



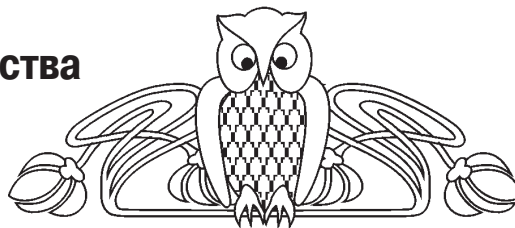
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 145–151
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 145–151

Научная статья

УДК 535.37

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-145-151>

Влияние растворителя серы на свойства квантовых точек сульфида свинца



О. Ю. Цветкова¹, С. Н. Штыков², Т. Д. Смирнова^{2✉}, Н. Д. Жуков¹

¹ООО «НПП Волга», г. Саратов

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>

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>

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>

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

Аннотация. Синтезированы и исследованы коллоидные квантовые точки сульфида свинца при использовании в качестве растворителя серы октадецена и уайт-спирита, варьировании концентрации прекурсоров и температуры процесса. Предложен метод синтеза указанных квантовых точек с использованием в качестве растворителя безводного уайт-спирита при температуре 200° С, который позволил получить наночастицы полигональной формы со средним диаметром от 2 до 3.2 нм с минимальным разбросом по размерам ($\pm 10\%$).

Ключевые слова: сульфид свинца, квантовые точки, коллоидный синтез, октадецен, уайт-спирит, ТЭМ, фотолюминесценция

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-07-00307-а).

Для цитирования: Цветкова О. Ю., Штыков С. Н., Смирнова Т. Д., Жуков Н. Д. Влияние растворителя серы на свойства квантовых точек сульфида свинца // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 2. С. 145–151. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-145-151>

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

Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-145-151>

Effect of sulfur solvent on the properties of lead sulfide quantum dots

O. Yu. Tsvetkova¹, S. N. Shtykov², T. D. Smirnova^{2✉}, N. D. Zhukov¹

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>

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

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

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

Abstract. Colloidal quantum dots (QDs) of lead sulfide have been synthesized and investigated using octadecene and white spirit as a solvent for sulfur, varying the concentration of precursors and the temperature of the process. A method has been proposed for the synthesis of these QDs using anhydrous white spirit as a solvent at a temperature of 200° C, which made it possible to obtain polygonal nanoparticles with an average diameter of 2 to 3.2 nm with a minimum spread in size ($\pm 10\%$). Solvent white spirit, which has a low limiting solubility for sulfur and creates specific conditions for the reaction of the formation of lead sulfide at a high temperature (200° C), provides good synthesis kinetics in solution, a relatively low crystallization rate and creates conditions for the passage of all stages of the process from the formation of embryos before the maturation of the crystals. In this process, crystals of sufficiently stable sizes and shapes are steadily formed. It follows that the crystals are not spherical, but possibly somewhat rod-shaped, since their sizes differ in two directions. It is also seen that the sizes of QDs obtained using different concentrations of a sulfur solution in white spirit and varying the temperature differ insignificantly, since the confidence intervals are



quite large and overlap. In one direction, the crystal size varies from 2 to 3.5 nm, and in the other from 3.5 to 5 nm. It has been found that at low temperatures the rate of reaction and crystal formation slows down. In this case, the anisotropic growth of crystals is pronounced, and the histogram curves are clearly divided into two regions. As a result, the transformation of the cubic structure of the crystal into a hexapod is noted. An increase in the concentration of lead in the reaction medium leads to a slight acceleration of the synthesis of nanoparticles.

Keywords: lead sulfide, quantum dots, colloidal synthesis, octadecene, white spirit, TEM, photoluminescence

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-07-00307-a).

For citation: Tsvetkova O. Yu., Shtykov S. N., Smirnova T. D., Zhukov N. D. Effect of sulfur solvent on the properties of lead sulfide quantum dots. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 2, pp. 145–151. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-2-145-151>

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

Введение

Квантовые точки (КТ) халькогенидов свинца (PbS, PbSe и PbTe) имеют уникальные электронные и оптические свойства в ближнем инфракрасном диапазоне и демонстрируют большой потенциал применения в солнечных элементах, электролюминесцентных приборах, фотодетекторах, термоэлектронике, телекоммуникации, лазерах и биовизуализации клеток [1–3]. Их особенность по сравнению с халькогенидами кадмия и других металлов состоит в очень узких запрещенных зонах в интервале 0.28–0.41 eV и возможности их дополнительного регулирования изменением размеров КТ. Среди указанных халькогенидов наиболее широко используют сульфид свинца, квантовые точки которого гораздо труднее окисляются и в условиях защиты поверхности могут обеспечивать работу электронных устройств до 1000 часов [4].

Одним из ключевых критериев практического применения КТ является их контролируемый синтез с получением наночастиц нужного размера, формы и оптоэлектронных свойств. Известно, что синтез можно проводить в водной, неводной средах и их смесях [1–3]. Независимо от исходного химического состояния соединений свинца его, как правило, переводят в соль олеиновой кислоты, которая выполняет еще и роль поверхностно-активного вещества (ПАВ), ограничивающего рост кристаллов и защищающего поверхность PbS от окисления и загрязнений. В то же время природа соединений, используемых в качестве прекурсора анионов серы, значительно отличается. Наиболее часто используют различные токсичные органические соединения, содержащие серу (тиоацетамид, бис(триметилсилил)сульфид, тиомочевину, ацетилтиомочевину, цистеин, дигидролипоевую кислоту, металлоорганические соединения серы и др.), а также неорганические соединения, например, тиосульфат натрия, сульфид натрия или достаточно ядовитый сероводород, которые при гидролизе или диссоциации образуют сульфид-ионы, а также саму серу, растворенную в коор-

динирующих или некоординирующих органических растворителях [1–3]. По нашему мнению, наиболее привлекательными являются отдельные методики, в которых прекурсором является сама сера, достоинством которой является отсутствие токсичности и дешевизна, что имеет важное значение для лабораторного и промышленного синтеза сульфида свинца.

В связи с этим цель работы состояла в сравнении условий синтеза и их влияния на распределение по размерам, средний диаметр квантовых точек сульфида свинца, полученных при растворении серы в среде часто используемого сольватирующего растворителя октадецена и в среде несольватирующего растворителя уайт-спирита, сведения о котором отсутствуют в литературе. Методики синтеза в среде октадецена хорошо известны [1–3, 5–6], а уайт-спирит упоминается только как возможный растворитель для сероводорода [7]. Для определения указанных характеристик использовали методы просвечивающей микроскопии (ПЭМ) и фотолюминесценции.

Материалы и методы

Реактивы для синтеза КТ: оксид свинца (II) (о.с.ч) ТУ 6-09-5382-88); уайт-спирит (ГОСТ 3134-78); кислота олеиновая (ч.) ТУ 6-09-5290-86); сера элементарная (о.с.ч.) ТУ 6-09-2546-77; толуол (ч.д.а), ГОСТ 5789-71; спирт этиловый 95%, ТУ 6-09-1710-77.

Аппаратура: лабораторные весы ВК-300; магнитная мешалка с подогревом ПЭ 6110 в комплекте с магнитным роутером; колбагреватель 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, оснащенный системой энергодисперсионных спектрометров INCA Energy 350, с погрешностью не более одного про-



цента. Контроль размеров и формы КТ проводили методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на просвечивающем микроскопе Libra-120 (CarlZeiss, Германия) по принятой для квантовых точек методологии [8], что позволяло судить об их размерах и форме.

Контролируемым физическим свойством КТ был спектр фотолюминесценции, измеряемый с использованием монохроматора типа ЗМР и регистрацией излучения – ИК-фотоприёмным устройством фирмы «АИВИ».

Коллоидный синтез КТ PbS проводили, согласно известным методикам [5–7], в среде безводных растворителей – уайт-спирита или октадецена. В качестве прекурсоров использовали олеат свинца и раствор порошка элементарной серы в заданном растворителе. Олеат свинца получали следующим образом: отдельно готовили раствор 0,33 М олеиновой кислоты в уайт-спирите (октадецене). Затем в отдельный стаканчик

помещали навеску оксида свинца и приливали раствор олеиновой кислоты. Концентрация оксида свинца в смеси составляла 0,1 М. Реакцию вели при температуре 160° С при постоянном перемешивании до получения прозрачной на просвет смеси.

Температуру синтеза квантовых точек варьировали в интервале от 100 до 200° С, время синтеза – от 10 до 1200 с. В трехгорлую колбу помещали 15 мл раствора прекурсора свинца, затем шприцом, путем прокалывания септы, вводили 1 мл раствора прекурсора серы, концентрация которого указана в табл. 1. Смесь выдерживали до появления коричневатой окраски, характерной для сульфида свинца. Для остановки реакции колбу помещали на ледяную баню. Наночастицы осаждали этанолом, им же трехкратно промывали осадок сульфида свинца, который потом хранили в толуоле в стеклянных виалах при комнатной температуре.

Таблица 1 / Table 1

Данные по параметрам синтеза КТ PbS при использовании в качестве прекурсора элементарной серы
Data on the parameters of the synthesis of QDs PbS when using elemental sulfur as a precursor

№	T, °C	N ₁ , М	N ₂ , М	t, мин / min	Размеры, нм / Dimensions, nm	
					d ₁	d ₂
Уайт-спирит / White spirit						
1	200	0.15	0.01	3	2,5±0.5	–
2	200	0.01	0.01	5	3.0±1.0	–
3	200	0.1	0.05	10	3.0±0.3	–
4	200	0,15	0,15	5	2.0±0.5	3.0±0.5
5	200	0,15	0,15	20	3.2±0.3	-
6	150	0.1	0.05	40	3,5±0.5	5.0±0.5
7	150	0,1	0,1	40	3.5±0.5	4.5±0.5
8	150	0,1	0,1	45	2.5±0.5	3.5±0.5
9	150	0,1	0,1	55	2.4±0.3	3.0±0.3
10	100	0,1	0,1	10	3.5±1.0	–
Октадецен / Octadecene						
11	120	0,2	1	3	2.5±1	3.5±1
12	200	0.01	0.01	0.5	4–10	–
13	200	0.15	0.15	0.2	5–11	–

Результаты и их обсуждение

Результаты определения среднего диаметра (d) полученных КТ PbS приведены в табл. 1, в которой указаны концентрации прекурсоров и температура синтеза. Процентный состав свинца и серы в КТ по данным рентгеновского микроанализа соответствовал теоретической стехиометрии Pb : S = 1 : 1 (табл. 2). Примеси других элементов составляли уровень следо-

вых количеств, что подтвердило химическую чистоту синтезированных КТ PbS.

Контроль формы и измерения размеров синтезированных КТ PbS проводили на основе многократной случайной выборки в каждой партии; всего измерено более 100 квантовых точек. На рис. 1 представлены типичные фрагментарные картины ТЕМ-снимков, которые соответствуют полученным КТ в двух растворителях.



Таблица 2 / Table 2

Результаты элементного анализа квантовых точек сульфида свинца
Results of elemental analysis of lead sulfide quantum dots

Результат / Result	Содержание свинца, % / Lead content, %	Содержание серы, % / Sulfur content, %
Экспериментальный / Experimental	86.3	13.7
Теоретический / Theoretical	86.6	13.4

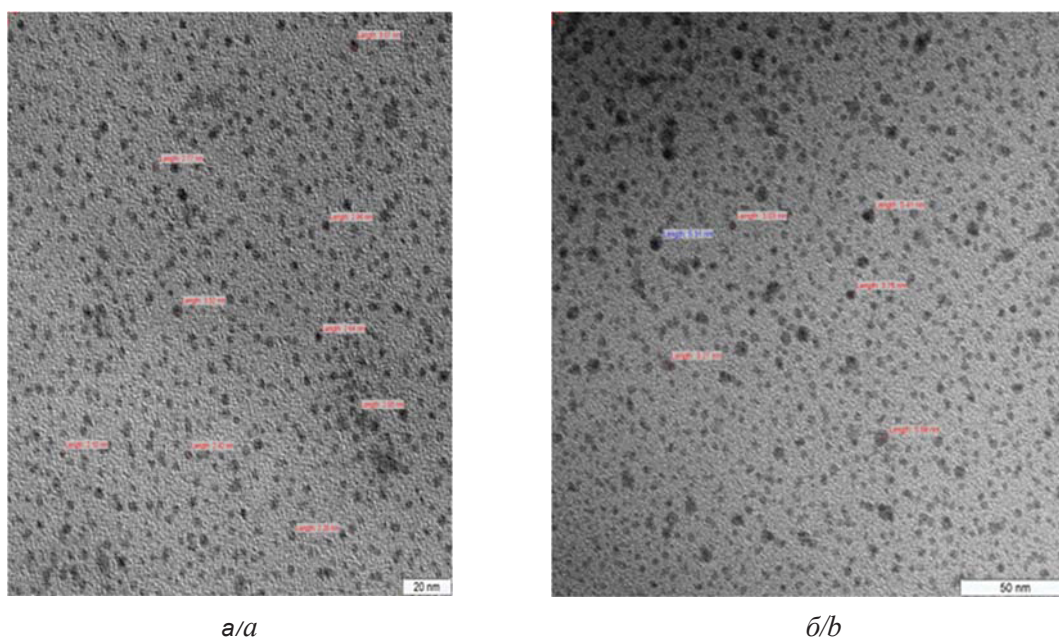


Рис. 1. Микрофотографии КТ, полученные методом трансмиссионной электронной микроскопии. КТ PbS синтезированы в: *a* – среде уайт-спирита, 200° С; *б* – оксадецена 120° С при стехиометрическом соотношении компонентов

Fig. 1. QDs photomicrographs obtained by transmission electron microscopy. PbS QDs were synthesized in: *a* – white spirit medium, 200° C; *b* – oxadecene 120° C with a stoichiometric ratio of components

Синтезированные КТ в уайт-спирите можно разделить на две группы. Первая группа КТ PbS (см. табл. 1 – образцы № 3 и 5) характеризуется воспроизводимой 4–6-гранной формой с небольшим разбросом размера (рис. 2, кривая 1). Температура синтеза составляла 200° С, время – 10 и 20 мин. Вторая группа КТ PbS (см. табл. 1, позиции 1, 2, 4, 6–10) характеризуется воспроизводимой 4–6-гранной формой с большим, чем для первой, разбросом среднего диаметра наночастиц, (см. рис. 2, кривая 2). Указанные образцы получены в том же растворителе при 200° С, однако время процесса – менее 10 мин.

Из этих результатов можно сделать ряд выводов и предположений.

1. Растворитель уайт-спирит, обладающий низкой предельной растворимостью для серы и создающий специфические условия прохождения реакции образования сульфида свинца, при

высокой температуре (200° С) обеспечивает хорошую кинетику синтеза в растворе, сравнительно малую скорость кристаллизации и создает условия для прохождения всех стадий процесса от образования зародышей до созревания кристаллов. В этом процессе устойчиво формируются кристаллы достаточно стабильных размеров (см. табл. 1) и формы (см. рис. 1). Из указанной таблицы и рис. 2 следует, что кристаллы имеют не сферическую, а возможно, в некоторой степени палочкообразную форму, так как их размеры в двух направлениях различаются. В связи с этим спектр флуоресценции (рис. 3) коллоидного раствора имеет два максимума, свойственные двум размерам квантовых ограничений. Видно также, что размеры КТ, полученных при использовании разных концентраций раствора серы в уайт-спирите и варьировании температуры, различаются незначительно, так как доверительные

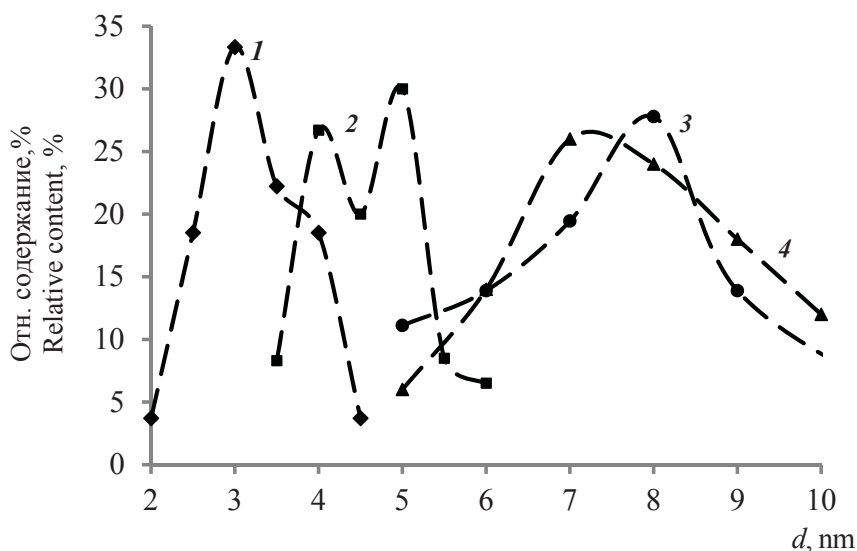


Рис. 2. Гистограммы распределения наночастиц сульфида свинца по размерам в условиях синтеза: 1 – растворитель уайт-спирит, 200° С, время – 10–20 мин; 2 – растворитель уайт-спирит, –200° С, время – 3–5 мин; 3 – растворитель октадецен, 120° С, время – 3 мин; 4 – растворитель октадецен, 200° С, время – 5 мин
 Fig. 2. Histograms of the size distribution of lead sulfide nanoparticles under synthesis conditions: 1 – white spirit solvent, 200° C, time – 10–20 min; 2 – solvent white spirit, –200° C, time – 3–5 minutes; 3 – the solvent is octadecene, 120° C, time – 3 minutes; 4 – solvent octadecene, 200° C, time – 5 min

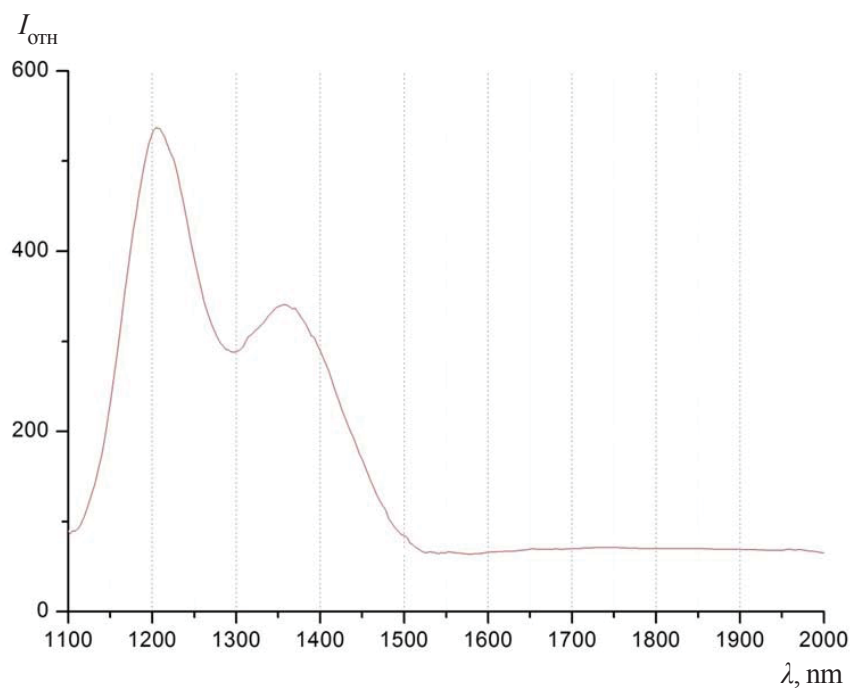


Рис. 3. Спектр флуоресценции КТ PbS, синтезированных в уайт-спирите, 200° С, время синтеза – 10–20 мин
 Fig. 3. Fluorescence spectrum of PbS QDs synthesized in white spirit, 200° C, synthesis time – 10–20 min

интервалы достаточно велики и перекрываются. В одном направлении размер кристаллов изменяется от 2 до 3.5 нм, а в другом от 3.5 до 5 нм.

2. Установлено, что при низких температурах (100–150° С) скорость реакции и образования кристаллов замедляется. Процесс происходит



практически квазиравновесно, размеры изменяются слабо. При этом неизотропный рост кристаллов ярко выражен, а кривые гистограмм чётко разделены на две области (см. табл. 1, рис. 2, кривая 2). Увеличение температуры реагентов до 200° С уменьшает время синтеза примерно в 3–4 раза (см. табл. 1) и такая тенденция в целом соответствует формуле Аррениуса:

$$\exp(\check{E}/k \cdot T),$$

где \check{E} – энергия активации процесса, k – постоянная Больцмана. Вычисления для случая трёх-, четырёхкратного роста скорости, с расчётом на одинаковые значения размера КТ, дали для параметра $\check{E} \sim 0.1 \div 0.3$ эВ. Такое низкое значение может быть результатом того, что в реакцию вступают активные модификации реагентов радикального или ионного характера, которые превращаются в продукты реакции со скоростью, не зависящей от температуры, т.е. практически без энергии активации. Роль температуры в этом случае сводится к сдвигу равновесия между нормальными и активными молекулами, т.е. к увеличению концентрации активных молекул.

3. Использование в качестве источника серы октадецена, в котором растворимость серы велика, приводило к резкому росту скорости процесса. В отличие от применения в качестве растворителя уайт-спирита, наночастицы сульфида свинца в среде октадецена имеют больший средний диаметр, значительный разброс по размерам (см. табл. 1 и рис. 2 кривая 3) и заметное разнообразие по форме (см. рис. 2, кривая 4).

Согласно [6] резкий рост скорости процесса образования КТ PbS объясняется взаимодействием серы с октадеценом, которое приводит серу в состояние, подобное в H_2S , а также сорбцией продукта их взаимодействия на гранях растущих кристаллов. В результате отмечается трансформация кубической структуры кристалла в гексапод. Увеличение концентрации свинца в реакционной среде при прочих одинаковых условиях приводит к незначительному ускорению процесса синтеза, т.е. лимитирующей стадией является состояние в растворе серы.

Выводы

Сравнение синтеза квантовых точек сульфида свинца в координирующем растворителе октадеcene и предлагаемом нами некоординирующем уайт-спирите показало, что последний позволяет получать КТ стехиометрического состава и хорошего качества. В результате можно предположить, что использование нетоксичной природной серы и дешевого нетоксичного уайт-спирита может быть положено в основу простого

и технологичного способа получения квантовых точек узкозонного полупроводника PbS. Дальнейшее исследование влияния различных условий синтеза, например природы модификатора поверхности, времени синтеза, скорости перемешивания и других параметров, а также физических характеристик полупроводника, позволит получить более детальные данные по предлагаемому нами методу синтеза.

Список литературы

1. Шуклов И. А., Разумов В. Ф. Коллоидные квантовые точки халькогенидов свинца для фотоэлектрических устройств // Успехи химии. 2020. Т. 89, вып. 3. С. 379–391. <https://doi.org/10.1070/RCR4917>
2. Shrestha A., Batmunkh M., Tricoli A., Qiao S. Z., Dai Sh. Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 58, № 16. P. 5202–5212. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201804053>
3. Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства // Успехи химии. 2016. Т.85, вып. 7. С. 731–758. <https://doi.org/10.1070/RCR4594>
4. Luther J. M., Gao J. B., Lloyd M. T., Semonin O. E., Beard M. C., Nozik A. Stability Assessment on a 3% Bilayer PbS/ZnO Quantum Dot Heterojunction Solar Cell // *J. Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, № 33. P. 3704–3707. DOI: 10.1002/adma.201001148
5. Shrestha A., Spooner N. A., Qiao S. Z., Dai Sh. Mechanistic insight into the nucleation and growth of oleic acid capped lead sulphide quantum dots // *Phys. Chem.* 2016. Vol. 18. P. 14055–14062. <https://doi.org/10.1039/C6CP02119K>
6. McPhail M. R., Weiss E. A. Role of Organosulfur Compounds in the Growth and Final Surface Chemistry of PbS Quantum Dots // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 3377–3384. <dx.doi.org/10.1021/cm4040819>
7. 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, вып. 28. С. 27–32.
8. Zhang H., Guyot-Sionnest P. Shape-Controlled HgTe Colloidal Quantum Dots and Reduced Spin–Orbit Splitting in the Tetrahedral Shape // *J. Physical Chemistry Letters.* 2020. Vol. 11, № 16. P. 6860–6866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01550>

References

1. Shuklov I. A., Razumov V. F. Colloidal quantum dots of lead chalcogenides for photovoltaic devices. *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89, no. 3, pp. 379–391. <https://doi.org/10.1070/RCR4917>



2. Shrestha A., Batmunkh M., Tricoli A., Qiao S. Z., Dai Sh. Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 58, no. 16, pp. 5202–5212. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201804053>
3. Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Nanostructured lead sulfide: synthesis, structure, properties. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, no. 7, pp. 731–758 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RCR4594>
4. Luther J. M., Gao J. B., Lloyd M. T., Semonin O. E., Beard M. C., Nozik A. Stability Assessment on a 3% Bilayer PbS/ZnO Quantum Dot Heterojunction Solar Cell. *J. Adv. Mater.*, 2010, vol. 22, no. 33, pp. 3704–3707. DOI: 10.1002/adma.201001148
5. Shrestha A., Spooner N. A., Qiao S. Z., Dai Sh. Mechanistic insight into the nucleation and growth of oleic acid capped lead sulphide quantum dots. *Phys. Chem.*, 2016, vol. 18, pp. 14055–14062. <https://doi.org/10.1039/C6CP02119K>
6. McPhail M. R., Weiss E. A. Role of Organosulfur Compounds in the Growth and Final Surface Chemistry of PbS Quantum Dots. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 3377–3384. <dx.doi.org/10.1021/cm4040819>
7. Matyushkin L. B., Alexandrova O. A., Maksimov A. I., Moshnikov V. A., Musikhin S. F. Features of the synthesis of luminescent semiconductor nanoparticles in polar and non-polar media. *Biotekhnosfera*, 2013, vol. 2, no. 28, pp. 27–32 (in Russian).
8. Zhang H., Guyot-Sionnest P. Shape-Controlled HgTe Colloidal Quantum Dots and Reduced Spin–Orbit Splitting in the Tetrahedral Shape. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, vol. 11, no. 16, pp. 6860–6866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01550>

Поступила в редакцию 02.12.20, после рецензирования 15.12.20, принята к публикации 22.12.20

Received 02.12.20, revised 15.12.20, accepted 22.12.20