

УДК 621.  
EDN: KSQPZI

PACS: 85.60.–g

**Новый прекурсор серы для синтеза экологически безопасных коллоидных квантовых точек  $\text{CuInS}_2$** © И. А. Шуклов\*, А. В. Серая, А. Ю. Шалагин, В. В. Лим, Т. Миленкович,  
О. В. Вершинина, В. О. Яковлев, В. С. Попов, В. В. Иванов

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
г. Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия  
\* E-mail: shuklov.ia@mipt.ru

Статья поступила в редакцию 29.11.2024; после доработки 4.02.2025; принята к публикации 10.02.2025  
Шифр научной специальности: 1.3.11

**Разработан новый прекурсор серы, полученный при растворении элементарной серы в децене-1 при повышенных температурах и давлениях. Детально исследован синтез экологически безопасных коллоидных квантовых точек  $\text{CuInS}_2$  для видимого диапазона с использованием данного прекурсора. Проведено сравнение прекурсоров индия, различных температурных и концентрационных режимов синтеза. Для полученных образцов наночастиц проведена характеристика их состава и спектральных характеристик. Продемонстрирована возможность использования этого прекурсора серы для получения наночастиц  $\text{AgInS}_2$ . На основе полученных материалов получены тонкие пленки и продемонстрирована принципиальная возможность создания фоточувствительных структур.**

**Ключевые слова:** меди индия сульфид, высокотемпературный коллоидный синтез, прекурсор, квантовые точки.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-2-21-30

Возможность удобного направленного изменения спектрального диапазона чувствительности и простота нанесения коллоидных растворов квантовых точек на подложки делают их особенно интересными для применений в электронике [1, 2]. В частности, применение коллоидных квантовых точек для видимого диапазона уже достигло коммерческих применений [3]. Мониторы телевизоров и компьютеров по технологии QLED можно найти в супермаркетах электроники. Оптимизация этой технологии позволила снизить стоимость устройств и обеспечить их массовое производство. Синтез ККТ CdSe, используемых в данной технологии в качестве люминофоров, является хорошо отлаженным [4]. При этом существенным недостатком данной технологии является высокая токсичность соеди-

нений кадмия, используемых при производстве ККТ CdSe и возможность загрязнений среды при повреждении устройств на их основе [5, 6]. Это обстоятельство является сильным сдерживающим фактором для производства солнечных батарей на основе ККТ CdSe.

В качестве альтернативы ККТ CdSe может использоваться ряд других нанокристаллов с поглощением в видимом диапазоне спектра – на основе менее токсичных и более экологически безопасных неорганических материалов, например, перовскитов  $\text{CsPbX}_3$  или тройных халькогенидов индия I-III-VI типа  $\text{MInZ}_2$  ( $M = \text{Cu, Ag, Z = S, Se, Te}$ ) с кристаллической структурой халькопирита. При этом перовскиты, обладая хорошими оптическими свойствами, имеют очень низкую стабильность к гидролизу на влажном воздухе с отно-

сительной влажностью 50 % и выше [7, 8]. Высокая чувствительность в влаге является одной из самых главных и сложноразрешимых проблем для внедрения солнечных батарей на основе перовскитов. Тройные халькогениды индия, такие как  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{AgInS}_2$ , выглядят более привлекательным материалом, т. к. они обладают поглощением и люминесценцией в видимом диапазоне и при этом они совершенно не подвержены гидролизу [9]. Также квантовые точки обладают высоким потенциалом для применения в фотокатализе для очистки сточных вод и фоторазложения воды [10].

$\text{CuInS}_2$  обладает шириной запрещенной зоны, оцениваемой в 1,53 эВ, и радиусом экситона Бора 4 нм [11].  $\text{AgInS}_2$  обладает шириной запрещенной зоны, оцениваемой в 1,87 эВ, для объемного материала и радиусом экситона Бора 5,5 нм.

Синтез тройных точек сульфидов индия осуществляется либо сольвотермически, либо методом высокотемпературного коллоидного синтеза. В качестве прекурсоров серы для синтеза наночастиц  $\text{CuInS}_2$  чаще всего используется додекантиол-1 при температурах 220–250 °С [12, 13]. В некоторых случаях были использованы бистриметилсилилсульфид [14], ди-трет-бутил дисульфид [15] и дифенилфосфин сульфид [16]. Все вышеуказанные реагенты – прекурсоры серы, не производятся российской химической промышленностью, что делает поиск эффективных альтернатив привлекательным.

## Результаты и обсуждение

В рамках наших исследований, направленных на поиск альтернативных методов синтеза халькогенидных квантовых точек, были предложены методы получения ККТ  $\text{PbS}$  и  $\text{MTe}$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Zn}$ ) [17, 18].

Для получения квантовых точек сульфидов индия было решено разработать прекурсор серы на основе децена-1 российского производства. Прекурсор на основе элементарного селена растворенного в децене-1 был успешно нами использован в синтезе коллоидных квантовых точек  $\text{HgSe}$  [19]. По аналогии с ним было предложено применить рас-

твор элементарной серы в децене-1. Серная вулканизация каучука элементарной серой и родственные ей полимеризация алкенов в присутствии серы достаточно хорошо изученные процессы [20]. Реагенты на основе растворов серы в более длинноцепочечном алкене, а именно октадецене-1, были ранее использованы в синтезе наночастиц  $\text{PbS}$  [21] и  $\text{CuInS}_2$  [22],  $\text{CdS}$  [23]. К сожалению, октадецен-1 российского производства на данный момент коммерчески недоступен, поэтому мы взяли децен-1.

Внедрение серы по С-Н может происходить при более низких температурах, чем внедрение селена. Действительно, полное растворение серы в децене-1 наблюдается уже при температуре в 120 °С. При этом в полученном растворе серы преобладают полисульфиды, что находит подтверждение в химическом поведении и спектральных характеристиках полученных растворов. Так, при охлаждении растворов, полученных при 150 °С, выделяется элементарная сера, которая снова переходит в раствор при нагревании (рис. 1). Повышение температуры до 170 °С приводит к необратимому растворению серы и растворам с более насыщенной окраской. В то же время в спектре поглощения наблюдаются окрашенные продукты, спектры которых аналогичны спектрам описанных органических полисульфидов [24, 25]. Край поглощения смещается в длинноволновую область в процессе реакции.

Для исследования образования наночастиц  $\text{CuInS}_2$  был выбран прекурсор, образующийся при растворении 0,4 М серы в 10 мл децена-1 при 150 °С. В качестве высокотемпературных аполярных растворителей были протестированы декан и цетан – российского производства. Использование декана ( $T_{\text{кип}} = 174$  °С) позволяет проводить синтезы при температурах до 150 °С, при использовании цетана ( $T_{\text{кип}} = 286$  °С) до 250 °С. Более высокие температуры синтезов не доступны т. к. проведения реакции в токе аргона приводит к удалению растворителя с потоком инертного газа из реакционной смеси при температурах близких к температурам кипения. В качестве исходных индия были протестированы галогениды индия ( $\text{InCl}_3$  и  $\text{InI}_3$ ) и стеарат индия. Галогениды индия вследствие своей высокой

гигроскопичности менее удобны в качестве прекурсоров металлов. Для всех протестированных систем смесь хлорида меди и солей индия образует гомогенные растворы в смеси

олеиламин+алкан при температурах порядка 100 °С. Синтез ККТ CuInS<sub>2</sub> проводился впрыскиванием прекурсора серы к смеси прекурсоров металлов (табл. 1).

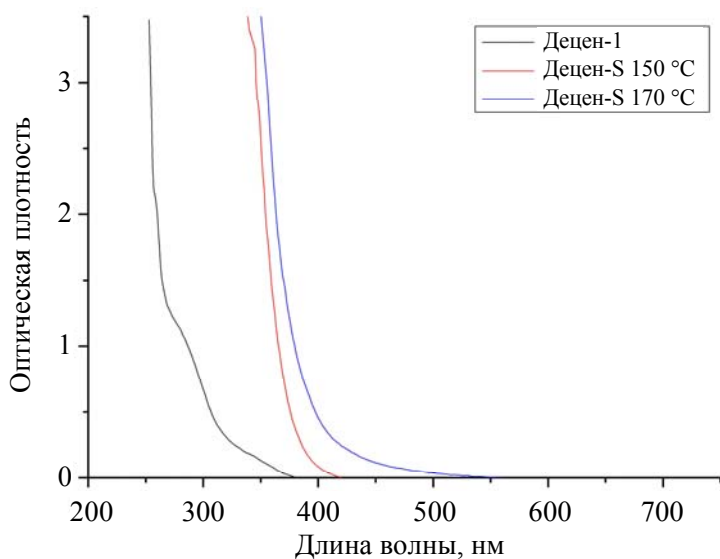


Рис. 1. Спектры поглощения децена и 0,4 М раствора элементарной серы в 1-децене при разных температурах растворения

Таблица 1

Синтезы CuInS<sub>2</sub>, вариация прекурсоров индия

Прекурсор In	Растворитель	Температура, °С	Размер частиц, нм	Стандартное отклонение размера, нм
InCl <sub>3</sub>	декан	150	9,0	2,07
InCl <sub>3</sub>	цетан	150	14,3	2,05
InI <sub>3</sub>	декан	150	4,9	0,84
In(OOCC <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ) <sub>3</sub> (InSt <sub>3</sub> )	декан	150	19	3,30

В качестве прекурсора индия были исследованы хлорид индия, йодид индия и стеарат индия. При постановке синтезов CuInS<sub>2</sub> в однотипных условиях при 150 °С с остановкой реакции после 90 минут, средний размер частиц сильно зависит от прекурсора металла. Размерно-структурные характеристики квантовых точек были определены методами просвечивающей электронной микроскопии. Наименьшим средним диаметром, равным 5 нм, обладали частицы, полученные с йодидом индия. В то время как со стеаратом индия был зафиксирован наибольший средний размер частиц в 19 нм. Также было исследовано влияние среды на средний размер частиц и проведены синтезы в декане и цетане с хлоридом индия в качестве прекурсора. Цетан позволяет проводить синтезы при более высоких

температурах. В декане были получены наночастицы меньшего среднего размера 9 нм, в то же время в цетане в аналогичных условиях средний размер точек составлял 14 нм. Это может быть связано с большой разницей в вязкости этих двух алканов, а именно 0,850 мПа·с для декана и 3,03 мПа·с для цетана. В более вязком растворителе были получены наночастицы большего размера [26]. Значения стандартных отклонений размера наночастиц растет с ростом размера частиц. Стоит отметить, что в силу высокой гигроскопичности галогенидов индия взвешивание этих солей в обычной атмосфере затруднено, в то же время использование стеарата индия не требует специальных условий для взвешивания.

Полученные квантовые точки обладают ярко выраженным максимумом люминесцен-

ции на 540 нм со всеми исследованными прекурсорами, а также при всех исследованных температурах от 110 °С до 150 °С с  $\text{InCl}_3$  в качестве прекурсора (рис. 2а). Схожее поведение было описано ранее для наночастиц  $\text{CuInS}_2$ , синтезированных сольвотермальным способом [27]. Это объясняется тем, что полученные наночастицы обладают размером, превышающим радиус экситона Бора для данного материала. Интенсивность люминесценции зависит от условий реакции.

Форма спектра поглощения зависит от максимального размера частиц и распределения по размерам с краем поглощения порядка 650 нм (рис. 2б). Анализ ПЭМ-изображений (рис. 3а) показал, что полученные наночастицы  $\text{CuInS}_2$  обладают формой тетраэдра и усеченного тетраэдра, что типично для данного ма-

териала. Распределение по размерам (рис. 3б) аппроксимируется логнормальной функцией, средний размер частиц равен около 9 нм.

Картинки электронной дифракции выбранной области (SAED), полученные от наночастиц (рис. 4а), указывают на наличие кристаллической фазы халькопирита  $\text{CuInS}_2$  с тетрагональной сингонией. На дифракционной картине присутствуют рефлексы (112), (204), (312), что соответствует межплоскостным расстояниям 3,196, 1,959, 1,666 Å. В спектре пропускания наблюдаются сигналы валентных колебаний С-Н групп при  $2923 \text{ см}^{-1}$  (метилен) и  $2853 \text{ см}^{-1}$  (метил), а также деформации  $\text{CH}_2$  группы при  $1464 \text{ см}^{-1}$ . Также в ИК-диапазоне наблюдается очень широкий сигнал поглощения, связанный, вероятно, с внутризонным переходом в нанокристаллах.

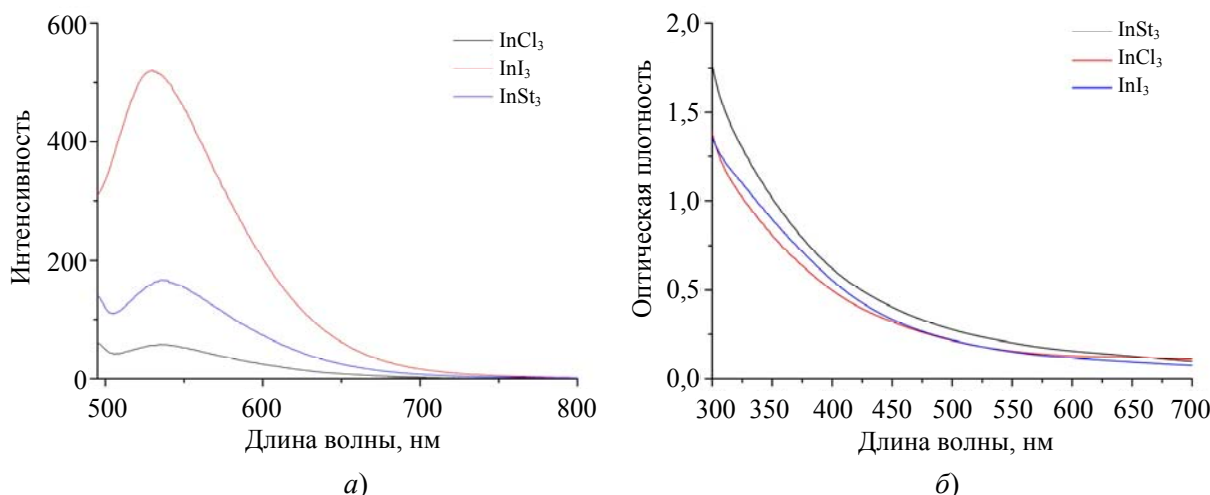


Рис. 2. Спектры а) люминесценции и б) поглощения (видимый диапазон, 300–700 нм) ККТ  $\text{CuInS}_2$ , полученных с использованием разных прекурсоров при 150 °С в декане

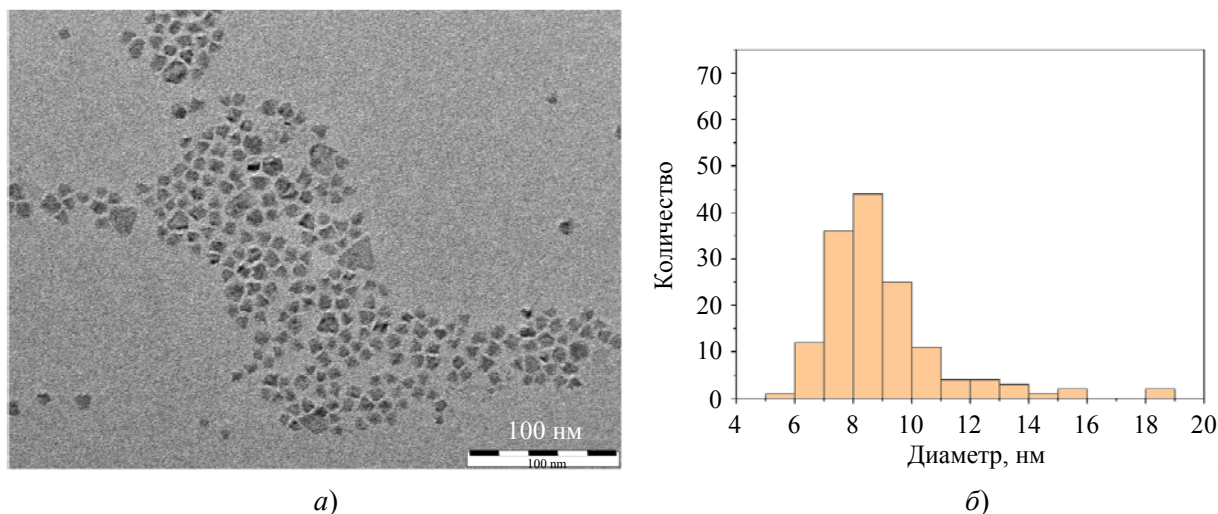
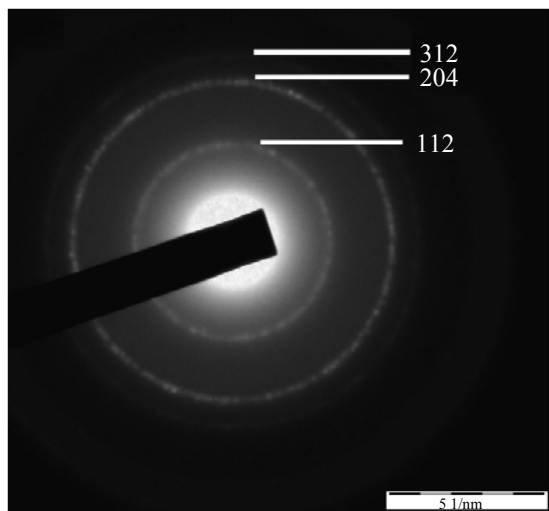


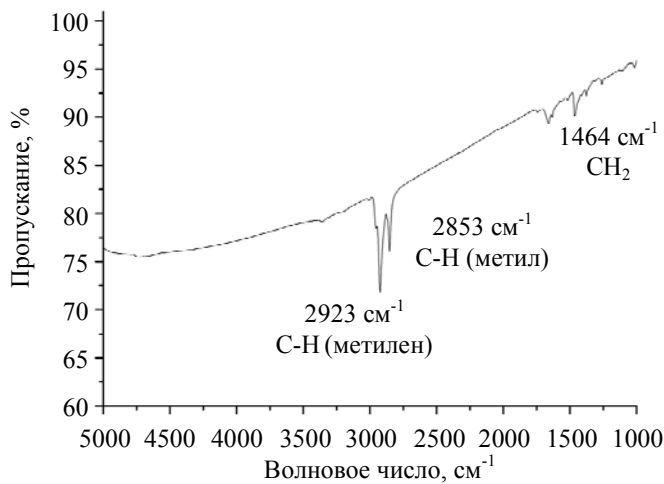
Рис. 3. а) ПЭМ-изображение и б) распределение по размерам ККТ  $\text{CuInS}_2$

На основе полученного золь было изучено создание тонких пленок ККТ. При нанесении на поверхности из стекла или на встречно-штыревые электроды из золота на окисленном кремнии были получены образцы тонких слоев с лигандной оболочкой, замещенной на роданид анионы с использова-

нием  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в изопропанол (рис. 5). Согласно данным АСМ, полученные пленки обладают гладкой, ровной и равномерной поверхностью без выраженных краевых эффектов с наблюдаемой средней шероховатостью в 10 нм при толщине пленки порядка 100 нм.

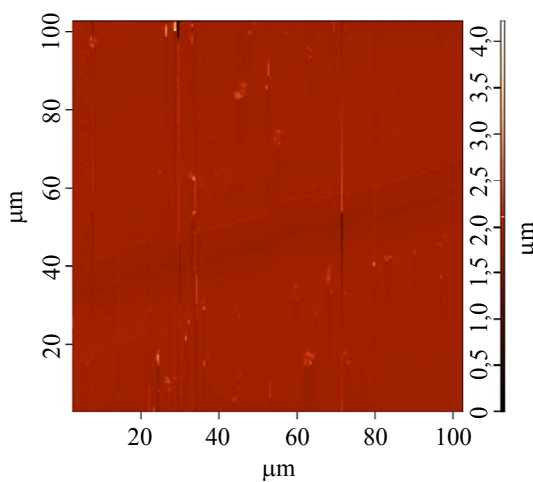


а)

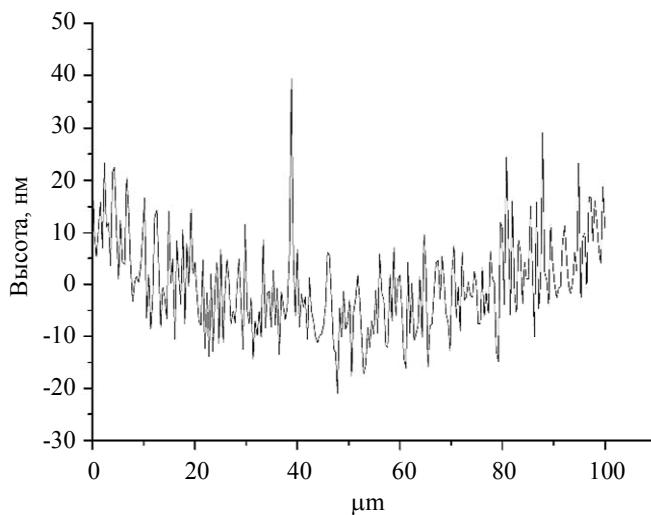


б)

Рис. 4. а) SAED-изображение; б) спектры ИК в диапазоне 5000–1000  $\text{см}^{-1}$ ; наночастиц  $\text{CuInS}_2$



а)



б)

Рис. 5. Изображение поверхности и профиль среза пленки ККТ  $\text{CuInS}_2$ , полученной с заменой лигандов

Измерения фотооткликов проводили на установке собственной разработки, включающей источник-измеритель тока и напряжения Keithley 2636 В, при ортогональной засветке образца от светодиода на длине волны 405 нм. В ходе измерений ячейка с образцом продувалась аргоном для исключения эффектов, свя-

занных с влиянием окружающей атмосферы. При измерениях фиксировались значения тока, протекающего через одиночный фоторезистор, от времени при постоянном напряжении на образце, равном 1 В. Продолжительность засветки составляла 30 с при скважности 2 (рис. 6).

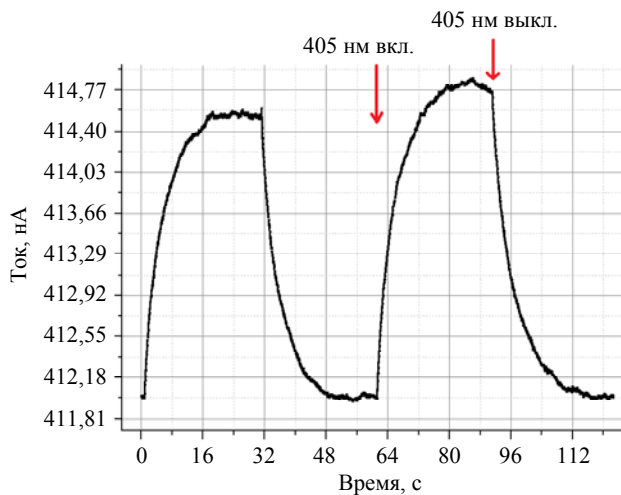


Рис. 6. Характерный вид зависимости тока от времени при включении и выключении засветки от источника 405 нм

Среднее значение амплитуды фототока для образца составила 2,5 нА. Ампер-ваттная чувствительность составила в среднем 19,5 мкА/Вт. Время нарастания (время увеличения фототока с уровня 10 % до уровня 90 % от максимума) и время спада (время уменьшения фототока с уровня 90 % до уровня 10 % от максимума) фототока:

$$t_{0,1-0,9} = 10,8 \text{ с}$$

$$t_{0,9-0,1} = 9,21 \text{ с}$$

Полученные высокие значения времени нарастания и спада, как правило, не характерны для процессов детектирования по фотонному механизму и могут иметь вклад параллельно протекающих тепловых процессов.

Разработанная методика синтеза наночастиц  $\text{CuInS}_2$  была использована в синтезе наночастиц  $\text{AgInS}_2$ . Было установлено, что в случае серебра методика менее общая, чем для меди. Для синтеза данных наночастиц невозможно использовать галогениды индия в качестве прекурсора, т. к. в условиях реакции они образуют нерастворимые галогениды серебра. При использовании смеси стеарата индия и серебра могут быть получены коллоидные наночастицы  $\text{AgInS}_2$  с максимумом пика поглощения на 585 нм. Изменяя время реакции, можно варьировать оптические свойства, получаемых нанокристаллов (рис. 7).

Планируется дальнейшее исследование применения данного прекурсора для синтеза нанокристаллов халькопиритов  $\text{AB}_2\text{S}_2$ , где  $A = \text{Cu, Ag}$ ;  $B = \text{Ga, In, Bi}$ .

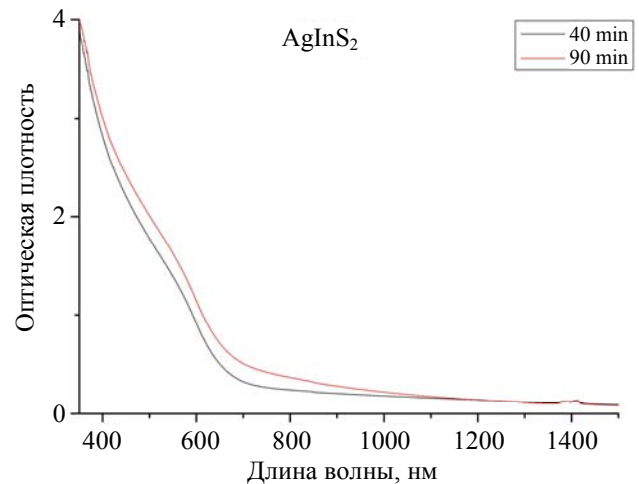


Рис. 7. Спектры поглощения  $\text{AgInS}_2$ , полученные при 150 °C

## Экспериментальная часть

### Реактивы.

Следующие химикаты были использованы в синтезе ККТ  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{AgInS}_2$  без дополнительной очистки: хлорид меди (99 %, Ланхит), хлорид индия (99 %, Ланхит), йодид индия (99 %, Ланхит), сера (99,99999 %, ре-ахим), децен-1 (90 %, Вектон), нитрат серебра (хч, Вектон), гексан (99 % HPLC grade, MacronFineChemicals) и этанол (reagent grade, Khimmed), декан (осч, компонент-реактив), цетан (осч, компонент-реактив), олеиламин (80–90 %, Acros), который был высушен нагревом (100 °C) при пониженном давлении (1 мбар). Стеарат индия был получен по литературной методике из металлического индия [28]. Стеарат серебра был получен из нитрата серебра [29].

### Методы измерений.

Для исследования размеров, морфологии и структуры наночастиц использовался просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM-2100 производства компании JEOL (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Анализ кристаллической структуры проводился путем сопоставления межплоскостных расстояний, измеренных по полученным SAED-изображениям, со значениями из базы данных для кристаллических структур. Оптические свойства оценивались методами спектро-фотометрии с помощью спектро-фотометра (JASCO V-770, JACSO) и методом спектрометрии на ИК Фурье спектромет-

ре (Spectrum 100, PerkinElmer) с приставкой много-кратного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), оснащённой призмами из Ge и ZnSe (угол падения  $45^\circ$ , число отражений 25), источник-измеритель Keithley 4200A-SCS, лазер 405 нм. С помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT SolverPRO в полуконтактном режиме была исследована морфология поверхности тонких пленок.

#### *Получение прекурсора серы*

Элементарную серу 0,4 ммоль (128 мг) поместили в толстостенный стеклянный реактор вместе с 10 мл 1-децена. Реакционную смесь нагревали при  $150^\circ\text{C}$  в масляной бане при перемешивании в течение 1 часа. Полученный светло-желтый раствор использовался в качестве прекурсора серы в синтезе нанокристаллов.

*Общая методика синтез ККТ  $\text{CuInS}_2$  на основе галогенидов индия.*

$\text{CuCl}$  (2,97 мг, 0,03 ммоль) и  $\text{InX}_3$  (0,03 ммоль, 6,7 мг  $\text{InCl}_3$  или 14,8 мг  $\text{InI}_3$ ) растворили в смеси 0,2 мл олеиламина и 5 мл декана. Полученную смесь нагревали в токе аргона при  $110^\circ\text{C}$  в течение 60 мин с образованием гомогенного раствора. Полученную смесь разбавили деканом до 30 мл и нагрели до  $150^\circ\text{C}$ . Раствор серы в децене-1 (7 мл) впрыскивается при заданной температуре.

После впрыска прекурсора серы температура реакционной смеси падает и поддерживается на необходимом уровне температуры синтеза. Реакционная смесь по ходу реакции приобретает коричневую окраску. Через 90 мин колба погружается в ледяную баню. Наночастицы  $\text{CuInS}_2$  выделяются при помощи трехкратного переосаждения. Выделение и очистка ККТ осуществлялась посредством добавления смеси метанол:изопропанол 1:2 с последующим центрифугированием и редиспергированием в тетрахлорэтилене для характеристики.

*Методика синтез ККТ  $\text{CuInS}_2$  на основе стеарата индия.*

$\text{CuCl}$  (2,97 мг, 0,03 ммоль) и стеарат индия (0,03 ммоль, 6,7 мг  $\text{InCl}_3$  или 14,8 мг  $\text{InI}_3$ ) растворили в смеси 0,2 мл олеиламина и 5 мл декана. Полученную смесь нагревали в токе аргона при  $110^\circ\text{C}$  в течении 60 мин с образо-

ванием гомогенного раствора. Полученную смесь разбавили деканом до 30 мл и нагрели до  $150^\circ\text{C}$ . Раствор серы в децене-1 (7 мл) впрыскивается при заданной температуре.

После впрыска прекурсора серы температура реакционной смеси падает и поддерживается на необходимом уровне температуры синтеза. Реакционная смесь по ходу реакции приобретает коричневую окраску. Через 90 мин колба погружается в ледяную баню. Наночастицы  $\text{CuInS}_2$  выделяются при помощи трехкратного переосаждения. Выделение и очистка ККТ осуществлялась посредством добавления смеси метанол:изопропанол 1:2 с последующим центрифугированием и редиспергированием в тетрахлорэтилене для характеристики.

#### *Методика синтез ККТ $\text{AgInS}_2$ .*

Стеарат серебра (11,8 мг, 0,03 ммоль) и стеарат индия (29,1 мг, 0,03 ммоль) растворили в смеси 0,6 мл олеиламина и 2 мл декана. Полученную смесь нагревали в токе аргона при  $110^\circ\text{C}$  в течение 60 мин с образованием гомогенного раствора. Полученную смесь разбавили 22 мл декана и нагрели до  $150^\circ\text{C}$ . Раствор серы в децене-1 (0,4 М, 6 мл) впрыскивается при  $150^\circ\text{C}$ . После впрыска прекурсора серы температура реакционной смеси падает и поддерживается на необходимом уровне температуры синтеза. Реакционная смесь приобретает коричневую окраску в течении реакции. Через 90 мин колба погружается в ледяную баню. Наночастицы  $\text{AgInS}_2$  выделяются при помощи трехкратного переосаждения. Выделение и очистка ККТ осуществлялась посредством добавления смеси метанол:изопропанол 1:2 с последующим центрифугированием и редиспергированием в н-гексане.

*Методика изготовления фоторезистора на основе ККТ  $\text{CuInS}_2$*

50 мкл золя коллоидных квантовых точек  $\text{CuInS}_2$  с концентрацией 10 мг/мл в гексане были нанесены на встречно-штыревые электроды методом спин-коатинг (скорость 4000 оборотов/мин, время 45 с). Замена лигандов проводилась нанесением 100 мкл подготовленного раствора тиоцианата аммония с концентрацией 20 мг/мл в изопропанол в неподвижную подложку с последующим

ускорением до 4000 оборотов/мин методом спин-коатинг (время 45 с). Избыток роданида и продукты реакции удалялись нанесением 100 мкл изопропанола на подложку методом спин-коатинг (скорость 4000 оборотов/мин, время 45 с). Для достижения требуемой толщины процедура нанесения и замены повторялась.

### Заключение

Впервые был получен прекурсор серы при растворении серы в децене-1 при повышенной температуре. Было проведено исследование его оптических свойств и состава с помощью спектрофотометрии. Было показано, что новый прекурсор серы может применяться для получения коллоидных квантовых точек халькопиритов индия ( $\text{CuInS}_2$  и  $\text{AgInS}_2$ ). Полученные коллоидные нанокристаллы имеют потенциал заменить экологически проблематичные ККТ селенида кадмия в мониторах и других фотоэлектронных устройствах, а также для применений в фотокатализе.

В качестве прекурсора индия практически целесообразнее использовать стеарат индия, в силу его очень низкой гигроскопичности по сравнению с галогенидами индия. Полученные нанокристаллы  $\text{CuInS}_2$  обладают максимумом в спектре эмиссии в видимом диапазоне на 540 нм. На основе полученных нанокристаллов были созданы фоточувствительные элементы фоторезистивного типа, с ампер-ваттной чувствительностью в 19,5 мкА/Вт при засветке образца на длине волны 405 нм.

Работа выполнена при поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках соглашения  
№ 075-03-2024-107 от 17.01.2024 г.  
(проект № FSMG-2024-0009).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ponomarenko V. P., Popov V. S., Shuklov I. A., Ivanov V. V., Razumov V. F. / Russ. Chem. Rev. 2024. Vol. 93. № 4. P. RCR5113.
2. Shuklov I. A., Razumov V. F. / Russ. Chem. Rev. 2020. Vol. 89. № 3. P. 379.

3. Shu Y., Lin X., Qin H., Hu Z., Jin Y., Peng X. / Angewandte Chemie. 2020. Vol. 132. № 50. P. 22496–22507.
4. Pu Y., Cai F., Wang D., Wang J.-X., Chen J.-F. / Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018. Vol. 57. № 6. P. 1790–1802.
5. Chakraborty D., Ethiraj K. R., Chandrasekaran N., Mukherjee A. / Environmental Pollution. 2021. Vol. 270. P. 116049.
6. Sharma V. K., McDonald T. J., Sohn M., Anquandah G. A. K., Pettine M., Zboril R. / Chemosphere. 2017. Vol. 188. P. 403–413.
7. Kore B. P., Jamshidi M., Gardner J. M. / Materials Advances. 2024. Vol. 5. № 6. P. 2200–2217.
8. Zhou C., Tarasov A. B., Goodilin E. A., Chen P., Wang H., Chen Q. / Journal of Energy Chemistry. 2022. Vol. 65. P. 219–235.
9. Yang W., Gong X., Chang J. / Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2016. Vol. 16. № 3. P. 2172–2183.
10. Coughlan C., Ibáñez M., Dobrozhan O., Singh A., Cabot A., Ryan K. M. / Chemical Reviews. 2017. Vol. 117. № 9. P. 5865–6109.
11. Czekelius C., Hilgendorff M., Spanhel L., Bedja I., Lerch M., Müller G., Bloeck U., Su D.-S., Giersig M. / Advanced Materials. 1999. Vol. 11. № 8. P. 643–646.
12. Zhong H., Zhou Y., Ye M., He Y., Ye J., He C., Yang C., Li Y. / Chemistry of Materials. 2008. Vol. 20. № 20. P. 6434–6443.
13. Rahman A., Jennings J. R., Khan M. M. / Materials Science in Semiconductor Processing. 2024. Vol. 169. P. 107930.
14. Niezgodna J. S., Harrison M. A., McBride J. R., Rosenthal S. J. / Chemistry of Materials. 2012. Vol. 24. № 16. P. 3294–3298.
15. Norako M. E., Franzman M. A., Brutchey R. L. / Chemistry of Materials. 2009. Vol. 21. № 18. P. 4299–4304.
16. Yu K., Ng P., Ouyang J., Zaman M. B., Abulrob A., Baral T. N., Fatehi D., Jakubek Z. J., Kingston D., Wu X., Liu X., Hebert C., Leek D. M., Whitfield D. M. / ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. Vol. 5. № 8. P. 2870–2880.
17. Shuklov I. A., Mardini A. A., Skabitsky I. V., Dubrovina N. V., Perepukhov A. M., Lizunova A. A., Razumov V. F. / Nano-Structures & Nano-Objects. 2023. Vol. 35. P. 101020.
18. Shuklov I. A., Toknova V. F., Lizunova A. A., Razumov V. F. / Materials Today Chemistry. 2020. Vol. 18. P. 100357.
19. Шуклов И. А., Миленкович Т., Майорова А. В., Вершинина О. В., Иванова В. А., Павлова В. Д., Попов В. С. / Прикладная физика. 2024. № 1. С. 43–50.
20. Mutlu H., Ceper E. B., Li X., Yang J., Dong W., Ozmen M. M., Theato P. / Macromol. Rapid Commun. 2019. Vol. 40. № 1. P. 1800650.
21. McPhail M. R., Weiss E. A. / Chem. Mater. 2014. Vol. 26. № 11. P. 3377–3384.
22. Xia C., Winckelmans N., Prins P. T., Bals S., Gerritsen H. C., de Mello Donegá C. / Journal of the American Chemical Society. 2018. Vol. 140. № 17. P. 5755–5763.



23. Li Z., Ji Y., Xie R., Grisham S. Y., Peng X. / J. Am. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. № 43. P. 17248–17256.
24. Nakabayashi T., Tsurugi J., Yabuta T. / The Journal of Organic Chemistry. 1964. Vol. 29. № 5. P. 1236–1238.
25. Field L. Disulfides and Polysulfides / Organic Chemistry of Sulfur. – Oae S. Boston, MA: Springer US, 1977. P. 303–382.
26. Kim Y. H., Lee J.-S. / ACS Omega. 2022. Vol. 7. № 49. P. 45277–45286.
27. Li T.-L., Teng H. / Journal of Materials Chemistry. 2010. Vol. 20. № 18. P. 3656–3664.
28. Dou Q., Ng K. M. / Powder Technology. 2016. Vol. 301. P. 949–958.
29. Malik W. U., Jain A. K., Jhamb O. P. / J. Chem. Soc. A. 1971. P. 1514–1517.

PACS: 85.60.–g

## New sulfur precursor for the synthesis of environmentally friendly CuInS<sub>2</sub> colloidal quantum dots

I. A. Shuklov\*, A. V. Seraia, A. Yu. Shalagin, V. V. Lim, T. Milenkovich,  
O. V. Verzhinina, V. O. Iakovlev, V. S. Popov and V. V. Ivanov

Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701 Russia

\*E-mail: shuklov.ia@mipt.ru

Received 29.11.2024; revised 4.02.2025; accepted 10.02.2025

***A new sulfur precursor was developed, that prepared by dissolving of elemental sulfur in decene-1 at elevated temperatures and pressures. The synthesis of environmentally friendly colloidal quantum dots CuInS<sub>2</sub> for the visible range using this precursor was studied in detail. Impact of indium precursors, various temperatures as well as concentrations was investigated. The composition and spectral characteristics of the obtained nanoparticle samples were characterized. The utility of sulfur precursor in the synthesis of AgInS<sub>2</sub> nanoparticles was demonstrated. CuInS<sub>2</sub> thin films were prepared and the general possibility to create photosensitive elements was demonstrated.***

**Keywords:** copper indium sulfide, hot injection synthesis, sulfur precursor, colloidal quantum dots.

### REFERENCES

1. Ponomarenko V. P., Popov V. S., Shuklov I. A., Ivanov V. V. and Razumov V. F., Russ. Chem. Rev. **93** (4), RCR5113 (2024).
2. Shuklov I. A. and Razumov V. F., Russ. Chem. Rev. **89** (3), 379 (2020).
3. Shu Y., Lin X., Qin H., Hu Z., Jin Y. and Peng X., Angewandte Chemie **132** (50), 22496–22507 (2020).
4. Pu Y., Cai F., Wang D., Wang J.-X. and Chen J.-F., Industrial & Engineering Chemistry Research. **57** (6), 1790–1802 (2018).
5. Chakraborty D., Ethiraj K. R., Chandrasekaran N. and Mukherjee A., Environmental Pollution **270**, 116049 (2021).
6. Sharma V. K., McDonald T. J., Sohn M., Anquandah G. A. K., Pettine M. and Zboril R., Chemosphere **188**, 403–413 (2017).
7. Kore B. P., Jamshidi M. and Gardner J. M., Materials Advances. **5** (6), 2200–2217 (2024).
8. Zhou C., Tarasov A. B., Goodilin E. A., Chen P., Wang H. and Chen Q., Journal of Energy Chemistry. **65**, 219–235 (2022).
9. Yang W., Gong X. and Chang J., Journal of Nanoscience and Nanotechnology **16** (3), 2172–2183 (2016).
10. Coughlan C., Ibáñez M., Dobrozhan O., Singh A., Cabot A. and Ryan K. M., Chemical Reviews **117** (9), 5865–6109 (2017).
11. Czekelius C., Hilgendorff M., Spanhel L., Bedja I., Lerch M., Müller G., Bloeck U., Su D.-S. and Giersig M., Advanced Materials **11** (8), 643–646 (1999).

12. Zhong H., Zhou Y., Ye M., He Y., Ye J., He C., Yang C. and Li Y., *Chemistry of Materials* **20** (20), 6434–6443 (2008).
13. Rahman A., Jennings J. R. and Khan M. M., *Materials Science in Semiconductor Processing* **169**, 107930 (2024).
14. Niezgodna J. S., Harrison M. A., McBride J. R. and Rosenthal S. J., *Chemistry of Materials* **24** (16), 3294–3298 (2012).
15. Norako M. E., Franzman M. A. and Brutchey R. L., *Chemistry of Materials* **21** (18), 4299–4304 (2009).
16. Yu K., Ng P., Ouyang J., Zaman M. B., Abulrob A., Baral T. N., Fatehi D., Jakubek Z. J., Kingston D., Wu X., Liu X., Hebert C., Leek D. M. and Whitfield D. M., *ACS Applied Materials & Interfaces* **5** (8), 2870–2880 (2013).
17. Shuklov I. A., Mardini A. A., Skabitsky I. V., Dubrovina N. V., Perepukhov A. M., Lizunova A. A. and Razumov V. F., *Nano-Structures & Nano-Objects* **35**, 101020 (2023).
18. Shuklov I. A., Toknova V. F., Lizunova A. A. and Razumov V. F., *Materials Today Chemistry* **18**, 100357 (2020).
19. Shuklov I. A., Milenkovich T., Majorova A. V., Vershinina O. V., Ivanova V. A., Pavlova V. D. and Popov V. S., *Applied Physics*, № 1, 43–50 (2024) [in Russian].
20. Mutlu H., Ceper E. B., Li X., Yang J., Dong W., Ozmen M. M. and Theato P., *Macromol. Rapid Commun.* **40** (1), 1800650 (2019).
21. McPhail M. R. and Weiss E. A., *Chem. Mater.* **26** (11), 3377–3384 (2014).
22. Xia C., Winckelmans N., Prins P. T., Bals S., Gerritsen H. C. and de Mello Donegá C., *Journal of the American Chemical Society* **140** (17), 5755–5763 (2018).
23. Li Z., Ji Y., Xie R., Grisham S. Y. and Peng X., *J. Am. Chem. Soc.* **133** (43), 17248–17256 (2011).
24. Nakabayashi T., Tsurugi J. and Yabuta T., *The Journal of Organic Chemistry* **29** (5), 1236–1238 (1964).
25. Field L. *Disulfides and Polysulfides. Organic Chemistry of Sulfur.* Oae S. Boston, MA: Springer US, 1977, pp. 303–382.
26. Kim Y. H. and Lee J.-S., *ACS Omega* **7** (49), 45277–45286 (2022).
27. Li T.-L. and Teng H., *Journal of Materials Chemistry* **20** (18), 3656–3664 (2010).
28. Dou Q. and Ng K. M., *Powder Technology* **301**, 949–958 (2016).
29. Malik W. U., Jain A. K. and Jhamb O. P., *J. Chem. Soc. A* 1514–1517 (1971).

#### Об авторах

**Шуклов Иван Алексеевич**, ведущий научный сотрудник, доцент, Dr. rer. nat., Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: shuklov.ia@mipt.ru. SPIN-код РИНЦ 4060-7233, Author ID 1146575

**Серая Александра Валерьевна**, инженер, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: seraiaaleksandra@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 8568-5395, Author ID 1288527

**Лим Владимир Валерьевич**, техник, бакалавр, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: lim.vv@mipt.ru

**Шалагин Александр Юрьевич**, техник, бакалавр, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: shalagin.au@mipt.ru. SPIN-код РИНЦ 9769-2552

**Миленкович Теодора**, младший научный сотрудник, аспирант, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: tmilenkovich@mail.ru.

**Вершинина Олеся Валерьевна**, младший научный сотрудник, аспирант, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: seraia.ov@phystech.edu.

**Яковлев Виктор Олегович**, младший научный сотрудник, магистр, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: iakovlev.vo@mipt.ru

**Попов Виктор Сергеевич**, заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник, доцент, к.х.н., Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: popov.vs@mipt.ru. SPIN-код РИНЦ 1128-2332, Author ID 625948

**Иванов Виктор Владимирович**, главный научный сотрудник, профессор, д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН. Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: Ivanov.vv@mirt.ru. SPIN-код РИНЦ 1856-3914, Author ID 19128