

## Синтез наночастиц металлов и полупроводников в потоке несмешивающихся жидкостей

© Л.Б. Матюшкин<sup>+</sup>, О.А. Рыжов<sup>+</sup>, О.А. Александрова<sup>+</sup>, В.А. Мошников<sup>++</sup>

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: leva.matyushkin@gmail.com

(Получена 9 декабря 2015 г. Принята к печати 17 декабря 2015 г.)

Методом синтеза в потоке несмешивающихся жидкостей (вода/толуол, вода/додекан) получены наночастицы серебра и селенида кадмия, проявляющие соответственно эффекты плазмонного резонанса и пространственного ограничения носителей заряда. В качестве реактора используется капилляр из политетрафторэтилена с контролируемой температурой отсеков нуклеации и роста частиц и подачи прекурсоров при помощи микронасосов. Из спектров оптической плотности определены диаметры частиц: 40 нм для наночастиц серебра и 1–2 нм (в зависимости от времени роста) для селенида кадмия.

### 1. Введение

Перспективным направлением разработки фотоэлектрических преобразователей третьего поколения, альтернативным использованию тонкопленочных элементов на основе кремния [1], является применение полупроводниковых нанокристаллов или квантовых точек (КТ), полученных методами коллоидного синтеза [2]. Коллоидные КТ проявляют уникальные оптические и электронные свойства и могут использоваться в жидкофазных технологиях производства солнечных батарей, в том числе печатной и рулонной (roll-to-roll). В обзоре работ по направлению [3] показаны возможности использования КТ в составе фотопреобразователей на основе контакта Шоттки, гетероперехода полупроводник/полупроводник, объемного гетероперехода (сопряженный полимер)/КТ. Кроме полупроводниковых наночастиц, в фотовольтаике в связи с известным наблюдением повышения эффективности солнечных элементов при помощи металлических наночастиц (МНЧ) [4] вызывает интерес также получение частиц, в которых проявляется эффект коллективного возбуждения электромагнитной волной электронов проводимости — локализованный плазмонный резонанс (ЛПР) [5].

Размер, форма и материал, в случае как металлических, так и полупроводниковых наночастиц, оказывают решающее влияние на энергетический спектр материала [6], поэтому важным преимуществом коллоидного синтеза перед другими методами является возможность получения монодисперсных частиц. Однако стоит заметить, что традиционные методики коллоидного синтеза металлических и полупроводниковых наночастиц в химической колбе не поддаются промышленному масштабированию. В связи с этим актуальна проблема создания методики массового получения полупроводниковых и металлических наночастиц. Решением этой задачи является разработка универсального поточного реактора для синтеза наночастиц.

Рассмотрим переход от классического коллоидного синтеза в химической колбе к синтезу в потоке. В традиционном методе горячей инъекции [7] при температуре нуклеации нанокристаллов  $T_n$  происходит быстрое смешивание двух компонентов — источников ионов А и В (в случае металлических частиц роль В играет восстановитель). Концентрация образующихся мономеров соединения АВ быстро достигает концентрации переизбытка, в результате одновременно во всем объеме образуется большое количество зародышей, на которых далее происходит конденсация материала при температуре роста  $T_g$ . Поверхность стабилизируется входящими в состав реакционной среды поверхностно-активными веществами, создающими барьер для агрегации и пассивирующими поверхностные состояния.

Переход к поточному синтезу состоит в том, чтобы отказаться от статичного объема реакционной среды, создавая поток жидкости, проходящий через контуры с заданными температурами  $T_n$  и  $T_g$  — отсеки нуклеации и роста. Эти процессы, таким образом, можно разделить, а соответствующие времена определить через скорости и длину пути, проходимую частицами в соответствующем отсеке. Для контроля такого потока логичным решением является использование микрофлюидных систем [8].

Однако использование непрерывного потока внутри тонкого канала, особенно в случае вязких жидкостей, приводит к образованию параболического профиля потока, приводящего к большой дисперсии частиц [9]. Кроме того, применение непрерывного потока приводит к постепенному засорению канала. Решением проблемы распределения скоростей является сегментация потока — инертным газом (gas/liquid) [10], или несмешивающейся с реакционной средой жидкостью-носителем (liquid/liquid) [11]. Последний подход позволяет избежать и сложностей, связанных с загрязнением реактора, так как двигающиеся в потоке инертной жидкости реагенты не взаимодействуют со стенками канала.

Предлагаемая адаптация последней методики состоит в том, чтобы использовать для синтеза наночастиц капилляр из политетрафторэтилена (ПТФЭ), что позволяет использовать архитектуру системы, альтернативную микрофлюидной. Предлагается рассмотреть возможность получения в реакторе одного типа и металлических, и полупроводниковых наночастиц.

## 2. Методика эксперимента

В работе рассматривается реактор, состоящий из трех шприцевых насосов (для прекурсоров А, В и жидкости-носителя С), смесителя, двух отсеков с различными температурами и капилляра. В качестве капилляра используется тонкая круглая трубка из ПТФЭ с внутренним диаметром 0,9 мм и толщиной стенки 0,25 мм. Для создания потоков используются шприцевые насосы [12], изготовленные на основе шаговых двигателей и деталей, созданных при помощи экструзионной 3D-печати [13].

В качестве пассивного смесителя (mixer) используется соединение Ψ-образной формы (рис. 1): в трубку, идущую от насоса с жидкостью-носителем 1, вставлен капилляр 2 с боковыми отводами в виде полых игл из нержавеющей стали 3 для независимой подачи прекурсоров А и В. Боковые отводы перпендикулярны друг другу. Создающийся поток капель далее движется по капилляру через отсеки с температурами  $T_n$  и  $T_g$ , создаваемыми при помощи масляных бань с контролем температуры при помощи термодатчиков. Общая длина капилляра составляет 4 м.

Управление и согласование всех частей установки, т. е. трех шприцевых насосов и отсеков термостатирования, обеспечивается специально разработанными печатными

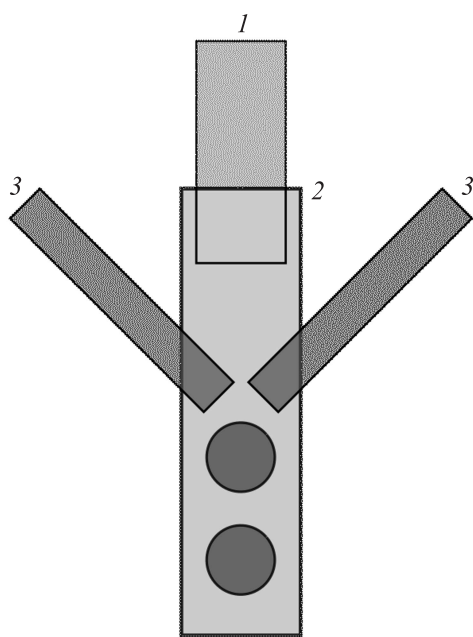


Рис. 1. Геометрия смесителя.

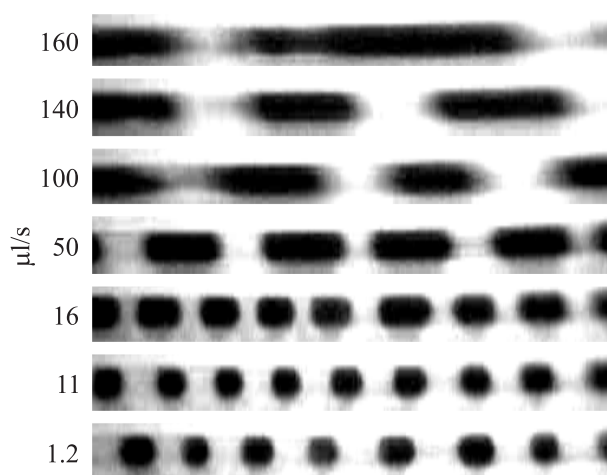


Рис. 2. Изменение формы сегментированного потока при одновременном изменении скорости подачи (в мкл/с) прекурсоров А, В и жидкости-носителя С.

платами, связанными с программой в среде NI LabVIEW через интерфейс микроконтроллера Arduino Mega.

В качестве основного инструмента контроля полученных материалов использовалась оптическая спектроскопия. Спектры оптической плотности  $D$  измерялись при помощи спектрофотометра ПЭ-5400УФ производства ООО Экохим.

На рис. 2 можно видеть, как происходит переход от непрерывного течения жидкости при уменьшении скоростей потоков прекурсоров и жидкости-носителя (в качестве модельной системы использовались две водорастворимые краски). С одной стороны, уменьшение скорости приводит к образованию более однородных капель, однако при скоростях  $\sim 1$  мкл/с проявляются эффекты замедления перемешивания. В результате обработки таких изображений при различных отношениях скоростей А, В, С в качестве оптимальных скоростей относительно образования капель одинакового объема и равномерного смешивания были выбраны скорости потоков 10 мкл/с.

Коммерчески доступные реактивы  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (ЧДА),  $\text{NaBH}_4$  (тех.), Se (99.5%),  $\text{AgNO}_3$  (ХЧ), L-цистеин (99%), аскорбиновая кислота (ЧДА), цитрат натрия (ЧДА), толуол (ЧДА), додекан (Ч) использовались без дополнительной очистки. Раствор гидроселенида натрия был получен под атмосферой азота по реакции:  $4\text{NaBH}_4 + 2\text{Se} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSe} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 14\text{H}_2$ . Сразу по окончании получения, чтобы избежать контакта с воздухом, раствор был загружен в соответствующий шприцевой насос.

Синтез в обоих случаях проводился при одинаковых температурах  $T_n = T_g = 90^\circ\text{C}$ . В качестве среды использовались неполярные жидкости (додекан и толуол), растворимость обеих в воде составляет  $< 100$  мг/100 мл, а температура кипения обеих жидкостей превышает температуру кипения воды.

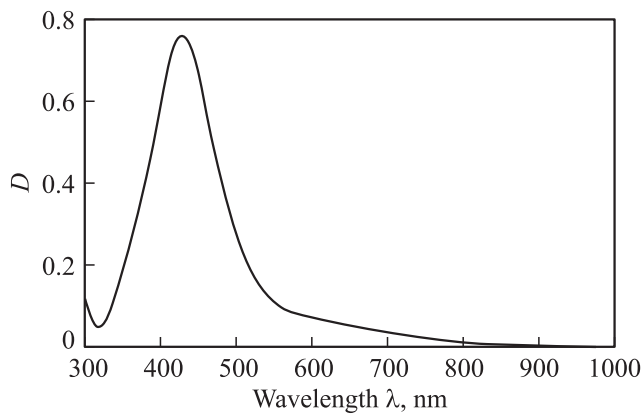


Рис. 3. Спектр оптической плотности наночастиц Ag.

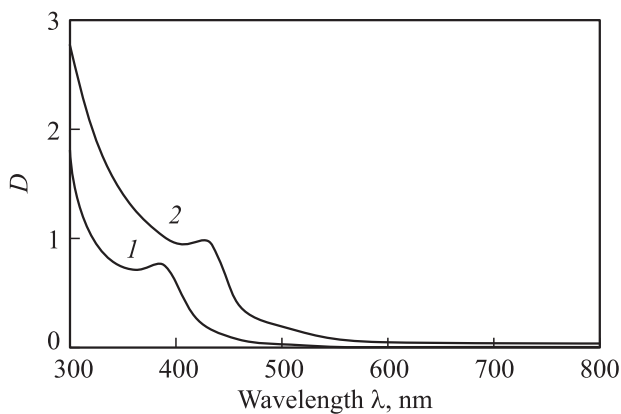


Рис. 4. Спектры оптической плотности наночастиц CdSe при двух различных временах роста: 1 (1), 15 мин (2).

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

#### 3.1. Синтез наночастиц серебра

Для синтеза наночастиц серебра в качестве источника ионов серебра (раствор А) использовался раствор нитрата серебра концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  М. В качестве восстановителя и стабилизатора (раствор В) использовался смешанный раствор аскорбиновой кислоты и цитрата натрия. В качестве жидкости-носителя использовался додекан. Время реакции составило 1 мин.

В спектре оптической плотности полученных наночастиц (рис. 3) наблюдается проявление локализованного плазмонного резонанса с длиной волны максимума  $\lambda_{\max} = 430$  нм. Зависимость  $\lambda_{\max}$  от диаметра для серебряных частиц имеет линейный характер [14]. Воспользуемся эмпирическим выражением из работы [14]:

$$d = 0.847\lambda_{\max} - 324.2,$$

где  $d$  и  $\lambda_{\max}$  выражены в нм. Подставляя  $\lambda_{\max}$ , получаем, что средний диаметр частиц составляет 40.2 нм.

#### 3.2. Синтез наночастиц селенида кадмия

Для синтеза наночастиц селенида кадмия в качестве источника кадмия и стабилизатора использовался смешанный раствор  $\text{CdCl}_2$  и *L*-цистеина (раствор А), в качестве источника селена —  $\text{NaHSe}$  (раствор В). *L*-цистеин выступал в качестве стабилизатора частиц. В качестве жидкости-носителя использовался толуол.

Для увеличения времени роста частиц поток останавливался на время роста, а раствор оставался в пределах соответствующего отсека. В результате роста частиц наблюдается перестройка максимума, соответствующего первому экситонному пику (рис. 4). Выраженная форма экситонного пика говорит о получении частиц с узкой дисперсией размера. Одновременно можно видеть отсутствие какого-либо рассеяния света в длинноволновой области, т. е. в результате синтеза частицы не образовывали агрегатов.

Положению экситонных пиков наночастиц халькогенидов кадмия в работе [15] сопоставлены размеры из данных просвечивающей электронной микроскопии. Для CdSe зависимость описывается полиномом:

$$d = 1.6122 \cdot 10^{-9}\lambda^4 - 2.6575 \cdot 10^{-6}\lambda^3 + 1.6242 \cdot 10^{-3}\lambda^2 - 0.4277\lambda + 41.57,$$

где  $d$  и  $\lambda$  выражены в нм. Диаметры частиц составили 1.4 и 1.8 нм для 1 и 15 мин роста соответственно.

При освещении образца ультрафиолетовым источником света наблюдалась люминесценция в оранжевой области, что соответствует большой ( $\sim 200$  нм) величине стокова сдвига. Этот результат соотносится с исследованиями спектров фотолуминесценции для образцов частиц CdSe, получаемых в водной среде [16,17], где данные результаты объяснялись излучательной рекомбинацией через дефекты структуры.

Улучшения кристаллического качества частиц можно добиться за счет более высоких температур синтеза, а значит, за счет использования сред с более высокой температурой кипения. В таком случае необходимо выбрать жидкость, которая бы смачивала ПТФЭ и не смешивалась с растворителем прекурсоров (по аналогии с [18] в качестве растворителя предлагается использовать 1-октадецен). Средой, удовлетворяющей этим требованиям, является перфторированный полиэфир.

Однако стоит заметить, что большая величина стокова сдвига интересна для конфокальной микроскопии, где удобным является разделение каналов возбуждения и накачки. В результате такие частицы оказались интересны для исследований в применении к срезам тканей и клеткам [19].

### 4. Заключение

Методом синтеза в потоке несмешивающихся жидкостей (вода/толуол, вода/додекан), объединяющихся в

один поток в  $\Psi$ -образном смесителе, получены наночастицы серебра (40 нм) и селенида кадмия (1–2 нм), проявляющие соответственно эффекты плазмонного резонанса и пространственного ограничения носителей заряда. Полученные спектры позволяют судить об узкой дисперсии получаемых частиц, что особенно интересно для применений, где необходимо управлять энергетическим спектром получаемого материала, — в солнечной энергетике, оптоэлектронике, биомедицине.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 14-15-00324.

## Список литературы

- [1] В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. *Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния* (СПб., Изд-во СПГЭТУ „ЛЭТИ“, 2011).
- [2] Л.Б. Матюшкин, О.А. Александрова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, С.Ф. Мусихин. *Биотехносфера*, **2** (26), 27 (2013).
- [3] Л.М. Николенко, В.Ф. Разумов. *Успехи химии*, **82** (5), 429 (2013).
- [4] Р.Ш. Ихсанов, И.Е. Проценко, А.В. Усков. *Письма ЖТФ*, **39** (10), 1 (2013).
- [5] В.В. Климов. *Наноплазмоника* (М., Физматлит, 2009).
- [6] С.В. Божокин, Г.Г. Зегря, К.Д. Мынбаев, О.П. Чикалова-Лузина. *Квантовые точки в биологии и медицине* (СПб., Изд-во СПбГПУ, 2011).
- [7] C. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi. *JACS*, **115** (19), 8706 (1993).
- [8] A.M. Nightingale, J.C. de Mello. *J. Mater. Chem.*, **20** (39), 8454 (2010).
- [9] S. Krishnadasan, J. Tovilla, R. Vilar. *J. Mater. Chem.*, **14** (17), 2655 (2004).
- [10] B.K.H. Yen, A. Günther, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, M.G. Bawendi. *Angewandte Chemie*, **117** (34), 5583 (2005).
- [11] E.M. Chan, A.P. Alivisatos, A.P. Mathies. *JACS*, **127** (40), 13 854 (2005).
- [12] О.А. Рыжов. *Молодой ученый*, **11**, 425 (2015).
- [13] Л.Б. Матюшкин, Н.В. Пермяков. *Биотехносфера*, **3** (27), 38 (2013).
- [14] A. Van Hoonacker, P. Englebienne. *Current Nanosci.*, **2** (4), 359 (2006).
- [15] W.W. Yu, L.Q.W. Guo, X. Peng. *Chem. Mater.*, **15** (14), 2854 (2003).
- [16] D.S. Mazing, L.B. Matyushkin, O.A. Aleksandrova, I.I. Mikhailov, V.A. Moshnikov, S.A. Tarasov. *JPCS*, **572** (1), 012 028 (2014).
- [17] O.A. Aleksandrova, D.S. Mazing, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov, N.S. Pshchelko. *Smart Nanocomposites*, **5** (2), 1 (2014).
- [18] D.S. Mazing, A.M. Brovko, L.B. Matyushkin, O.A. Aleksandrova, V.A. Moshnikov. *JPCS*, **661** (1), 012 033 (2015).
- [19] О.А. Александрова, А.О. Дробинцева, И.М. Кветной, Ю.С. Крылова, Д.С. Мазинг, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников, С.Ф. Мусихин, В.О. Полякова, О.А. Рыжов. *Биотехносфера*, **6** (42), 35 (2015).

Редактор А.В. Шаронова

## Synthesis of metal and semiconductor nanoparticles in the flow of immiscible liquids

L.B. Matyushkin<sup>+</sup>, O.A. Ryzhov<sup>+</sup>,  
O.A. Aleksandrova<sup>+</sup>, V.A. Moshnikov<sup>+</sup>\*

<sup>+</sup> Saint Petersburg Electrotechnical University „LETI“,  
197376 St. Petersburg, Russia

<sup>\*</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Liquid/liquid flow (water/toluene, water/dodecane) is used for the preparation of Ag and CdSe nanoparticles, showing respectively the localized surface plasmon resonance and charge carriers confinement. The reactor is polytetrafluoroethylene capillary with temperature-controlled sections for particles nucleation and growth with supply of precursors using micropumps. From the absorbance spectra diameter of the particles were determined: 40 nm for Ag nanoparticles, and 1–2 nm for CdSe nanoparticles, depending on the growth time.