

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 806**

51 Int. Cl.:

C30B 7/08 (2006.01)
C30B 29/48 (2006.01)
C30B 29/60 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
H01L 31/0296 (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01)
H01L 31/0352 (2006.01)
H01L 33/18 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2011** **PCT/FR2011/000570**
87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012** **WO12056121**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2011** **E 11782179 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2020** **EP 2633102**

54 Título: **Nanoláminas coloidales y su utilización**

30 Prioridad:

25.10.2010 FR 1004175

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2021

73 Titular/es:

NEXDOT (100.0%)
102 Avenue Gaston Roussel, Biotech - Bâtiment Pasteur
93230 Romainville, FR

72 Inventor/es:

MAHLER, BENOIT y
ITHURRIA, SANDRINE

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 836 806 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nanoláminas coloidales y su utilización

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un material nanocrystalino en forma de láminas, por ejemplo, obtenido por el crecimiento lateral de nanocrystalos o nanoláminas iniciales llevado a cabo por la introducción continua de precursores durante un período predeterminado. La invención se refiere igualmente a la utilización de los nanocrystalos obtenidos.

Técnica anterior:

La fabricación de estructuras que presentan al menos una dimensión nanométrica induce la aparición de nuevas propiedades físicas. Estas nanoestructuras presentan características que pueden diferir notablemente de las del material sólido. Estamos asistiendo en particular a una modificación de las propiedades electrónicas¹, ópticas, magnéticas² o de plasmón³ de los materiales cuando sus dimensiones se reducen a la escala nanométrica. Estos nuevos materiales despiertan así un interés creciente en campos tan variados como la óptica, la electrónica o la catálisis.

Los nanocrystalos coloidales de semiconductores, en particular, han sido objeto de un gran estudio desde principios de los años ochenta. Se ha observado un cambio en sus propiedades ópticas cuando su tamaño alcanza dimensiones nanométricas^{4,5}. Su absorbancia se desplaza hacia el azul y se vuelven fluorescentes a una longitud de onda que depende únicamente del tamaño de la partícula considerada. De hecho, por debajo de un determinado tamaño (definido por el radio excitónico de Bohr del material), se sienten los efectos del confinamiento cuántico y la energía de banda prohibida del semiconductor aumenta cuando el tamaño disminuye⁶. Para el CdSe, por ejemplo, el radio excitónico de Bohr es 56 Angström y la energía de banda prohibida corresponde a 710 nm para el material sólido. Así, para tamaños inferiores a 10 nm de diámetro, los nanocrystalos de CdSe emiten fluorescencia en el azul (2 nm de diámetro), el verde (3 nm de diámetro), el naranja (4 nm de diámetro) o el rojo (6 nm de diámetro)⁷. La espectroscopía se convierte entonces en una herramienta preferida para caracterizar estos objetos; se puede acceder directamente al tamaño promedio y a la dispersión del tamaño de un conjunto de partículas realizando un espectro de absorbancia o emisión de la muestra.

Estos objetos se sintetizan siempre de acuerdo con el mismo esquema: desacoplamiento de las etapas de nucleación y de crecimiento de los nanocrystalos⁸. Para hacer esto, generalmente se inyecta rápidamente una solución de precursores en un matraz lleno con una mezcla de disolventes orgánicos coordinantes y/o no coordinantes llevados a alta temperatura (250-350 °C)⁹. Después, la nucleación tiene lugar durante un tiempo muy corto, dando como resultado una fuerte caída de la concentración acompañada de una bajada de la temperatura. Los precursores que permanecen en solución permiten que los núcleos crezcan hasta que se consumen completamente.

Hasta hace poco, los nanocrystalos sintetizados de acuerdo con esta técnica siempre eran esféricos. La obtención de estructuras anisotrópicas, del tipo varilla¹⁰ o tetrápodo¹¹, por ejemplo, ha sido objeto de intensas investigaciones durante los últimos 10 años y ha permitido enriquecer enormemente la zoología de las formas accesibles por este tipo de síntesis.

Dependiendo de la geometría de los nanocrystalos, es posible observar varios tipos de confinamiento: tridimensional en el caso de un nanocrystal esférico (punto cuántico) y bidimensional en el caso de un nanoalambre. Solo faltaban en esta lista los objetos que presentan un confinamiento unidimensional. Esto aparecería para objetos de poco espesor (que miden unos pocos nanómetros, menos que el radio de Bohr) y con dimensiones laterales de al menos un orden de magnitud superior (al menos 10 nm, por ejemplo, para CdSe). En lo que sigue, estos objetos serán designados con el nombre de nanoláminas.

En este contexto, las nanoláminas son una nueva clase de nanomateriales que presentan propiedades físicas particularmente interesantes. Estos objetos, si su espesor está controlado atómicamente, presentan solo un confinamiento cuántico unidimensional (en el espesor), lo que induce:

- una fluorescencia espectral muy estrecha¹²
- vidas útiles de fluorescencia muy cortas
- una sección eficaz de absorción muy grande.

Además, la posibilidad de sintetizar estas láminas con dimensiones laterales superiores al micrómetro allanaría el camino para nuevas aplicaciones. En efecto, la creación mediante química blanda de películas ultradelgadas de semiconductoras permitiría su aplicación en la energía fotovoltaica, en la electrónica (transistores de efecto de campo, por ejemplo) o en la óptica.

La síntesis coloidal de nanoláminas ha estado sometida a un fuerte desarrollo desde principios de los años 2000. Es posible distinguir varios tipos de síntesis, cada una asociada a un conjunto de diferentes materiales. Los principales

enfoques existentes, que se detallarán a continuación, son la exfoliación directa de un material laminar, el crecimiento de nanoláminas por envenenamiento (lo que bloquea el crecimiento) de determinadas caras cristalinas por ligandos, y finalmente el paso por un compuesto intermedio de estructura laminar sometida a una transformación topotáctica.

5 La exfoliación directa se utiliza comúnmente con el fin de producir capas de grafeno, de hidróxidos o de óxidos (TiO₂, por ejemplo). El método de preparación consiste generalmente en disminuir la energía de interacción entre las láminas con el fin de separarlas mecánicamente posteriormente.

10 Una estrategia utilizada para los compuestos iónicos consiste en provocar un hinchamiento del espacio interláminas (que contiene generalmente iones positivos) llevando a cabo un intercambio de los cationes con un ion altamente impedido tal como hidróxido de tetrabutilamonio¹³. Este hinchamiento debilita las interacciones entre las láminas que pueden separarse mecánicamente entonces mediante sonicación, por ejemplo.

En el caso del grafito, la disminución de la energía de interacción interláminas se puede realizar mediante la utilización de un disolvente adecuado tal como N-metilpirrolidona¹⁴.

15 Este tipo de procedimiento siempre conduce a la obtención de monoláminas con un espesor de pocos Angström. No es posible el crecimiento; la dimensión de las láminas depende de la dimensión del objeto exfoliado de forma masiva. Tampoco es una opción controlar el espesor de la nanolámina; este está fijado por la estructura laminar del compuesto de partida y, por lo tanto, por su naturaleza química.

20 Un enfoque mucho más versátil, que hace posible fabricar nanoláminas de naturaleza muy diversa, consiste en el envenenamiento de determinadas caras cristalinas por ligandos de superficie adecuados. La adsorción preferencial de moléculas sobre determinadas caras cristalinas del material considerado bloquea el crecimiento en direcciones perpendiculares a estas caras y luego induce un crecimiento cristalino fuertemente anisotrópico^{15,16}. Este procedimiento se utiliza ampliamente para obtener nanopalitos, por ejemplo. Debe indicarse que la molécula venenosa puede ser de naturaleza muy diversa:

- tensioactivos¹⁷
- polímeros¹⁸
- 25 • tioles¹⁹
- aminas²⁰⁻²²
- iones inorgánicos^{20,23}

Los materiales así sintetizados pueden ser:

- nanoplacas metálicas (PVP^{18,24,25}, CTAB²⁶, iones^{20,23})
- 30 • óxidos de tierras raras^{22,27} (ácido oleico oleilamina)
- sulfuros (Cu₂S¹⁹ con Tioles) ...

35 Este método de fabricación, aunque extremadamente general, todavía tiene determinadas limitaciones. En efecto, es imposible controlar con precisión el espesor de las láminas obtenidas y obtener un conjunto de láminas en el que todas presenten el mismo espesor (monodispersidad en espesor). Además, hasta donde sabemos, no se ha reportado la posibilidad de realizar una extensión lateral posterior de estos materiales.

40 Finalmente, es posible sintetizar nanoláminas aprovechando la formación de un intermedio que es en sí mismo laminar. Este enfoque se puede aprovechar con el fin de realizar nanoláminas de metales (Cobalto, Níquel o Cobre²⁸) o de óxidos (óxido de magnesio MgO²⁹) pasando por un hidróxido laminar. Asimismo, muchos calcógenos laminares se obtienen por la formación previa de un complejo de metal (amina primaria) de estructura laminar que posteriormente reacciona con un precursor de azufre o de selenio. Por tanto, es posible formar láminas de CdSe³⁰, de CdMnSe³¹, de ZnS³²⁻³⁵ o incluso de In₂S₃³⁶. Debe indicarse que un complejo laminar de plomo-tiourea también permite la formación de nanoláminas de PbS³⁷.

45 Este último tipo de procedimiento ha permitido, por primera vez, la obtención de láminas de calcógeno cuyo espesor se define a la monocapa atómica más cercana³⁰. Pero, nuevamente, el control del espesor sigue siendo imposible y no se ha informado sobre la posibilidad de un crecimiento lateral posterior de estos objetos.

50 Un protocolo para la síntesis de nanoplacas de CdSe se ha comunicado recientemente¹², que consiste en la inyección rápida de una sal de acetato en un medio de reacción caliente que contiene selenio en polvo y un carboxilato de cadmio. La formación de nanoplacas es rápida y está acompañada de la formación no deseada de puntos cuánticos (nanocristales coloidales isotrópicos). Con la inspiración de los protocolos disponibles en la bibliografía^{12,38}, se llevaron a cabo ensayos de síntesis de nanoláminas de CdSe de grandes dimensiones laterales. Como se describe, los

protocolos no son adaptables para obtener nanoláminas puras. En particular, para obtener nanoláminas de grandes dimensiones, la citada patente³⁸ describe una etapa de crecimiento lateral en la que las placas, así como los precursores están inicialmente presentes en el medio de reacción. Estas síntesis conducen sistemáticamente a la formación parasitaria de grandes cantidades de nanocristales de CdSe isotrópicos, así como nanoestructuras de óxido de cadmio (véase la Figura 3). Por lo tanto, son necesarias modificaciones importantes, descritas a continuación, así como un cambio de paradigma para desarrollar protocolos para la síntesis de nanoláminas de grandes dimensiones laterales libres de objetos parasitarios.

En conclusión, el conocimiento actual de la síntesis de nanoláminas no permite sintetizar objetos tanto de espesor controlado hasta la monocapa atómica como con dimensiones laterales ajustables de nanómetros a micrómetros.

10 Descripción de la invención:

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a una nanolámina coloidal, por ejemplo, obtenida por crecimiento lateral sobre un nanocristal coloidal inicial, de un material cristalino semiconductor representado por la fórmula M_nX_y siendo M un metal de transición y X un calcógeno, procedimiento que comprende las siguientes etapas:

15 la preparación de una primera solución orgánica no coordinante o débilmente coordinante que constituye un disolvente de síntesis y que contiene dicho nanocristal coloidal inicial;

la preparación de una segunda solución orgánica que contiene los precursores de M y de X y que además contiene una sal de acetato; y

20 la introducción progresiva durante un período predeterminado de una cantidad predeterminada de la segunda solución en una cantidad predeterminada de la primera solución, a una temperatura predeterminada T para el crecimiento de la nanolámina.

Otro procedimiento para la fabricación de un material cristalino semiconductor en forma de láminas representado por la fórmula M_nX_y siendo M un metal de transición y X un calcógeno, puede comprender las siguientes etapas:

25 la preparación de una primera solución orgánica no coordinante o débilmente coordinante que constituye un disolvente de síntesis; la preparación de una segunda solución orgánica que contiene los precursores de M y de X y que además contiene una sal de acetato; y

la introducción progresiva durante un período predeterminado de una cantidad predeterminada de la segunda solución en una cantidad predeterminada de la primera solución, a una temperatura predeterminada T para la formación de la nanolámina.

30 La nanolámina coloidal de la presente invención, como se describe en la reivindicación 1, comprende un nanocristal coloidal semiconductor inicial rodeado lateralmente por un material cristalino semiconductor diferente.

- El nanocristal coloidal inicial está compuesto por CdO, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, GeS, GeSe, SnS, SnSe, GeS₂, GeSe₂, SnS₂, SnSe₂, HgS, HgSe, HgTe, CuInS₂, CuInSe₂, AgInS₂, AgInSe₂, CuS, Cu₂S, Ag₂S, Ag₂Se, Ag₂Te, FeS, FeS₂, InP, Cd₃P₂, Zn₃P₂, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃, TiO y aleaciones de los mismos.

35 • El nanocristal coloidal inicial es una nanolámina coloidal.

- El material cristalino semiconductor M_nX_y se elige de CdO, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, GeS, GeSe, SnS, SnSe, GeS₂, GeSe₂, SnS₂, SnSe₂, HgS, HgSe, HgTe, CuInS₂, CuInSe₂, AgInS₂, AgInSe₂, CuS, Cu₂S, Ag₂S, Ag₂Se, Ag₂Te, FeS, FeS₂, InP, Cd₃P₂, Zn₃P₂, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃, TiO₂ y aleaciones de los mismos.

40 • El material cristalino semiconductor M_nX_y está dopado con un metal de transición.

- La nanolámina coloidal obtenida presenta dimensiones laterales superiores a 10 nm.

- La nanolámina coloidal obtenida presenta un espesor comprendido entre 0,3 nm y 100 nm.

- La nanolámina coloidal obtenida tiene una composición homogénea.

45 • La nanolámina coloidal obtenida tiene una composición heterogénea, teniendo el nanocristal inicial una composición diferente con respecto al material M_nX_y depositado en el mismo.

- La nanolámina coloidal obtenida se utiliza para formar películas semiconductoras ultradelgadas sobre un sustrato a baja temperatura.

- La nanolámina coloidal obtenida se utiliza como un elemento activo de diodos electroluminiscentes, transistores o láseres.
 - La nanolámina coloidal obtenida se utiliza como un material con una gran superficie específica para catálisis.
 - La nanolámina coloidal obtenida se utiliza como un material de electrodos.
- 5 • La nanolámina coloidal obtenida se utiliza como un elemento activo de un módulo fotovoltaico: absorbente y/o colector.

Otras características y ventajas del procedimiento según la invención resultarán evidentes al leer la descripción detallada de los ejemplos de realización a modo de ilustración no limitativa y realizada con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- 10 -La figura 1 muestra láminas de CdSe enrolladas que emiten a 462 nm sintetizadas según el ejemplo 1 de una realización de la invención.
- La figura 2 muestra láminas de CdSe agregadas que emiten a 393 nm
- La figura 3 muestra láminas de CdSe que emiten a 462 nm sintetizadas según una modificación del ejemplo 1 cuando todo el acetato de cadmio está solo en el matraz.
- 15 -La figura 4 muestra la estructura esquemática de una lámina de composición heterogénea vista desde arriba.

Descripción detallada:

- 20 Las realizaciones de la invención que se describirán más adelante presentan métodos de crecimiento bidimensional de nanocristales semiconductores. Estos procedimientos permiten lograr dimensiones laterales superiores a un micrómetro, mientras el espesor de las nanoláminas se mantiene constante, controlado hasta la monocapa atómica más cercana. También es posible controlar el espesor de las nanoláminas obtenidas controlando algunos de los parámetros de síntesis tales como la naturaleza de los precursores, la temperatura de la reacción y/o la presencia de nanocristales en el medio de reacción.

Estos procedimientos de crecimiento según realizaciones de la invención pueden permitir obtener, sin tratamiento de separación posterior a la síntesis, nanoláminas puras, libres de nanocristales isotrópicos parasitarios.

- 25 El nuevo procedimiento de crecimiento de cristales expuesto se opone al paradigma "nucleación/crecimiento por inyección rápida de precursores en caliente" que se utiliza actualmente en todas las síntesis orgánicas de nanocristales semiconductores coloidales. En efecto, en el modo de síntesis según realizaciones de la invención, los precursores se introducen lentamente en el matraz. La tasa de nucleación se rige por la temperatura del matraz y la velocidad de inyección; el sistema avanza hacia un estado de crecimiento en equilibrio en el que se consumen todos los precursores
- 30 inyectados para el crecimiento de las láminas, la nucleación inicial permite la existencia de suficientes gérmenes dentro del medio de reacción como para consumir los precursores introducidos en cualquier momento. El tamaño final de las nanoláminas (sus dimensiones laterales) se rige, por tanto, por la cantidad de precursores introducidos.

- 35 Además, el modo de crecimiento propuesto también se opone a las descripciones de las síntesis de nanoláminas por el método llamado de "plantillas blandas" en el que un complejo laminar presente en la solución (papel que puede desempeñar la sal de acetato) guía el crecimiento hacia la formación de nanoláminas. En realizaciones de la invención, se introduce lentamente una solución de precursores que comprende una sal de acetato finamente molida y bien dispersada en el medio de reacción, que puede ser simplemente un disolvente orgánico caliente sin una sal de acetato.

- 40 Mediante el control de la temperatura y la naturaleza de los precursores, es posible, por lo tanto, controlar el espesor de las láminas, mientras que su concentración se controla por la velocidad de inyección y las dimensiones laterales se controlan por la cantidad de precursores introducidos. La geometría de las láminas está controlada en particular por la naturaleza de la sal de acetato utilizada.

- 45 En lo que sigue, designaremos el compuesto binario del material nanocristalino por la fórmula general MX, siendo M un metal de transición y X un calcógeno. Las láminas que se pueden sintetizar mediante el procedimiento expuesto son CdO, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe y el conjunto de sus aleaciones. También es posible fabricar estos mismos materiales dopados con Fe, Cu, Mn, Mg, Co.....

La síntesis consiste en la introducción lenta de precursores M y de X, así como una sal de acetato en un matraz que contiene un disolvente orgánico no coordinante o débilmente coordinante, así como nanocristales semilla.

- 50 Con el fin de obtener un crecimiento bidimensional, se utiliza una sal de acetato. Esta puede ser de cualquier naturaleza. La utilización de diferentes sales de acetato permite la obtención de láminas que tienen diferentes geometrías. Debe indicarse que en el caso del CdSe, la utilización de acetato de cadmio permite obtener láminas cuadradas.

Para los resultados obtenidos, el acetato se muele finamente en un mortero y se dispersa en la solución a introducir. En este caso, la síntesis está controlada y ya no da lugar a la aparición de compuestos parasitarios tales como nanocristales isotrópicos o bien óxidos inducidos por la descomposición térmica del acetato. Es posible, por lo tanto, obtener nanoláminas de dimensiones laterales muy grandes, superiores a un micrómetro, lo que es imposible si la sal de acetato está directamente presente en el medio de reacción. En efecto, en este caso, esta última se degrada a medida que avanza la síntesis, lo que no da desemboca en la formación de grandes nanoláminas puras.

El precursor de M utilizado generalmente es un carboxilato de M preparado a partir de un ácido graso. El precursor de M también puede ser un acetato de M. Más precisamente, el precursor de M puede ser un oleato de M, un estearato de M o un miristato de M.

10 El precursor de X puede ser cualquier líquido que contenga X o una dispersión homogénea de polvo de X. Más precisamente, el precursor de X puede ser X disuelto en una fosfina (trioctilfosfina, tributilfosfina, trifenilfosfina ...) a concentraciones que varían de 0,1M a estequiométrica o incluso X disuelto en un alqueno tal como 1-octadeceno a concentraciones que varían de 0,01M a 0,2M. El precursor de X también puede estar por debajo de un grado de oxidación -2 tal como H_2X o Na_2X .

15 El disolvente de la síntesis puede ser cualquier disolvente orgánico no coordinante o poco coordinante. Más precisamente, el disolvente puede ser 1-octadeceno, trioctilamina, tolueno o incluso benzoato de bencilo.

La temperatura del matraz durante la introducción de los precursores puede estar comprendida entre 20 °C y 250 °C. Depende de la naturaleza de los precursores y del espesor de las láminas que se deseen sintetizar. En particular, la temperatura puede estar situada entre 150 °C y 200 °C.

20 La síntesis tiene lugar bajo una atmósfera inerte (argón, nitrógeno) preferentemente, para evitar la formación parasitaria de óxidos, pero es posible realizarla en aire.

Ejemplos:

La invención se describirá con referencia a los siguientes ejemplos, proporcionados como una ilustración no limitante.

Ejemplo 1: síntesis de nanoláminas que emiten a 462 nm

25 Se introducen 10 ml de 1-octadeceno (ODE), así como 40 mg de $Cd(acetato)_2 \cdot 2H_2O$, previamente triturados en un mortero, en un matraz de tres bocas de 100 ml. La mezcla se pone bajo agitación magnética para desgasificar en vacío durante 30 minutos. A continuación, el medio de reacción se inertiza con argón y se calienta a 180 °C.

Al mismo tiempo, se calienta una mezcla de 40mg de $Cd(acetato)_2 \cdot 2H_2O$, previamente molido en un mortero, 240mg de $Cd(miristato)_2$ y 4mL de trioctilamina con agitación hasta la disolución completa del $Cd(miristato)_2$. Se le añaden entonces 4mL de una solución 0,1M de selenio en ODE. Al enfriarse, la mezcla forma un gel.

Este gel se inyecta durante 2 horas a 180 °C en el medio de reacción, causando la aparición y luego el crecimiento de nanoláminas de más de 200 nm en dimensiones laterales.

Ejemplo 2: crecimiento de nanoláminas que emiten a 510 nm

35 Se introducen 10 ml de 1-octadeceno (ODE), 40 mg de $Cd(acetato)_2 \cdot 2H_2O$, previamente molidos en un mortero, así como 10 nmoles de nanocristales de CdSe sintetizados según el método descrito en la referencia¹², en un matraz de tres bocas de 100 ml. La mezcla se pone bajo agitación magnética para desgasificar en vacío durante 30 minutos. A continuación, el medio de reacción se inertiza con argón y se calienta a 180 °C.

Al mismo tiempo, se calienta una mezcla de 40mg de $Cd(acetato)_2 \cdot 2H_2O$, previamente molido en un mortero, 240mg de $Cd(miristato)_2$ y 4mL de trioctilamina con agitación hasta la disolución completa del $Cd(miristato)_2$. Se le añaden entonces 4mL de una solución 0,1M de selenio en ODE. Al enfriarse, la mezcla forma un gel.

Este gel se inyecta en 4 horas a 200 °C en el medio de reacción, causando el crecimiento de nanoláminas de más de 100 nm en dimensiones laterales.

En otra realización de la invención:

45 Se introducen 10 ml de 1-octadeceno (ODE), así como 10 nmoles de nanocristales de CdSe sintetizados según el método descrito en la referencia¹² en un matraz de tres bocas de 100 ml. La mezcla se pone bajo agitación magnética para desgasificar en vacío durante 30 minutos. A continuación, el medio de reacción se inertiza con argón y se calienta a 240 °C.

Al mismo tiempo, se prepara una mezcla de 96mg de $Cd(acetato)_2 \cdot 2H_2O$ disuelto en 1mL de etanol, 46μL de ácido oleico, 1mL de butanol y 4 mL de una solución 0,1M de selenio en ODE.

Esta solución se inyecta en 30 minutos a 240 °C en el medio de reacción, causando el crecimiento de nanoláminas de más de 100 nm de dimensiones laterales.

Ejemplo 3: síntesis de nanoláminas que emiten a 393 nm

5 Se introducen 10 ml de tolueno en un matraz de tres bocas de 100 mL. Este se calienta a 100 °C mientras se prepara una jeringa que contiene 5 ml de tolueno, 133 mg de Cd(acetato)₂, 30 mg de ácido benzoico, así como 100 µL de TOPSe estequiométrico.

Después, la jeringa se inyecta en 1 hora, a razón de 5 mL por hora, en el matraz de tolueno caliente.

La mezcla de reacción se enturbió lentamente, lo que indica la formación de grandes nanoláminas que emiten a 393 nm.

10 Estas se separan del medio de reacción mediante centrifugación y se resuspenden en tolueno.

El nuevo modo de fabricación de nanocristales según las realizaciones presentadas, permite controlar el espesor para ajustar las dimensiones laterales de las nanoláminas obtenidas, lo que abre el camino a nuevas aplicaciones de estos materiales en campos tan variados como la energía fotovoltaica, la electrónica y la óptica.

15 Las dimensiones laterales están controladas por la cantidad de precursores introducidos mientras que el espesor está controlado por los parámetros de síntesis: temperatura, naturaleza de los precursores, así como la presencia inicial de nanocristales en el medio de reacción.

20 Debe remarcarse que el modo de preparación de las nanoláminas según las realizaciones expuestas minimiza la formación de nanocristales y minimiza las reacciones parasitarias de la descomposición de la sal de acetato. En particular, una inyección lenta del conjunto de los precursores, así como de la sal de acetato en polvo fino, permite evitar completamente reacciones parasitarias tales como la formación de nanocristales y, por lo tanto, permite la obtención de nanoláminas puras.

Ejemplo 4: crecimiento de nanoláminas de núcleo/corona de CdSe/CdS:

25 Se introducen 10 ml de 1-octadeceno (ODE), así como 10 nmoles de nanocristales de CdSe sintetizados según el método descrito en la referencia¹² en un matraz de tres bocas de 100 ml. La mezcla se pone bajo agitación magnética y se desgasifica en vacío durante 30 minutos. A continuación, el medio de reacción se pone bajo una atmósfera de argón y se calienta a 240 °C.

Al mismo tiempo, se prepara una mezcla de 96mg de Cd(acetato)₂·2H₂O disuelto en 1mL de etanol, 46µL de ácido oleico, 1mL de butanol y 4 mL de una solución 0,1M de azufre en ODE.

30 Esta solución se inyecta en 30 minutos a 240 °C en el medio de reacción, causando el crecimiento de nanoláminas de núcleo/corona de CdSe/CdS de más de 50 nm de dimensiones laterales.

La estructura de estas láminas de núcleo/corona se muestra esquemáticamente en la figura 4, donde A1 es CdSe y A2 es CdS.

Referencias

- (1) Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. *Jetp Lett.* 1981, 34, 345-349.
- (2) Vassiliou, J. K.; Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Giannelis, E. P.; McMichael, R. D.; Shull, R. D.; Ziolo, R. F. *J. Appl. Phys.* 1993, 73, 5109-5116.
- 5 (3) El-Sayed, M. A. *Accounts Chem. Res.* 2001, 34, 257-264.
- (4) Rossetti, R.; Nakahara, S.; Brus, L. E. *Journal of Chemical Physics* 1983, 79, 1086-1088.
- (5) Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. *Jetp Lett.* 1984, 40, 1136-1139.
- (6) Efros, A. L.; Rosen, M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000, 30, 475-521.
- (7) Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. *Chemistry of Materials* 2003, 15, 2854-2860.
- 10 (8) Jongnam Park, J. J., Soon Gu Kwon, Youngjin Jang, Taeghwan Hyeon, *Angewandte Chemie International Edition* 2007, 46, 4630-4660.
- (9) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Journal of the American Chemical Society* 1993, 115, 8706-8715.
- (10) Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature* 2000, 404, 59-61.
- 15 (11) Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* 2000, 122, 12700-12706.
- (12) Ithurria, S.; Dubertret, B. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 16504-16505.
- (13) Sasaki, T.; Watanabe, M. *Journal of Physical Chemistry B* 1997, 101, 10159-10161.
- (14) Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. *NatNano* 2008, 3, 563-568.
- 20 (15) Kumar, S.; Nann, T. *Small* 2006, 2, 316-329.
- (16) Young-wook Jun, J.-s. C., Jinwoo Cheon, *Angewandte Chemie International Edition* 2006, 45, 3414-3439.
- (17) Xu, S. L.; Sun, X.; Ye, H.; You, T.; Song, X. Y.; Sun, S. X. *Materials Chemistry and Physics* 2010, 120, 1-5.
- (18) Li, C.; Cai, W.; Cao, B.; Sun, F.; Li, Y.; Kan, C.; Zhang, L. *Advanced Functional Materials* 2006, 16, 83-90.
- 25 (19) Sigman, M. B.; Ghezelbash, A.; Hanrath, T.; Saunders, A. E.; Lee, F.; Korgel, B. A. *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125, 16050-16057.
- (20) Deng, Z. T.; Mansuipur, M.; Muscat, A. J. *Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, 867-873.
- (21) Puentes, V. F.; Zanchet, D.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124, 12874-12880.
- 30 (22) Si, R.; Zhang, Y. W.; You, L. P.; Yan, C. H. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2005, 44, 3256-3260.
- (23) Zhang, G.; Sun, S.; Li, R.; Zhang, Y.; Cai, M.; Sun, X. *Chemistry of Materials* 2010, 22, 4721-4727.
- (24) Sun, Y.; Xia, Y. *Science* 2002, 298, 2176-2179.
- (25) Ah, C. S.; Yun, Y. J.; Park, H. J.; Kim, W. J.; Ha, D. H.; Yun, W. S. *Chemistry of Materials* 2005, 17, 5558-5561.
- (26) Huang, W. L.; Chen, C. H.; Huang, M. H. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 2533-2538.
- 35 (27) Yu, T.; Joo, J.; Park, Y. I.; Hyeon, T. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 1786-1787.
- (28) Xu, R.; Xie, T.; Zhao, Y. G.; Li, Y. D. *Cryst. Growth Des.* 2007, 7, 1904-1911.
- (29) Yu, J. C.; Xu, A. W.; Zhang, L. Z.; Song, R. Q.; Wu, L. *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 64-70.
- (30) Joo, J.; Son, J. S.; Kwon, S. G.; Yu, J. H.; Hyeon, T. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 5632-5633.
- 40 (31) Yu, J. H.; Liu, X.; Kweon, K. E.; Joo, J.; Park, J.; Ko, K.-T.; Lee, D. W.; Shen, S.; Tivakornsasithorn, K.; Son, J. S.; Park, J.-H.; Kim, Y.-W.; Hwang, G. S.; Dobrowolska, M.; Furdyna, J. K.; Hyeon, T. 2010, 9, 47-53.

- (32) Yu, S. H.; Yoshimura, M. *Advanced Materials* 2002, 14, 296-+.
- (33) Li, J. P.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Solid State Communications* 2004, 130, 619-622.
- (34) Yao, W. T.; Yu, S. H.; Pan, L.; Li, J.; Wu, Q. S.; Zhang, L.; Jiang, H. *Small* 2005, 1, 320-325.
- 5 (35) Fan, L. B.; Song, H. W.; Zhao, H. F.; Pan, G. H.; Yu, H. Q.; Bai, X.; Li, S. W.; Lei, Y. Q.; Dai, Q. L.; Qin, R. F.; Wang, T.; Dong, B.; Zheng, Z. H.; Ren, X. G. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 12948-12953.
- (36) Park, K. H.; Jang, K.; Son, S. U. *Angewandte Chemie International Edition* 2006, 45, 4608-4612.
- (37) Hu, H. M.; Deng, C. H.; Huang, X. H.; Li, Y.; Sun, M.; Zhang, K. H. *Chin. J. Inorg. Chem.* 2007, 23, 1403-1408.
- (38) Dubertret, B.; Ithurria, S. *Solicitud de patente de EE. UU. n°. 61/095.978.*

REIVINDICACIONES

1. Una nanolámina coloidal que comprende un nanocristal coloidal semiconductor inicial rodeado lateralmente por un material cristalino semiconductor diferente representado por la fórmula M_nX_y , en donde M es un metal de transición y X es un calcógeno; teniendo dicho nanocristal coloidal semiconductor inicial y dicho material cristalino semiconductor M_nX_y el mismo espesor; y en donde dicho nanocristal coloidal inicial y material cristalino semiconductor M_nX_y están compuestos por CdO, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, GeS, GeSe, SnS, SnSe, GeS₂, GeSe₂, SnS₂, SnSe₂, HgS, HgSe, HgTe, CuInS₂, CuInSe₂, AgInS₂, AgInSe₂, CuS, Cu₂S, Ag₂S, Ag₂Se, Ag₂Te, FeS, FeS₂, InP, Cd₃P₂, Zn₃P₂, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃, TiO₂, o aleaciones de los mismos.
2. Una nanolámina según la reivindicación 1, en la que el material cristalino semiconductor M_nX_y está dopado con un metal de transición.
3. Una nanolámina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la nanolámina coloidal presenta dimensiones laterales superiores a 10 nm.
4. Una nanolámina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un nanocristal coloidal inicial es una nanolámina coloidal.
5. Utilización de nanoláminas coloidales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como un material de gran superficie específica para catálisis.
6. Utilización de nanoláminas coloidales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en un elemento activo de un diodo electroluminiscente, en un transistor o en un láser.
7. Utilización de nanoláminas coloidales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en un elemento activo de un módulo fotovoltaico, en particular, en un absorbente y/o en un colector de cargas fotogeneradas.
8. Utilización de nanoláminas coloidales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para formar películas semiconductoras ultradelgadas sobre un sustrato a baja temperatura.

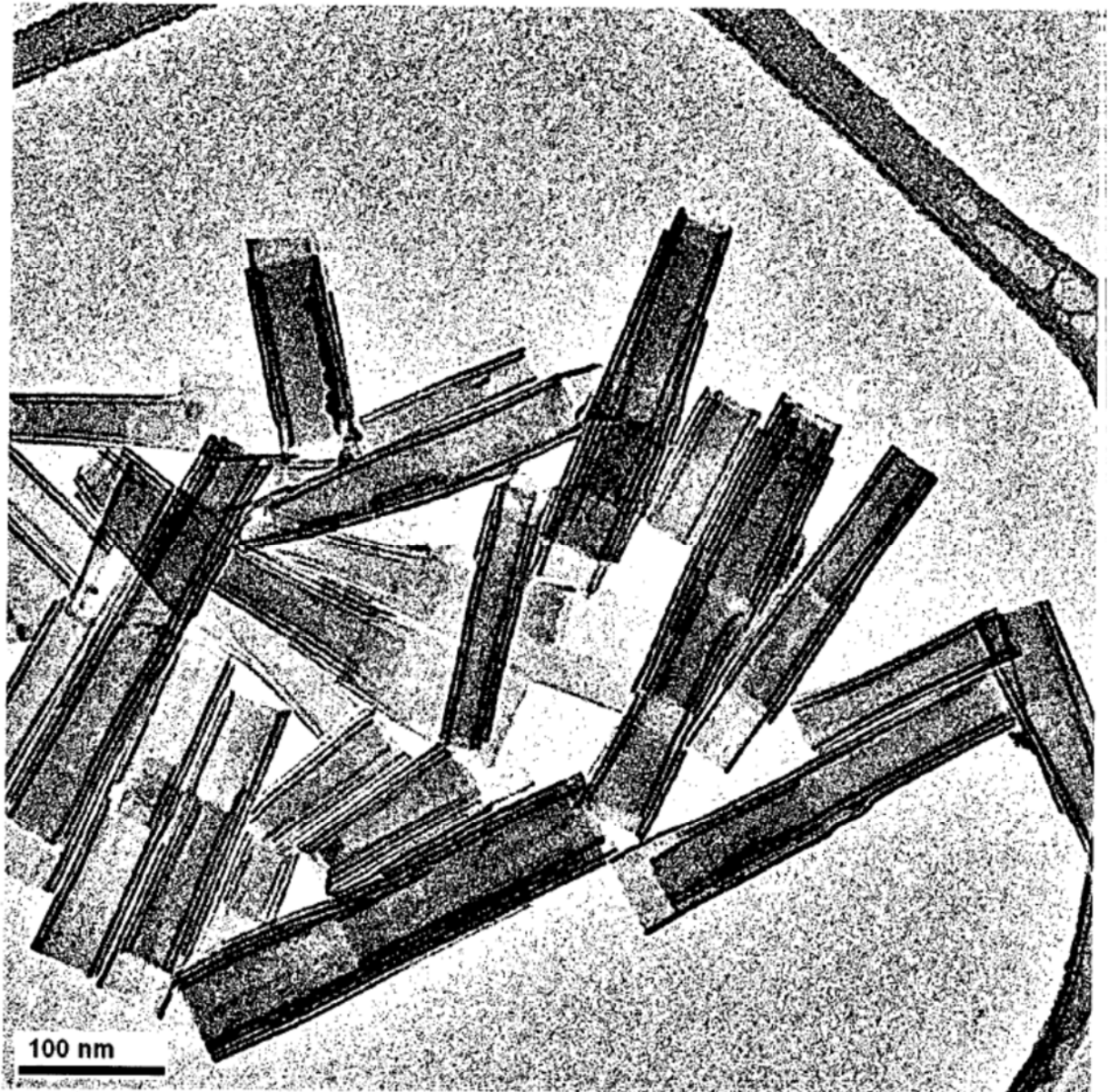


Figura 1

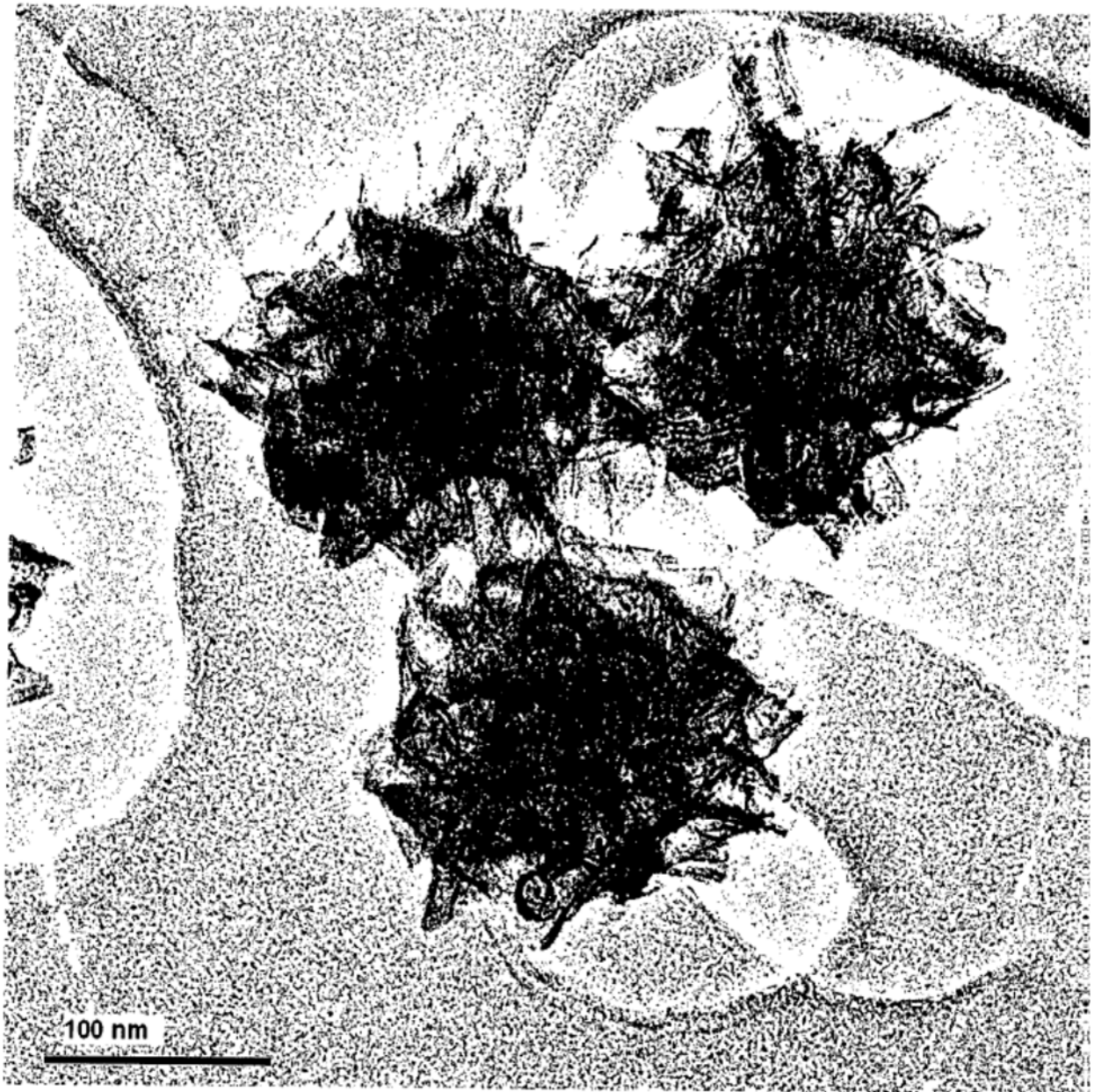


Figura 2



Figura 3

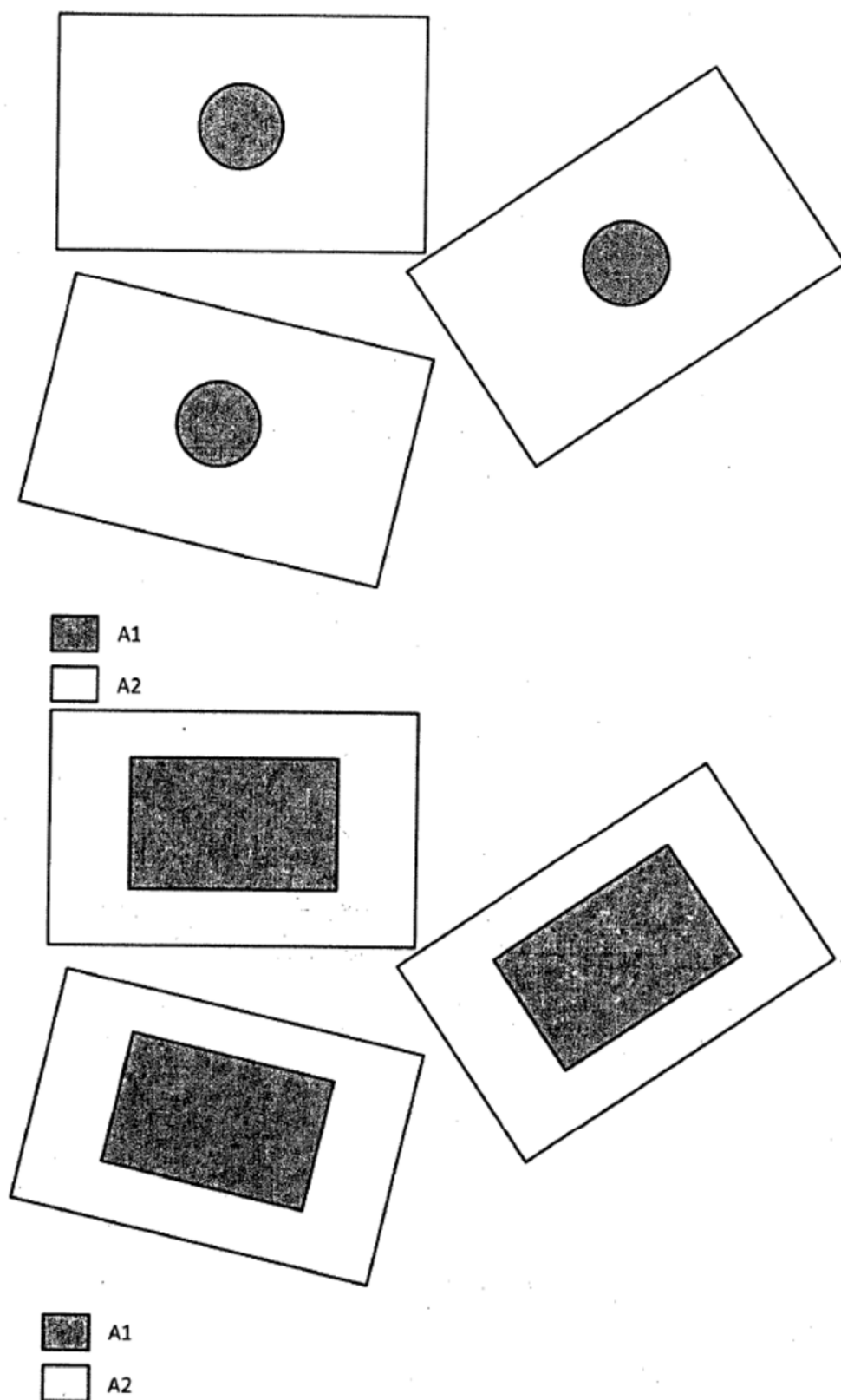


Figura 4