



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 262–266

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 262–266

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-262-266>

Научная статья

УДК 535.371



Синтез и некоторые свойства коллоидных квантовых точек селенида ртути

О. Ю. Цветкова¹, Н. Д. Жуков¹, Т. Д. Смирнова²✉, С. Н. Штыков²

¹ООО «НПП Волга», Россия, 410033, г. Саратов, пр. 50 лет Октября, д. 101

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Цветкова Ольга Юрьевна, ведущий инженер-технолог, olgatsvetkova1972.yande@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3184-5423>

Жуков Дмитрий Николаевич, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, ndzhukov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8018-5679>

Смирнова Татьяна Дмитриевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, smirnovatd@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3391-1092>

Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, shtykovsn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-5040>

Аннотация. Предложен синтез коллоидных квантовых точек селенида ртути с использованием в качестве прекурсора оксида ртути. Предлагаемый способ отличается использованием в реакционной смеси менее токсичного компонента – оксида ртути. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлен средний диаметр 5–6 нм и форма квантовых точек. Представлена гистограмма распределения синтезированных наночастиц по размерам. Важным свойством синтезированных наночастиц является кристаллическая структура, установленная рентгеноструктурным анализом. Установленные свойства синтезированных нанокристаллов совпадают с литературными данными. Элементный состав наночастиц контролировали с помощью рентгеновского микроанализа. Установлено, что химический состав квантовых точек соответствует стехиометрическому соотношению элементов Hg:Se = 0,98:1,00. Кроме того, из рентгенограммы следует, что содержание кислорода идентифицировано в соединениях кремния и углерода, квантовые точки на основе HgSe не содержат следов окисления. Оптические свойства квантовых точек зависят от размера наночастиц. В случае, если средний диаметр не превышает 10 нм, частицы селенида ртути характеризуются монокристаллической структурой с внутризонным поглощением, спектральное распределение энергии которого подвергается размерному квантованию. Как видно из спектров поглощения, синтезированные наночастицы характеризуются полосами поглощения в ИК-области, в диапазоне длин волн до 40 мкм. Синтезированные квантовые точки не обладают люминесцентными свойствами, что связано, согласно литературным данным, с низкой вероятностью образования экситонов для наночастиц малых размеров (5–6 нм).

Ключевые слова: коллоидный синтез, нанокристаллы, квантовые точки, селенид ртути, ИК-поглощение, люминесценция

Благодарности: Авторы благодарны за научно-консультативную помощь профессорам А. И. Михайлову (факультет nano- и биомедицинских технологий СГУ), помощь при измерениях А. М. Бурову (ЦКП «Симбиоз» ИБФРМ РАН), А. М. Захаревичу (лаборатория диагностики наноматериалов и структур СГУ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-07-00307-а).

Для цитирования: Цветкова О. Ю., Жуков Н. Д., Смирнова Т. Д., Штыков С. Н. Синтез и некоторые свойства коллоидных квантовых точек селенида ртути // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 262–266. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-262-266>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Synthesis and some properties of colloidal quantum dots of mercury selenide

O. Yu. Tsvetkova¹, N. D. Zhukov¹, T. D. Smirnova²✉, S. N. Shtykov²

¹ООО "NPP Volga", 101 50 years of October Ave., Saratov 410033, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Olga Yu. Tsvetkova, olgatsvetkova1972.yande@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3184-5423>

Nikolay D. Zhukov, ndzhukov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8018-5679>

Tatiana D. Smirnova, smirnovatd@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3391-1092>

Sergey N. Shtykov, shtykovsn@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-5040>



Abstract. The synthesis of colloidal quantum dots of mercury selenide using mercury oxide as a precursor is proposed. The proposed method is characterized by the use of a less toxic component in the reaction mixture - mercury oxide. The transmission electron microscopy method established an average diameter of 5–6 nm and the shape of quantum dots. A histogram of the size distribution of synthesized nanoparticles is presented. An important property of the synthesized nanoparticles is the crystal structure established by X-ray diffraction analysis. The established properties of the synthesized nanocrystals coincide with the literature data. The elemental composition of quantum dots corresponds to the stoichiometric ratio of Hg elements: Se = 0,98 : 1,00. In addition, it follows from the X-ray that the oxygen content has been identified in silicon and carbon compounds, HgSe-based quantum dots do not contain traces of oxidation. The optical properties of quantum dots depend on the size of the nanoparticles. If the average diameter does not exceed 10 nm, mercury selenide particles are characterized by a monocrystalline structure with intraband absorption, the spectral energy distribution of which is subjected to dimensional quantization. As can be seen from the absorption spectra, the synthesized nanoparticles are characterized by absorption bands in the IR region, in the wavelength range up to 40 microns. The synthesized quantum dots do not possess luminescent properties, which, according to the literature data, is associated with a low probability of exciton formation for small nanoparticles (5–6 nm).

Keywords: colloidal synthesis, nanocrystals, quantum dots, mercury selenide, IR absorption, luminescence

Acknowledgements: The authors are grateful for the scientific and advisory assistance to Professors Alexander I. Mikhailov (Faculty of Nano- and Biomedical Technologies of SSU), assistance in measurements to Andrey M. Burov (Central Collective Use Center "Simbioz" of the Institute for Biophysical Physics of the Russian Academy of Sciences), Alexander M. Zakharevich (Laboratory of Diagnostics of nanomaterials and structures of SSU). The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-07-00307-a).

For citation: Tsvetkova O. Yu., Zhukov N. D., Smirnova T. D., Shtykov S. N. Synthesis and some properties of colloidal quantum dots of mercury selenide. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 262–266 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-262-266>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Квантовыми точками называют частицы с размерами, меньшими 100 нанометров, содержащие электроны проводимости и характеризующиеся свойствами соответствующих атомов. Когда размер квантовой точки соизмерим с длиной волны воздействующего электромагнитного излучения, энергетические уровни частицы становятся дискретными. Управление процессом синтеза и получение нужных форм и размеров квантовых точек позволяют изменять энергетический спектр и формировать наноструктуры в зависимости от поставленных задач. Уникальным свойством наночастиц является связь энергии, необходимой для переноса единичного заряда, с размерами квантовой точки. При уменьшении размеров наночастиц энергия, необходимая для переноса единичного заряда, возрастает. Известны два основных способа получения квантовых точек [1–3]: с помощью коллоидного химического синтеза и эпитаксиальных технологий. Оба способа дают широкие возможности получения наночастиц на основе различных полупроводниковых материалов с необходимой геометрией. Преимущества химического метода синтеза заключаются в возможности получения полупроводниковых нанокристаллов, чаще сферической формы, поверхность которых модифицирована монослоем стабилизатора – органическими молекулами. Основными достоинствами химического синтеза являются простота, доступность и экономичность процесса.

В последнее время особое внимание уделяют синтезу наночастиц халькогенидов ртути – полу-

проводников с почти нулевой шириной запрещенной зоны (бесщелевые полупроводники). Межзонные зарядовые процессы квантовых точек халькогенидов ртути используются в фотодетектировании и люминесценции в средней и дальней ИК-области спектра, что значительно расширяет спектральный диапазон новых оптоэлектронных устройств [4–9]. Однако высокая токсичность прекурсоров ртути, ограниченность применения ИК-диапазона люминесценции затрудняют распространение квантовых точек селенида ртути. В литературе есть сведения, что квантовые точки с относительно большими размерами (до 30 нм) имеют поликристаллическую структуру, подавляющую свойства люминесценции и фотопроводимости [4]. Сделано предположение [10–13], что коллоидный синтез способствует формированию более совершенной структуры меньшего размера (5–6 нм) нанокристалла. Однако число работ, посвященных химическому синтезу и изучению свойств селенида ртути крайне невелико, а условия получения в значительной степени разнятся. В таких условиях предложение нового способа получения квантовых точек селенида ртути является актуальной задачей. Использование в качестве прекурсора ртути ее оксида позволяет уменьшить токсичность реакционной смеси, а установленные свойства синтезированных наночастиц допускают предположение о возможности успешного применения их в практике [9].

Целью настоящей работы явилось предложение нового способа коллоидного синтеза квантовых точек селенида ртути, с использованием



прекурсоров основных компонентов – оксида ртути и раствора селена в триоктилфосфине.

Материалы и методы

Реагенты. Оксид ртути (II) желтый (АО «Вектон», ч ГОСТ 5230-14); олеиновая кислота (ч, ТУ 6-09-5290-86); олеиламин 70% (GAS 112-90-3); спирт этиловый (95 %, ТУ 6-09-1710-77); триоктилфосфин 90% .

Аппаратура. Лабораторные весы ВК-300; колбонагреватель ESB-41100 в комплекте с лабораторным регулятором напряжения ES-2100; ротаметр для регулирования скорости подачи газа, трехгорлая колба КГУ-3-1-100-29/32-14/23-14/23, центрифуга СМ-50М.

Элементный состав наночастиц на подложке определяли рентгеновским микроанализом на сканирующем электронном микроскопе Mira II LMU, с погрешностью не более одного процента.

Контроль размеров и формы квантовых точек проводили методом трансмиссионной электронной микроскопии на просвечивающем микроскопе Libra-120 (CarlZeiss, Германия).

Оптические свойства квантовых точек изучены с использованием монохроматора типа ЗМР и регистрацией излучения – ИК-фотоприёмным устройством фирмы «АИВІ».

Результаты и их обсуждение

В методах коллоидного синтеза наночастиц селенида ртути наиболее часто используют в качестве растворителя олеиновую кислоту, прекурсоров ртути – соответствующий олеат, синтезируемый из ацетата ртути [4]. Прекурсор селена, – его раствор в триоктилфосфине. Растворитель олеиламин минимизирует дисперсию нанокристаллов HgSe. Предварительные исследования условий получения коллоидных наночастиц позволили выбрать нижепредставленный способ синтеза.

Способ получения. В трехгорлую колбу объемом 50 мл помещали 0.33 г оксида ртути, 10 мл олеиновой кислоты и 25 мл олеиламина. При температуре 85°C интенсивно перемешивали смесь в течение 1 ч в атмосфере осушенного азота. Затем температуру снижали до 80°C и вводили 1,6 мл 1М раствора селена в триоктилфосфине. Через 1 мин реакцию останавливали, помещая колбу в холодную воду. Из полученного раствора осаждали наночастицы путем добавления этанола и отделения осадка центрифугированием. Переосаждение квантовых точек повторяли дважды.

Контроль размеров и формы квантовых точек. На рис. 1 представлен фрагментарный ТЕМ-снимок синтезированных квантовых точек,

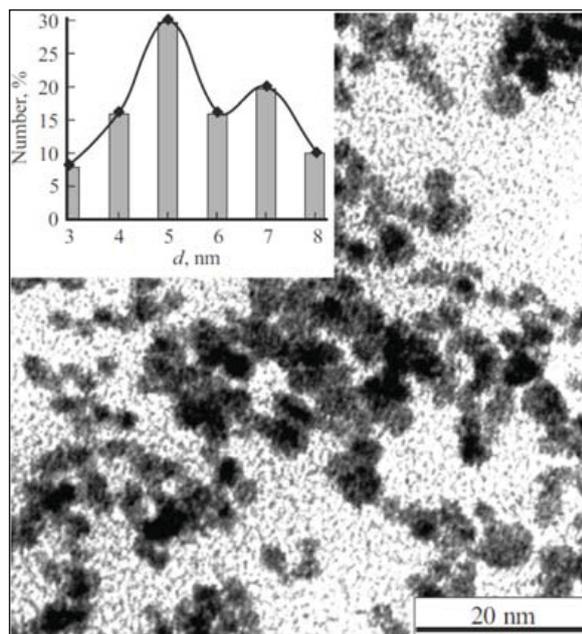


Рис. 1. ТЕМ-снимок фрагмента квантовых точек HgSe. На вставке – гистограмма и долевое распределение частиц по размерам

Fig. 1. TEM image of a fragment of HgSe quantum dots. The insert shows a histogram and the particle size distribution

откуда видно, что средний диаметр наночастиц составляет 5–6 нм. Полученные данные согласуются с литературными [4]. Измерения размеров наночастиц проводили при большом увеличении на экране монитора, простым расчётом 20–30 реплик наночастиц, общим количеством на каждом образце – не менее 100. На рис. 1 представлена гистограмма распределения размеров синтезированных наночастиц.

Важным свойством наночастиц является их *кристаллическая структура*, установленная рентгенодифракционным анализом [8]. Изучение свойств синтезированных нанокристаллов и сопоставление результатов с литературными данными подтвердили, что нами получены нанокристаллы совершенной структуры.

Элементный состав наночастиц контролировался рентгеновским микроанализом. Результаты изучения состава синтезированных нанокристаллов и их соответствие теоретическим расчетам приведены в таблице. Установлено, что химический состав квантовых точек соответствует стехиометрическому соотношению элементов Hg : Se = 0.98 : 1.00. Кроме того, из таблицы и рентгенограммы следует, что содержание кислорода идентифицируется в соединениях кремния и углерода, то есть синтезированное соединение HgSe не содержит следов окисления.



Результаты элементного анализа
Table. Results of elemental analysis

Элемент / Element	Hg	Se	C	Si	O	Прочее / Other	Всего / Total
Содержание, % / Content, %	23.8	9.1	39.8	21.9	4.9	0.5	100

Оптические свойства квантовых точек зависят от размера наночастиц [4]. В случае, если размеры квантовых точек не превышают 10 нм, частицы селенида ртути характеризуются монокристаллической структурой с внутризонным поглощением, спектральное распределение энергии которого подчиняется действию размерного квантования. В случае, когда средний диаметр

частиц не более 30 нм, структура квантовых точек поликристаллическая, а поглощение энергии становится межзонным с закономерностями, подобными макрокристаллу. На рис. 2 представлены спектры поглощения. Показано, что синтезированные наночастицы характеризуются полосой поглощения в ИК-области в интервале длин волн до 40 мкм.

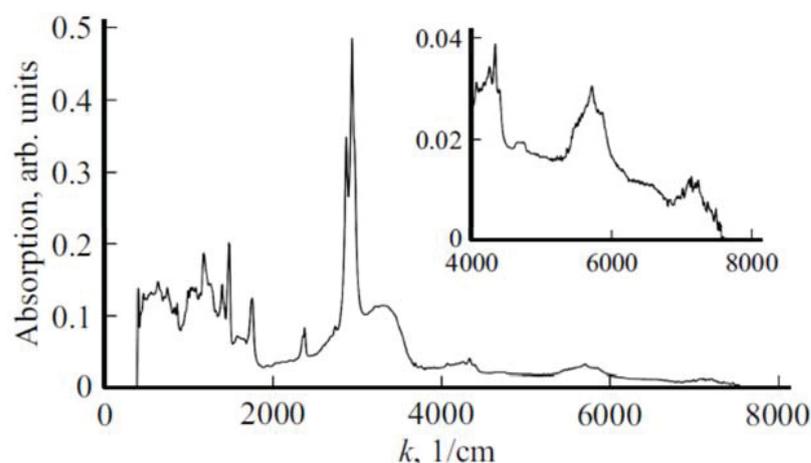


Рис. 2. Спектр поглощения наночастиц HgSe
Fig. 2. Absorption spectrum of HgSe nanoparticles

Синтезированные точки не обладают люминесцентными свойствами, что связано, согласно литературным данным, малой вероятностью образования экситонов для наночастиц небольших размеров (5–6 нм).

Заключение

Важное значение при использовании технологий ртутных соединений имеет их токсичность, которая выше для органических, чем неорганических соединений. Предложен способ получения наночастиц с использованием оксида ртути вместо её ацетата. Полученные наночастицы имеют средний диаметр 5–6 нм, кристаллическую структуру, установленную рентгенодифракционным анализом. Соотношение компонентов в квантовых точках соответствует стехиометрическому Hg : Se = 0.98 : 1.00. Оптические свойства характеризуются полосами поглощения в ИК-области, в интервале длин волн до 40 мкм. Синтезированные наночастицы

не люминесцируют, что связано с малой вероятностью образования экситонов, характерной для наночастиц небольших размеров (5–6 нм) [1, 2].

Список литературы

1. Бричкин С. Б., Разумов В. Б. Коллоидные квантовые точки: синтез, свойства и применение // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 12. С. 1297–1312. <https://doi.org/10.1070/RCR4656>
2. Матюшкин Л. Б., Александрова О. А., Максимов А. И., Мошников В. А., Мусихин С. Ф. Особенности синтеза люминесцирующих полупроводниковых наночастиц в полярных и неполярных средах // Биотехносфера. 2013. Т. 2, № 28. С. 27–32.
3. Efros A. L., Brus L. E. Nanocrystal quantum dots: from discovery to modern development // ACS Nano. 2021. Vol. 15, № 4. P. 6192–6210. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01399>
4. Gréboval Ch., Chu A, Goubet N., Livache C., Ithurria S. Mercury Chalcogenide Quantum Dots: Material Perspective for Device Integration // Chem.



- Rev. 2021. Vol. 121, № 7. P. 3627–3700. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01120>
5. Lhuillier E., Guyot-Sionnest P. Recent Progresses in Mid Infrared Nanocrystal based Optoelectronics // *IEEE J. Select Topics Quantum Electron.* 2017. Vol. 23, № 5. P. 6000208. <https://dx.doi.org/10.1109/JSTQE.2017.2690838>
 6. Жуков А. Е. Лазеры и микролазеры на основе квантовых точек. СПб. : Политех-Пресс, 2019. 42 с.
 7. Yuval Y., Matthew A. Mid-IR colloidal quantum dot detectors enhanced by optical nano-antennas // *Applied Physics Letters*. 2017. Vol. 110, № 4. P. 041106/1–041106/4. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4975058>
 8. Xin T., Guang fu W. Plasmon resonance enhanced colloidal HgSe quantum dot filterless narrowband photodetectors for mid-wave infrared // *J. Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*. 2017. Vol. 5, № 2. P. 362–369. <https://doi.org/10.1039/c6tc04248a>
 9. Chu A., Greboval Ch., Goubet N. Near Unity Absorption in Nanocrystal Based Short Wave Infrared Photodetectors Using Guided Mode Resonators // *ACS Photonics*. 2019. Vol. 6, № 10. P. 2553–2561. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b01015>
 10. Жуков Н. Д., Смирнова Т. Д., Хазанов А. А., Цветкова О. Ю., Штыков С. Н. Свойства полупроводниковых коллоидных квантовых точек, полученных в условиях управляемого синтеза // *Физика и техника полупроводников* 2021. Т. 55, № 12. С. 1203–1209. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51706.9704>
 11. Жуков Н. Д., Гавриков М. В., Кабанов В. Ф., Ягудин И. Т. Одноэлектронный эмиссионно-инжекционный транспорт в микроструктуре с коллоидными квантовыми точками узкозонных полупроводников // *Физика и техника полупроводников*. 2021. Т. 55, № 4. С. 319–325. <http://dx.doi.org/10.21883/FTP.2021.04.50732.9552>
 12. Martinez B., Livache C., Notemgnou L. D. M. Environmentally Friendly Plasma-Treated PEDOT: PSS as Electrodes for ITO-Free Perovskite Solar Cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 41. P. 36173–3683. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10987>
 13. Kristl M., Drogenik M. Sonochemical synthesis of nanocrystalline mercury sulfide, selenide and telluride in aqueous solutions // *Ultrason. Sonochem.* 2008. Vol. 15. P. 695–699. <https://doi.org/10.1016/j.ultrasonch.2008.02.007>
 - polar and non-polar media. *Biotechnosphere*, 2013, vol. 2, no. 28, pp. 27–32 (in Russian).
 3. Efron A. L., Brus L. E. Nanocrystal Quantum Dots: From Discovery to Modern Development. *ACS Nano*, 2021, vol. 15, no. 4, pp. 6192–6210. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01399>
 4. Gréboval Ch., Chu A, Goubet N., Livache C., Ithurria S. Mercury Chalcogenide Quantum Dots: Material Perspective for Device Integration. *Chem. Rev.*, 2021, vol. 121, no.7, pp. 3627–3700. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01120>
 5. Lhuillier E., Guyot-Sionnest P. Recent Progresses in Mid Infrared Nanocrystal based Optoelectronics. *IEEE J. Select Topics Quantum Electron*, 2017, vol. 23, no. 5, pp. 6000208. <https://dx.doi.org/10.1109/JSTQE.2017.2690838>
 6. Zhukov A. E. *Lazery i mikrolazeruna osnove kvantovukh toček* [Lasers and Microlasers Based on Quantum Dots]. St. Petersburg, Polytech-Press, 2019. 42 p. (in Russian).
 7. Yuval Y., Matthew A. Mid-IR colloidal quantum dot detectors enhanced by optical nano-antennas. *Applied Physics Letters*, 2017, vol. 110, no. 4, pp. 041106/1–041106/4. <https://dx.doi.org/10.1063/1.4975058>
 8. Xin T., Guang fu W. Plasmon resonance enhanced colloidal HgSe quantum dot filterless narrowband photodetectors for mid-wave infrared. *J. Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, 2017, vol. 5, no. 2, pp. 362–369. <https://doi.org/10.1039/c6tc04248a>
 9. Chu A., Greboval Ch., Goubet N. Near Unity Absorption in Nanocrystal Based Short Wave Infrared Photodetectors Using Guided Mode Resonators. *ACS Photonics*, 2019, vol. 6, no. 10, pp. 2553–2561. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b01015>
 10. Zhukov N. D., Smirnova T. D., Khazanov A. A., Tsvetkova O. Yu., Shtykov S. N. Properties of semiconductor colloidal quantum dots obtained under conditions of controlled synthesis. *Physics and Technology of Semiconductors*, 2021, vol. 55, no. 12, pp. 1203–1209. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51706.9704>
 11. Zhukov N. D., Gavrikov M. V., Kabanov V. F., Yagudin I. T. Single-electron emission-injection transport in a microstructure with colloidal quantum dots of narrow-gap semiconductors. *Physics and Technology of Semiconductors*, 2021, vol. 55, no. 4, pp. 319–325. <http://dx.doi.org/10.21883/FTP.2021.04.50732.9552>
 12. Martinez B., Livache C., Notemgnou L. D. M. Environmentally Friendly Plasma-Treated PEDOT: PSS as Electrodes for ITO-Free Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, no. 41, pp. 36173–3683. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10987>
 13. Kristl M., Drogenik M. Sonochemical synthesis of nanocrystalline mercury sulfide, selenide and telluride in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 2008, vol. 15, pp. 695–699. <https://doi.org/10.1016/j.ultrasonch.2008.02.007>

References

1. Brichkin S. B., Razumov V. B. Colloidal quantum dots: Synthesis, properties and applications. *Uspekhi khimiyu*, 2016, vol. 85, no. 12, pp. 1297–1312 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RCR4656>
2. Matyushkin L. B., Alexandrova O. A., Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Musikhin S. F. Features of the synthesis of luminescent semiconductor nanoparticles in

Поступила в редакцию 17.05.2022; одобрена после рецензирования 30.05.2022; принята к публикации 31.05.2022
The article was submitted 17.05.2022; approved after reviewing 30.05.2022; accepted for publication 31.05.2022