ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 3, с. 200–205

ФОТОНИКА

УДК 544.774.4:535.215.4

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА В СМЕСИ ОЛЕИЛАМИНА И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. И. А. Шуклов[a, *], В. Ф. Токнова[a], Д. В. Демкин[a], Г. И. Лапушкин[a], Л. М. Николенко[a, b], А. А. Лизунова[a], С. Б. Бричкин[a, b], В. Н. Василец[a, d], В. Ф. Разумов[a, b, c]

[a]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

[b]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

[c]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, 119991 Россия

[d]Филиал Федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук им. Н.Н. Семёнова, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.
После доработки 28.11.2019 г.
Принята к публикации 27.12.2019 г.

Предложен новый подход к синтезу коллоидных квантовых точек сульфида свинца, в котором используется смесь олеиновой кислоты с олеиламином. Получены ККТ PbS с длинноволновым экситонным пиком в диапазоне от 1.7 до 2.05 мкм. Исследовано влияние температуры, времени проведения реакции и соотношения прекурсоров свинца и серы на спектральные характеристики получаемых квантовых точек PbS.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, сульфид свинца, олеиламин, зеленая химия, высокотемпературный коллоидный синтез

DOI: 10.31857/S0023119320030146

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид свинца является одним из самых распространенных полупроводниковых веществ, используемых в фотоэлектрических устройствах различного типа, включая ИК-фотодетекторы для ближнего и среднего ИК-диапазона. Одним из важных факторов широкого распространения PbS фотодетекторов явилось то, что их достаточно высокие фотоэлектрические характеристики достигаются на основе простой технологии нанесения тонких поликристаллических пленок, в то время как ИК-фотоприемники на основе кремния, германия, арсенидов индия и галлия, твердых растворов теллуридов кадмия и ртути изготавливаются с использованием сложной технологии эпитаксиального роста монокристаллических пленок.

Новое перспективное направление исследований в этой области связано с применением в фоточувствительных слоях ИК-фотодетекторов коллоидных квантовых точек (**ККТ**) халькогенидов свинца [1–3]. Так в работе [4] сообщается о беспрецедентно высокой обнаружительной способности, равной 1.8×10^{13} Джонс (1 Джонс = 1 см Гц$^{0.5}$ Вт$^{-1}$), полученной на образцах ККТ PbS, в то время как у коммерческих фотодиодов InGaAs эта величина составляет порядка 10^{12} Джонс, при этом был также получен высокий коэффициент усиления фототока порядка 10^2–10^4.

За последние 20–25 лет с момента открытия метода высокотемпературного коллоидного синтеза [5] не только появились новые возможности для синтеза и исследований ККТ, но и перспективы их широкого практического применения стали реальностью [6–10]. Наличие квантово-размерного эффекта в ККТ позволяет плавно варьировать область спектральной чувствительности фотодетектора путем изменения среднего размера наночастиц. Использование ККТ PbS в фотодетекторах, благодаря их достаточно большому боровскому радиусу экситона (18 нм) при ширине запрещенной зоны 0.41 эВ, позволяет изменять положение максимума спектральной фоточувствительности в диапазоне от 800 до 2100 нм при изменении среднего размера наночастиц от 2 до 10 нм.

Один из первых успешных синтезов ККТ PbS был описан в работе [11]. Синтезы ККТ проводят при повышенных температурах в присутствии длинноцепочечных триалкилфосфинов, триалкилфосфиноксидов, алкиламинов и различных алкилфосфоновых кислот, при этом размер и форму ККТ можно варьировать путем изменения концентрации лигандов, температуры реакции и продолжительности роста частиц.

Для синтеза ККТ PbS существует на данный момент множество подходов с использованием разнообразных прекурсоров свинца и серы [3]. Также для получения ККТ PbS могут быть взяты ККТ сульфидов других металлов, в которых проводят замену катионов [12, 13]. Популярным подходом к синтезу ККТ PbS, является использование раствора серы в олеиламине [14]. При этом в качестве прекурсора свинца, как правило, берут галогениды свинца ($PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2), растворенные в том же олеиламине [15, 16]. Этот подход дает ККТ с высокой стабильностью к окислению, но, зачастую, с широким распределением по размерам. Очистка реакционной смеси от избытка $PbCl_2$ также является достаточно трудоемким процессом. ККТ PbS с узким распределением получают селективным осаждением, но при этом существенно снижается химический выход получаемого вещества. Таким образом, разработка альтернативных подходов представляется весьма актуальной.

В данной работе проведены исследования нового подхода к синтезу ККТ PbS в смеси олеиновая кислота и олеиламин, получены зависимости спектральных характеристик ККТ PbS от температуры, времени проведения реакции и соотношения прекурсоров Pb и S.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В синтезе ККТ PbS без дополнительной очистки были использованы следующие химикаты: хлорид свинца (99.99%, Acros), сера (99.99999%, Реахим), олеиновая кислота (90%, Aldrich), октадецен-1 (90%, Aldrich), гексан (99% HPL Cgrade, MacronFineChemicals) и этанол (Reagent grade, Khimmed), олеиламин (80–90%, Acros), который предварительно осушали над KOH.

Методы измерений. Для исследования свойств наночастиц использовали следующие методы и средства измерений: ПЭМ (JEM-2100, JEOL), спектрофотометр (JASCOV-770, JACSO), ИК Фурье спектрометр (Spectrum 100, PerkinElmer) с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), оснащенной призмами из Ge и ZnSe (угол падения 45°, число отражений 25).

Методика синтез ККТ PbS. Прекурсор свинца синтезировали, используя 1 ммоль (0.232 г) PbO, 6 ммоль (1.695 г/1.895 мл) олеиновой кислоты и 2 мл (1.578 г.) октадецена. Полученную смесь дегазировали под вакуумом при комнатной температуре, а затем нагревали при перемешивании в течение 1 ч в токе аргона до оговоренной для каждого эксперимента температуры (110, 130, 150, 170°C) в двугорлой колбе, чтобы сформировать олеат свинца. Прекурсор S синтезируется добавлением 0.33 ммоль (0.0106 г) порошка S в 2.5 мл (2.032 г) олеиламина и нагревом под аргоном до 90°C в сосуде Шленка в течение 1 ч. После этого к прекурсору свинца быстро добавляли раствор серы в олеиламине. После впрыска S в олеиламине температура реакционной смеси падает и поддерживается на необходимом уровне температуры синтеза. Пробы были отобраны через 2.5, 5, 8, 11 мин. Через 15 мин колбу погружали в воду со льдом и реакция останавливалась добавлением холодного гексана. Наночастицы в пробах отмывали путем осаждения при помощи этанола с последующим центрифугированием и редиспергированием в гексане. Окончательно очищенные наночастицы PbS после трехкратного осаждения и промывки редиспергировались в тетрахлорэтилене.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представляет интерес возможность использования раствора олеата свинца в одноименной кислоте, синтезированного *in situ* из оксида свинца и олеиновой кислоты, в качестве прекурсора свинца совместно с серой в олеиламине. Этот прекурсор часто используется с такими прекурсорами серы как бистриметилсилил сульфид [17, 18], тиоацетамид [19], тиомочевина и т.д.

Совместное использование олеиламина и олеиновой кислоты при синтезе наночастиц PbS в сочетании с разными прекурсорами серы описано в нескольких работах [20–24]. При этом спектральные свойства для синтезированных наночастиц, которые могут обладать квантоворазмерным эффектом [20, 21, 23], не были изучены. В работе [24] при использовании прекурсора серы, полученного при растворении элементарной серы в смеси октадецен-1 : олеиламин в соотношении 3 : 1, были получены ККТ PbS со слабо выраженными и очень широкими экситонными пиками. При этом, в данном случае не ясно, какое соединение является прекурсором серы, так как сера в описанных условиях при 120°C может реагировать как с октадеценом-1 [25], так и с олеиламином [26]. И только при использовании тиоацетамид были получены ККТ PbS с хорошими спектральными характеристиками и первым экситонным пиком от 1000 до 1400 нм [22]. Подобная смесь содержит одновременно как слабую карбоновую кислоту – олеиновую, так и основание – олеиламин, что делает возможным образование соответствующей аммонийной соли. Первые опыты показали, что синтез ККТ PbS из этих двух прекур-

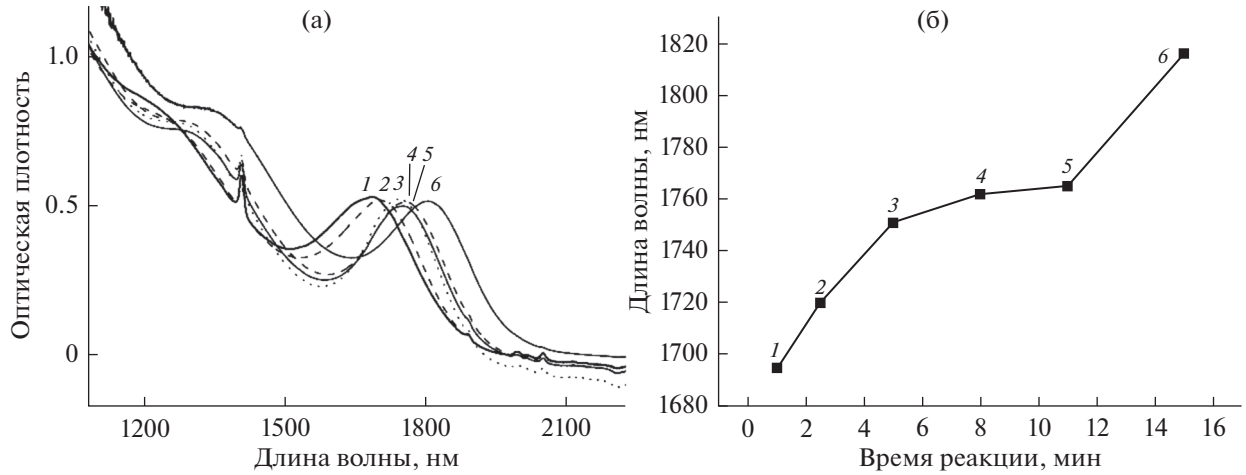

Рис. 1. Спектры поглощения образцов проб ККТ PbS, отобранных в процессе синтеза при температуре 130°C в моменты времени: *1* – 1, *2* – 2.5, *3* – 5, *4* – 8, *5* – 11, *6* – 15 мин после смешения реагентов.

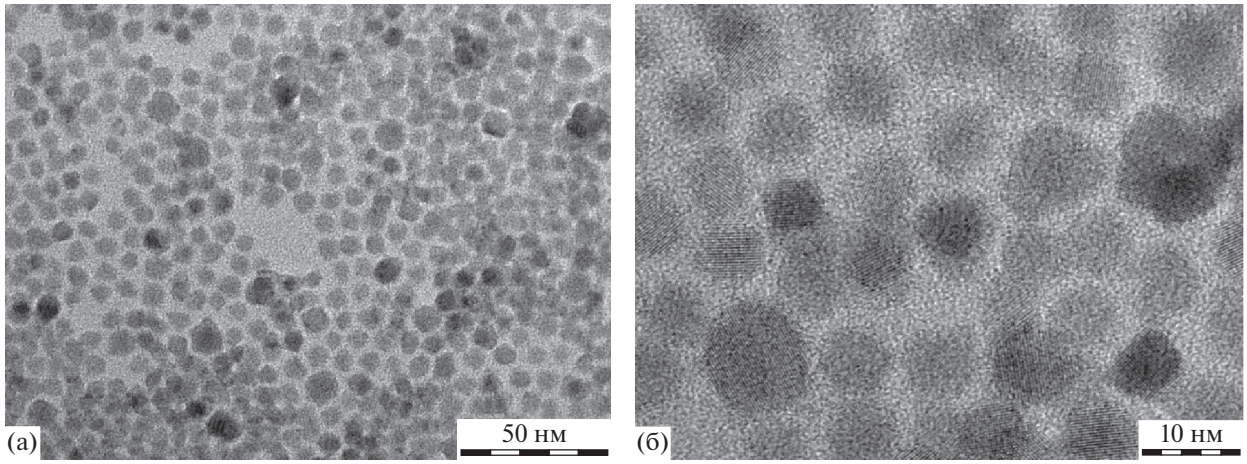

Рис. 2. ПЭМ микрофотографии квантовых точек PbS, полученных при температуре 130°C.

соров серы и свинца возможен, а получаемые образцы ККТ PbS обладают узким распределением по размерам. Далее нами была исследована возможность синтеза ККТ сульфида свинца различных размеров путем варьирования температуры и времени синтеза. Измерения кинетики роста частиц показали, что время проведения синтеза лишь незначительно влияет на конечный размеры частиц, при этом в процессе синтеза размер частиц меняется только в самом начале в период времени до 1 мин (рис. 1а, 1б). Так, при проведении реакции при 130°C положение первого экситонного пика в пробах, взятых через 1 мин и через 15 мин, изменяется от 1696 до 1820 нм.

Наночастицы PbS, полученные этим методом при температуре 130°C, обладают сферической формой, и кристаллической структурой галенита (рис. 2а, 2б). Эти ККТ PbS имеют средний диаметр 7.5 нм по данным ПЭМ, что хорошо согласуется с измеренными спектрами поглощения и расчетом размеров с использованием соотношения между энергией перехода E_0 и диаметром d наночастицы [25]:

$$E_0 = 0.41 + \frac{1}{0.0252d^2 + 0.283d}.$$

Варьируя температуру синтеза от 110 до 170°C, можно получить ККТ PbS с первым экситонным пиком от 1725 до 2040 нм (рис. 3). Дальнейшее уменьшение или увеличение температуры ведет к ухудшению распределения по размерам, что проявляется в сильном уширении экситонной полосы.

Меняя соотношение серы к свинцу, можно влиять на размер и распределение по размерам получаемых наночастиц. Увеличение содержания прекурсора серы в смеси ведет к увеличению размера частиц при той же температуре (рис. 4а, 4б). ККТ PbS, полученные при проведении реакции

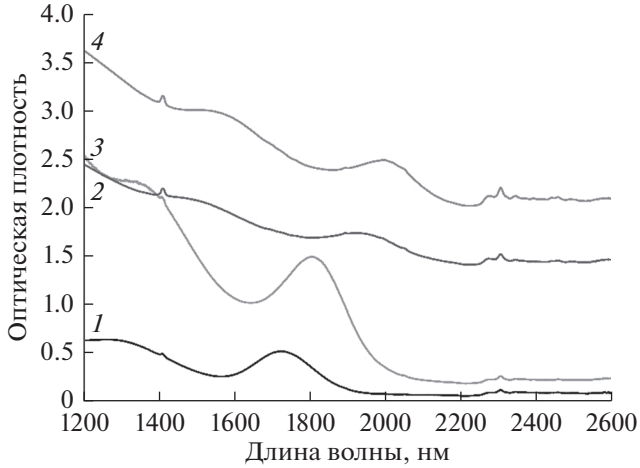

Рис. 3. Спектры поглощения ККТ PbS, полученные при разных температурах: *1* – 110, *2* – 130, *3* – 150, *4* – 170°C.

при 130°C, обладают экситонным пиком 1820 нм при соотношении Pb : S равном 3 : 1. При изменении соотношения Pb : S до величины 1 : 1 пик сдвигается к 1925 нм, а при отношении Pb : S равном 1 : 3 положение пика равно 1975 нм. С увеличением содержания прекурсора серы ухудшается распределение ККТ по размерам. При понижении концентрации прекурсоров в процессе синтеза в спектре получаемых ККТ PbS, экситонная полоса сильно уширятся и становится слабо различимой.

Были измерены колебательные ИК-спектры МНПВО олеиновой кислоты, олеиламина и смеси олеиновой кислоты с олеиламином, которая представляет среду в которой проводится синтез ККТ PbS (рис. 5). Как видно из ИК спектров МНПВО, полученных для смеси олеиновой кислоты с олеиламином в соотношении 1 : 1, линия поглощения 1710 см$^{-1}$ карбонильной группы C=O в олеиновой кислоте исчезает и вместо нее проявляются две характеристические полосы при 1575 см$^{-1}$ и 1400 см$^{-1}$, отвечающие асимметричным и симметричным колебаниям в карбоксильной группе COO–, образующейся при реакции между олеиновой кислотой и олеиламином с образованием аммонийной соли, а именно олеиламмония олеата, который представляет собой среду, где, в конечном итоге, происходит химическая реакция образования ККТ PbS.

Измерения ИК Фурье спектров МНПВО коллоидных растворов ККТ PbS в тетрахлорэтилене и в тонких пленках, полученных при испарении этих растворов на кристаллах ZnSe, показали (рис. 6), что наиболее интенсивные сигналы несимметричных и симметричных колебаний CH_2 групп наблюдаются при 2922 и 2854 см$^{-1}$. Интенсивный пик C=O при 1710 см$^{-1}$, наблюдаемый в олеиновой кислоте также сдвигается по частоте до значений 1530 и 1400 см$^{-1}$, отвечающих пикам C=O в карбоксил-анионе COO–, который образуется в результате взаимодействия карбоксильных групп с квантовыми точками PbS. Наличие двух пиков карбоксил аниона в спектре квантовых точек свидетельствует о бидентантной координации их на поверхности ККТ PbS. Итак, данные Фурье ИК спектроскопии подтверждают предположение о том, что лигандная оболочка ККТ PbS содержит молекулы олеиновой кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, используя разработанную нами методику, можно получать образцы ККТ PbS с первым экситонным пиком в диапазоне длин волн от 1725 до 2040 нм. Показано, что температура проведения реакции существенно влияет на размеры получаемых ККТ PbS, а время проведения реакции лишь незначительно сказывается на среднем размере наночастиц. Меняя соотношение

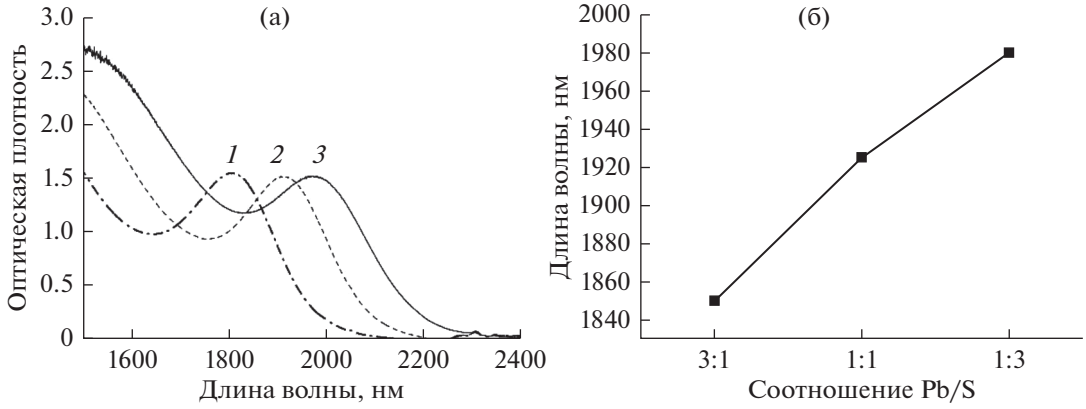

Рис. 4. Спектры поглощения ККТ PbS, полученные при разном соотношении Pb : S равном: *1* – 3 : 1, *2* – 1 : 1, *3* – 1 : 3.

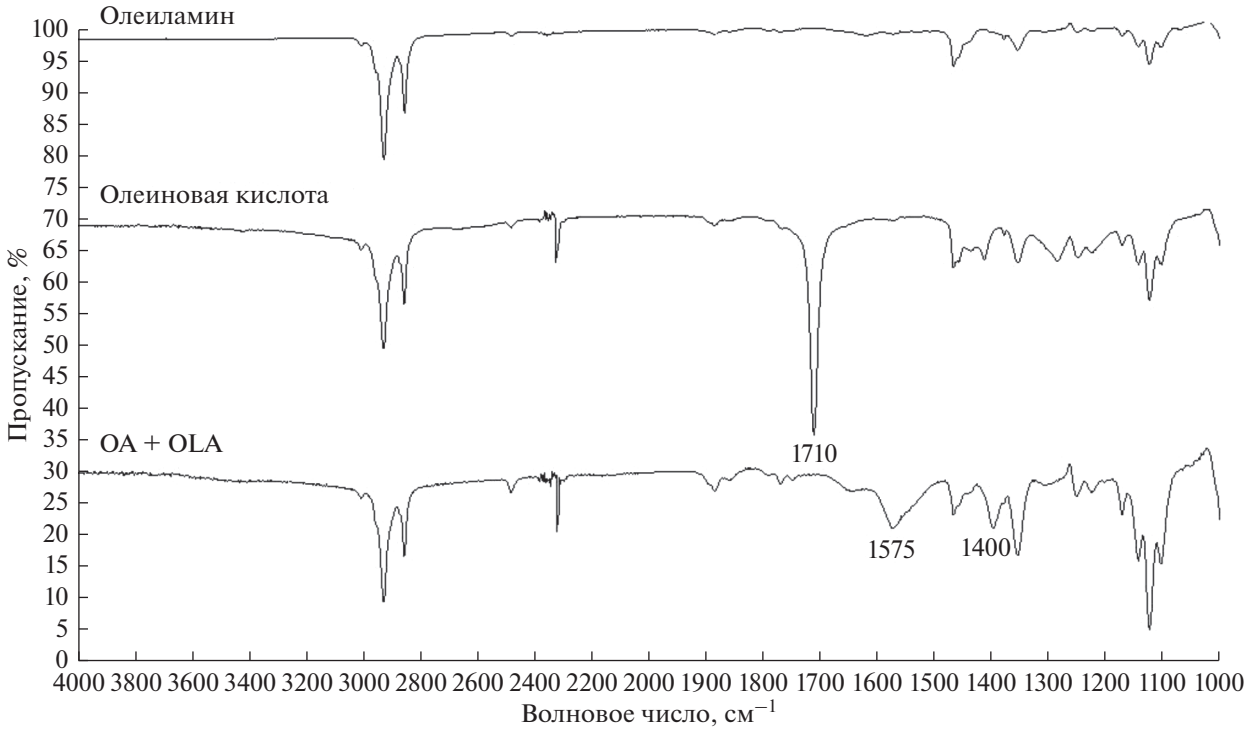

Рис. 5. ИК Фурье спектры МНПВО олеиновой кислоты, олеиламина и их смеси в соотношении 1 : 1.

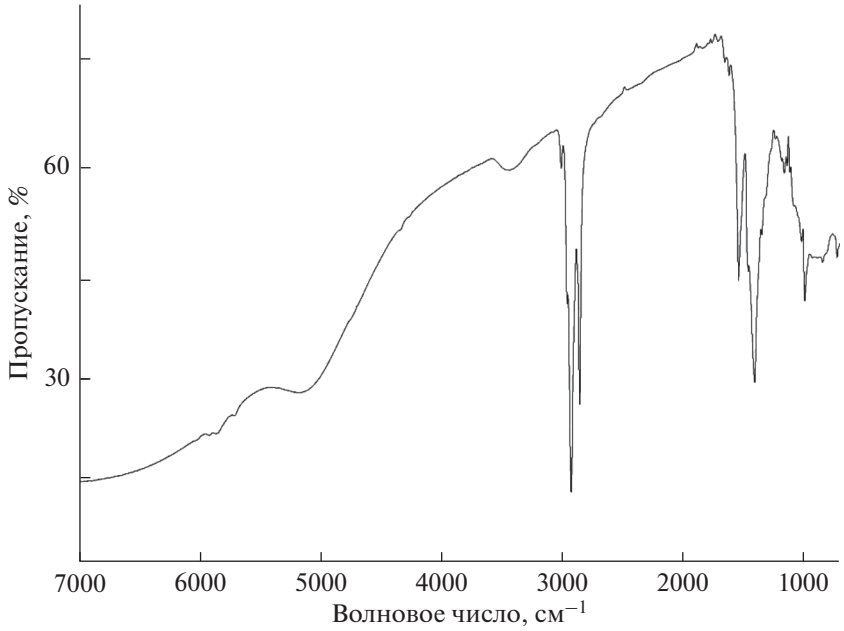

Рис. 6. ИК Фурье спектр МНПВО тонкой пленки ККТ PbS.

прекурсоров Pb и S, можно также повлиять на получаемые ККТ PbS, но лучшие результаты по дисперсии функции распределения по размерам были получены при соотношении Pb : S, равном 3 : 1. Методом ИК Фурье спектроскопии было показано наличие химического взаимодействия олеил-

амина с олеиновой кислотой в реакционной смеси, а также установлен состав лигандной оболочки полученных ККТ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-29-20062, по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7, а также при поддержке правительства Российской федерации (номер соглашения 074-02-2018-286).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бричкин С.Б., Спирин М.Г., Гак В.Ю., Разумов В.Ф.* // Коллоидные квантовые точки халькогенидов свинца для фотодетекторов ИК-диапазона “Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение” / Под ред. Разумова В.Ф., М.В. Клюева. Сб. ИвГУ 2019.
2. *Бричкин С.Б., Гак В.Ю., Спирин М.Г., Гадомская А.В., Бочарова С.И., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 43.
3. *Шуклов И.А., Разумов. В.Ф.* // Успехи химии. 2020, Т. 89. С. 379. https://doi.org/10.1070/RCR4917
4. *Konstantatos G.* // Nature, 2006. V. 442. P. 180.
5. *Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8706.
6. *Talapin D.V., Lee J.S., Kovalenko M.V., Shevchenko E.V.* // Chem. Rev., 2010. V. 110. P. 389.
7. *Разумов В.Ф.* // Фотоника коллоидных квантовых точек. Изд-во Ивановский государственный университет. 2017.
8. *Николенко Л.М., Разумов В.Ф.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 429.
9. *Бричкин С.Б., Разумов В.Ф.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 1297.
10. *Разумов В.Ф.* // Успехи физических наук. 2016. Т. 186. С. 1368.
11. *Hines M.A., Scholes G.D.* // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1844.
12. *Sonntag L., Shamraienko V., Fana X., Khoshkhoo M.S., Kneppe D., Koitzsch A.,Gemming T., Hiekel K., Leo K., Lesnyak V., Eychmüller A.* // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 19370.
13. *Liu Y., Lim C.-K., Fu Z., Yin D., Swihart M.T.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. P. 5706.
14. *Thomson J.W., Nagashima K., Macdonald P.M., Ozin G.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 5036.
15. *Cademartiri L, Bertolotti J., Sapienza R., Wiersma D. S., von Freymann G., Ozin G.A.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 671.
16. *Weidman M.C., Beck M.E., Hoffman R.S., Prins F., Tisdale W.A.* // ACS Nano. 2014. V. 86. P. 6363.
17. *Jiao S., Wang J., Shen Q., Li Y., Zhong X.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 7214.
18. *Liu T.-Y., Li M., Ouyang J., Zaman M.B., Wang R., Wu X., Yeh C.-S., Lin Q., Yang B., Yu K.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 2301.
19. *Deng D., Cao J., Xia J., Qian Z., Gu Y., Gu Z., Akers W.J.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P. 2422.
20. *Warner J.H., Cao H.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 305605.
21. *Li M., Yuan X., Ruan H., Wang X., Liu Y., Lu Z., Hai J.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 706. P. 395.
22. *Trinh T.K., Truong N.T.N., Pham V.T.H., Park C.* // Sci. Adv. Mater. 2016. V. 8. P. 601.
23. *Li H., Chen D., Li L., Tang F., Zhang L., Rena J.* // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 1127.
24. *Long G., Sabalo K., Alsaidi R., Beattie M., Chaudhry B., Khan M., Uddin J., Sadoqi M.* // AIMS Materials Science. 2017. V. 4. P. 515.
25. *Meyer R.* Elemental Sulfur and its Reactions. Organic Chemistry of Sulfur. Ed. *Oae S. Springer-Verlag*. 1977. P. 33.
26. *Thomson J.W., Nagashima K., Macdonald P.M., Ozin G.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 5036.
27. *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. V. 3. P. 3023.