



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 4. С. 378–381

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 4, pp. 378–381

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-4-378-381>

Научная статья  
УДК 535.371

## Синтез и изучение некоторых свойств коллоидных квантовых точек антимионида индия



О. Ю. Цветкова<sup>1</sup>, С. Н. Штыков<sup>2</sup>, Н. Д. Жуков<sup>1</sup>, Т. Д. Смирнова<sup>2</sup> ✉

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

<sup>2</sup>Саратовский 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](mailto: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](mailto:shtykovsn@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-6753-5040>

Жуков Дмитрий Николаевич, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, [ndzhukov@rambler.ru](mailto: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](mailto:smirnovatd@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3391-1092>

**Аннотация.** Синтезировали по известной методике коллоидные квантовые точки (КТ) антимионида индия. Форму и средние диаметры квантовых точек исследовали методом трансмиссионной электронной микроскопии с помощью просвечивающего микроскопа. Контроль размеров и формы коллоидных КТ позволяет получить информацию о формировании кристаллической структуры наночастиц и их возможных физико-оптических свойств. Установлено, что квантовые точки InSb характеризуются полигональной формой. Результаты, полученные для КТ, соответствуют сингонии кристаллической решетки полупроводника с кубической структурой кристаллической решетки. Элементный анализ наночастиц контролировали рентгеновским микроанализом. Экспериментальная погрешность определения составляла не более одного процента. Процентный состав индия и сурьмы в КТ, по данным рентгеновского микроанализа, соответствовал теоретической стехиометрии In:Sb = 1:1. Примеси других элементов составляли уровень следовых количеств, что подтвердило химическую чистоту синтезированных КТ InSb. Изучены флуоресцентные свойства наночастиц антимионида индия. Установлено, что интенсивность люминесценции наночастиц InSb при комнатной температуре незначительная, что согласуется с литературными данными. Квантовый выход не превышает 1%, а максимум люминесценции лежит в области 1040 нм.

**Ключевые слова:** квантовые точки, коллоидный синтез, стехиометрический состав, флуоресцентные свойства

**Благодарности:** авторы благодарны за научно-консультативную помощь профессорам А. И. Михайлову (факультет нано- и биомедицинских технологий СГУ), доктору химических наук Д. В. Крыльскому (НИИ ПА, Дубна), за помощь при измерениях А. М. Бурову (ЦКП «Симбеоз» 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., Штыков С. Н., Жуков Н. Д., Смирнова Т. Д. Синтез и изучение некоторых свойств коллоидных квантовых точек антимионида индия // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 4. С. 378–381. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-4-378-381>

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

Article

### Synthesis and study of some properties of colloidal quantum dots of indium antimonide

O. Yu. Tsvetkova<sup>1</sup>, S. N. Shtykov<sup>2</sup>, N. D. Zhukov<sup>1</sup>, T. D. Smirnova<sup>2</sup> ✉

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

<sup>2</sup>Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

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

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

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

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



**Abstract.** Colloidal quantum dots of indium antimonide have been synthesized by a known technique. The shape and average diameters of quantum dots have been investigated by transmission electron microscopy using a transmission microscope. Controlling the size and shape of colloidal QDs provides information on the formation of the crystal structure of nanoparticles and their possible physical and optical properties. It has been found that InSb quantum dots are characterized by a polygonal shape. The results obtained for QDs correspond to the crystal lattice system of a semiconductor with a cubic crystal lattice structure. Elemental analysis of nanoparticles has been monitored by X-ray microanalysis. The experimental determination error was no more than one percent. The percentages of indium and antimony in QDs according to X-ray microanalysis data corresponded to the theoretical stoichiometry In: Sb = 1:1. Impurities of other elements constituted the level of trace amounts, which confirmed the chemical purity of the synthesized InSb QDs. The fluorescent properties of indium antimonide nanoparticles have been studied. It has been found that the luminescence intensity of InSb nanoparticles at room temperature is insignificant, which is in agreement with the literature data. The quantum yield does not exceed 1%, and the luminescence maximum lies in the range of 1040 nm.

**Keywords:** quantum dots, colloidal synthesis, stoichiometric composition, fluorescent properties

**Acknowledgements:** The authors are grateful for scientific advice to professors Alexandr I. Mikhailov (Faculty of Nano- and Biomedical Technologies of SSU), Doctor of Chemical Sciences Dmitry V. Krylsky (Research Institute of AA, Dubna), assistance in measurements to Andrey M. Burov (CCP "Simbeoz" IBFRM RAS), to Andrey M. Zakharevich (Laboratory of Diagnostics of nanomaterials and structures of SSU). The work was carried out with the financial support of the RFBR (project No. 20-07-00307-a).

**For citation:** Tsvetkova O. Yu., Shtykov S. N., Zhukov N. D., Smirnova T. D. Synthesis and study of some properties of colloidal quantum dots of indium antimonide. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 4, pp. 378–381. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-4-378-381>

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

## Введение

Уникальные свойства полупроводниковых квантовых точек группы  $A^{III}B^V$  вызывают особый интерес благодаря высокой подвижности электронов, узкой запрещенной зоне, малой эффективной массе электронов. Проявление квантово-размерных эффектов таких нанокластеров становится возможным даже в случае сравнительно больших размеров. Еще одним преимуществом узкозонных и безщелевых полупроводников группы  $A^{III}B^V$  является возможность синтеза на их основе квантовых точек с варьируемой шириной запрещенной зоны и дальнейшим применением в ИК- и терагерцевом диапазонах спектра. Наночастицы, полученные путем тонкого и сверхтонкого измельчения монокристаллических пластин и слитков соответствующих макроматериалов, широко используются в лазерах [1]. Коллоидные квантовые точки находят применение в оптоэлектронике (проявление фотовольтаического эффекта), при конструировании светодиодов, в качестве люминофоров в видимой области спектра [2]. Способность коллоидных квантовых точек существовать в форме растворов и золей представляет интерес для развития принципиально новых технологий. Зависимость оптического спектра от размера наночастиц расширяет возможности их практического использования в оптоэлектронных системах, светоизлучающих диодах и светоизлучающих плоских панелях, солнечных элементах и фотоэлектрических преобразователях, биологических маркерах, везде, где важны переменные и настраиваемые оптические свойства. Кроме этого, квантовые точки группы  $A^{III}B^V$  обладают большой осциллирующей силой оптических пере-

ходов, что приводит к очень короткому времени рекомбинации пар электрон-дырка, что связано с высокой когерентностью объема оптического возбуждения, который в несколько раз превышает объем отдельного атома.

Целью данной работы является синтез и изучение некоторых свойств наночастиц на основе полупроводника группы  $A^{III}B^V$  – антимонида индия InSb.

## Материалы и методы

**Синтез наночастиц.** Коллоидный синтез квантовых точек InSb проводили по методике, предложенной авторами [3], в кипящем безводном олеиламине, используя в качестве прекурсоров соли индия ацетата и хлорида в соотношении 4:1 и бис(триметилсилиламид) сурьмы. Добавка соли ацетата индия способствовала минимизации агрегационных процессов. Реакционную смесь продували аргоном и проводили реакцию в течение 20 мин для достижения нужного размера частиц. После охлаждения реакционной смеси очистку наночастиц осуществляли путем двукратного переосаждения метанолом, конечный продукт хранили в толуоле.

Образцы исследуемых квантовых точек синтезированы в лабораториях ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики», Дубна, Россия.

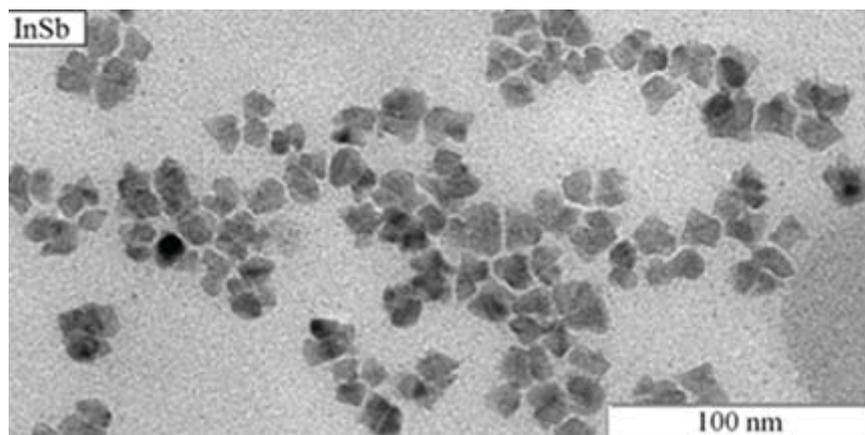
**Аппаратура.** Лабораторные весы ВК-300; сканирующий электронный микроскоп Mira II LMU, оснащенный системой энергодисперсионных спектрометров INCA Energy 350; просвечивающий микроскоп Libra-120 (CarlZeiss, Германия).



### Результаты и их обсуждение

**Форму и средние диаметры** квантовых точек исследовали методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) с помощью просвечивающего микроскопа по известной методике [4]. Контроль размеров и формы коллоидных КТ позволяет получить информацию о формировании кристаллической структуры наночастиц и их возможных физико-оптических

свойств. Установлен средний диаметр наночастиц 4.5–5.5 нм. На рисунке представлены микрофотографии квантовых точек InSb, характеризующиеся полигональной, с преобладанием трёх-четырёхгранной, формой. Результаты, полученные для КТ, соответствуют сингонии кристаллической решётки полупроводника с кубической структурой кристаллической решётки [5].



Тем-снимки квантовых точек InSb  
TEM-photographs of InSb quantum dots

**Элементный анализ** наночастиц контролировали рентгеновским микроанализом на сканирующем электронном микроскопе Mira II LMU, оснащённом системой **энергодисперсионных** спектрометров INCA Energy 350 (TESCAN, Чехия). Экспериментальная погрешность определения составляла не более одного процента. Квантовые точки освобождали от сорбированных на их поверхности лигандов и антиоксиданта центрифугированием, редиспергировали в гексане и помещали на кремниевую подложку слоем, не менее 10 мкм. Процентный состав индия и сурьмы в КТ, по данным рентгеновского микроанализа, соответствовал теоретической стехиометрии In : Sb = 1 : 1 (таблица). Примеси других элементов составляли уровень следовых количеств, что подтвердило химическую чистоту синтезированных КТ InSb.

#### Результаты элементного анализа квантовых точек InSb

##### Elemental analysis results for InSb quantum dots

Содержание элементов, % Content of elements, %	In	Sb
Теоретические / Theoretical	48.3	51.7
Экспериментальные / Experimental	47.1	51.9

**Флуоресцентные свойства** наночастиц антимонид индия изучали с помощью флуориметра с монохроматором типа ЗМР и регистрацией излучения – ИК-фотоприёмным устройством фирмы «АИВІ». Нами установлено, что интенсивность люминесценции наночастиц InSb при комнатной температуре незначительная, что согласуется с литературными данными [6]. Квантовый выход не превышает 1%, а максимум люминесценции лежит в области 1040 нм. Согласно литературным данным, модификация поверхности квантовых точек будет сопровождаться возрастанием интенсивности люминесценции.

Измерения на электронных микроскопах проводили в лабораториях ИБФРМ РАН, Саратов (ПЭМ) и Института наноструктур и биосистем СГУ (СЭМ).

#### Выводы

Синтез коллоидных квантовых точек антимонид индия показал, что способ позволяет получать КТ стехиометрического состава и хорошего качества. Установлен средний диаметр 4.5–5.5 нм и полигональная форма кристаллов наночастиц полупроводника методом трансмиссионной электронной микроскопии. Элементный состав синтезированных наночастиц соответ-



ствовал теоретической стехиометрии  $\text{In} : \text{Sb} = 1:1$ . Примеси других элементов не превышали уровень следовых количеств, что подтвердило химическую чистоту синтезированных нанообъектов.

Установлены слабо выраженные флуоресцентные свойства немодифицированных квантовых точек антимонида индия с максимумом эмиссии при 1040 нм. Полученные характеристики согласуются с литературными данными.

#### Список литературы

1. Леденцов Н. Н., Лотт Д. А. Новое поколение вертикально-излучающих лазеров как ключевой элемент компьютерно-коммуникационной эры // *Успехи физических наук*. 2011. Т. 181, вып. 8. С. 884–890.
2. Дежуров С. В., Трифонов А. Ю., Ловыгин М. В. Синтез высокостабильных коллоидных квантовых точек  $\text{CdTeSe/CdS}$ ,  $\text{CdZnS/ZnS}$ , флуоресцирующих в БЛИК-диапазоне 650–750 нм // *Российские нанотехнологии*. 2016. Т. 11, вып. 5–6. С. 54–59.
3. Liu W., Chang A. Y., Schaller R. D., Talapin D. V. Colloidal InSb Nanocrystals // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 20258–20261.
4. 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>
5. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/Shell Semiconductor

Nanocrystals // *Small*. 2009. Vol. 5. P. 154–168. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200800841>

6. Hens Z., De Roo J. Atomically Precise Nanocrystals // *J. Amer. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, P. 15627–15637. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05082>

#### References

1. Ledentsov N. N., Lott D. A. A new generation of vertical-emitting lasers as a key element of the computer-communication era. *Advances in Physical Sciences*, 2011, vol. 181, no. 8, pp. 884–890.
2. Dezhurov S. V., Trifonov A. Yu., Lovygin M. V. Synthesis of highly stable colloidal quantum dots  $\text{CdTeSe} / \text{CdS}$ ,  $\text{CdZnS} / \text{ZnS}$  fluorescent in the BLIR range 650–750 nm. *Russian Nanotechnology*, 2016, vol. 11, no. 5–6, pp. 54–59.
3. Liu W., Chang A. Y., Schaller R. D., Talapin D. V. Colloidal InSb Nanocrystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, pp. 20258–20261.
4. 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, no. 16, pp. 6860–6866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01550>
5. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small*, 2009, vol. 5, pp. 154–168. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200800841>
6. Hens Z., Roo J. De. Atomically Precise Nanocrystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2020, vol. 142, pp. 15627–15637. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05082>

Поступила в редакцию 21.06.21, после рецензирования 28.06.21, принята к публикации 29.06.21  
Received 21.06.21, revised 28.06.21, accepted 29.06.21