

Корисна модель належить до галузі нанотехнологій, фізики напівпровідників і колоїдної хімії та може бути використана для синтезу напівпровідникових колоїдних квантових точок типу ядро-оболонка, зокрема для застосувань в оптоелектроніці, фотоніці, біомедицині, сенсориці та каталізі.

Колоїдні напівпровідникові квантові точки (КТ) широко застосовуються завдяки високому квантовому виходу фотолюмінесценції, фотостабільності та можливості керування їхніми оптичними властивостями шляхом зміни розміру та складу [1]. Для покращення оптичних і хімічних властивостей КТ широко використовують структури типу ядро-оболонка, у яких напівпровідникове ядро покрите оболонкою з матеріалу з ширшою забороненою зоною [2].

Відомі способи синтезу КТ типу ядро-оболонка передбачають отримання напівпровідникових нанокристалів ядра в колоїдному розчині та подальший гетероепітаксійний ріст напівпровідникової оболонки на поверхні ядра. Однак під час росту оболонки часто виникає небажана гомогенна нуклеація матеріалу оболонки у колоїдному розчині, що призводить до утворення окремих наночастинок оболонки, зменшення концентрації мономерів і формування оболонок різної товщини на різних ядрах [3].

Однією із технологічних проблем синтезу КТ методом колоїдної хімії є запобігання їх агрегації. Для цього використовують органічний розчинник, який зв'язується з поверхнею КТ і стабілізує їх, утворюючи захисний шар.

Однак незначна зміна концентрації стабілізуючого ліганду впливає на розмір і форму КТ і може призводити до неконтрольованого росту наночастинок, особливо за високої температури. Останнім часом експериментальні дослідження показали, що використання ультразвукової обробки колоїдного розчину в процесі синтезу КТ може суттєво покращити їх властивості (зменшити розкид за розмірами, підвищити стабільність) [4]. Проте такий метод не забезпечує пригнічення гомогенної нуклеації матеріалу оболонки на стадії формування структури ядро-оболонка.

Також відомо, що розмір та однорідність КТ типу ядро-оболонка із значною невідповідністю параметрів ґраток контактуючих шарів суттєво залежить від їх деформації [5].

Таким чином, найбільшим недоліком відомих способів синтезу КТ типу ядро-оболонка є або значна дисперсія розмірів нанокристалів ядра, або складність керування процесами нуклеації та початкового росту нанокристалів, а також гомогенна нуклеація матеріалу оболонки у колоїдному розчині, що призводить до формування оболонки нерівномірної товщини та зниження відтворюваності параметрів синтезу.

Найближчим аналогом до корисної моделі є спосіб синтезу колоїдних напівпровідникових КТ типу ядро-оболонка, описаний у патенті [6], який передбачає формування напівпровідникових нанокристалів ядра в колоїдному розчині та подальший гетероепітаксійний ріст напівпровідникової оболонки на поверхні сформованих ядер шляхом введення відповідних прекурсорів і підтримання контрольованого температурного режиму.

Аналогічні способи синтезу колоїдних КТ типу ядро-оболонка також описані, наприклад, у патентах [7, 8], у яких формування оболонки здійснюють у колоїдному середовищі при підвищеній температурі з керуванням процесом шляхом зміни концентрації реагентів, часу реакції та температури. У зазначених способах контроль процесу синтезу здійснюється переважно термодинамічними та хімічними параметрами без застосування вибіркового фізичного впливу на окремі стадії формування ядра або росту оболонки.

Недоліком наведених способів є відсутність ефективних засобів керування розмірами нанокристалів ядра на стадії їх нуклеації та початкового росту, оскільки формування ядер відбувається без застосування спеціального фізичного впливу і визначається переважно швидкістю введення прекурсорів та температурним режимом, що призводить до значної дисперсії розмірів нанокристалів та порушення концентричності.

Крім цього, у відомих способах відсутні умови для пригнічення гомогенної нуклеації матеріалу оболонки у колоїдному розчині під час гетероепітаксійного росту оболонки, внаслідок чого можливе утворення окремих наночастинок матеріалу оболонки, не пов'язаних з ядрами, що негативно впливає на однорідність товщини оболонки та властивості кінцевих квантових точок типу ядро-оболонка.

Задачею корисної моделі є розробка способу синтезу напівпровідникових колоїдних КТ типу ядро-оболонка, який забезпечує зменшення дисперсії розмірів ядер та пригнічення гомогенної нуклеації матеріалу оболонки, що дозволяє отримувати структури з однорідною оболонкою.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі синтезу напівпровідникових колоїдних квантових точок типу ядро-оболонка, який включає одержання напівпровідникових нанокристалів ядра в колоїдному розчині та подальший гетероепітаксійний ріст напівпровідникової оболонки на поверхні сформованих нанокристалів ядра, згідно з корисною моделлю, на стадії нуклеації та початкового росту нанокристалів ядра колоїдний розчин піддають ультразвуковому впливу з частотою 20-50 кГц та питомою потужністю 0,5-5 Вт/см². Після завершення формування нанокристалів ядра ультразвуковий вплив припиняють, а на стадії гетероепітаксійного росту напівпровідникової оболонки у колоїдному розчині створюють зовнішній гідростатичний тиск у межах 10-100 МПа при температурі 400-450 К, причому величину гідростатичного тиску вибирають такою, що вона пригнічує гомогенну нуклеацію

матеріалу напівпровідникової оболонки у колоїдному розчині та забезпечує гетероепітаксійний ріст оболонки на поверхні нанокристалів ядра.

Ультразвуковий вплив на стадії нуклеації та початкового росту нанокристалів ядра призводить до інтенсифікації масопереносу, підвищення ефективної температури середовища внаслідок акустичної кавітації та зменшення критичного радіуса зародків, що забезпечує формування нанокристалів ядра з меншою дисперсією розмірів.

На стадії гетероепітаксійного росту напівпровідникової оболонки створення зовнішнього гідростатичного тиску призводить до збільшення критичного радіуса та енергетичного бар'єра гомогенної нуклеації матеріалу оболонки у колоїдному розчині, внаслідок чого гомогенне утворення окремих наночастинок оболонки практично пригнічується. Водночас умови гетероепітаксійного росту оболонки на поверхні нанокристалів ядра залишаються енергетично вигідними.

Поєднання ультразвукового впливу на стадії формування ядра та гідростатичного тиску на стадії росту оболонки забезпечує комплексне керування процесами нуклеації і росту, що дозволяє отримувати колоїдні КТ типу ядро-оболонка з однорідною товщиною оболонки та покращеними фізико-хімічними властивостями.

Спосіб синтезу колоїдних напівпровідникових КТ типу ядро-оболонка реалізовано на прикладі квантових точок з ядром CdSe та оболонкою ZnS.

Для синтезу нанокристалів ядра CdSe у реакційний колоїдний розчин, що містить органічний розчинник (октадецен), стабілізуючі ліганди (олеїнова кислота, триоктилфосфін) та прекурсори кадмію і селену, вводять прекурсори при температурі 330-350 К. На стадії нуклеації та початкового росту нанокристалів ядра колоїдний розчин піддають ультразвуковому впливу з частотою 40 кГц та питомою потужністю 1,0-2,0 Вт/см² протягом 5-10 хв.

Після формування нанокристалів ядра CdSe ультразвуковий вплив припиняють. До отриманого колоїдного розчину послідовно вводять прекурсори цинку та сірки для формування оболонки ZnS. Гетероепітаксійний ріст оболонки здійснюють при температурі 410-430 К за умов створення зовнішнього гідростатичного тиску 30-70 МПа.

Отримані колоїдні КТ CdSe/ZnS характеризуються зменшеним розкидом розмірів нанокристалів ядра та однорідною оболонкою, що підтверджується результатами фотолюмінесцентної спектроскопії та трансмісійної електронної мікроскопії.

Наведений приклад реалізації корисної моделі подано з метою ілюстрації та не обмежує її можливість використання для інших колоїдних напівпровідникових КТ типу ядро-оболонка.

Переваги корисної моделі.

Запропонований спосіб забезпечує зменшення дисперсії розмірів нанокристалів ядра; пригнічує гомогенну нуклеацію матеріалу напівпровідникової оболонки у колоїдному розчині; дозволяє формувати оболонки однакової товщини на всіх ядрах; не потребує складного або унікального обладнання; є технологічно придатним для лабораторного та промислового застосування.

Джерела інформації:

1. Liu W., Wang L., Zhang C. Progress in quantum dot-based biosensors for microRNA assay: A review, *Analytica Chimica Acta* 1278, 341615 (2023). <https://doi.org/10.1016/i.aca.2023.341615>
2. Sahu A., Kumar D. Core-shell quantum dots: A review on classification, materials, application, and theoretical modeling, *Journal of Alloys and Compounds* 924, 166508 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166508>
3. Li J.J., Wang Y.A., Guo W., Keay J.C., Mishima T.D., Johnson M.B., Peng X. Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (41), 12567-12575 (2003). <https://doi.org/10.1021/ia0363563>
4. Fuentes-Garcia J.A., Santoyo-Salzar J., Rangel-Cortes E., Goya G.F., Cardozo-Mata V., Pescador-Rojas J.A. Effect of ultrasonic irradiation power on sonochemical synthesis of gold nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry* 70, 105274 (2021). <https://doi.org/10.1016/i.ultsonch.2020.105274>
5. Pisheh H.S., Gheshlaghi N., Ünlü H. The effects of strain and spacer layer in CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnS/CdS core/shell quantum dots, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 85, 334-339 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.07.007>
6. Core-shell quantum dots and method of synthesizing thereof, U.S. Patent No. US 10294421B2, International Patent Classification: C09K 11/02; C09K 11/08; H01L 33/00, Publication date: May 21, 2019.
7. Synthesis of quantum dots, U.S. Patent Application No. US20150299567A1, International Patent Classification: C09K 11/883; C09K 11/881; H01L 31/035218, Publication date: October 22, 2015.
8. Methods for coating semiconductor nanocrystals, U.S. Patent No. US10096678B2, International Patent Classification: C09K 11/02; C09K 11/08, Publication date: October 9, 2018.