

УДК 621.
EDN: IXOEGF

PACS: 85.60.–g

Синтез коллоидных квантовых точек сульфида свинца в децене-1 в качестве растворителя

И. А. Шуклов, Д. В. Дёмкин, О. В. Вершинина

Предложен новый подход к синтезу коллоидных квантовых точек сульфида свинца, в котором впервые используется децен-1 в качестве растворителя для синтеза нанокристаллов. Получены ККТ PbS с длинноволновым экситонным пиком в диапазоне от 1,17 до 1,53 мкм. Исследовано влияние температуры и времени проведения реакции на спектральные характеристики получаемых квантовых точек PbS.

Ключевые слова: сульфид свинца; высокотемпературный коллоидный синтез; прекурсор; квантовые точки.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-1-64-69

Введение

Коллоидные квантовые точки в течении последних десятилетий были объектом интенсивных исследований по созданию дешевых и легкодоступных солнечных батарей, фотодетекторов, лазеров и светодиодов. Возможность легкого перестраивания спектрального диапазона и доступность нанесения растворов этих наноматериалов делают их особенно интересными для применений в электронике в частности для создания фотодетекторов [1]. Сочетание большого радиуса экситона Бора в объемном материале (18 нм) и ширина запрещенной зоны 0,41 эВ делает ККТ PbS особенно привлекательными [2]. Это позволяет изменять положение максимума пика погло-

щения экситона в диапазоне от 800 нм до 2100 нм при изменении среднего размера наночастиц от 2 до 10 нм. Таким образом меняя диапазон спектральной чувствительности в фотодетекторах на их основе.

Первые промышленные образцы матричных фотоприемников мегапиксельного формата были созданы в последние годы именно с применением ККТ PbS [3]. Простота технологии открывает новые возможности для удешевления матричных фотоприемников и расширения их возможных применений.

В синтезе коллоидных нанокристаллов на данный момент используется стандартный набор высококипящих растворителей и реагентов, хорошо зарекомендовавших себя с точки зрения эффективности и воспроизводимости, а также низкой цены. Одним из таких реагентов является октадецен-1. Это длинноцепочечный алкен часто используется в синтезах коллоидных квантовых точек, таких как PbS, CdSe, InP в качестве высококипящего некоординирующего растворителя [4–6]. Несколько реже октадецен-1 используется в качестве реагента для приготовления прекурсоров халькогенов: серы [7] или селена [8]. В современных условиях возникла необходимость нахождения доступного российского аналога этого реагента. Важным фактором для использования в синтезе нанокристаллов яв-

Шуклов Иван Алексеевич, с.н.с., доцент, Dr. rer. nat.
E-mail: shuklov.ia@mipt.ru

Дёмкин Дмитрий Викторович, м.н.с., аспирант.

Вершинина Олеся Валерьевна, м.н.с., аспирант.

Московский физико-технический институт

(национальный исследовательский университет).

Россия, 141701, Московская область, г. Долгопрудный,
Институтский пер., 9.

Статья поступила в редакцию 2.10.2024

После доработки 24.01.2025

Принята к публикации 29.01.2025

Шифр научной специальности: 1.3.11

© Шуклов И. А., Дёмкин Д. В., Вершинина О. В., 2025

ляется также возможность не только использования подобных веществ после максимальной очистки, а и в коммерчески доступной форме. Известно, что степень чистоты реагентов может сильно влиять на результаты синтеза нанокристаллов. Так, например, примеси в триоктилфосфине критически влияют на зародышеобразование CdSe [9]. Примеси в олеиламине оказывают большое влияние на растворимость галогенидов свинца и вследствие этого на качество нанокристаллов PbS, получаемых в данном растворителе [10].

Одним из возможных кандидатов для замещения октадецена-1, является децен-1. Это вещество доступно в квалификации чистоты – «чистый» от ряда российских производителей. По сравнению с октадеценом-1 он обладает более низкой температурой кипения – 171 °С, что позволяет его использовать в синтезах халькогенидов свинца.

В рамках исследований по получению и изучению свойств ККТ PbS, проводимых в нашей лаборатории, нас привлекла возможность нахождения альтернативы октадецену-1 [11–14]. В рамках данной работы было исследовано получение коллоидных квантовых точек сульфида свинца с использованием децена-1 в качестве растворителя для прекурсора свинца и соответственно в самом синтезе ККТ сульфида свинца. Для применения в синтезе нанокристаллов этого реагента важна как принципиальная возможность его использования с максимальной степенью чистоты, так и использование его в коммерчески доступном виде.

Экспериментальная часть

Реактивы

Следующие химикаты были использованы в синтезе ККТ PbS без дополнительной очистки: оксид свинца (99,99 %, Ланхит), сера (ОСЧ, Реахим), олеиновая кислота (90 %, Вектон), 1-октадец (90 %, Aldrich), децен-1 («Ч»,

Вектон), н-гексан (99 % HPLC-grade, Macron-FineChemicals) и этанол (reagen tgrade, Khimmed), олеиламин (80–90 %, Acros), который предварительно осушали при пониженном давлении и 90 °С.

Методы измерений

Для исследований свойств наночастиц использовались следующие методы и средства измерений: ПЭМ (JEM-2100, JEOL), спектрофотометр (JASCOV-770, JACSO), газовый хроматограф (Хроматэк 5000.2, колонка BP-1, 60 м) ИК Фурье спектрометр (Spectrum 100, PerkinElmer) с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), оснащённой призмой из Ge (угол падения 45°, число отражений 25).

Обсуждение результатов

Децен-1 также, как и октадецен-1 это алкен с терминальной двойной связью. В промышленности его получают олигомеризацией этилена либо крекингом высококипящих фракций нефти с последующей разгонкой [15]. Децен-1 является важным исходным при производстве поли-альфа-олефинов, используемых в авто- и авиационной промышленности в качестве смазочных масел, что обуславливает его доступность и невысокую стоимость [16]. Примеси в децене-1 зависят от способа его получения. Ими могут быть насыщенные и ненасыщенные углеводы. Газовая хроматография показала содержание основного вещества – децена-1 порядка 98 %. В использованном коммерческом децене-1 содержится также не менее двух примесей с содержанием порядка 1 % мол каждая (рис. 1а). ¹H ЯМР спектроскопия показала также наличие альдегидов и ароматических производных бензола в коммерческом децене-1 в концентрациях порядка десятых долей процента (рис. 1а).

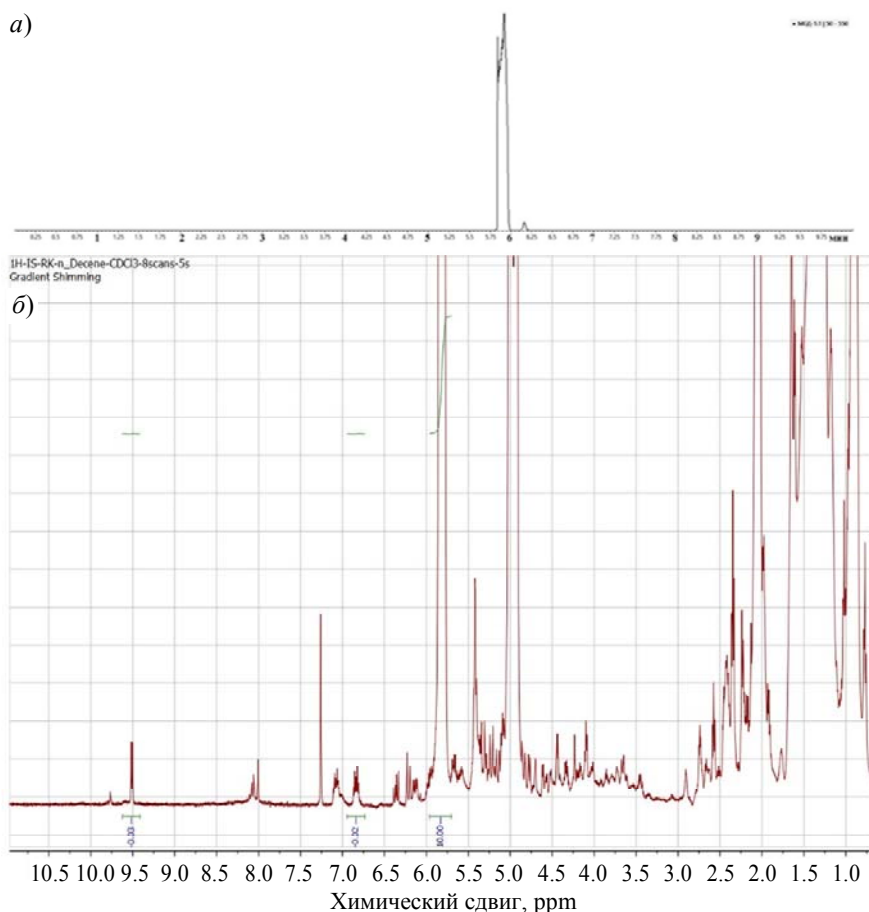


Рис. 1. а) – Хроматограмма и б) увеличенный ^1H ЯМР спектр децена-1, использованного в синтезе

Авторами было установлено, что синтез ККТ сульфида свинца возможен в коммерческом децене-1 российского производства по методике аналогичной ранее нами опубликованной [13]. Было установлено, что замена октадецена-1 на децен-1 не приводит к изменению размера частиц при использовании одинаковых условий проведения реакции, т. е. температуры, времени синтеза и концентраций остальных реагентов. При проведении синтеза при $120\text{ }^\circ\text{C}$ были получены образцы с практически идентичным положением экситонного пика при 1530 нм с FWHM 171 нм в децене-1 и 1525 нм с FWHM 170 в октадецене-1 (рис. 2). Распределение наночастиц по размерам по спектроскопическим данным также не изменилось FWHM 171 в децене-1 и FWHM 170 в октадецене-1. При этом децен-1 даже без дополнительной очистки не ингибирует зародышеобразование и рост нанокристаллов сульфида свинца.

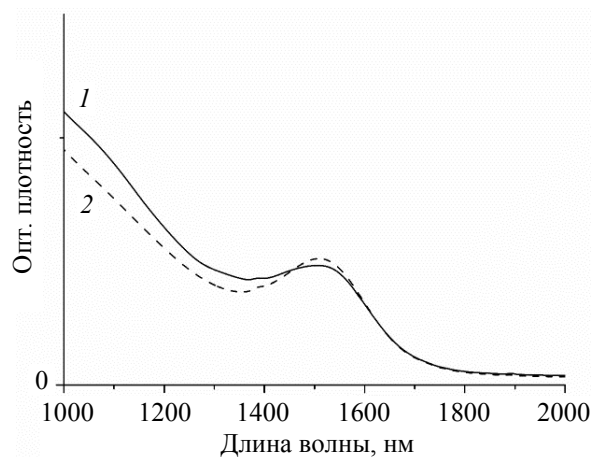


Рис. 2. Спектры поглощения образцов проб ККТ PbS полученных в децене-1 (1) и октадецене-1 (2) при $120\text{ }^\circ\text{C}$

Варьируя температуру проведения синтеза от $80\text{ }^\circ\text{C}$ до $120\text{ }^\circ\text{C}$ можно получить частицы с положением максимума экситонного пика от 1170 нм при $80\text{ }^\circ\text{C}$ до 1530 нм при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3). В спектре наночастиц, полу-

ченных при 100 и 120 °С, наблюдается ярко выраженный экситонный пик с FWHM 173 и 171 нм. В образце, полученном при 80 °С экситонный пик слабо выражен.

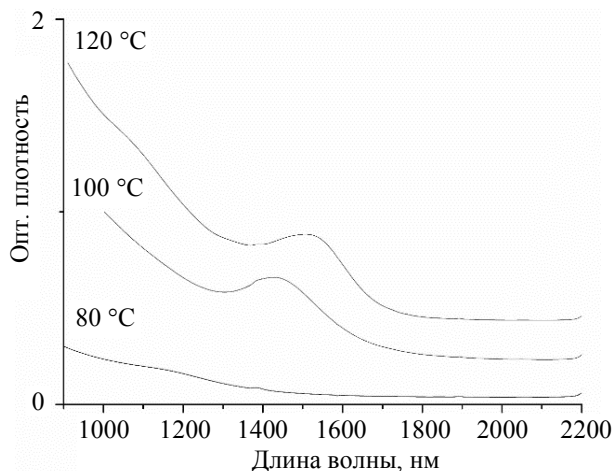


Рис. 3. Спектры поглощения образцов проб ККТ PbS полученных в децане-1 при разных температурах: 1 – 80 °С; 2 – 100 °С; 3 – 120 °С

Для реакции, проведенной при 100 °С была исследована кинетика (рис. 4). Как и для аналогичной системы, на основе оксида свинца в олеиновой кислоте в октадецене наибольший рост наблюдается в первые две минуты синтеза и первый образец обладает первым экситонным пиком поглощения при 1350 нм. Пробы при 8 и 15 минутах показали незначительный рост до 1440 и 1480 нм соответственно. Наблюдаемый экситонный пик поглощения пробы 15 минут более ярко выражен по сравнению с более ранними пробами с FWHM 180 нм.

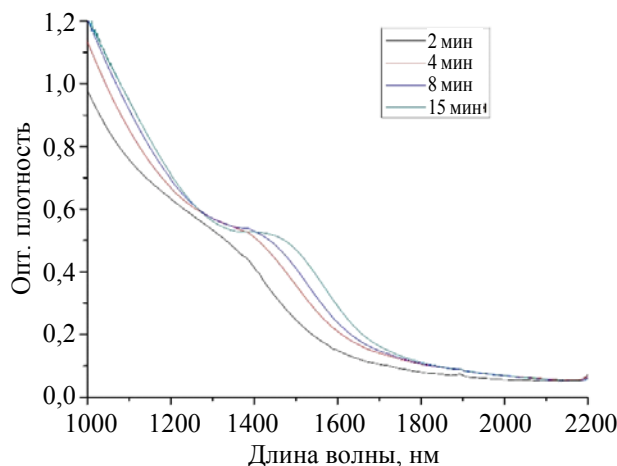
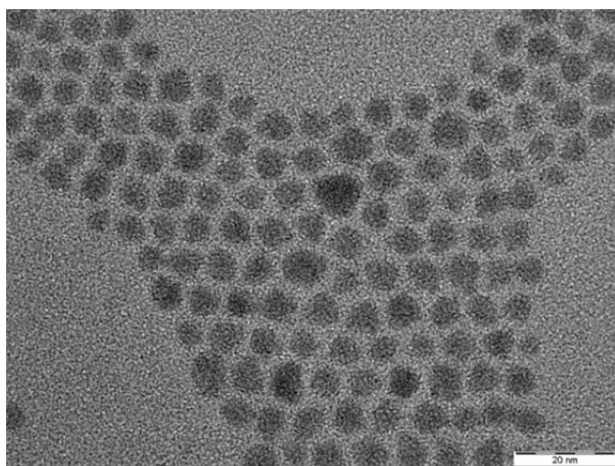


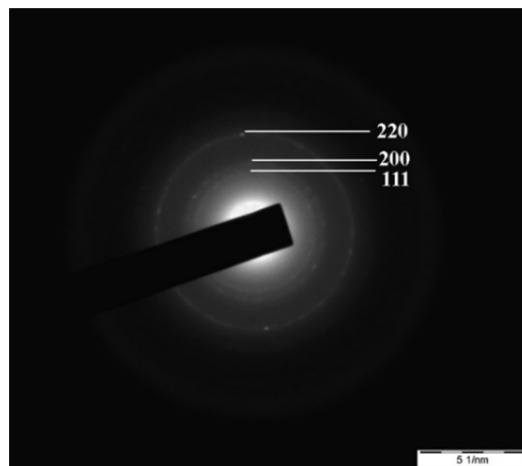
Рис. 4. Спектры поглощения образцов проб ККТ PbS, отобранных в процессе синтеза при температуре 100 °С в моменты времени: 1 – 2 мин; 2 – 4 мин; 3 – 8 мин; 4 – 15 мин после смешения реагентов

Наночастицы PbS, полученные этим методом при температуре 100 °С, обладают сферической формой. Для определения кристаллической фазы нанокристаллов был использован метод дифракции электронов в выбранной области SAED (рис. 5а, б). В электронограмме SAED наблюдаются рефлексы от плоскостей (111), (200) и (220), характерные для кубической сингонии, подтверждающие структуру галенита [17]. Эти ККТ PbS имеют средний диаметр 5,5 нм по данным ПЭМ, что хорошо согласуется с измеренными спектрами поглощения и расчетом размеров с использованием соотношения между энергией перехода и диаметром наночастицы [18]:

$$E_0 = 0,41 + \frac{1}{0,0252d^2 + 0,283d}$$



а)



б)

Рис. 5. ПЭМ микрофотография и SAED-электронограмма квантовых точек PbS, полученных при температуре 120 °С

Измерение ИК-Фурье спектров тонкой пленки ККТ PbS, полученной при испарении растворителя из пленки золя ККТ PbS на Ge кристаллах приставки МНПВО показали (рис. 6), что наиболее интенсивные сигналы несимметричных и симметричных колебаний CH_2 групп наблюдаются при 2923 см^{-1} и 2854 см^{-1} . Сигналы средней интенсивности 1525 см^{-1} и 1403 см^{-1} , отвечают асимметричным и симметричным колебаниям карбоксилат-аниона COO^- олеиновой кислоты из лигандной оболочки. Наличие двух пиков карбоксил-аниона в спектре квантовых точек свидетельствует о бидентантной координации олеата на поверхности ККТ PbS. Таким образом, данные Фурье-ИК-спектроскопии подтверждают наличие олеиновой кислоты в лигандной оболочке ККТ PbS наночастиц и ее координацию.

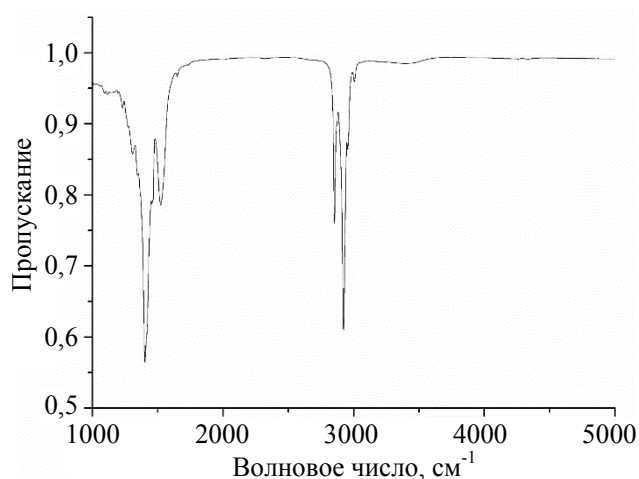


Рис. 6. ИК-Фурье спектр МНПВО тонкой пленки ККТ PbS

Заключение

В рамках работы впервые показано, что децен-1 может быть использован для получения наночастиц и в частности ККТ PbS в качестве растворителя. Было установлено, что подходит коммерческий децен-1 квалификации чистый российского производства, содержащий ароматические углеводороды в качестве примесей. Используя разработанную нами методику, можно получать образцы ККТ PbS с первым экситонным пиком в диапазоне длин волн от 1170 до 1530 нм. Показано, что варьируя температуру проведения реакции можно варьировать размеры получаемых ККТ

PbS, при этом распределение по размерам не сильно меняется от температуры. С помощью ИК-Фурье спектроскопии был показан состав лигандной оболочки полученных ККТ.

Авторы выражают благодарность Пилипенко П. Н. за хроматограмму децена-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ №23-23-00300.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономаренко В. П., Попов В. С., Шуклов И. А., Иванов В. В., Разумов В. Ф. / Успехи химии. 2024. Т. 93. С. RCR5113.
2. Шуклов И. А., Разумов В. Ф. / Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 379.
3. Hinds S., Klem E., Gregory C., Hilton A., Hames G., Violette K. / Infrared Technology and Applications XLVI. SPIE. 2020. Vol. 11407. P. 11–19.
4. Bullen C. R., Mulvaney P. / Nano Letters. 2004. Vol. 4. № 12. P. 2303–2307.
5. Antanovich A., Prudnikau A., Artemyev M. / The Journal of Physical Chemistry C. 2014. Vol. 118. № 36. P. 21104–21109.
6. Lucey D. W., MacRae D. J., Furis M., Sahoo Y., Cartwright A. N., Prasad P. N. / Chemistry of Materials. 2005. Vol. 17. № 14. P. 3754–3762.
7. Li Z., Ji Y., Xie R., Grisham S. Y., Peng X. / Journal of the American Chemical Society. 2011. Vol. 133. № 43. P. 17248–17256.
8. Chen O., Chen X., Yang Y., Lynch J., Wu H., Zhuang J., Cao Y. C. / Angewandte Chemie International Edition. 2008. Vol. 47. № 45. P. 8638–8641.
9. Evans C. M., Evans M. E., Krauss T. D. / Journal of the American Chemical Society. 2010. Vol. 132. № 32. P. 10973–10975.
10. Baranov D., Lynch M. J., Curtis A. C., Carollo A. R., Douglass C. R., Mateo-Tejada A. M., Jonas D. M. / Chemistry of Materials. 2019. Vol. 31. № 4. P. 1223–1230.
11. Ganeev R. A., Shuklov I. A., Zvyagin A. I., Dyomkin D. V., Bocharova S. I., Popov V. S., Toknova V. F., Lizunova A. A., Ovchinnikov O. V., Razumov V. F. / Optical Materials. 2021. Vol. 121. P. 111499.
12. Shuklov I. A., Toknova V. F., Lizunova A. A., Razumov V. F. / Materials Today Chemistry. 2020. Vol. 18. P. 100357.
13. Shuklov I. A., Toknova V. F., Demkin D. V., Lapushkin G. I., Nikolenko L. M., Lizunova A. A., Brichkin S. B., Vasilets V. N., Razumov V. F. / High Energy Chemistry. 2020. Vol. 54. № 3. P. 183–188.
14. Шуклов И. А., Демкин Д. В., Коновичева В. А., Попов В. С., Разумов В. Ф. / Прикладная физика. 2022. № 6. С. 35–42.
15. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry / Elvers B.: Verlag Chemie Hoboken. – NJ, 1991.
16. Brennan J. A. / Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1980. Vol. 19. № 1. P. 2–6.

17. Beygi H., Sajjadi S. A., Babakhani A., Young J. F., van Veggel F. C. J. M. / Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 457. P. 1–10.

18. Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., Martins J. C., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., Hens Z. / ACS Nano. 2009. Vol. 3. P. 3023.1

PACS: 85.60.–g

Synthesis of lead sulfide colloidal quantum dots in Decene-1 as a solvent

I. A. Shuklov, D. V. Dyomkin and O. V. Vershinina

Moscow Institute of Physics and Technology
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

Received 2.10.2024; revised 24.01.2025; accepted 29.01.2025

The new approach to the synthesis of lead sulfide colloidal quantum dots was developed, applying decene-1 as a solvent for the synthesis of nanocrystals. PbS CQDs with maximum of excitonic absorption peak in near-IR range from 1.17 to 1.53 mkm. The impact of temperature and reaction time on the optical properties of synthesized PbS colloidal quantum dots was studied in detail.

Keywords: lead sulfide; hot-injection synthesis; precursor; quantum dots.

REFERENCES

1. Ponomarenko V. P., Popov V. S., Shuklov I. A., Ivanov V. V. and Razumov V. F., Russ. Chem. Rev. **93**, RCR5113 (2024).
2. Shuklov I. A. and Razumov V. F., Russ. Chem. Rev. **89**, 379 (2020).
3. Hinds S., Klem E., Gregory C., Hilton A., Hames G. and Violette K., Infrared Technology and Applications XLVI. SPIE **11407**, 11–19 (2020).
4. Bullen C. R. and Mulvaney P., Nano Letters **4** (12), 2303–2307 (2004).
5. Antanovich A., Prudnikau A. and Artemyev M., The Journal of Physical Chemistry C **118** (36), 21104–21109 (2014).
6. Lucey D. W., MacRae D. J., Furis M., Sahoo Y., Cartwright A. N. and Prasad P. N., Chemistry of Materials **17** (14), 3754–3762 (2005).
7. Li Z., Ji Y., Xie R., Grisham S. Y. and Peng X., Journal of the American Chemical Society **133** (43), 17248–17256 (2011).
8. Chen O., Chen X., Yang Y., Lynch J., Wu H., Zhuang J. and Cao Y. C., Angewandte Chemie International Edition **47** (45), 8638–8641 (2008).
9. Evans C. M., Evans M. E. and Krauss T. D., Journal of the American Chemical Society **132** (32), 10973–10975 (2010).
10. Baranov D., Lynch M. J., Curtis A. C., Carollo A. R., Douglass C. R., Mateo-Tejada A. M. and Jonas D. M., Chemistry of Materials **31** (4), 1223–1230 (2019).
11. Ganeev R. A., Shuklov I. A., Zvyagin A. I., Dyomkin D. V., Bocharova S. I., Popov V. S., Toknova V. F., Lizunova A. A., Ovchinnikov O. V. and Razumov V. F., Optical Materials **121**, 111499 (2021).
12. Shuklov I. A., Toknova V. F., Lizunova A. A. and Razumov V. F., Materials Today Chemistry **18**, 100357 (2020).
13. Shuklov I. A., Toknova V. F., Demkin D. V., Lapushkin G. I., Nikolenko L. M., Lizunova A. A., Brichkin S. B., Vasilets V. N. and Razumov V. F., High Energy Chemistry **54** (3), 183–188 (2020).
14. Shuklov I. A., Dyomkin D. V., Konavicheva V. A., Popov V. S. and Razumov V. F., J. Commun. Technol. Electron. **68** (2), S184–S189 (2023).
15. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Elvers B.: Verlag Chemie Hoboken, NJ, 1991.
16. Brennan J. A., Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development **19** (1), 2–6 (1980).
17. Beygi H., Sajjadi S. A., Babakhani A., Young J. F., van Veggel F. C. J. M., Appl. Surf. Sci. **457**, 1–10 (2018).
18. Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., Martins J. C., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G. and Hens Z., ACS Nano **3**, 3023.1 (2009).