



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **139632** (13) **U**
(51) МПК (2019.01)**C30B 7/00****C30B 7/08** (2006.01)**C01B 17/20** (2006.01)**C01B 19/04** (2006.01)**C01G 1/02** (2006.01)**C01G 11/00****B82Y 30/00**МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки: u 2019 07197	(72) Винахідник(и): Мазарчук Ірина Опанасівна (UA), Капуш Ольга Анатоліївна (UA), Морозовська Валентина Йосипівна (UA), Тріщук Любомир Іванович (UA), Петренко Володимир Юрійович (UA), Дмітрієв Олег Петрович (UA), Косінов Олександр Генріхович (UA), Будзуляк Сергій Іванович (UA), Кульчицький Богдан Несторович (UA)
(22) Дата подання заявки: 27.06.2019	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАН УКРАЇНИ, пр. Науки, 41, м. Київ-28, 03680 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.01.2020	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.01.2020, Бюл.№ 1	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПРЕКУРСОРІВ СЕЛЕНУ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОКРИСТАЛІВ КАДМІЮ СЕЛЕНІДУ**(57) Реферат:**

Спосіб отримання прекурсору селену для синтезу нанокристалів кадмію селеніду з чистого елементарного селену у відповідному розчиннику в атмосфері аргону при нагріванні. Отримання прекурсору здійснюють при нагріванні з дефлегматором при температурі 70-80 °С протягом 3-5 днів при постійному перемішуванні, як розчинник використовують деіонізовану воду і додатково до розчину додають сульфат натрію Na_2SO_3 та регулятор кислотності гідроксид натрію NaOH.

UA 139632 U

UA 139632 U

Корисна модель належить до способів, що використовуються в процесах синтезу колоїдних нанокристалів (НК) селенідів металів підгрупи цинку за допомогою низькотемпературного методу та можуть бути використані в лабораторних дослідженнях та дослідно-конструкторських роботах в області нано- та біотехнологій, у виробництві різних високолюмінесцентних матеріалів, а також як основа для виробництва надмініатюрних світлодіодів, джерел білого світла, нелінійно-оптичних пристроїв, одноелектронних транзисторів, фоточутливих і фотогальванічних пристроїв.

Розроблені на даний час способи для отримання низькорозмірних напівпровідникових структур досить різноманітні. В літературі приводиться близько десяти класифікацій методик за різними фізичними та хімічними принципами.

В лабораторних умовах напівпровідникові НК отримують за допомогою таких методів хімічного синтезу як металоорганічний синтез, синтез у міцелах та везикулах, у зворотних мікроемulsіях, матрицях сегрегованих блоксополімерів, у порах поліакриламідних гелів, сольвотермальний синтез, золь-гель синтез, синтез у неводному середовищі, синтез з використанням тіол-стабілізаторів.

Колоїдний синтез НК напівпровідників можна проводити кількома способами: при високій або низькій (кімнатній) температурі, у водному розчині або органічних розчинниках. Також в ході колоїдного синтезу одним із факторів, які визначають властивості отриманих НК є природа прекурсорів, що використовуються.

Вперше метод отримання високолюмінесцентних напівпровідникових НК $A^{IV}B^{VI}$, в основі якого лежав сумісний піроліз металоорганічних прекурсорів кадмію та цинку, а також прекурсорів селену після інжекції у координаційний органічний розчинник при температурі 120-360 °C описаний в [1]. Як прекурсори металів використовували диметилкадмій та діетилцинк, селену - триоктилфосфіноселен (отриманий безпосередньо перед синтезом з селену та триоктилфосфіну). Як високотемпературний координаційний розчинник використовували три-н-октилфосфіноксид.

Недоліком цього методу є низький квантовий вихід ФЛ НК та використання високовартісних токсичних, легкозаймистих та нестабільних прекурсорів, що в свою чергу вимагає використання додаткового високовартісного громіздкого обладнання та дотримання підвищених мір безпеки.

Найбільш поширеними прекурсорами селену, які використовуються в лабораторній практиці на даний час, є халькогеніди вторинних та третинних фосфінів. До їх переваг можна віднести хорошу розчинність, високу реакційну здатність та відносну простоту приготування. Проте такі прекурсори є дуже високовартісними, а вихідні фосфіни та халькогеніди фосфінів є надзвичайно токсичними, чутливими до кисню та вологи, внаслідок їх високої реакційної здатності їх не можна зберігати, а необхідно готувати безпосередньо перед початком синтезу.

Відомий спосіб (аналог) [2] отримання високолюмінесцентних НК CdSe, що передбачає використання як прекурсору кадмію олеату, а прекурсору селену - трибутилфосфіноселену, який окремо готують безпосередньо перед синтезом виходячи з елементарного селену та TBP (молярне співвідношення 1:1.1) в октадецені. Отриманий розчин інjektують до розчину отриманого олеату кадмію при 300 °C. Недоліками даного способу є отримання Se-TBP комплексу із високотоксичного трибутилфосфіну (який, до того ж, має високу комерційну вартість) в інертній атмосфері безпосередньо перед кожним застосуванням і неможливість його зберігання протягом тривалого часу. Крім того, інжекція розчину Se-TBP в октадецен призводить до різкого падіння температури реакційної суміші і, як наслідок, до низької відтворюваності синтезів і значного розкиду наночастинок за розміром і зсуву максимуму фотоліумінесценції. Ще одним недоліком є висока вартість прекурсорів, що використовуються.

У роботі (аналог) [3] описано спосіб отримання високолюмінесцентних наночастинок селеніду кадмію в атмосфері аргону, в якому як прекурсор кадмію використовують міристан кадмію, що утворився при взаємодії оксиду кадмію та міристинової кислоти в октадецені, а як прекурсор селену - елементарний селен. Суміш прекурсорів нагрівають в інертній атмосфері, при чому прекурсор кадмію беруть у двократному надлишку відносно до селену. Порошок елементарного селену додають до розчину міристану кадмію в октадецені та нагрівають до температури 240 °C (формування ядер проходить при - 170 °C). Недоліком даного методу є висока токсичність розчиннику октадецену та низька розчинність елементарного селену в октадецені. Використання великих кількостей високовартісного розчинника приводить до значного підвищення вартості синтезу НК. Крім того, реакційна здатність прекурсору дуже сильно залежить від температури, ступеня видалення кисню з реакційного середовища та тривалості синтезу.

Задачею корисної моделі є розробка більш дешевого та більш екологічно безпечного способу отримання прекурсору селену для ефективного отримання високолюмінесцентних НК CdSe.

Вказана задача вирішується завдяки тому, що отримання прекурсору селену для синтезу нанокристалів кадмію селеніду проводять з чистого елементарного селену у відповідному розчиннику в атмосфері аргону при нагріванні, а отримання прекурсору здійснюють при нагріванні з дефлегматором при температурі 70-80 °C протягом 3-5 днів при постійному перемішуванні, в якості розчинника використовують деіонізовану воду і додатково до розчину додають сульфід натрію Na_2SO_3 та регулятор кислотності гідроксид натрію NaOH, при наступному мольному співвідношенні компонентів:

Na_2SO_3	$(7 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ моль
Se	$(5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ моль
NaOH	до досягнення pH=8,5
деіонізована вода	решта.

Перевагою даного способу є використання більш дешевих та більш екологічно безпечних широко поширених в лабораторній практиці реагентів. Метод є набагато простішим, ніж описаний в аналозі. Не вимагає використання високих температур, внаслідок чого відпадає необхідність використання громіздких складних нагрівальних елементів. Процес синтезу прекурсору селену селеносульфід натрію відбувається в атмосфері аргону, внаслідок чого не відбувається його розклад під дією кисню, що дозволяє розрахувати точну концентрацію прекурсору, який ми використовуємо.

Також даний прекурсор розчиняється у деіонізованій воді, що виключає необхідність використання високовартісних і надзвичайно токсичних органічних розчинників, в результаті чого метод є набагато дешевшим та екологічно більш безпечним. Процес синтезу НК CdSe відповідно теж можна проводити у водному середовищі, що приводить до зменшення робочих температур, і як наслідок, спрощення та зменшення вартості і збільшення екологічності всього процесу.

Приклад конкретного виконання

Синтез прекурсорів для синтезу колоїдних розчинів нанокристалів кадмію селеніду.

Для отримання розчину прекурсору селену, наважку Na_2SO_3 в кількості 7 ммоль (0,884 г) розчиняли в 50 мл (нагрітої до 70-80 °C) деіонізованої води, загрузали в конічну колбу на 100 мл, туди переносили наважку порошкоподібного Se в кількості 5 ммоль (0,393 г) Потім вимірювали pH середовища і доводили його до 8,5 шляхом прикапування в реакційне середовище 1 М розчину NaOH. Колбу з'єднували з дефлегматором та встановлювали на магнітну мішалку з нагрівачем, пропускали через реакційну суміш аргон для видалення кисню протягом 10-15 хвилин і при постійному перемішуванні при температурі $t=70-80$ °C її нагрівали протягом 4 днів. Далі синтезований розчин фільтрували через паперовий фільтр, відокремлювали чорний осад, в результаті чого отримували прозорий розчин прекурсору селену селеносульфід натрію.

Використання даного прекурсору дозволяє в подальшому отримати НК CdSe з дисперсією за розмірами не більше, ніж 10 %, про що вказує характеристична величина ширини смуги фотолюмінесценції на половині висоти максимуму. Зберігання протягом 12 місяців, отриманих при таких умовах нанокристалів CdSe, не призвело до суттєвих змін їх оптичних властивостей, спостерігалася тільки незначна спектральна дифузія. Завдяки дослідженню спектрів фотолюмінесценції було виявлено, що квантовий вихід синтезованих запропонованим способом НК CdSe був не гіршим, ніж аналог.

Таким чином, запропонований спосіб отримання селеносульфід натрію як прекурсору для синтезу НК CdSe забезпечує можливість синтезувати більш стабільні нанокристали CdSe, що характеризуються таким же як аналог квантовим виходом і дисперсією за розмірами не більше, ніж 10 %. При цьому спосіб є набагато простішим, дешевшим, не вимагає громіздкого обладнання та дотримання специфічних умов синтезу, екологічно більш безпечний.

Використані джерела

1. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites / C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi // J. Am. Chem. Soc.1993.- 115, 19, 8706-8715.

2. Патент США № 7105051, C 30 B 25/12.

3. Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies / D.V. Talapin, J.H. Nelson, E.V. Shevchenko [et al.] // Nano Letters.-2007. - Vol. 7, N 10. - P. 2951-2959]

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання прекурсору селену для синтезу нанокристалів кадмію селеніду з чистого елементарного селену у відповідному розчиннику в атмосфері аргону при нагріванні, який
 5 **відрізняється** тим, що отримання прекурсору здійснюють при нагріванні з дефлегматором при температурі 70-80 °С протягом 3-5 днів при постійному перемішуванні, як розчинник використовують деіонізовану воду і додатково до розчину додають сульфід натрію Na_2SO_3 та регулятор кислотності гідроксид натрію NaOH , при наступному мольному співвідношенні компонентів:

Na_2SO_3	$(7 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ моль
Se	$(5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$ моль
NaOH	до досягнення $\text{pH}=8,5$
деіонізована вода	решта.

10

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
 вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601