

УДК 544.77

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛОВ InP С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИС-АМИНОФОСФИНОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ФОСФОРА

© 2025 г. Д. П. Зарезин^{a, *}, И. Р. Набиев^{a, b}, П. С. Самохвалов^a

^aНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^bЛаборатория по исследованиям в области нанонаук (LRN-EA4682),
Университет Реймса, Шампань-Арденны, Реймс, 51100 Франция

*E-mail: danzar@inbox.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 06.06.2023 г.

Принята к публикации 12.06.2023 г.

Флуоресцентные полупроводниковые квантовые точки (КТ) из фосфида индия (InP) являются перспективной малотоксичной альтернативой квантовым точкам на основе халькогенидов кадмия. Предполагается, что при достижении сравнимых оптических характеристик КТ состава InP смогут успешно вытеснить Cd-содержащие нанокристаллы из традиционных областей их применений в оптоэлектронике и биомедицине. К сожалению, в настоящее время оптические параметры квантовых точек InP уступают параметрам их Cd-содержащих аналогов, а методики их получения требуют дополнительной оптимизации. В настоящей работе представлены результаты экспериментов по оптимизации процедур синтеза КТ состава InP с использованием *трис*-диэтиламинофосфина в качестве прекурсора фосфора. Показано, что оптимизация режимов нагрева реакционных смесей при синтезе, как и использование обезвоженных реагентов, позволяет получать высокоомогенные КТ состава InP с улучшенными оптическими характеристиками.

Ключевые слова: квантовые точки, люминесценция, квантовый выход, низкая токсичность, InP

DOI: 10.56304/S2079562924050518

ВВЕДЕНИЕ

Флуоресцентные полупроводниковые квантовые точки (КТ) обладают уникальными оптическими характеристиками, которые находят широкое применение в биомедицинских и оптоэлектронных приложениях. В настоящее время наиболее хорошо изученными КТ являются нанокристаллы на основе бинарных соединений со структурой $A^{II}B^{VI}$, в особенности на основе халькогенидов кадмия (CdS, CdSe) и свинца (PbS, PbSe) [1, 2]. В то же время, несмотря на отличные оптические и физико-химические характеристики таких КТ, токсичность составляющих их элементов накладывает существенные ограничения на их масштабное практическое применение [3]. В частности, поскольку производные кадмия являются канцерогенными соединениями, опасными для многих живых организмов [4], КТ на их основе не могут быть использованы в биологии и медицине в качестве люминесцентных зондов и визуализирующих меток *in vivo* [5]. Одним из способов снижения токсичности Cd-содержащих КТ является формирование на их поверхности дополнительных полупроводниковых оболочек из

малотоксичных соединений, например состава ZnS, ZnSe, ZnO, SiO₂ и др. Несмотря на то, что подобные оболочки могут значительно улучшить люминесцентные свойства КТ и уменьшить выход катионов Cd²⁺ из ядер наночастиц, покрытие полупроводниковых ядер $A^{II}B^{VI}$ защитными оболочками только частично решает указанную проблему и не может сделать КТ на основе кадмия и свинца полностью безвредными для организма человека.

Наиболее перспективным направлением в области разработки малотоксичных КТ является синтез нанокристаллов на основе относительно нетоксичных элементов со структурой $A^{III}B^V$ (фосфиды и нитриды галлия и индия), включая КТ состава InP. Подобные КТ обладают достаточно узкой полосой излучения фотолюминесценции (ФЛ) (~40 нм), что сопоставимо с аналогичными параметрами нанокристаллов на основе CdSe, а после покрытия их оболочкой, квантовый выход флуоресценции (ФЛ) нанокристаллов InP может превышать 95% [6]. В то же время несмотря на то, что получению КТ состава InP посвящено значительное количество исследований, их свойства по-прежнему остаются худшими, чем у КТ на основе

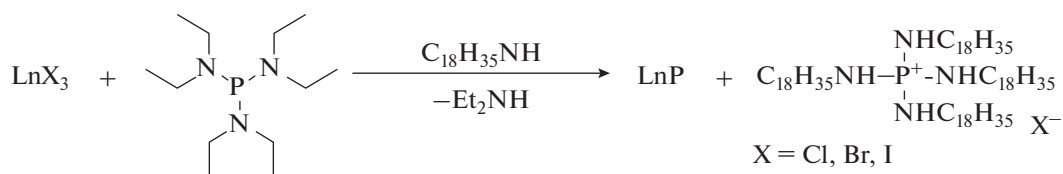


Рис. 1. Реакция галогенидов индия с *трис*-диэтиламинофосфином.

Cd. К тому же методы синтеза КТ InP зачастую сопряжены с рядом препаративных трудностей. В настоящей работе нам удалось провести оптимизацию методики синтеза КТ фосфида индия с использованием хлорида индия, *трис*-(диэтиламино)фосфина ($\text{P}(\text{NEt}_2)_3$), хлорида цинка и олеиламина в качестве исходных материалов. Оказалось, что использование *трис*-диэтиламинофосфина вместо гигроскопичных галогенидов индия и цинка, а также оптимизация режимов нагрева реакционных смесей при синтезе позволяет получать высокоомогенные КТ состава InP с улучшенными оптическими характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Все реактивы, олеиламин (70%, техн.), хлорид индия (III) тетрагидрат (97%), хлорид цинка (безводн., 98%), *трис*-(диэтиламино)фосфин (97%), тионилхлорид (99%) были приобретены в компании Sigma-Aldrich и использовались без предварительной очистки. Растворитель хлороформ (99.9%, ос. ч.) был приобретен в компании ЭКОС-1 и в дальнейшем использовался без дополнительной очистки.

Методика получения квантовых точек состава InP

Нанокристаллы состава InP были получены согласно видоизмененной литературной методике [7]. Синтез был выполнен в инертной атмосфере с использованием стандартной методики Шленка. Тетрагидрат хлорида индия (132 мг, 0.45 ммоль), хлорид цинка (300 мг, 2.2 ммоль) и 5 мл олеиламина помещали в круглодонную колбу объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой и соединенную с линией Шленка. Полученную реакционную смесь дегазировали в течение 1 ч при температуре 120°C и давлении 15 мм. рт. ст. и интенсивном перемешивании (1000 об./мин). После дегазации колбу заполняли аргоном и увеличивали температуру до 180°C. По достижении необходимой температуры к реакционной смеси добавляли 450 мкл *трис*-(диэтиламино)фосфина. Через пять минут температуру увеличивали до 220°C и реакционную смесь выдерживали при этой температуре еще в течение 15 мин. Полученные КТ InP

могут быть использованы для дальнейшей модификации без предварительного выделения из реакционной смеси.

Методы исследования полученных образцов

Размер и распределение по размерам получаемых КТ состава InP контролировали с помощью спектров поглощения. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent Cary 60 с использованием хлороформа в качестве растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время, наиболее широко применяемым подходом к синтезу КТ состава InP является метод коллоидного синтеза с использованием *трис*-аминофосфинов ($\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$) в качестве источника фосфора, и галогенидов индия (III) в качестве прекурсоров индия. Такой подход был впервые предложен в работе [7], и в дальнейшем был принят многими научными группами в качестве основной методики синтеза КТ состава InP, поскольку является очень удобным с препаративной точки зрения. Сонг и соавторы [7] продемонстрировали, что КТ состава InP могут быть получены в результате окислительно-восстановительной реакции между галогенидами индия и *трис*-диэтиламинофосфином в присутствии олеиламина, а также солей цинка в качестве активатора реакции (рис. 1).

Однако данная реакция чувствительна ко многим параметрам, что зачастую приводит к проблемам с воспроизводимостью литературных методик. В частности, нами было обнаружено, что размер получаемых КТ состава InP зависит от присутствия воды в реакционной смеси. Согласно литературной методике, в случае синтеза КТ InP из хлорида индия максимум экситонного поглощения по окончании синтеза должен находиться в диапазоне 540–550 нм, что соответствует ядрам InP примерно 4–5 нм в диаметре. При использовании в качестве источника индия $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, пик экситонного поглощения наблюдался в диапазоне 510–520 нм (рис. 2), что соответствует КТ меньшего размера.

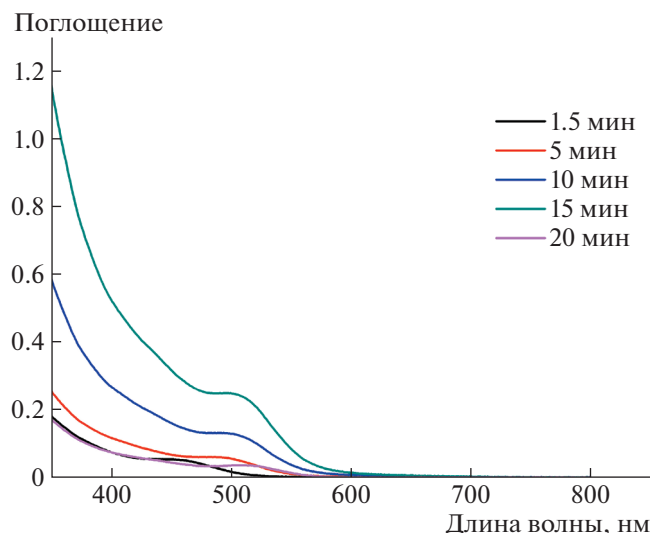


Рис. 2. Спектры поглощения квантовых точек состава InP при проведении синтеза с гигроскопичными реагентами. Цветом обозначены спектры поглощения аликвот, отобранных из реакционной смеси в различные промежутки времени от начала реакции.

Более того, галогениды индия и цинка, используемые в этой реакции, являются гигроскопичными веществами, в связи с чем они могут поглощать в значительном количестве влагу из атмосферы при длительном хранении или непосредственно при взвешивании реактивов. Таким образом вода попадает непосредственно в реакционную смесь, при этом предварительная дегазация реакцион-

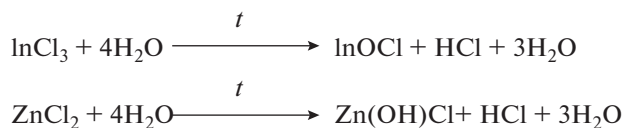


Рис. 3. Схемы реакций термического разложения кристаллогидратов хлорида индия и хлорида цинка.

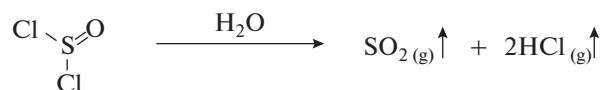


Рис. 4. Схема реакции SOCl_2 с водой.

ной смеси не позволяет эффективно избавиться от присутствия воды. В то же время гидраты галогенидов индия и цинка не могут быть просушены термически ввиду того, что они начинают разлагаться при относительно небольшом нагреве (порядка 150°C), образуя оксо- и гидроксохлориды (рис. 3).

Одним из способов получения безводных галогенидов индия и цинка является использование тионилхлорида (SOCl_2) *in situ*. SOCl_2 активно реагирует с водой с образованием газообразных соединений (рис. 4). При этом SOCl_2 является довольно легкокипящим соединением ($t_{\text{кип}} = 76.1^\circ\text{C}$), которое может быть легко удалено из реактора при пониженном давлении и при небольшом нагреве.

Хлориды цинка и индия предварительно обрабатывали тионилхлоридом (1.5 мл SOCl_2 на

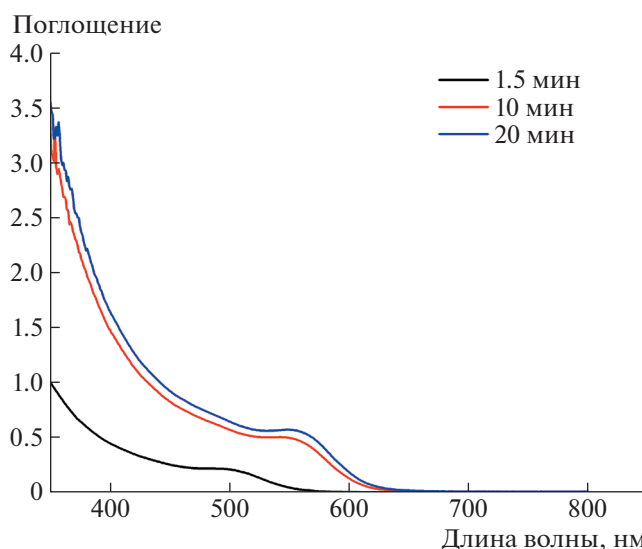


Рис. 5. Спектры поглощения квантовых точек состава InP при проведении синтеза с сухими реагентами. Цветом обозначены спектры поглощения аликвот, отобранных из реакционной смеси в различные промежутки времени от начала реакции.

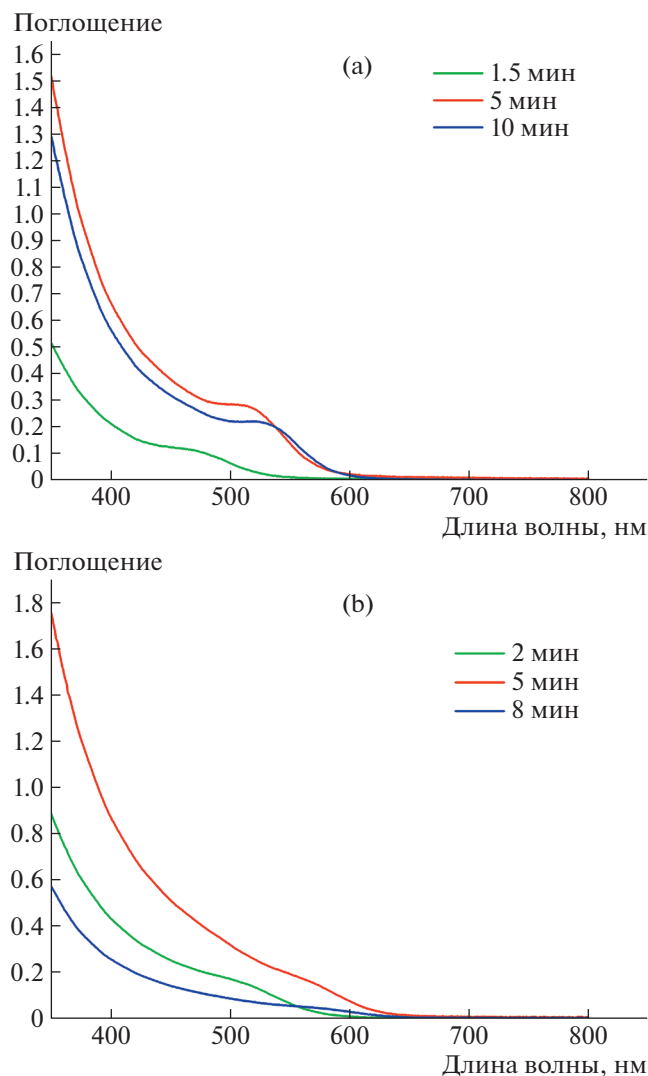


Рис. 6. Спектры поглощения квантовых точек состава InP, полученных при разных температурах реакции: (а) синтез при температуре 200°C; (б) синтез при температуре 270°C. Цветом обозначены спектры поглощения аликвот, отобранных из реакционной смеси в различные промежутки времени от начала реакции.

0.45 ммоль InCl_3 и 2.2 ммоль ZnCl_2) в течение часа в токе аргона, после чего избыток SOCl_2 удаляли при пониженном давлении. Дальнейшие этапы протокола совпадали с описанными в литературе [6]. В случае использования безводных реактивов, динамика изменения размера КТ состава InP соответствовала литературным данным и через приблизительно 20 мин после начала реакции ядра КТ состава InP достигали необходимого размера (рис. 5). Однако, тионилхлорид и в особенности продукты его взаимодействия с водой — диоксид серы и хлороводород — являются коррозионно-активными соединениями и оказывают негатив-

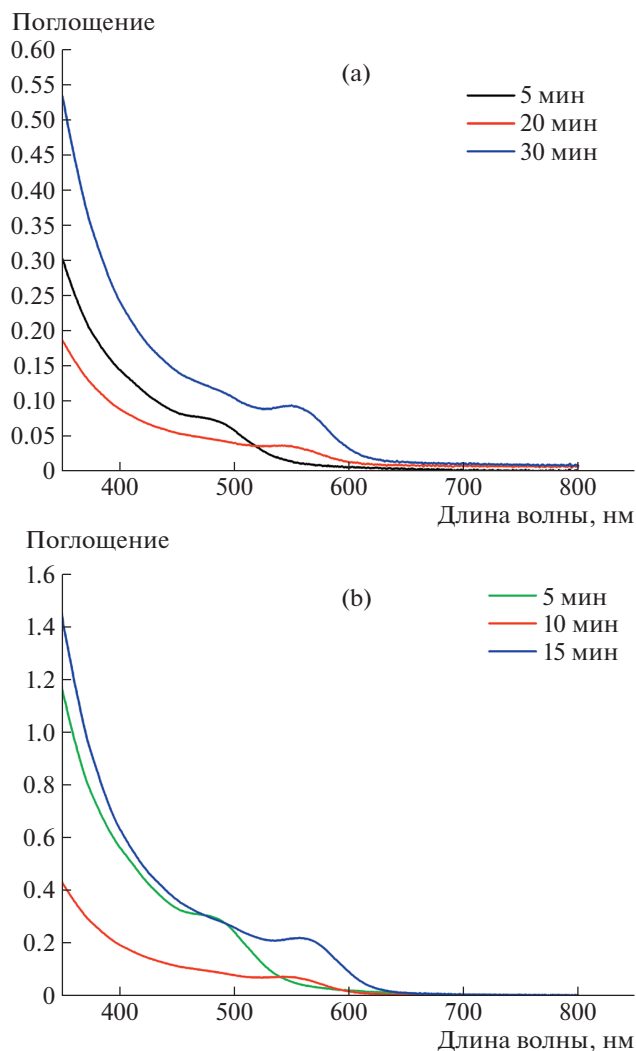


Рис. 7. Спектры поглощения квантовых точек состава InP: (а) Синтез при температурах 180–220°C; (б) синтез при температурах 180–240°C. Цветом обозначены спектры поглощения аликвот, отобранных из реакционной смеси в различные промежутки времени от начала реакции.

ное воздействие на используемое оборудование, в связи с чем было решено отказаться от дальнейшего применения описанного подхода.

Далее нами было проведено исследование влияние температуры начала реакции на характеристики получаемых КТ. При этом была обнаружена прямая корреляция между размером ядер InP и температурой реакции — с увеличением температуры реакции диаметр КТ увеличивался. Так, независимо от количества воды, присутствующей в реакционной смеси, при температуре реакции 270°C положение максимума экситонного поглощения было в нужном диапазоне (540–550 нм) уже

после 8 мин после начала реакции. Однако, повышение температуры реакции приводило к существенному ухудшению разброса ансамбля получаемых КТ состава InP по размерам (рис. 6). Вывод о характере распределения КТ по размерам можно сделать исходя из изменения формы максимума экситонного поглощения — чем он шире и менее выражен, тем шире распределение по размерам.

На следующем этапе работы было исследовано влияние режима нагрева реакционной смеси на характеристики получаемых КТ состава InP. Впрыск *трис*-диэтиламинофосфина проводили согласно литературной методике — при температуре 180°C, а затем, через некоторое время (5 или 10 мин), после того как в реакционной смеси сформировались зародыши КТ InP, температуру увеличивали до 220 или 240°C. Вне зависимости от степени влажности используемых реактивов, размер получаемых КТ достигал необходимого размера — пик максимума экситонного поглощения в диапазоне 540–560 нм (рис. 7а, 7б). Однако, в отличие от простого проведения реакции при высокой температуре, режимный нагрев позволяет получать КТ с достаточно узким распределением по размерам, причем это распределение получается значительно более узким даже при высокой конечной температуре синтеза, 240°C. При этом использование конечной температуры в 220°C выглядит более предпочтительным, так как в этом случае максимум экситонного поглощения получается более узким.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Флуоресцентные нанокристаллы на основе InP представляют собой перспективную замену высокотоксичным КТ на основе соединений кадмия. Однако, проблемы, связанные с воспроизводимостью литературных методик по получению нанокристаллов состава InP, ограничивают их широкомасштабное применение. Проведен-

ные исследования по оптимизации условий синтеза КТ состава InP с использованием $P(NEt_2)_3$ в качестве прекурсора фосфора решают проблему, связанную с хранением используемых в синтезе реактивов — галогенидов индия и цинка — состав которых может меняться в результате хранения ввиду их сильной гигроскопичности. Показано, что использование *трис*-диэтиламинофосфина вместо гигроскопичных галогенидов индия и цинка, а также оптимизация режимов нагрева реакционных смесей при синтезе позволяет получать высокоомогенные КТ состава InP с улучшенными оптическими характеристиками. Полученные результаты будут использованы в дальнейших работах как основа методики синтеза КТ с ядрами InP и сложными неорганическими оболочками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-937 (проект NanoToBio).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *García-Rodríguez R., Hendricks M.P., Cossairt B.M., Liu H., Owen J.S.* // Chem. Mater. 2013. V. 25 (8). P. 1233.
2. *Hendricks M.P., Campos M.P., Cleveland G.T., Jen-La Plante I., Owen J.S.* // Science. 2015. V. 348. P. 6240.
3. *Liu Z., Kumbhar A., Xu D., Zhang J., Sun Z., Fang J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 3540.
4. *Van Avermaet H., Schiettecatte P., Hinz S., Giordano L., Ferrari F., Nayral C., Delpech F., Maultzsch J., Lange H., Hens Z.* // ACS Nano. 2022. V. 16 (6). P. 9701.
5. *Vikram A., Zahid A., Bhargava S.S., Keating L.P., Sutrisno A., Khare A., Trefonas P., Shim M., Kenis P.J.A.* // Chem. Mater. 2020. V. 32 (8). P. 3577.
6. *Shin S., Gwak N., Yoo H., Jang H., Lee M., Kang K., Kim S., Yeon S., Kim T.A., Kim S., Hwang G.W., Oh N.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 466. P. 143223.
7. *Song W.-S., Lee H.-S., Lee J.C., Jang D.S., Choi Y., Choi M., Yang H.* // J. Nanopart Res. 2013. V. 15. P. 1750.

Optimization of Synthesis Conditions for InP Nanocrystals Using *tris*-Amino Phosphines as Phosphorus Precursors

D. P. Zarezin^{1, *}, I. R. Nabiev^{1, 2}, and P. S. Samokhvalov¹

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

²Laboratoire de Recherche en Nanosciences (LRN-EA4682),
Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 51100 France

*e-mail: danzar@inbox.ru

Received May 30, 2023; revised June 6, 2023; accepted June 12, 2023

Abstract—Fluorescent semiconductor quantum dots (QDs) from indium phosphide (InP) are a promising low-toxicity alternative to cadmium chalcogenide-based quantum dots. It is expected that if comparable optical characteristics are achieved, InP QDs can successfully displace Cd-containing nanocrystals from their

traditional applications in optoelectronics and biomedicine. Unfortunately, at present the optical parameters of InP quantum dots are inferior to those of their Cd-containing counterparts, and the methods for their production require additional optimization. This paper presents the results of experiments to optimize the synthesis procedures of InP QDs using *tris*-diethylamine phosphine as a phosphorus precursor. It is shown that optimization of heating modes of reaction mixtures during the synthesis allows to obtain highly homogeneous InP QDs with improved optical characteristics.

Keywords: quantum dots, luminescence, quantum yield, low toxicity, InP