, що використання креативних добавок, таких як вторинні прекурсори фосфіну сульфіді або прекурсори тіосечовини, може не тільки покращити нуклеацію КТ, але й збільшити кількість отриманих КТ.

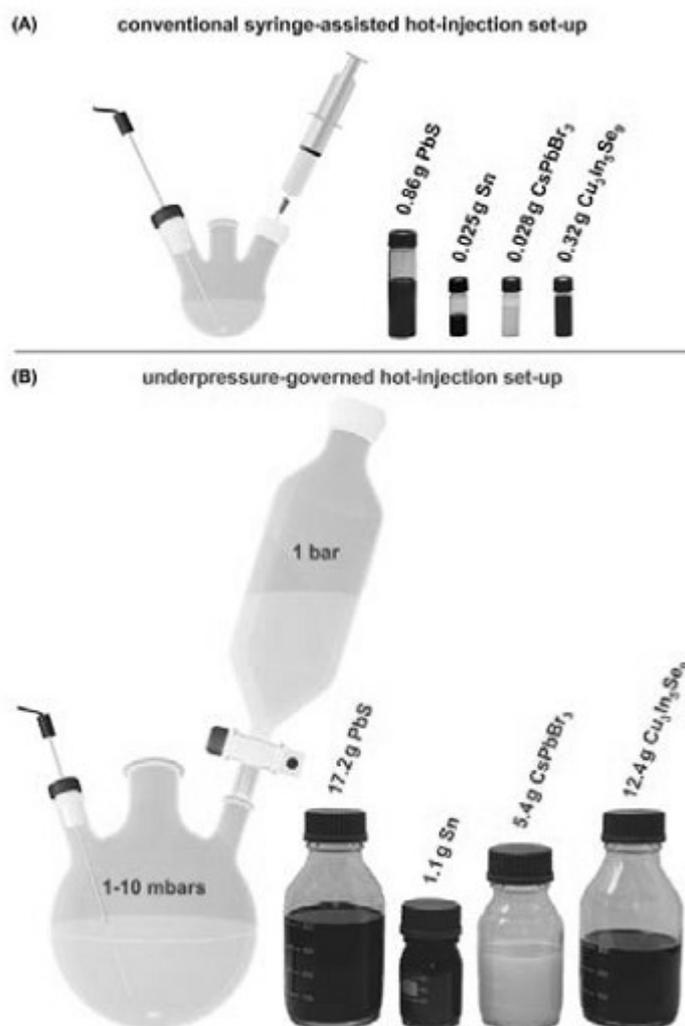


Рис. 2. Схематичне зображення налаштувань і отриманих продуктів для (а) традиційних методів гарячої інжекції за допомогою шприца та (б) методів гарячої інжекції з низьким тиском [11].

## 2.2. Метод «нагрівання» (Heat-up synthesis)

У роботі [10] представлено простий метод синтезу PbS та PbSe КТ без гарячої інжекції, що передбачає нагрівання реакційної суміші, що містить прекурсори та ліганди. Автори демонструють, що цей метод, який вони класифікують як синтез «нагрівання», підпорядковується моделі росту, контрольованого дифузією, що дозволяє розробляти стратегії для досягнення вузького розподілу за розмірами для широкого діапазону розмірів КТ. Показано, що за допомогою цього методу можна отримати PbS КТ з діаметром до 2.2 нм.

У традиційних синтезах  $PbCl_2$  з гарячою інжекцією, сірка, розчинена в олеїламіні (OLA), інjektується в розчин прекурсора свинцю для утворення PbS КТ. Ця схема реакції добре працює для отримання більших розмірів КТ, але не дозволяє отримати КТ з діаметром менше  $\sim 3$  нм через відносно низький поріг нуклеації з S:OLA. Для отримання менших PbS КТ автори спробували використовувати більш реактивне джерело сірки, біс(триметилсиліл)сульфід ( $TMS_2S$ ), який зазвичай використовується в синтезі PbS. Однак метод гарячої інжекції з використанням  $TMS_2S$  при вищій температурі призводив до дуже широкого розподілу за розмірами. Зниження температури інжекції показало, що метод низькотемпературної реакції дуже підходить для цього синтезу і може дати широкий діапазон PbS КТ різних розмірів з прийнятно вузьким розподілом за розмірами. Автори демонструють, що динаміка росту підпорядковується моделі росту, контрольованого дифузією. Вони також досліджують використання  $PbBr_2$  та  $PbI_2$  як прекурсорів свинцю для отримання КТ, термінованих бромідом або йодидом. Крім того, цю стратегію синтезу було розширено для отримання стабільних на повітрі PbSe КТ. Реакцію можна класифікувати як синтез «нагрівання», а не більш традиційний синтез з гарячою інжекцією, і тому вона повинна бути придатною для стратегій великомасштабного виробництва.

Автори також досліджували вплив концентрації  $PbCl_2$  на розмір та розподіл за розмірами PbS КТ, синтезованих методом «нагрівання» (рис.3). Показано, що керування умовами перенасичення під час росту є ключовим для досягнення вузького розподілу за розмірами для будь-якого бажаного розміру КТ.

## 2.3. Фотохімічний метод

В статті [12] представлено новий фотохімічний підхід для синтезу PbS та PbS/CdS квантових точок. У цьому методі використовується світлове випромінювання для ініціювання хімічної реакції, що призводить до утворення нанокристалів. Отримані КТ характеризувалися за допомогою XRD, FESEM, EDAX, UV-Vis та Z-сканування. Синтезовані КТ мали кубічну фазу зі сферичною морфологією, а розміри кристалітів були оцінені за допомогою методу, що враховує деформації та розміри кристалів. Рівномірний зсув піків бреггівської дифракції та пригнічення (200) площини Брегга інтерпретуються як зростання оболонки CdS у випадку PbS/CdS. Лінійні оптичні властивості досліджувалися за допомогою аналізу Урбаха та формули Таука, що показало тривимірну щільність станів у зонах провідності та валентній зонах КТ. Розміри PbS КТ та PbS/CdS, оцінені за екситонними піками поглинання при кімнатній температурі, становили 1.8 та 2.7 нм відповідно, що добре узгоджується з аналізом розмірів кристалітів.

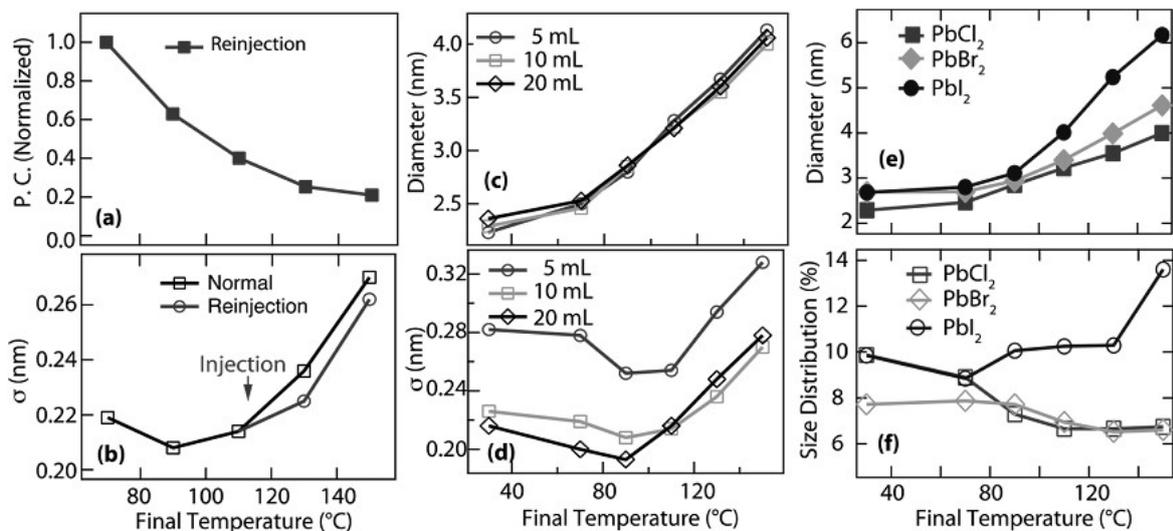


Рис. 3. Еволюція відхилення розміру та концентрації частинок КТ PbS, коли одну третину реакційного розчину, утвореного при 30 С, повторно вводять при 115 С. (а) Концентрація частинок для тестового випадку, коли розчин повторно вводять при 115 С, що демонструє, що малі квантові точки повторно розчиняються при вищій температурі, щоб збільшити умови перенасичення. (б) Порівняння еволюції відхилення розміру нормального синтезу з повторним синтезом. (с і d) Еволюції середнього діаметра частинок і відхилення розміру для реакції з використанням трьох умов концентрації PbCl<sub>2</sub> (різні кількості OLA). (е) Діаметр частинок для різних прекурсорів галогеніду Pb при подібних концентраціях. (f) Порівняння еволюції відхилення розміру [10].

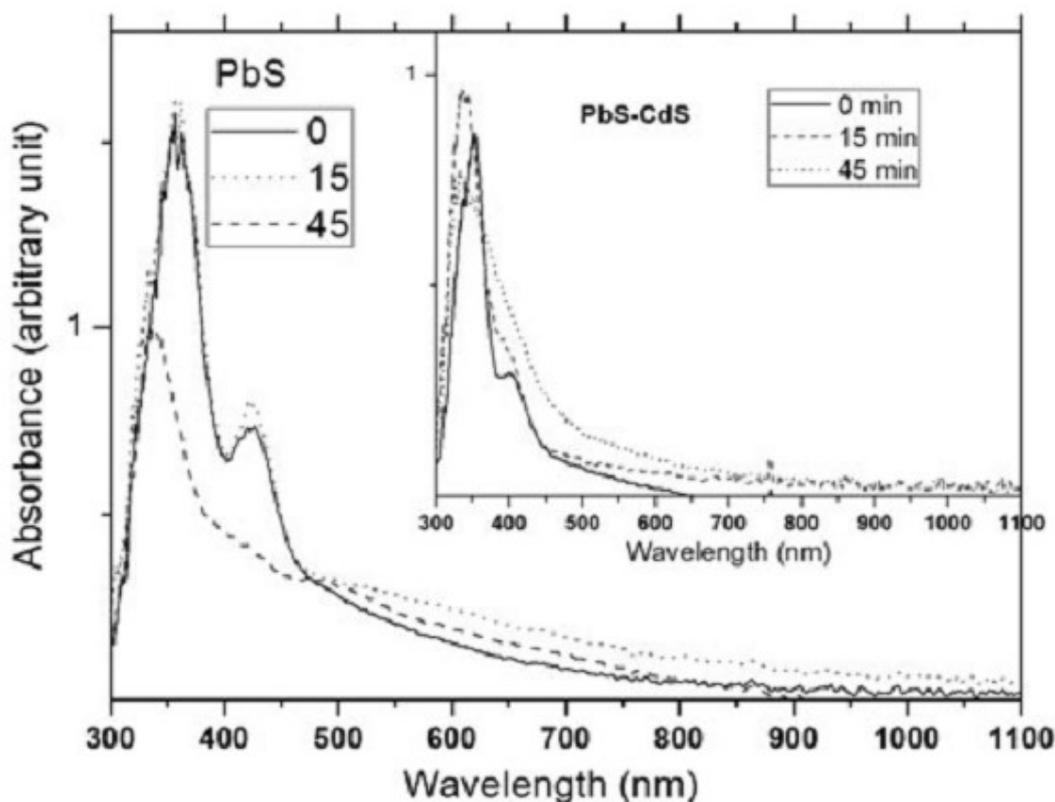


Рис. 4. Еволюція спектрів поглинання в часі зростання PbS під час фотохімічної обробки. Вставка: часова еволюція поглинання ядра-оболонки PbS-CdS [12].

## 2.4.Бактеріальний синтез

В роботі [2] описано біологічний метод синтезу нанокристалів PbS за допомогою бактерій *L. sphaericus SH72*. Ці бактерії здатні продукувати цистеїн десульфгідразу, яка каталізує перетворення L-цистеїну на піруват, сірководень та аміак. Виділений сірководень негайно реагує з іонами  $Pb^{2+}$  у рідкому середовищі, утворюючи мінерал PbS. Дифрактограма XRD отриманих бактеріальних наночастинок PbS (рис.5) показала піки, що відповідають кубічній мінеральній фазі PbS. Розширення піків свідчить про малі розміри наночастинок, а середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, склав 9.2 нм. Рис.6А демонструє UV-Vis спектр бактеріальних наночастинок PbS, а рис.6В – графік ширини забороненої зони. Рис.7 показує спектри фотолюмінесценції (збудження та випромінювання) цих наночастинок.

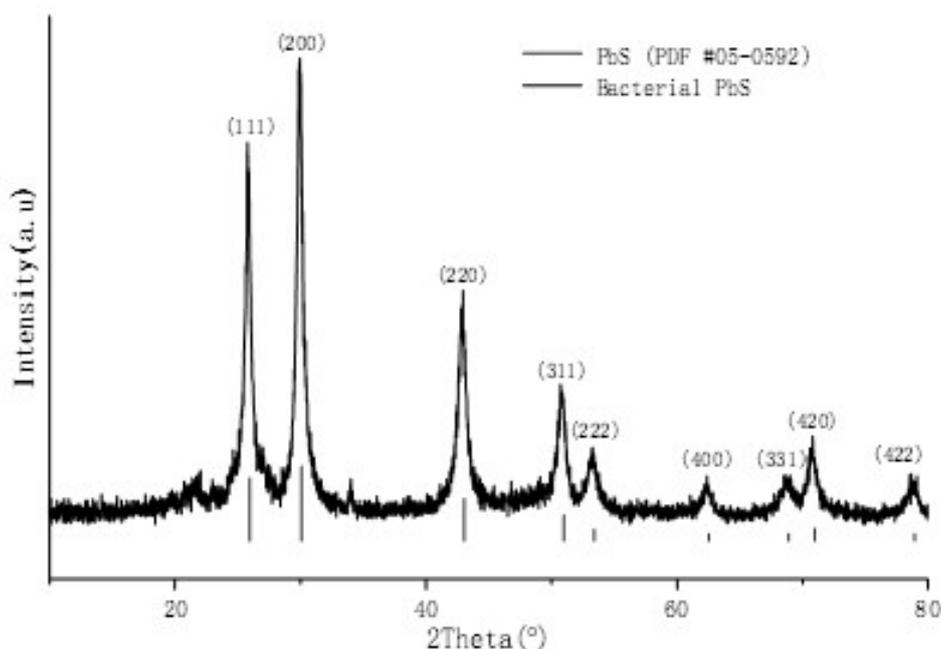


Рис.5. Дифрактограма XRD бактеріального PbS, утвореного *L. sphaericus SH72* [2].

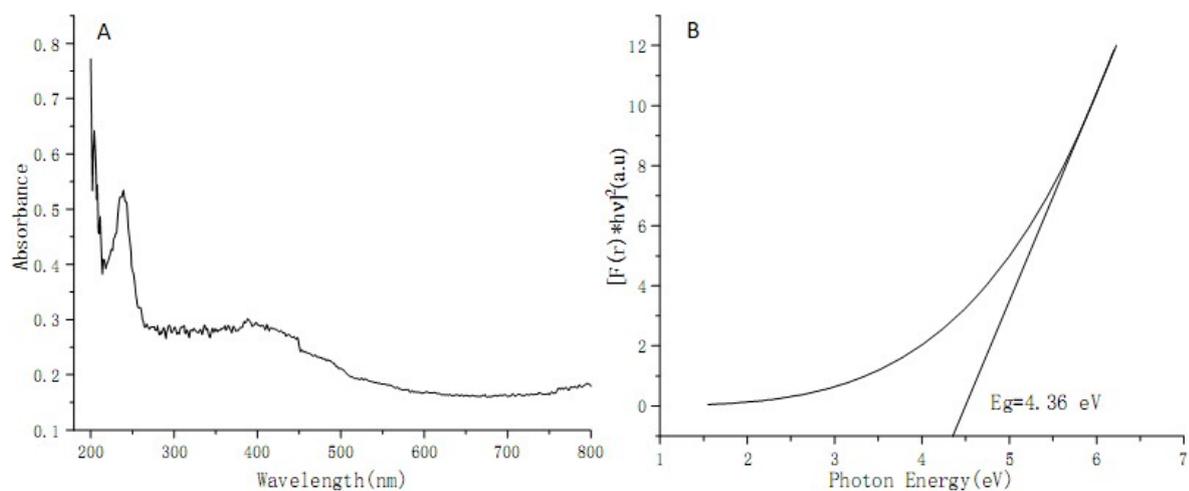


Рис. 6. Спектр УФ-видимого діапазону (А) і графік ширини забороненої зони (В) бактеріальних наночастинок PbS [2].

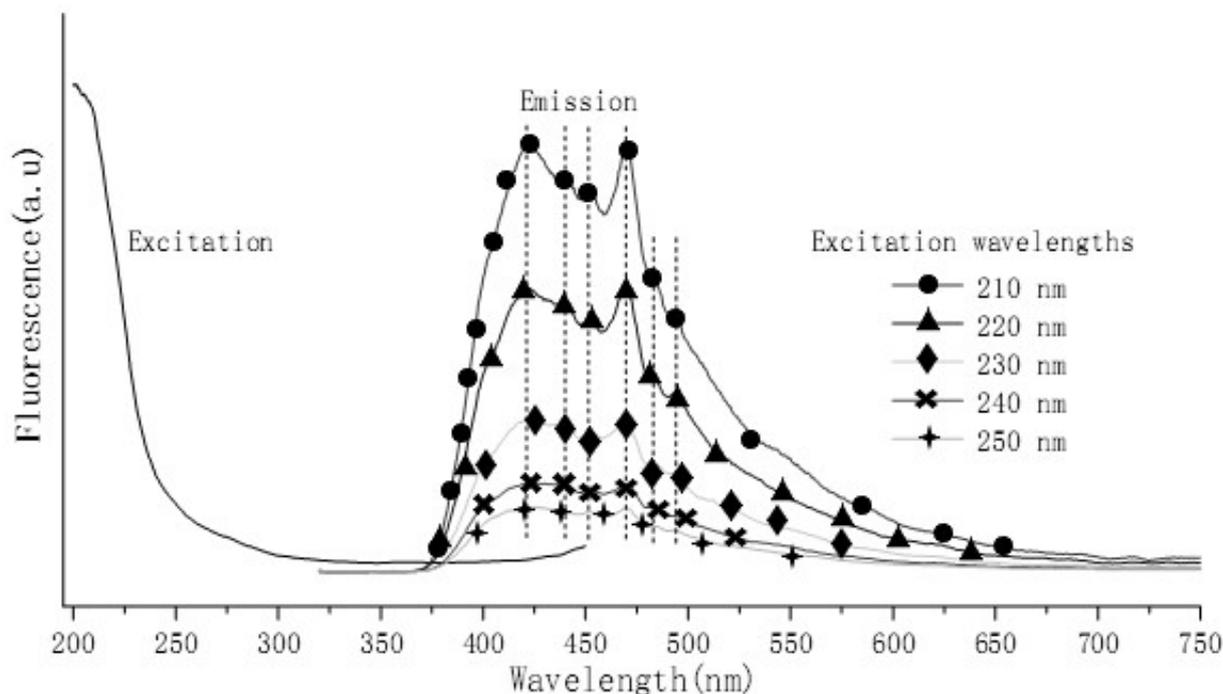


Рис. 7. Спектри збудження та випромінювання фотолюмінесценції (ФЛ) бактеріальних наночастинок PbS[2].

## 2.5. Інші методи

У статті [12] згадується мікрохвильово-активованій підхід для синтезу PbS КТ різних розмірів та морфологій. Також згадуються інші групи, які повідомляли про різні підходи для приготування PbS та PbS/CdS структур ядро-оболонка.

## 3. ТЕХНОЛОГІЇ СИНТЕЗУ КВАНТОВИХ ТОЧОК PbSe

Синтез квантових точок PbSe також є предметом активних досліджень, оскільки вони мають важливе значення для застосувань в інфрачервоній оптиці. Подібно до PbS, метод гарячої інжекції є одним з основних способів отримання високоякісних PbSe КТ [5].

В роботі [5] детально розглядаються різні аспекти синтезу PbX КТ, включаючи вибір прекурсорів селену для синтезу PbSe КТ. Згадуються такі джерела селену, як н-триоктилфосфін селенід (TOP-Se), біс(триметилсиліл)селенід (TMS-Se), SeO<sub>2</sub> та селеносечовина. У 2001 році Murray та співавтори [13] вперше успішно синтезували висококристалічні PbSe КТ методом гарячої інжекції прекурсорів олеату свинцю та TOP-Se, при цьому пік екситонного поглинання охоплював діапазон від 1200 нм до 2200 нм. Зазначається, що протягом наступних років інші дослідники вносили відповідні зміни до цього методу та успішно синтезували PbSe КТ з різними розмірами, від 3 нм до 8 нм у діаметрі.

В статті [5] також обговорюється використання SeO<sub>2</sub> як джерела селену в синтезі PbSe КТ у повітрі без використання безкисневих установок. Хоча SeO<sub>2</sub> має високу хімічну стабільність, для реакції потрібна вища температура, а розмір синтезованих КТ був більшим. Інші джерела селену, такі як елементарний селен, селеносечовина в N,N-диметилформаміді (DMF),

трис(діетиламіно)фосфін селенід (TDP-Se) та олеїламін селенід (OLA-Se) також використовуються для синтезу PbSe КТ. Однак деякі прекурсори, наприклад, селеносечовина, потребують осадження із селекцією за розміром для досягнення вузького розподілу нанокристалів за розмірами, оскільки важко контролювати швидкість нуклеації та росту.

Контроль розміру PbX КТ є критично важливим для практичних застосувань, оскільки довжина хвилі випромінювання тісно пов'язана з їхнім розміром. Кількість синтезованих КТ значною мірою залежить від кількості центрів нуклеації та швидкості нуклеації, а розмір отриманих КТ також залежить від швидкості росту, обидва з яких визначаються кінетикою надходження мономерів. Зазначається, що сучасний синтез PbX КТ все ще дуже чутливий до умов реакції, і тому необхідно контролювати безліч параметрів, таких як температура реакції, час реакції, прекурсори та поверхневі ліганди, що беруть участь у реакції.

В роботі [10] описується квазізатравковий ріст PbSe нанокристалів з лігандами, модифікованими за допомогою катіонного обміну, що впливає на нуклеацію.

#### **4. ХАРАКТЕРИСТИКА КВАНТОВИХ ТОЧОК PbS ТА PbSe**

Для розуміння та оптимізації властивостей квантових точок PbS та PbSe необхідне ретельне їхнє охарактеризування з використанням різноманітних методів. Представлені джерела містять інформацію про структурні, морфологічні, оптичні та поверхневі властивості синтезованих КТ.

##### **4.1. Структурна та морфологічна характеристики**

Дифракція рентгенівських променів (XRD) є важливим методом для визначення кристалічної структури та розміру кристалітів нанокристалів. У роботі [2] XRD-патерн бактеріальних наночастинок PbS (рис.5) показав піки, що відповідають кубічній мінеральній фазі PbS (JCPDS #05–0592). Розширення піків свідчить про малі розміри наночастинок, а середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, склав 9.2 нм. В роботі [4] також наведено XRD-патерни PbS КТ, синтезованих при різних концентраціях прекурсорів, які підтверджують їхню кристалічну структуру.

Просвічувальна електронна мікроскопія (ТЕМ) використовується для безпосереднього спостереження розміру, форми та розподілу за розмірами нанокристалів. В статті [4] наведено ТЕМ-зображення PbS КТ, отриманих при різних концентраціях прекурсорів (рис.8), які показують відносно малий розмір КТ (близько 3.1 нм) та їхню морфологію. Гістограми розподілу за розмірами, розраховані за ТЕМ-зображеннями, дозволяють оцінити однорідність розмірів КТ. В роботі [14] наведено ТЕМ-зображення КТ PbS та PbSe (рис.9а та 9б відповідно), які демонструють розподіл за розмірами  $3.0 \pm 0.3$  нм для PbS та  $2.8 \pm 0.5$  нм для PbSe. Рис.10 з роботи [15] являє собою ТЕМ-зображення КТ PbS/CdS, синтезованих методом катіонного обміну, що підтверджує їхній однорідний розмір.

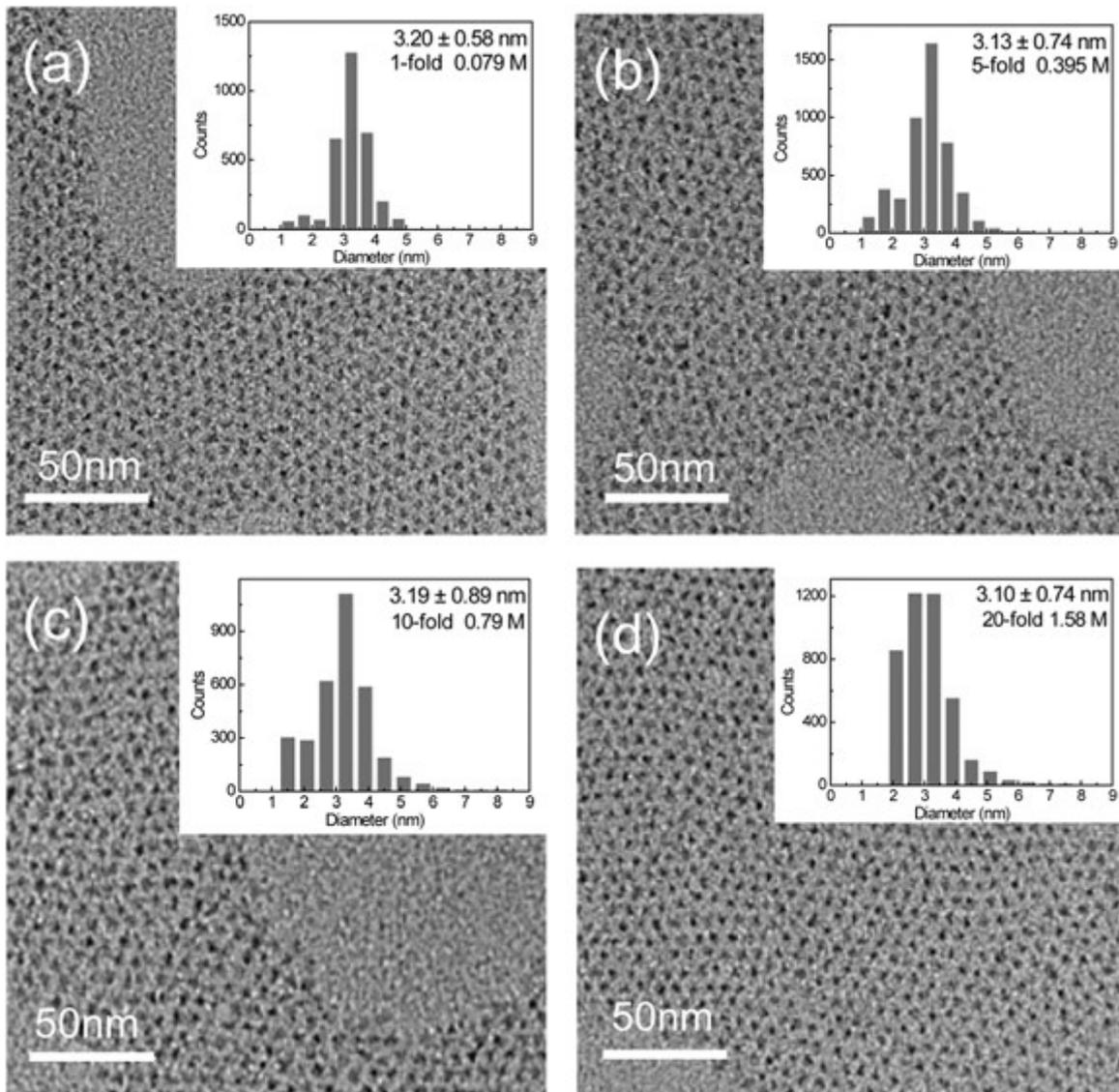


Рис. 8. (a-h) ТЕМ-зображення КТ PbS, синтезованих зі збільшенням концентрації [4].

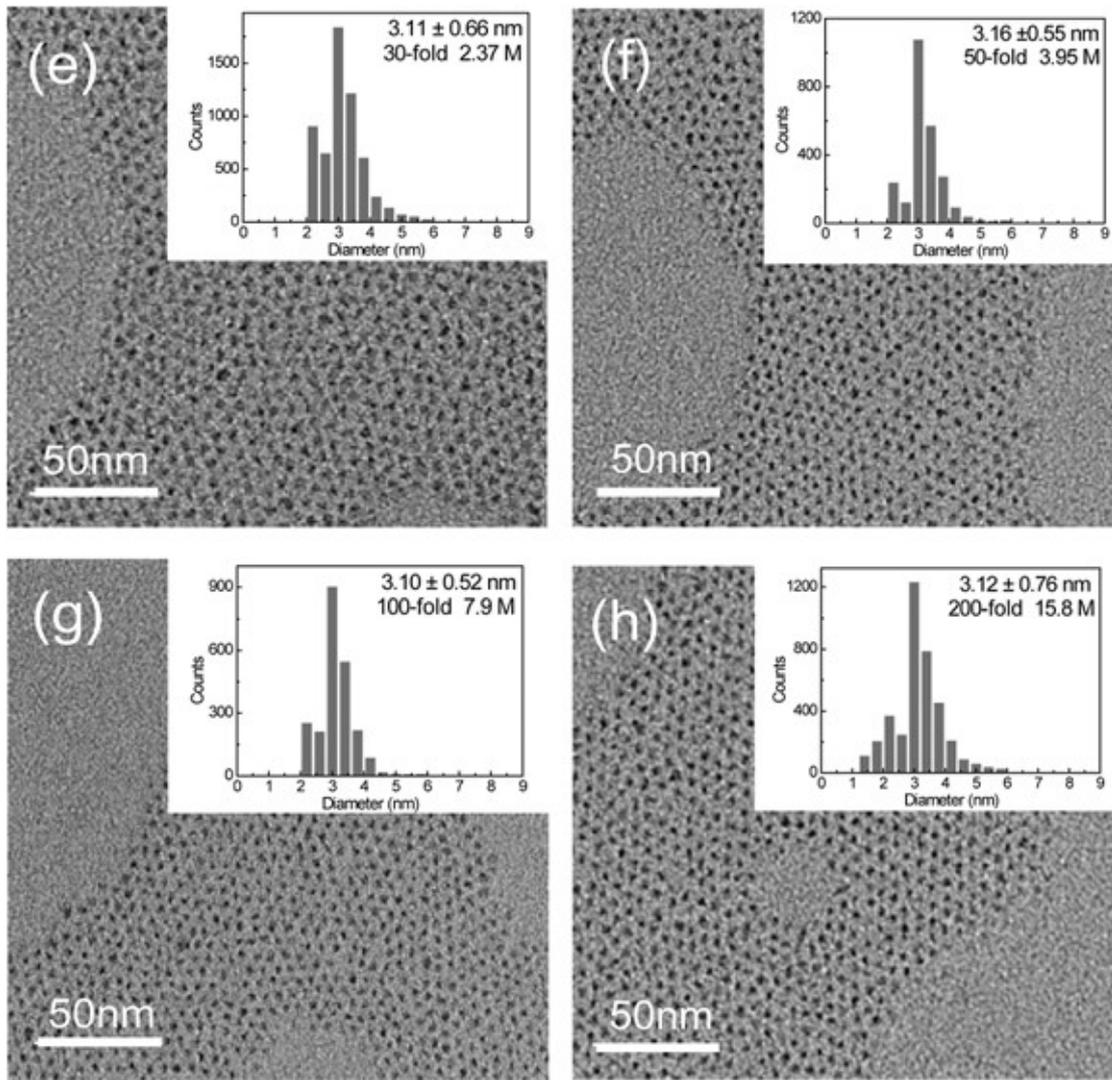


Рис. 8. (а-г) ТЕМ-зображення КТ PbS, синтезованих зі збільшенням концентрації [4].

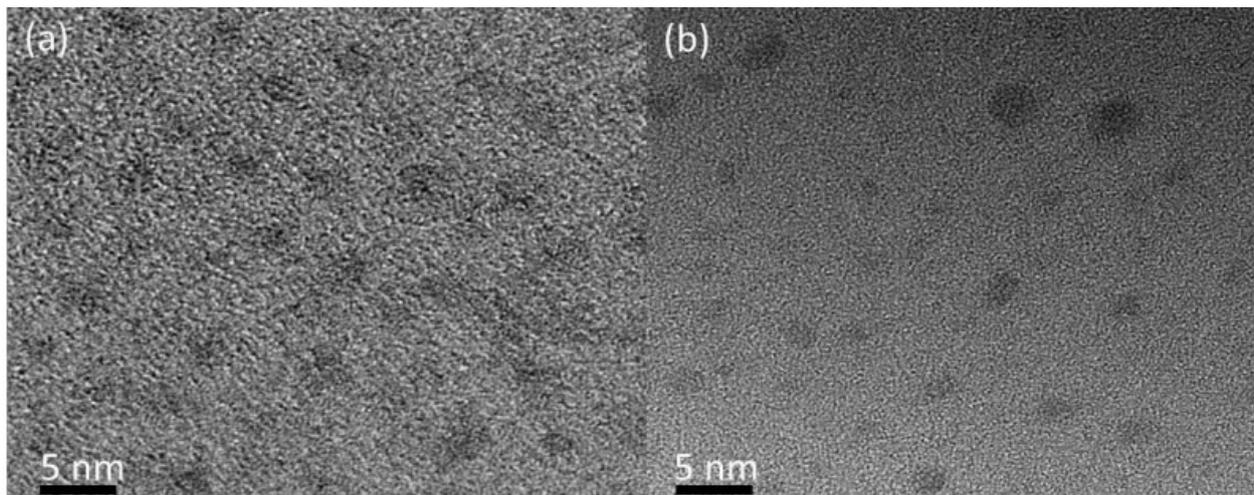


Рис.9.ТЕМ-зображення КТ: а) PbS 3.0 ± 0.3; б) PbS та 2.8 ± 0.5 [14].

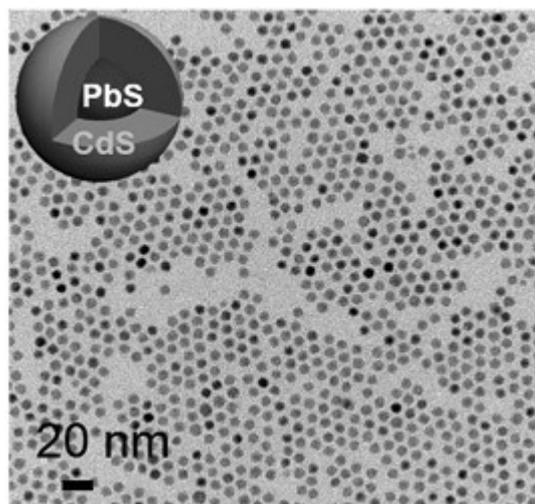


Рис.10. Типове ТЕМ-зображення КТ ядра/оболонки PbS/CdS. На вставці показано структурну схему ядра/оболонки PbS/CdS КТ [15].

## 4.2. Оптичні характеристики

Оптичні властивості квантових точок PbS та PbSe, такі як поглинання та фотолюмінесценція (PL), сильно залежать від їхнього розміру та складу. UV-Vis спектроскопія використовується для визначення енергії забороненої зони та розміру КТ за положенням першого екситонного піку поглинання [2,4,12]. У роботі [2] наведено UV-Vis спектр бактеріальних наночастинок PbS (рис.6а) та графік ширини забороненої зони (рис.6б). У дослідженні [4] показано UV-Vis спектри PbS КТ, синтезованих при різних концентраціях прекурсорів (рис.11а), які демонструють майже відсутність помітних відмінностей у положенні піку (близько 860 нм). На рис.1b та 1c із статті [4] показано залежність положення першого екситонного піку поглинання від температури реакції при різних концентраціях прекурсорів. Рис.12b та 12c з роботи [12] ілюструють спектри поглинання та PL розчинів PbS та PbS/CdS КТ різних розмірів.

Фотолюмінесцентна спектроскопія (PL) надає інформацію про випромінювальні властивості КТ, наявність дефектів та ефективність рекомбінації носіїв заряду. В статті [2] наведено спектри збудження та випромінювання PL бактеріальних наночастинок PbS (рис.7). В роботі [4] показано PL спектри PbS КТ, синтезованих при різних концентраціях прекурсорів (рис.11b), які є дуже подібними за формою та положенням піку. Рис.11c та 11d з того ж джерела демонструють результати вимірювання часу життя PL PbS КТ за допомогою Time-Resolved Photoluminescence (TRPL), які свідчать про подібні поверхневі стани для всіх досліджених КТ, а рис.13а та 13b показують залежність щільності струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) та напруги холостого ходу ( $V_{oc}$ ) від інтенсивності світла для PbS КТ, синтезованих при різних концентраціях прекурсорів, що вказує на аналогічні поверхневі властивості та рекомбінацію зарядів. Рис.14 з джерела [7] демонструє спектри поглинання та випромінювання ультрамалих нанокристалів PbS, пасивованих моношаром металогалогенідного перовскіту.

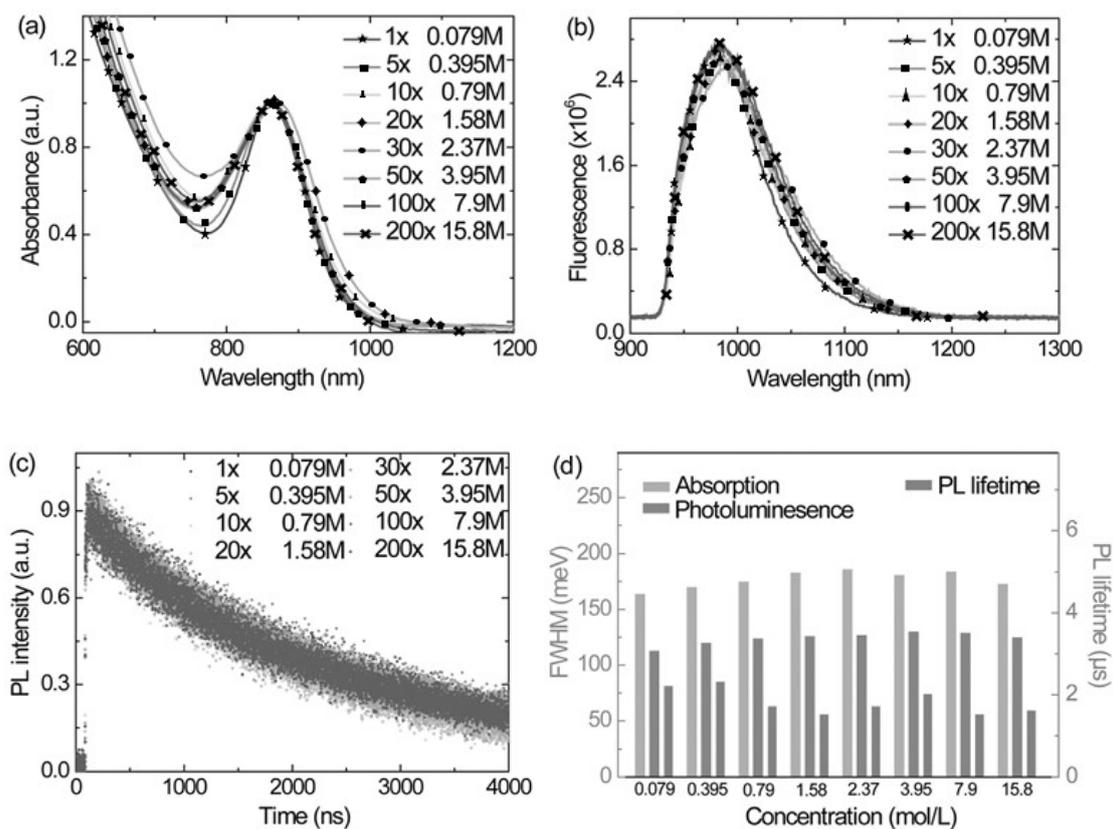


Рис. 11. Оптичні характеристики розчину нанокристалів PbS у гексані за кімнатної температури. (а) Спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні та (б) Спектри флуоресценції КТ PbS, синтезованих зі збільшенням концентрацій. (с) Вимірювання часу життя фотолюмінесценції для КТ, диспергованих у гексані, та (д) Статистична діаграма повної ширини на половині максимуму для піку поглинання та фотолюмінесценції та відповідного часу життя FL[4].

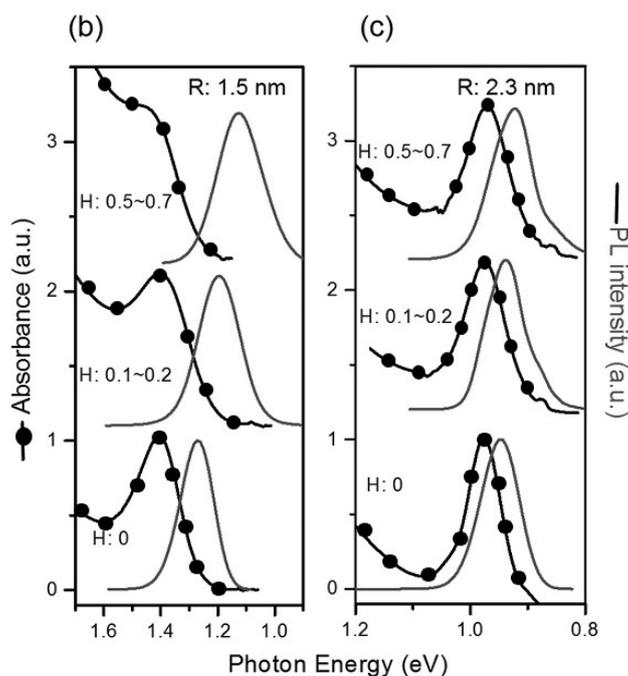


Рис. 12. Нормовані спектри поглинання та PL з радіусом серцевини КТ; б) 1,5 нм і с) 2,3 нм з регульованою товщиною оболонки CdS (H, 0-0,7 нм) [12].

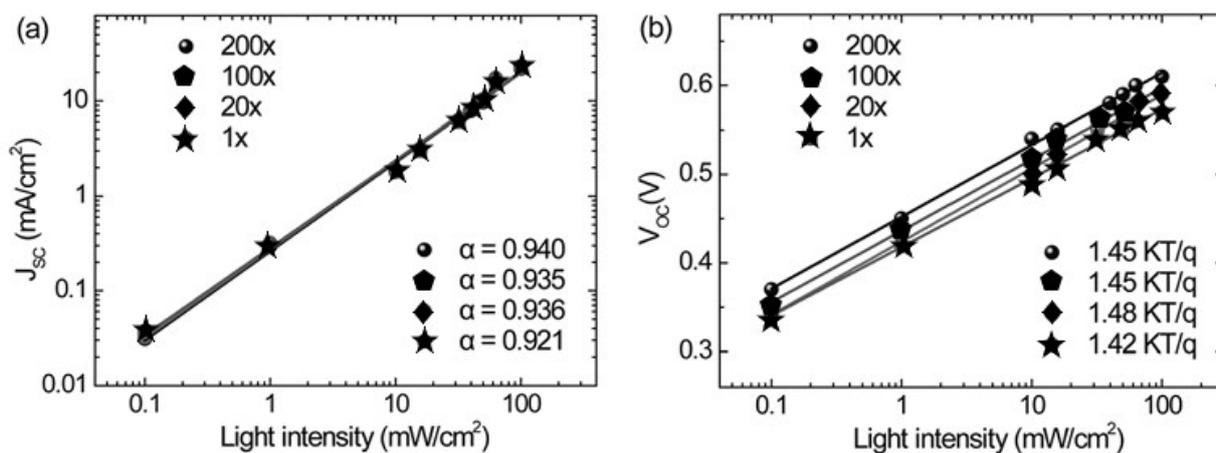


Рис. 13. (а) Залежність щільності струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) та (b) напруги ( $V_{oc}$ ) холостого ходу [4].

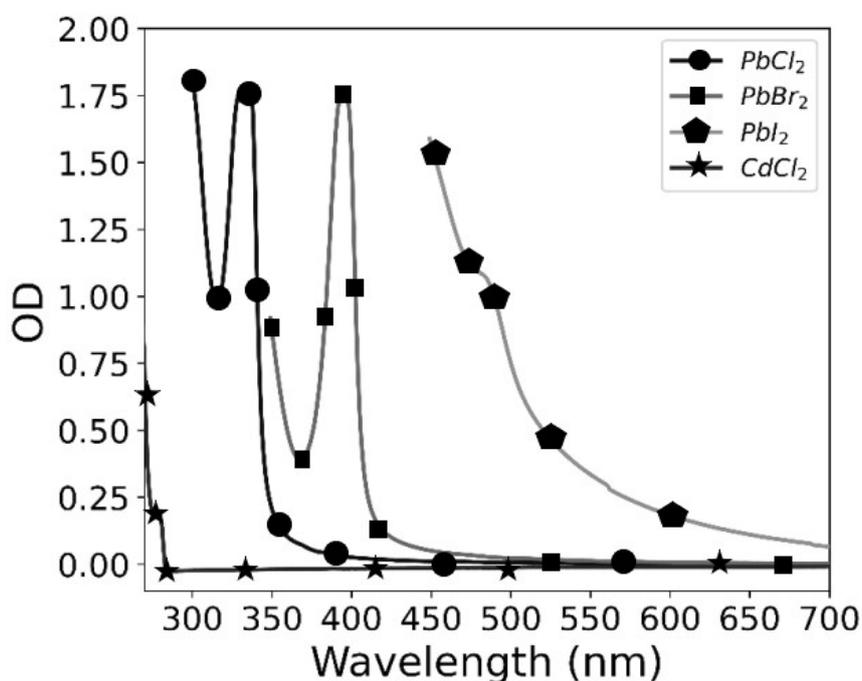


Рис. 14. Стаціонарна абсорбційна спектроскопія 2D-моношарових прекурсорів галогенідів металів [7].

Повна ширина напівмаксимуму (FWHM) піків поглинання та PL може бути використана для оцінки розподілу КТ за розмірами. У джерелі [4] показано, що FWHM піків поглинання та PL  $PbS$  КТ, синтезованих при різних концентраціях прекурсорів (рис.11d), демонструють невеликі варіації без чіткої тенденції, що свідчить про збереження вузького розподілу за розмірами.

### 4.3. Поверхневі характеристики

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS) є чутливим методом для аналізу елементного складу та хімічного стану поверхні нанокристалів. У дослідженні [4] наведено результати XPS аналізу  $PbS$  КТ, синтезованих при різних концентраціях прекурсорів, які показують, що співвідношення  $S/Pb$  є досить стабільним і не зазнає суттєвих змін при збільшенні концентрації прекурсора.

У роботі [16] досліджувався пасивуючий ефект кадмію в колоїдних квантових точках PbS/CdS за допомогою глибинного профілювання в нанометровому масштабі. Рис.15 показує елементні співвідношення як функцію розрахованої глибини зондування для Cd до Pb та лігандів до Pb, розраховані за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, збудженої синхротронним випромінюванням.

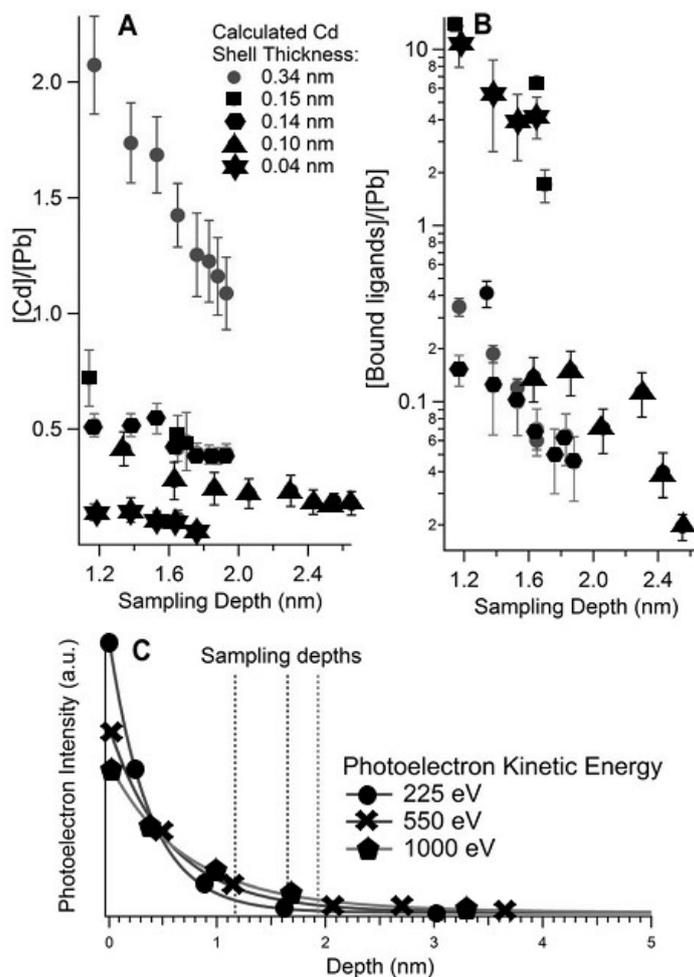


Рис. 15. Елементні співвідношення як функція розрахованої глибини відбору проб для (A) Cd до Pb і (B) лігандів до Pb, розраховані за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії із синхротронним збудженням. Кожен зразок маркується його ефективною товщиною оболонки, розрахованою за цими співвідношеннями. Маркери відповідають діаметру ядра квантової точки 5 нм, а решта зразків мають діаметр ядра 3 нм. (C) Зміна інтенсивності фотоелектронів із глибиною для фотоелектронів, випущених із 3 нм PbS CQD для фотоелектронів із трьома різними кінетичними енергіями. Глибина дискретизації, з якої походить 95% сигналу, показана пунктирною лінією. Лігандами були бутиламін, за винятком зразка оболонки 0,15 нм, де використовувалася 3-меркаптопропіонова кислота (3-МПА). Співвідношення ліганду до Pb розраховується з використанням N або S у лігандах (для бутиламіну та 3-МПА відповідно). Для зразка оболонки 0,34 нм у (B) пік N 1s не міг бути належним чином підігнаний для глибини вибірки більше 1,7 нм, оскільки він був достатньо малим, щоб його можна було порівняти з шумом [16].

## 5. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ КВАНТОВИХ ТОЧОК PbS

Завдяки своїм унікальним оптичним та електронним властивостям, квантові точки PbS знайшли широке застосування в різноманітних галузях [1,3,4,6,17].

### 5.1. Сонячні елементи

Квантові точки PbS є перспективними матеріалами для використання в сонячних елементах наступного покоління завдяки їхній здатності ефективно поглинати світло в широкому спектральному діапазоні, включаючи інфрачервону область та можливості налаштування енергії забороненої зони.

У роботі [4] досліджувалася фотоелектрична продуктивність сонячних елементів на основі PbS КТ, синтезованих при різних концентраціях прекурсорів. Автори використали типову структуру пристрою ITO/ZnO/PbS-TBAI/PbS-EDT/Au (рис.16a та 16b). Рис.16c та 16d з джерела [4] показують криві густини струму-напруги (J-V) сонячних елементів на основі PbS КТ, отриманих при різних концентраціях прекурсорів, під освітленням AM 1.5G 100 мВт см<sup>-2</sup>. Відповідні фотоелектричні параметри наведені в таблиці 1 та на рис.17. Було виявлено, що ККД сонячних елементів на основі PbS КТ, синтезованих при різних концентраціях прекурсорів (від 1-кратного до 200-кратного збільшення), є порівняним з ККД контрольного зразка, синтезованого при традиційній концентрації (0.079 М). Цікаво, що використання ацетату свинцю замість оксиду свинцю як прекурсора свинцю призвело до значного покращення ККД сонячних елементів на основі PbS КТ, при цьому висока ефективність зберігалася в широкому діапазоні концентрацій прекурсорів. Це свідчить про універсальність методу висококонцентрованого синтезу для отримання високоякісних фотоелектричних матеріалів на основі КТ.

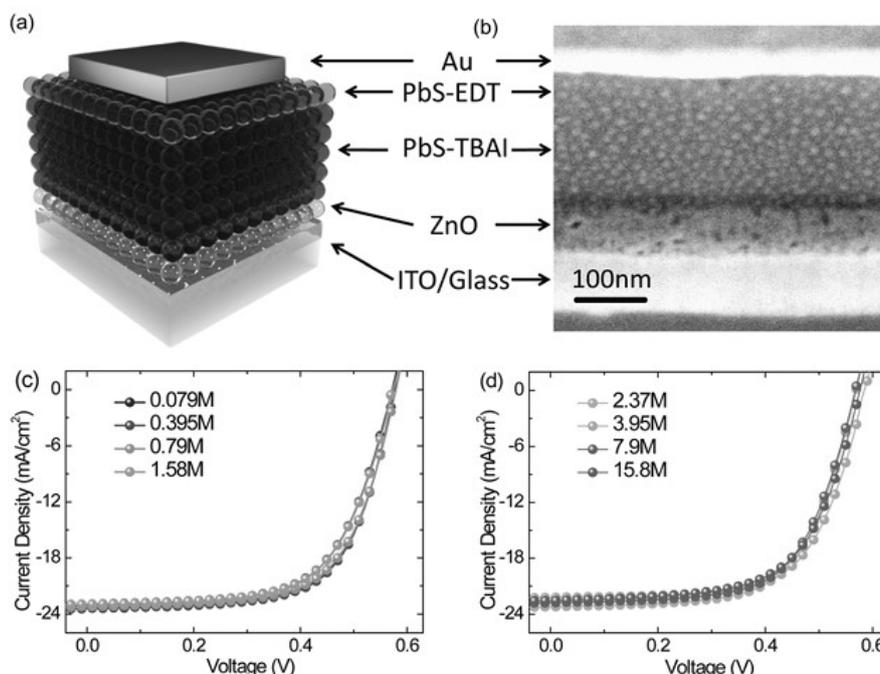


Рис. 16. (a) Схематична структура пристрою звичайної сонячної батареї PbS QD; (b) Зображення SEM поперечного перерізу пристроїв PbS QD сонячних елементів; (c i d) Криві J-V пристроїв на основі КТ PbS, синтезованих у восьми різних концентраціях [4].

Таблиця 1. Короткий перелік фотоелектричних параметрів, отриманих за допомогою J-V вимірювань сонячних елементів PbS QD [4].

Lead precursor	Lead concentration (M)	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	FF (%)	PCE (Ave.) <sup>a</sup> (%)
PbO	0.079 (1×)	0.57	22.99	63.49	8.32 (8.17)
	0.395 (5×)	0.57	23.36	66.36	8.83 (8.61)
	0.79 (10×)	0.57	23.20	65.84	8.71 (8.47)
	1.58 (20×)	0.57	22.93	63.76	8.33 (8.21)
	2.37 (30×)	0.56	23.19	65.01	8.44 (8.36)
	3.95 (50×)	0.58	22.23	66.02	8.51 (8.42)
	7.90 (100×)	0.56	22.77	64.69	8.25 (8.14)
	15.8 (200×)	0.57	22.54	63.52	8.16 (8.01)
Pb(Ac) <sub>2</sub>	0.079 (1×)	0.59	25.42	66.14	10.02 (9.83)
	0.395 (5×)	0.60	25.36	68.68	10.45 (10.26)
	0.79 (10×)	0.59	26.19	67.51	10.43 (10.20)
	1.58 (20×)	0.59	24.65	69.32	10.08 (10.03)
	2.37 (30×)	0.60	25.30	65.48	10.05 (9.95)
	3.95 (50×)	0.60	25.38	66.80	10.17 (10.01)
	7.90 (100×)	0.60	24.10	69.35	10.03 (9.89)
	15.8 (200×)	0.59	24.64	68.83	10.00 (9.80)

<sup>a</sup> Average results based on six devices for each condition.

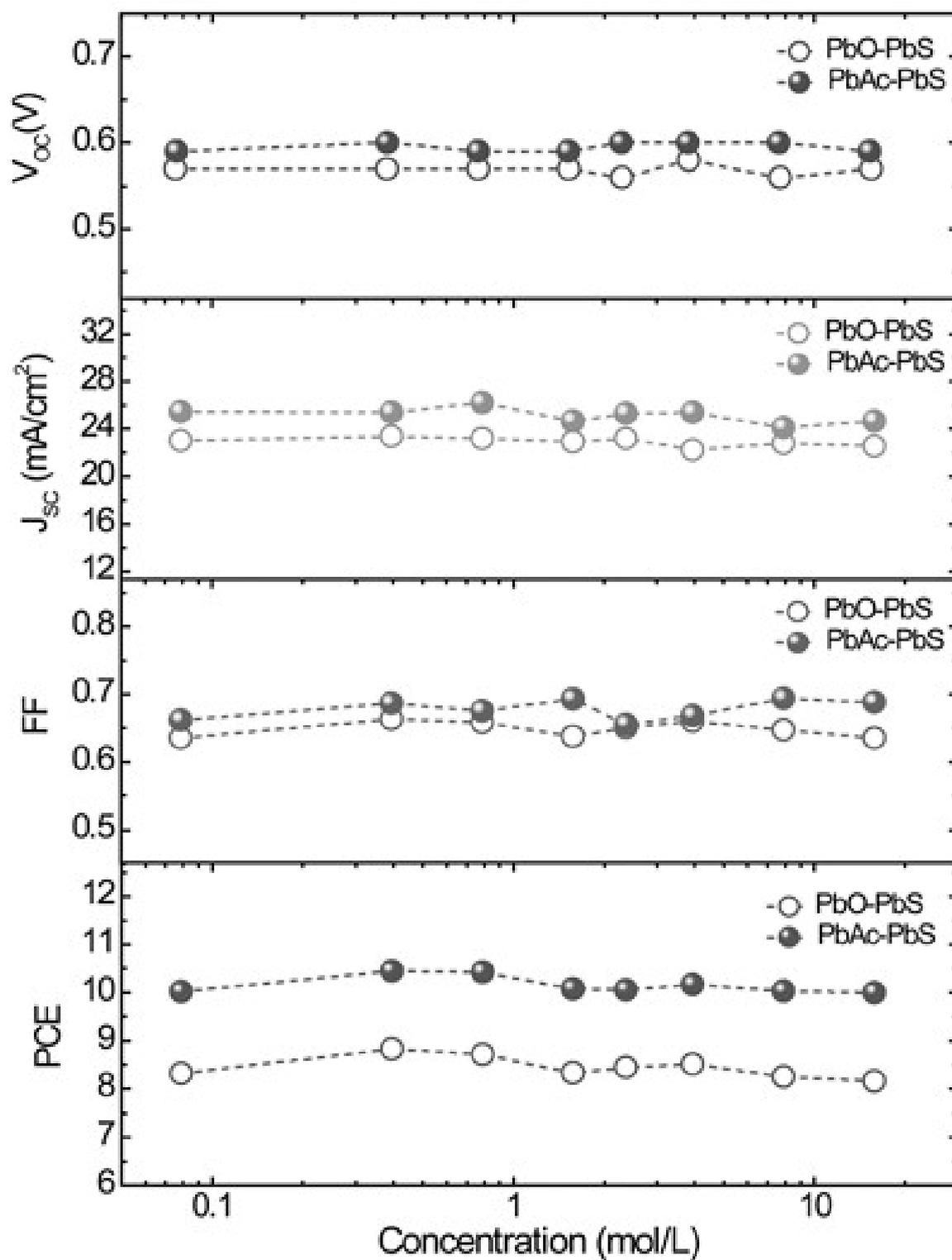


Рис. 17. Оптимізовані фотоелектричні параметри сонячної батареї PbS QD як функція різних типів прекурсорів і концентрацій [4].

В дослідженні [6] описується розробка одноперехідних фотоелектричних пристроїв на основі йодид-капованих PbS КТ. Рис.18 з джерела [6] показує криві J-V та схему пристрою, включаючи SEM поперечного перерізу. Автори досліджували вплив лігандного обміну на оптичні параметри тонких плівок КТ за допомогою еліпсометрії, фотолюмінесценції з часовим розділенням та *in situ* FTIR. Було показано, що тонкі плівки КТ, оброблені олеатом та йодидом, можуть бути описані єдиною однорідною діелектричною функцією у видимій та ближній інфрачервоній областях спектра.

У роботі [18] досліджувалися властивості плівок PbS КТ, оброблених тетрабутиламоній йодидом (ТВАІ) та етандитіолом (EDT), для використання в сонячних елементах. Рис.16 з джерела [4] ілюструє структуру пристрою ITO/ZnO/PbS-ТВАІ/PbS-EDT/Au. Ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія (UPS) використовувалася для визначення енергетичних рівнів валентної та провідної зон оброблених плівок PbS КТ. Результати показали, що обробка лігандами впливає на положення рівнів енергії, що є важливим для ефективного розділення та транспортування зарядів у сонячних елементах.

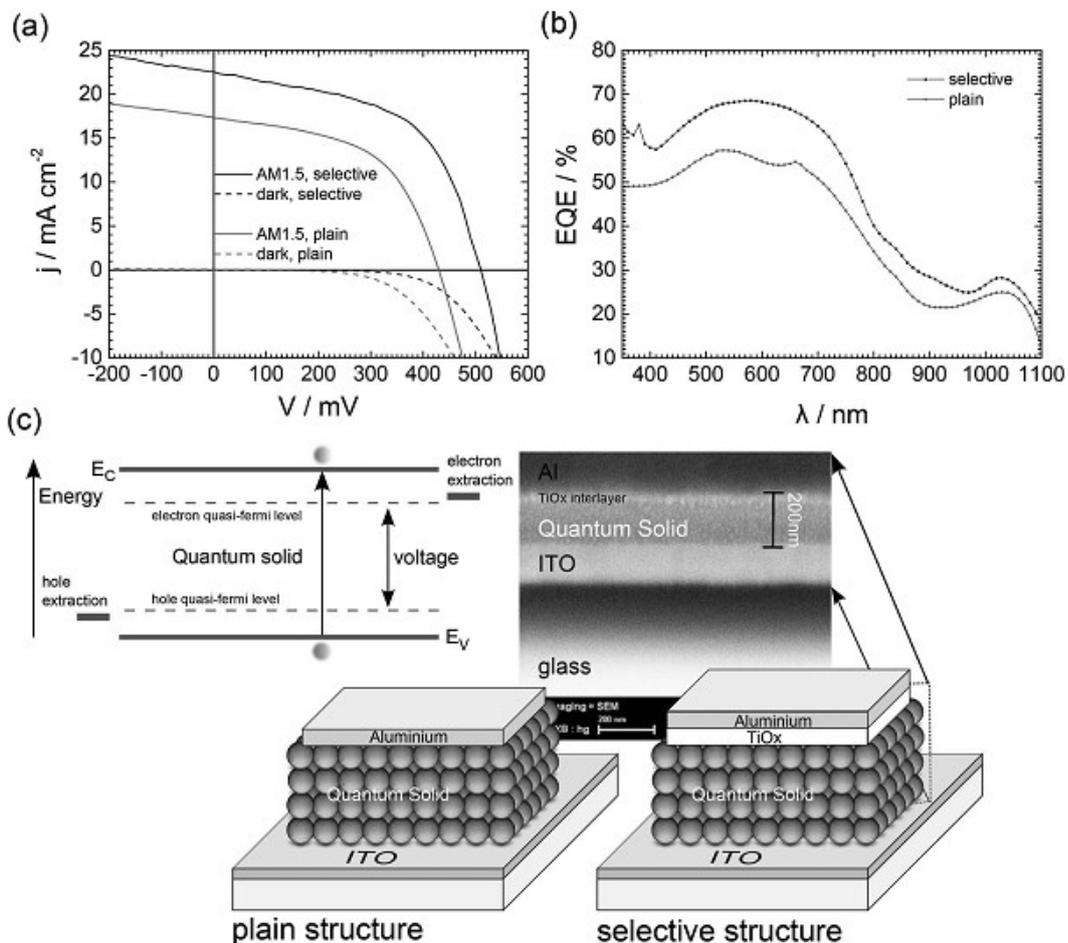


Рис. 18. (а) Фотоелектричні характеристики сонячного елемента з простою та селективною структурою, показані в темряві та за освітлення AM1.5.(б) Спектральна рівномірна компенсація квантової енергії (EQE), розв'язана для простої та селективної структури пристрою. (с) Зображено концепцію фотоелектричного пристрою та відповідні структури елементів [6].

У роботі [17] зазначається, що попередні дослідження показали значне збільшення рухливості носіїв заряду в КТ халькогенідів свинцю, оброблених гідразинном, що може бути пов'язано з видаленням станів всередині забороненої зони.

## 5.2. Світлодіоди (QLEDs)

Квантові точки PbS також є перспективними для використання в інфрачервоних світлодіодах (NIR-QLEDs) завдяки їхньому настроюваному випромінюванню в цій області спектра [5,19].

В роботі [5] представлено огляд основних стратегій та конкретних методологій для створення високоефективних NIR-QLEDs на основі халькогенідних КТ свинцю (рис.19). Обговорюються методи покращення дифузії носіїв заряду та підвищення квантового виходу фотолюмінесценції (PL QY) КТ, які є ключовими параметрами для ефективності NIR-QLEDs.

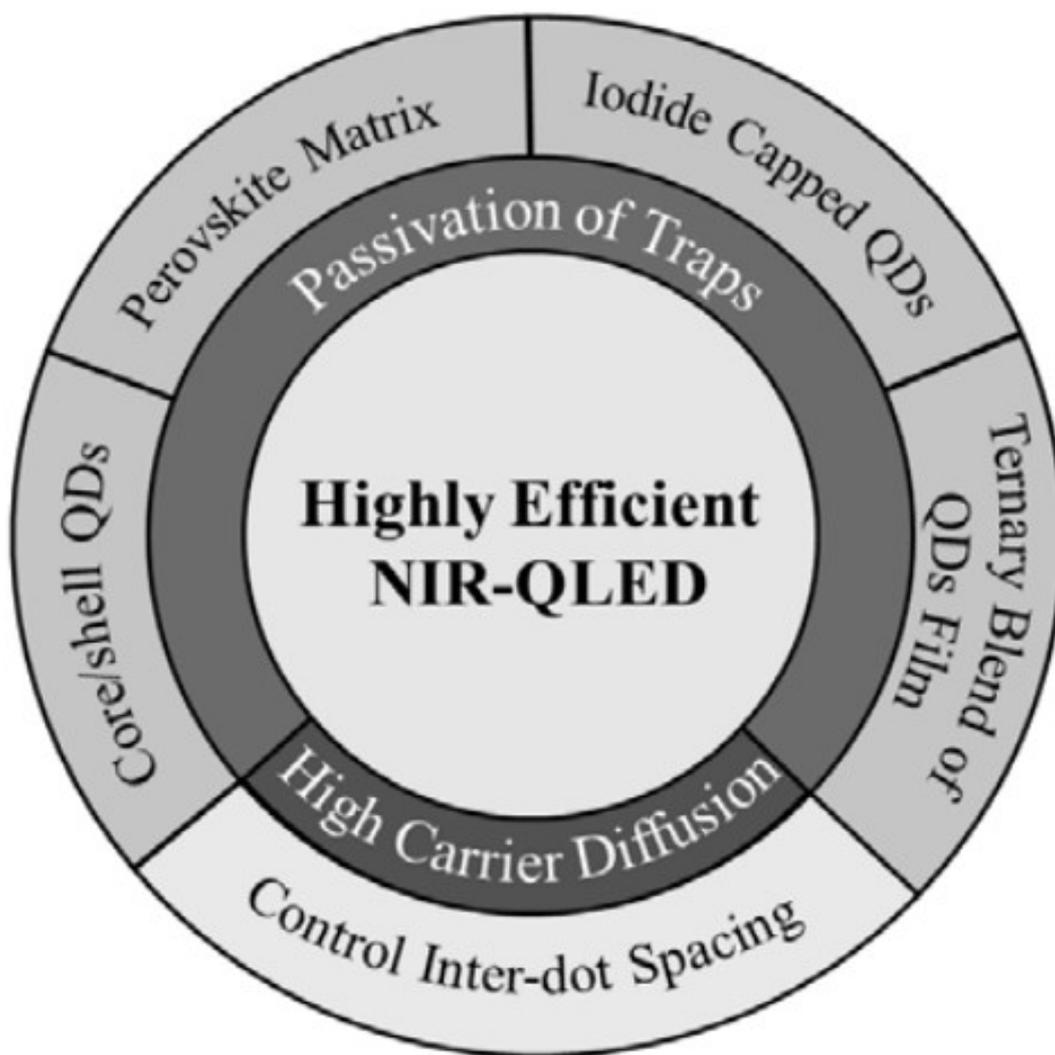


Рис. 19. Основні стратегії та конкретні методології для високоефективних NIR-QLED [5].

Одним із способів покращення дифузії носіїв заряду є заміна довгих алкільних ланцюгів ізолюючих лігандів, які зазвичай використовуються при синтезі PbX КТ (таких як олеїнова кислота та олеїламін), на коротші ліганди для зменшення відстані між квантовими точками. У джерелі [5] описано дослідження впливу лігандів різної довжини вуглецевого ланцюга (таких як MPA, MHA, MOA, MUA) на NIR- QLEDs на основі PbS. Було виявлено, що ліганд з 8 вуглецевими атомами (MOA) є найкращим вибором, оскільки він забезпечує оптимальний баланс між транспортом носіїв заряду та рекомбінацією екситонів, досягнувши пікової зовнішньої квантової ефективності (EQE) 2% та яскравості  $6.4 \text{ Вт ср}^{-1} \text{ м}^{-2}$  при 1054 нм (рис.20).

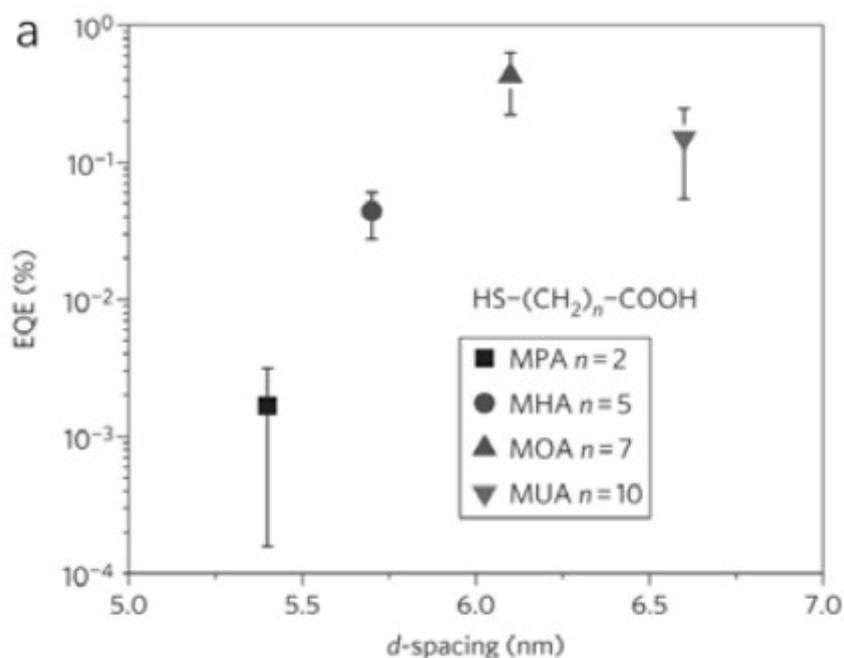


Рис. 20. Залежність EQE від міжточкової відстані [5].

Іншою стратегією підвищення ефективності NIR-QLEDs є використання перовскіту як матриці для PbS КТ, оскільки перовскіти мають вищу рухливість носіїв заряду та меншу щільність дефектних станів порівняно з іншими матричними матеріалами. У статті повідомляється про досягнення ефективних NIR-СВД з EQE  $4.7 \pm 0.4\%$  при 1391 нм з використанням матриці перовскіту  $\text{MAPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ , яка також здатна пасивувати поверхню PbS КТ.

У цій роботі описано виготовлення високоефективних NIR-QLEDs шляхом змішування наночастинок ZnO та PbS КТ двох різних розмірів. Тернарна суміш дозволила пасивувати дефекти в плівці PbS КТ та збалансувати надходження носіїв заряду до емісійного шару, що призвело до збільшення PL QY до 60%. Подальше використання обміну змішаних лігандів (MPA та  $\text{ZnI}_2$ ) дозволило досягти EQE 7.9% та яскравості  $9 \text{ Вт м}^{-2} \text{ ср}^{-1}$  при 1400 нм, що на той час було найвищим показником для NIR- QLEDs.

У статті [19] також представлено розробку яскравої платформи для NIR- QLEDs на основі КТ у перовскітній матриці, демонструючи можливість налаштування довжини хвилі випромінювання та високу енергетичну ефективність (рис.21).

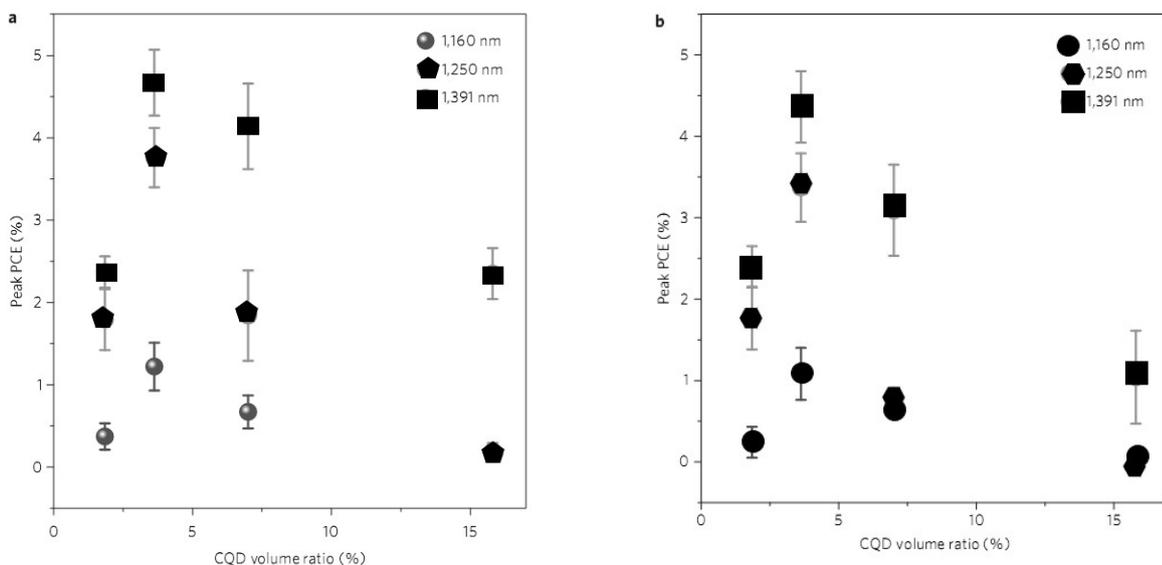


Рис. 21. Налаштування розміру CQD у світлодіодах ближнього інфрачервоного діапазону. Середні пікові значення EQE (a) та PCE (b) для QD у перовскітних пристроях з різними співвідношеннями об'ємів QD:перовскіт та довжинами хвиль випромінювання пристрою. Смуги похибки представляють стандартне відхилення кількох пристроїв [19].

### 5.3. Фотодетектори

Квантові точки PbS є чутливими до світла в ближній інфрачервоній області, що робить їх придатними для використання у фотодетекторах. У дослідженні [8] згадуються розробки фотодетекторів на основі електронного переносу від нанокристалів PbS до похідних фулерену, які можуть бути виготовлені за допомогою розчинних технологій та працювати в NIR області.

У роботі [14] описується виготовлення фотодетекторів на основі чистих PbS КТ та суміші 5% PbSe КТ для дослідження світлочутливості тонких плівок.

### 5.4. Одноелектронні транзистори (SET)

В статті [20] представлено створення одноелектронних транзисторів на основі окремих КТ PbS, капсованих олеїною кислотою, з наноелектродами. Автори спостерігали залежний від розміру одиночної квантової точки PbS транспорт носіїв заряду, залежну від орбіталей енергію заряду електронів та провідність, модуляцію електричним полем потенціалу утримання електронів та ефект Кондо. Велика енергія заряду в малих КТ дозволяє SET працювати навіть при кімнатній температурі. Спостереження високої температури Кондо в КТ PbS з олеїною кислотою свідчить про можливість досягнення ще вищих температур Кондо, аж до кімнатної, шляхом заміни олеїнової кислоти на коротколанцюгові ліганди.

### 5.5. DFT дослідження PbS тонких плівок

У статті [3] представлено дослідження впливу відпалу на хімічно вирощені тонкі плівки PbS та DFT-дослідження їхніх властивостей. Експериментальні результати показали збільшення середнього розміру кристалітів та інтенсивності піків XRD після відпалу при 150°C протягом 2 годин, що супроводжувалося рекристалізацією нанокристалів,

підтвердженою раманівською спектроскопією. Мікрофотографія FESEM підтвердила випадковий ріст нанокристалів по всій поверхні тонкої плівки. Також було виявлено, що тонкі плівки PbS NCs демонструють вище поглинання в ближній інфрачервоній області та енергію забороненої зони  $\sim 1.59$  та  $1.61$  eV для невідпалених та відпалених плівок відповідно. Результати DFT-розрахунків структурних та оптоелектронних властивостей FCC-PbS узгоджуються з експериментальними даними. Крива J-V показала зменшення фотоструму при освітленні з лампи сонячного симулятора потужністю 100 Вт. Автори роблять висновок, що PbS NCs можуть бути використані для розробки оптоелектронних пристроїв наступного покоління та ефективного абсорбуючого шару для сонячних елементів.

## 5.6. Інші застосування

У роботі [21] повідомляється про успішний синтез PbS КТ хімічним методом та виготовлення нанопристрою на їхній основі, який демонструє гістерезисну характеристику, властиву мемристору.

Квантові точки PbS також можуть використовуватися як сенсibilізатори у рідкосцинтиляційних системах для виявлення радіації [15].

## 6. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ КВАНТОВИХ ТОЧОК PbSe

Квантові точки PbSe, подібно до PbS, мають потенціал для використання в сонячних елементах, світлодіодах та фотодетекторах, особливо в більш довгохвильовій інфрачервоній області.

У роботі [14] повідомляється, що чисті сонячні елементи на основі PbSe демонструють вищу квантову ефективність (EQE) у короткохвильовій області спектра ( $\lambda < 600$  нм) порівняно з PbS, що свідчить про кращий транспорт заряду (рис.22b). Однак втрата напруги холостого ходу ( $V_{oc}$ ) при переході від чистих плівок PbS до PbSe, ймовірно, пов'язана з різницею в їхніх енергетичних рівнях. Змішування PbSe КТ з PbS може призвести до покращення фотоелектричних характеристик, як показано для 5% суміші PbSe, де спостерігалася збільшення струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) завдяки підвищеній рухливості носіїв заряду (рис.22a).

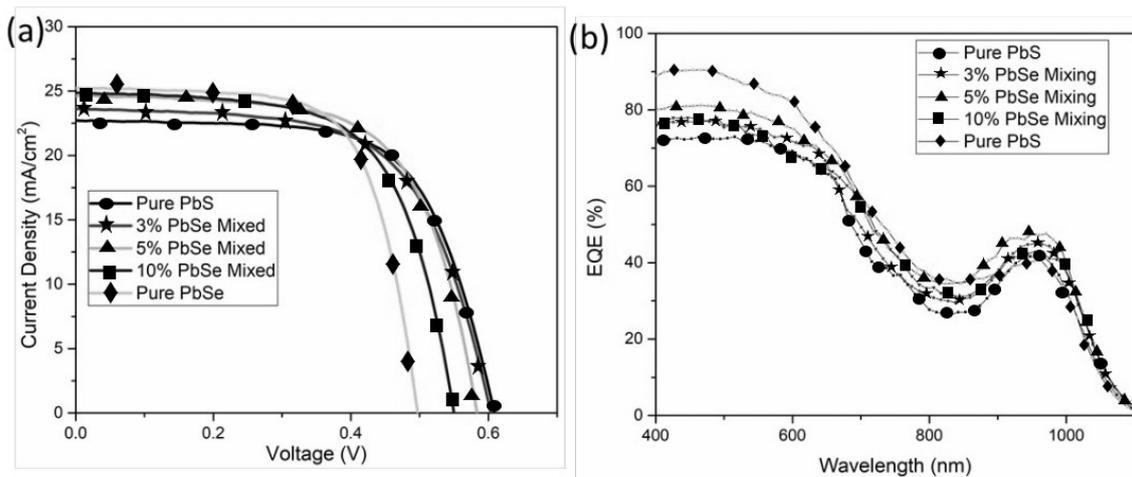


Рис. 22. (а) Криві залежності густини струму від напруги (J-V) та (б) Криві EQE п'яти зразків КТ [14].

У статті [19] згадуються PbSe КТ, вбудовані в органічний пристрій, що демонструють настроювану електролюмінесценцію в діапазоні від 1.3  $\mu\text{m}$  до 1.55  $\mu\text{m}$ . А у роботі [15] повідомляється про розширення стратегії синтезу «нагрівання» для отримання стабільних на повітрі PbSe КТ.

## 7. СТРУКТУРИ ЯДРО-ОБОЛОНКА (PbS/CdS, PbSe/CdSe)

Формування структур ядро-оболонка, таких як PbS/CdS та PbSe/CdSe, є ефективним способом модифікації та покращення властивостей квантових точок, включаючи збільшення фотолюмінесцентного квантового виходу (PL QY) та стабільності [5,12,15].

У роботі [15] описується синтез КТ PbS/CdS ядро-оболонка методом катіонного обміну. ТЕМ-зображення (рис.10) підтверджує однорідний розмір отриманих КТ. Зазначається, що оболонка складається переважно з CdS, а не зі сплаву  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ , що забезпечує високу хімічну стабільність завдяки захисту чистим хімічно стабільним CdS. На рис.12b та 12c показані спектри поглинання та PL розчинів PbS та PbS/CdS КТ різних розмірів.

У статті [5] розглядаються різні методи формування оболонки на КТ PbX, включаючи катіонний обмін та метод послідовної іонної адсорбції та реакції (SILAR). Метод катіонного обміну є найпоширенішим способом утворення оболонки, оскільки іони  $\text{Pb}^{2+}$  на поверхні легко замінюються іншими іонами металів, такими як  $\text{Cd}^{2+}$ , що може бути підтверджено синім зсувом випромінювання отриманих КТ ядро-оболонка порівняно з КТ без оболонки. У 2008 році Pietryga та співавтори вперше отримали КТ PbSe/CdSe та PbS/CdS ядро-оболонка методом катіонного обміну, які були стійкими до спектральної атенюації та зсуву. Додаткову оболонку ZnS також можна наносити на поверхню КТ PbX/CdX ядро-оболонка, що може зменшити токсичні ефекти, пов'язані з важкими металами. У 2011 році Zhao та співавтори синтезували товстошарові КТ PbS/CdS з PL QY до 67% та значно кращою фото-та термостабільністю порівняно з КТ без оболонки. У 2013 році Ren та співавтори повідомили про мікрохвильово-активований метод катіонного обміну для синтезу PbS/CdS ядро-оболонка з PL QY до 57%.

Метод SILAR, запропонований Peng та співавторами, використовувався для епітаксійного нанесення оболонки CdX на КТ PbX, збільшуючи їхню стабільність з часом завдяки захисному шару CdX від окиснення. У 2010 році Zhang та співавтори отримали КТ PbSe/CdSe ядро-оболонка з високим PL QY 70% методом SILAR, причому спостерігався червоний зсув випромінювання зі зростанням оболонки CdSe.

У роботі [12] повідомляється про синтез PbS/CdS КТ ядро-оболонка фотохімічним методом, причому ріст оболонки CdS призвів до значного зменшення нелінійного показника заломлення та значного збільшення нелінійного поглинання.

## 8. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ТА ОБМІН ЛІГАНДІВ

Поверхня квантових точок відіграє вирішальну роль у визначенні їхніх стабільності, розчинності та можливості взаємодії з іншими матеріалами в пристроях. Ліганди, що покривають поверхню КТ, забезпечують їхню стабілізацію, запобігаючи агрегації та окисненню. Обмін лігандів є важливим методом для модифікації поверхневих властивостей КТ, наприклад, для покращення транспорту заряду в плівках КТ [1,8,9].

У статті [6] описано йодид-каповані PbS КТ та їхню оптичну характеристику. Лігандний обмін проводився з використанням розчину тетрабутиламоній йодиду (ТВА-І). Результати *in situ* FTIR-спектроскопії показали зміни в поверхневому стані КТ після обробки йодидом. Рис.23 узагальнює діелектричні функції та коефіцієнти поглинання для КТ з олеатними та йодидними лігандами, а також для об'ємного PbS.

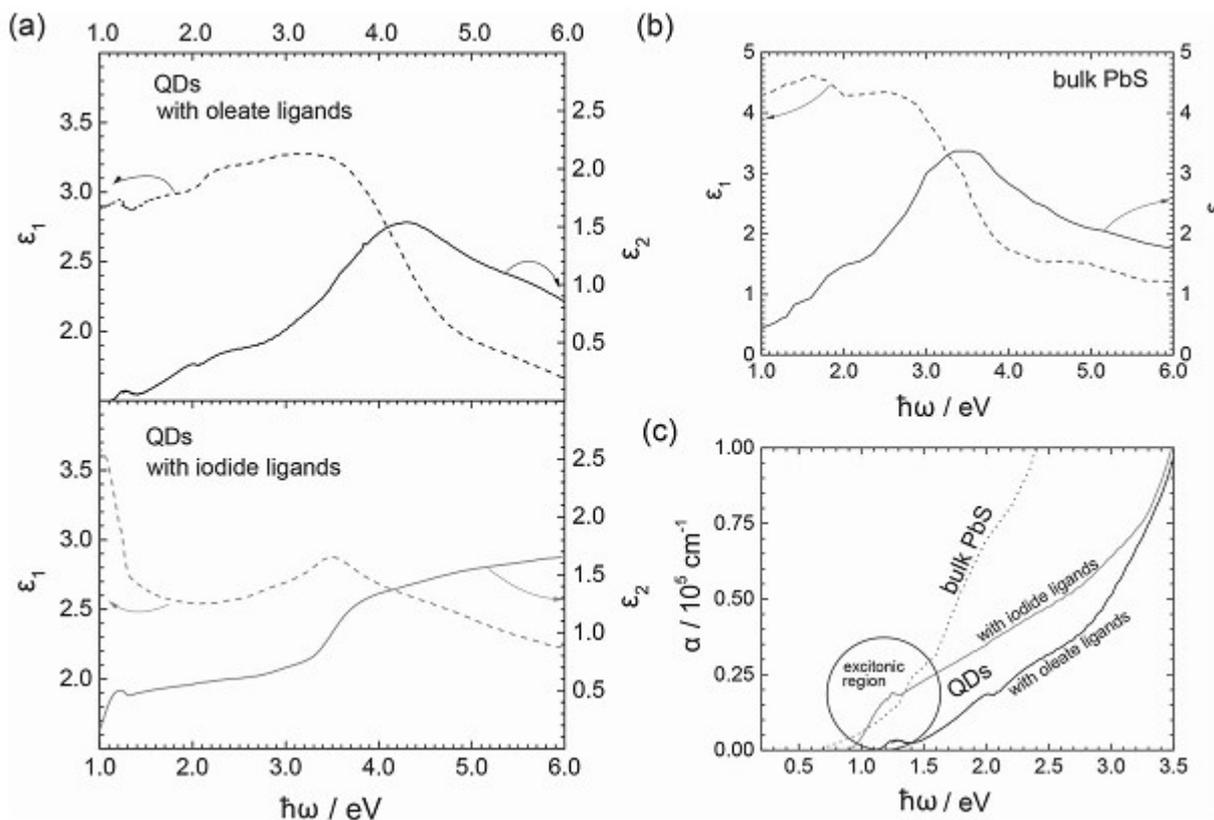


Рис. 23. Діелектричні функції квантових точок з олеатними лігандами та квантових точок, оброблених йодидом після цього (а), та об'ємного PbS, включеного як сталон. (б) Для квантових точок з олеатними лігандами (виготовлених методом прядіння з колоїдного розчину) застосовано модель Бруггемана. По-іншому оброблені квантові точки з йодидними лігандами підбираються за допомогою моделі Коші. Порівняння квантових точок з олеатними лігандами та квантових точок з йодидними лігандами показує значний вплив обміну лігандів на діелектричну функцію, а отже, і на всі оптичні параметри. Один із прикладів показано на (с) – спектрально розділені коефіцієнти поглинання  $\alpha$  для всіх стадій модифікуються між квантовими точками з олеатними лігандами та квантовими точками з йодидними лігандами [6].

У статті [1] обговорюється стехіометрія нанокристалів металевих халькогенідів та процес обміну лігандів, зокрема заміщення метало-карбоксилатних лігандів, також досліджувалося гідроксилування поверхні нанокристалів PbS, пасивованих олеїною кислотою.

У статті [5] досліджувався вплив довжини ланцюга лігандів (MPA, MHA, MOA, MUA) на продуктивність NIR- QLEDs на основі PbS. Було показано, що коротші ліганди зменшують відстані між квантовими точками, покращуючи транспорт носіїв заряду.

У статті [8] представлено метод обміну лігандів, опосередкований протіонами, для отримання надграток колоїдних квантових точок PbS.

У статті [9] розглядається універсальне правило для обміну органічних лігандів на поверхні наночастинок.

## 9. СТАБІЛЬНІСТЬ КВАНТОВИХ ТОЧОК PbS ТА PbSe

Стабільність квантових точок PbS та PbSe є важливим фактором для їхнього практичного застосування, оскільки їхні оптичні та електронні властивості можуть деградувати під впливом факторів навколишнього середовища, таких як кисень, волога та світло [5,9,10].

У роботі [9] розроблено недорогий та великомасштабний синтетичний підхід для отримання PbS квантових точок з органічними та неорганічними лігандами, що демонструють відмінну стійкість на повітрі.

У дослідженні [5] зазначається, що формування оболонки CdX на КТ PbX методом SILAR підвищує їхню стабільність з часом завдяки захисному шару від окислення. Також згадується, що КТ PbX/CdX ядро-оболонка, отримані методом катіонного обміну, є стійкими до спектральної атенуації та зсуву. Також повідомляється про синтез PbS КТ з використанням багаторазових інжекцій прекурсора сірки, що демонструють велику стабільність, а отримані пристрої були стабільними навіть без інкапсуляції.

У роботі [10] представлено дослідження стабільності напівпровідникових нанокристалів PbSe залежно від концентрації, розміру, атмосфери та впливу світла.

## 10. ВИСНОВКИ

Квантові точки PbS та PbSe є багатообіцяючими наноматеріалами з унікальними оптичними та електронними властивостями, які можна точно налаштувати шляхом контролю їхнього розміру та складу. За останні роки було розроблено значну кількість методів синтезу цих КТ, кожен з яких має свої переваги та недоліки щодо контролю розміру, якості кристалів, виходу продукту та можливості масштабування. Метод гарячої інжекції залишається одним з найбільш поширених для отримання високоякісних КТ з вузьким розподілом за розмірами, тоді як інші підходи, такі як метод «нагрівання», фотохімічний синтез та біологічний синтез, пропонують альтернативні шляхи з потенційними перевагами в певних аспектах.

Ретельні дослідження синтезованих КТ за допомогою різноманітних методів, включаючи XRD, TEM, UV-Vis, PL та XPS, є необхідним для розуміння їхніх структурних, морфологічних, оптичних та поверхневих властивостей та їхнього зв'язку з умовами синтезу.

Квантові точки PbS та PbSe знайшли широке застосування в різноманітних галузях. У сфері сонячної енергетики вони є перспективними для створення високоефективних сонячних елементів наступного покоління, здатних поглинати світло в широкому спектральному діапазоні. У галузі оптоелектроніки вони використовуються для розробки інфрачервоних світлодіодів з настроюваною довжиною хвилі та високою ефективністю. Крім того, їхня висока чутливість до світла в інфрачервоній області робить їх придатними для використання у фотодетекторах. Розробка одноелектронних транзисторів на основі PbS КТ відкриває нові можливості для застосувань у квантовій інформатиці та наноелектроніці. Модифікація поверхні КТ за допомогою обміну лігандів та формування структур ядро-оболонка є важливими стратегіями для покращення їхньої стабільності та оптичних властивостей, розширюючи тим самим їхній потенціал для практичного використання.

Незважаючи на значний прогрес у галузі синтезу та застосування квантових точок PbS та PbSe, подальші дослідження необхідні для вирішення проблем, пов'язаних зі стабільністю, токсичністю та масштабуванням виробництва для комерціалізації пристроїв на їхній основі. Розвиток нових методів синтезу з покращеним контролем над розміром, формою та поверхневими властивостями, а також розробка ефективних стратегій пасивації поверхні та інкапсуляції є важливими напрямками майбутніх досліджень.

**D.V. Korbutyak, O.G. Kosinov, B.N.Kulchytskyi, Yu.P. Kyiak**

## **SYNTHESIS TECHNOLOGY AND PRACTICAL USE OF PbS AND PbSe QUANTUM DOTS (REVIEW)**

This review is dedicated to quantum dots (QDs) based on lead sulfide (PbS) and lead selenide (PbSe). These semiconductor nanocrystals exhibit unique electronic and optical properties due to the quantum confinement effect, which differ from the properties of bulk materials. The properties of QDs depend on their size, shape, and composition, allowing for the tuning of the band gap energy and the wavelength of absorption/emission. PbS and PbSe QDs are valuable due to their small effective charge carrier mass, large exciton Bohr radius, and the ability to operate in the near and mid-infrared (NIR and MIR) spectral regions. This makes them promising for applications in solar cells, light-emitting diodes (QLEDs), photodetectors, biosensors, and thermoelectric devices.

The review discusses synthesis methods in detail. The hot injection method is highlighted as one of the most established methods for obtaining high-quality QDs with a narrow size distribution. A classical protocol for the synthesis of PbS QDs by this method using oleic acid and lead oxide/bis(trimethylsilyl)sulfide precursors is described. The "heat-up synthesis" method is also mentioned. Photochemical, bacterial, and microwave-activated approaches are also noted. For the synthesis of PbSe QDs, the hot injection method is also widely used with various selenium precursors. Size control is critically important and depends on temperature, reaction time, precursor type, and ligands.

Various characterization methods are used to understand the properties of QDs.

Practical applications of PbS and PbSe QDs are discussed. PbS QDs are promising for solar cells due to broad absorption, including the NIR region. Research has shown the dependence of the efficiency of solar cells based on them on synthesis conditions and precursors. PbS QDs are also used to create infrared light-emitting diodes (NIR- QLEDs), where charge carrier diffusion and photoluminescence quantum yield are important. The influence of ligands and a perovskite matrix on QLEDs efficiency is shown. Furthermore, PbS QDs are used in photodetectors and single-electron transistors. PbSe QDs also have potential in solar cells, QLEDs, and photodetectors for the longer NIR region.

To improve the properties of QDs, the formation of core-shell structures (PbS/CdS, PbSe/CdSe) is used. This increases PL QY and stability. Cation exchange and SILAR methods for shell formation are discussed. Surface modification and ligand exchange play a crucial role in stability, solubility, and charge transport. Stability is a critical factor for applications, and shell formation and appropriate ligands help protect QDs from degradation.

Despite significant progress, challenges exist related to stability, toxicity, and production scaling. Further research in the development of new synthesis methods and surface passivation remains important.

**Keywords:** quantum dot, lead chalcogenides, synthesis, optical absorption, luminescence, LED, photodetector, solar energy.

1. C. R. Kagan, E. Lifshitz, E. H. Sargent and D. V. Talapin. Building devices from colloidal quantum dots. *Science*. 2016. P.353. DOI: 10.1126/science.aac5523.
2. Shiping Wei, Ce Guo, Lijuan Wang, Jiangfeng Xu, Hailiang Dong. Bacterial synthesis of PbS nanocrystallites in one-step with l-cysteine serving as both sulfur source and capping ligand. *Scientific Reports*. 2021. **11**. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80450-7>.
3. Ramphal Sharma, Avinash S. Dive, S. H. Han. Influence of annealing on chemically grown PbS thin films and its DFT study. *AIP Conf. Proc.* 2020. 2265. 030326. <https://doi.org/10.1063/5.0016614>.
4. Sijie Zhou, Zeke Liu, Yongjie Wang, Kunyuan Lu, Fan Yang, Mengfan Gu, Yalong Xu, Si Chen, Xufeng Ling, Yannan Zhang, Fangchao Li, Jianyu Yuan, Wanli Ma, Towards scalable synthesis of high-quality PbS colloidal quantum dots for photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2019. DOI: 10.1039/c8tc05353g.
5. Haochen Liu, Huaying Zhong, Fankai Zheng, Yue Xie, Depeng Li, Dan Wu, Ziming Zhou, Xiao Wei Sun, and Kai Wang, Near-Infrared Lead Chalcogenide Quantum Dots: Synthesis and Applications in Light Emitting Diodes. *Chinese Phys. B*. 2019. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab50fa>.

6. P. Stadler, S. A. Mohamed, J. Gasiorowski, M. Sytnyk, S. Yakunin, M. C. Scharber, C. Enengl, S. Enengl, D. A. Egbe, M. K. El-Mansy, S. S. Obayya, N. S. Sariciftci, K. Hingerl and W. Heiss. Iodide-capped PbS quantum dots: full optical characterization of a versatile absorber. *Adv Mater.* 2015. **27**. P.1533-1539. DOI:10.1002/adma.201404921.
7. Christian J. Imperiale, Francisco Yarur Villanueva, Ehsan Nikbin, Jane Y. Howe, Mark W. B. Wilson. Direct Synthesis of Ultrasmall PbS Nanocrystals Passivated with a Metal-Halide-Perovskite-like Monolayer. *Chem. Mater.* 2024. **36**, №9. P.4121-4134. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01814>.
8. Z. Ning, H. Dong, Q. Zhang, O. Voznyy and E. H. Sargent. Counterion-Mediated Ligand Exchange for PbS Colloidal Quantum Dot Superlattices. *ACS Nano.* 2014. **8**. P. 10321-10327. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04547>.
9. Zhen Huang, Guangmei Zhai, Zhiming Zhang, Changwang Zhang, Yong Xia, Linyuan Lian, Xiaoming Fu, Daoli Zhang, Jianbing Zhang. Low cost and large scale synthesis of PbS quantum dots with hybrid surface passivation. *CrystEngComm.* 2017. DOI: 10.1039/C6CE02471H.
10. Jianbing Zhang, Jianbo Gao, Elisa M. Miller, Joseph M. Luther, Matthew C. Beard. Diffusion-Controlled Synthesis of PbS and PbSe Quantum Dots with in Situ Halide Passivation for Quantum Dot Solar Cells. 2017. **10**.1021/nn405236k.
11. Yarema M., Yarema O., Lin W. M. M., Volk S., Yazdani N., Bozyigit D. and Wood V. Upscaling Colloidal Nanocrystal Hot-Injection Syntheses via Reactor Underpressure. *Chemistry of Mater.* 2017. **29**, №2. P.796-803. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04789>.
12. Mehdi Molaei, Masoud Karimipour, Samaneh Abbasi, Mohammad Khanzadeh, Masoud Dehghanipour. PbS and PbS/CdS quantumdots: Synthesized by photochemical approach, structural, linear and nonlinear response properties, and optical limiting. *Materials Research.* 2020. DOI: 10.1557/jmr.2020.17.
13. Dmitri V. Talapin, Christopher B. Murray. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science.* 7 Oct. 2005. **310**. Issue 5745. P. 86-89. DOI: 10.1126/science.1116703.
14. Long Hua, Shujuan Huangb, Robert Pattersonb, Jonathan E. Halpert. Enhanced mobility in PbS quantum dot films via PbSe quantum dot mixing for optoelectronic applications. *J. Mater. Chem. C.* 2019. DOI: 10.1039/C8TC06495D.
15. Yufeng Zhou, Daniele Benetti, Zhiyuan Fan, Haiguang Zhao, Dongling Ma, Alexander O. Govorov, Alberto Vomiero, Federico Rosei, Near Infrared. Highly Efficient Luminescent Solar Concentrators. *Adv. Energy Mater.* 2016. **6**. 1501913. DOI: 10.1002/aenm.201501913.
16. Pip C. J. Clark, Hanna Radtke, Atip Pengpad, Andrew I. Williamson, Ben F. Spencer, Samantha J.O. Hardman, Marina A. Leontiadou, Darren C. J. Neo, Simon M. Fairclough, Andrew A. R. Watt, Igor Pis, Silvia Nappini, Federica Bondino, Elena Magnano, Karsten Handrup, Karina Schulte, Mathieu G. Silly, Fausto Sirotti, Wendy R. Flavell. The passivating effect of cadmium in PbS/CdS colloidal quantum dots probed by nm-scale depth profiling. *Nanoscale.* 2017. **9**, 6056. DOI: 10.1039/c7nr00672a.
17. Mingjian Yuan, Mengxia Liu, Edward H. Sargent, Colloidal quantum dot solids for solution-processed solar cells. *Nature Energy.* March 2016. **1**. DOI: 10.1038/NENERGY.2016.16.
18. C.-H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulovic and M. G. Bawendi. Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering. *Nat. Mater.* 2014. **13**. P.796-801. <https://doi.org/10.1038/nmat3984>.
19. X. Gong, Z. Yang, G. Walters, R. Comin, Z. Ning, E. Beauregard, V. Adinolfi, O. Voznyy and E. H. Sargent. Highly efficient quantum dot near-infrared light-emitting diodes. *Nat. Photon.* 2016. **10**. P.253-257. DOI: <https://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2016.11>.
20. Kenji Shibata, Masaki Yoshida, Kazuhiko Hirakawa, Tomohiro Otsuka, Satria Zulkarnaen Bisri, Yoshihiro Iwasa. Single PbS colloidal quantum dot transistors. *Nature Communications.* 2023. **14**, Article number: 7486. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43343-7>.
21. Sweetly Sarma, Pranayee Datta, Kishore Kr. Barua, and Sanjib Karmakar. Synthesis, Characterization and Application Of PbS Quantum Dots. *AIP Conf. Proc.* 2009. **1147**. P.436-442. <https://doi.org/10.1063/1.3183470>.

Інститут фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,  
41, просп. Науки,  
03028 Київ, Україна  
[dmytro.korbutyak@gmail.com](mailto:dmytro.korbutyak@gmail.com)

Отримано: 15.05.2025