



MD 483 Y 2012.02.29

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **483** ⁽¹³⁾ **Y**
(51) Int.Cl.: *B82B 3/00* (2006.01)
C30B 25/00 (2006.01)
C01B 25/02 (2006.01)
C07C 49/14 (2006.01)
C22B 58/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2011 0100 (22) Data depozit: 2011.06.03	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2012.02.29, BOPI nr. 2/2012
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D. Ghițu" al AȘM, MD (72) Inventatori: RUSU Emil, MD; PÎȘKIN Serghei, MD; URSACHI Veaceslav, MD; IACOB Mihai, MD; BALATTO John, US; GUȚUL Tatiana, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D. Ghițu" al AȘM, MD	

(54) **Procedeu de obținere a suspensiei de nanoparticule de GaP**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la tehnologia de obținere a nanoparticulelor de GaP în formă de pulbere sau suspensii coloidale, în special la procedee de obținere a particulelor de GaP de dimensiuni nano.

Procedeu de obținere a suspensiei de nanoparticule de GaP include dizolvarea fosfurii de sodiu în toluen, dizolvarea separată a acetilacetonatului de galiu în toluen timp de 2 ore la temperatura de 90...100°C, amestecarea

2
soluțiilor prin agitare ultrasonică timp de 4 ore, 5
apoi adăugarea la soluția obținută a trioctilfosfinoxidului. După 12 ore se separă suspensia de nanoparticule de sediment.
10 Raportul atomic Ga:P constituie 1:(1,8...3,0).

Revendicări: 1

Figuri: 3

15

MD 483 Y 2012.02.29

(54) Process for producing a suspension of GaP nanoparticles

(57) Abstract:

1 The invention relates to the technology for
production of GaP nanoparticles in the form of
powder or colloidal suspensions, in particular
to processes for producing nano-sized GaP
particles.

The process for producing a suspension of
GaP nanoparticles includes the dissolution of
sodium phosphide in toluene, separate
dissolution of gallium acetylacetonate in

2 toluene for 2 hours at the temperature of
5 90...100°C, mixing of solutions by ultrasonic
vibrations within 4 hours, then addition in the
produced solution of trioctylphosphine oxide.
10 After 12 hours the suspension of nanoparticles
is separated from the sediment. The atomic
ratio of Ga:P is 1:(1.8...3.0).

15 Claims: 1

Fig.: 3

(54) Способ получения суспензии наночастиц GaP

(57) Реферат:

1 Изобретение относится к технологии
получения наночастиц GaP в виде порошка
или коллоидных суспензий, в частности, к
способам получения частиц GaP нано-
размеров.

Способ получения суспензии нано-
частиц GaP включает растворение фосфида
натрия в толуоле, отдельное растворение
ацетилацетоната галлия в толуоле в течение
2 часов при температуре 90...100°C, пере-
мешивание растворов ультразвуковыми

2 колебаниями в течение 4 часов, затем
5 добавление в полученный раствор три-
октилфосфиноксида. Через 12 часов отде-
ляется суспензия наночастиц от осадка.
Атомарное соотношение Ga:P составляет
10 1:(1,8...3,0).

П. формулы: 1

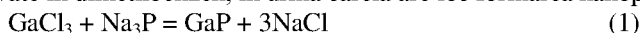
15 Фиг.: 3

Descriere:

Invenția se referă la tehnologia de obținere a nanoparticulelor de GaP în formă de pulbere sau suspensii coloidale, în special la procedee de obținere a particulelor de GaP de dimensiuni nano.

5 Este cunoscut procedeul de obținere a nanoparticulelor de GaP prin aplicarea chimiei coloidale. O cantitate echimolară de GaCl_3 și $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ se dizolvă în pentan uscat, formându-se substanța $\text{GaCl}_3 \cdot \text{P}(\text{SiMe}_3)_3$. După aceasta 2,212 g (5,18 mmol) de substanță dată se dizolvă în 9,0 ml de trioctilfosfinoxid și se injectează în 32 g de trioctilfosfinoxid (TOPO) încălzit până la 270°C. După 72 de ore nanoparticule de GaP s-au sedimentat în urma reacției mixturii cu metanol. În urma procedurii descrise se obțin nanoparticule de GaP cu deviere de la raportul stoichiometric Ga:P, fapt ce diminuează proprietățile optice ale nanoparticulelor [1].

10 Cea mai apropiată soluție este procedeul de obținere a nanoparticulelor de GaP prin intermediul reacției chimice directe la temperatura de 100°C dintre GaCl_3 și fosfura de sodiu (Na_3P) dizolvate în dimetilbenzen, în urma căreia are loc formarea nanoparticulelor de GaP:



15 Pentru aceasta 6,5 g de GaCl_3 se dizolvă în 100 ml de dimetilbenzen, se încălzesc până la 100°C, după care 2,5 g de Na_3P se adaugă la soluție, care se agită și se menține timp de 2,5 ore la temperatura dată. Toate manipulațiile se efectuează în glove box în atmosferă de nitrogen de puritate 99,999%. Prin acest procedeu se obțin aglomerații de nanoparticule cu diferite dimensiuni, atestând o suprafață dezordonată [2].

20 Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că utilizarea în calitate de sursă a atomilor de galiu a triclорurii de galiu (GaCl_3 anhidru), care este o substanță foarte higroscopică, fapt ce impune efectuarea procedurilor tehnologice în glove box în atmosferă de argon sau nitrogen, pentru evitarea hidrolizării triclорurii de galiu și formării hidroxidului de galiu $\text{Ga}(\text{OH})_3$, reduce eficacitatea procesului chimic, respectiv diminuând numărul de nanoparticule formate.

25 Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în excluderea necesității de efectuare a procedurilor tehnologice de obținere a nanoparticulelor de GaP în atmosferă de argon sau nitrogen, simplificând prin aceasta procedeul de obținere.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include dizolvarea fosfurii de sodiu în toluen, dizolvarea separată a acetilacetonatului de galiu ($\text{Ga}(\text{acac})_3$) în toluen timp de 2 ore la temperatura de 90...100°C, amestecarea soluțiilor prin agitare ultrasonică timp de 4 ore, apoi adăugarea la soluția obținută a trioctilfosfinoxidului. După 12 ore se separă suspensia de nanoparticule de sediment. Raportul atomic Ga:P constituie 1:(1,8...3,0).

30 Rezultatul invenției constă în obținerea nanoparticulelor de GaP cu proprietăți de luminescență intensă cu maximul benzii de emisie situat la 412 nm, ceea ce corespunde dimensiunilor nanoparticulelor de ~ 3...4 nm. Deplasarea maximului de emisie de la 445 nm în materialul masiv de GaP către 412 nm în nanoparticule evidențiază efectul pronunțat al dimensionalității nanoparticulelor (quantum confinement effect).

Invenția se explică prin fig. 1-3, care reprezintă:

- 40 - fig. 1, instalația pentru obținerea nanoparticulelor de GaP prin procedeul descris;
- fig. 2, spectrul de fotoluminescență a suspensiei coloidale de nanoparticule GaP în toluen;
- fig. 3, spectrul Raman al nanoparticulelor de GaP.

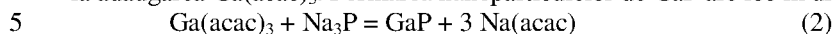
Pentru realizarea procedurii de obținere a nanoparticulelor de GaP a fost utilizată instalația (fig. 1) compusă dintr-un balon cu fundul rotund și trei gâturi laterale cu volum de 100 ml. Prin unul din gâturi se injectează componentele reactante (conform descrierii procedurii), prin al doilea gât lateral se introduce gaz inert (argon) pentru asigurarea mediului inert în procesul reacției. Pentru a fi asigurat refluxul pe gâtul vertical se montează un refrigerent cu apă. Pentru menținerea temperaturii constante și excluderea fluctuațiilor balonul se plasează într-o baie cu ulei (ulei tehnic). Termometrul este utilizat pentru monitorizarea temperaturii în procesul de obținere a nanoparticulelor. Agitarea amestecului reactant se asigură prin agitare magnetică și ultrasonoră.

50 La excitarea cu laserul He-Cd cu lungimea de undă 325 nm în fig. 2 este prezentat spectrul fotoluminescenței soluției coloidale de nanoparticule GaP în toluen: curba 1 – soluția de 0,002 M fosfură de sodiu; curba 2 – soluția de 0,003 M Na_3P .

55 *Exemple de realizare a invenției*

1. Inițial se sintetizează compusul Na_3P prin reacția directă a sodiului cu fosfor alb în soluție de toluen. Se pregătesc 0,179 g (0,0018 mol) de fosfură de sodiu, care se dizolvă în 50 ml de toluen. După aceasta 0,367 g (0,001 mol) de acetilacetonat de galiu se dizolvă în 15 ml de toluen

și se mențin la temperatura de 90...100°C timp de 2 ore. Soluția de fosfură de sodiu în toluen se adaugă în soluția de acetilacetonat și se supune agitării ultrasonice timp de 4 ore, adăugându-se în soluția obținută stabilizatorul, de exemplu trioctilfosfinoxidul (TOPO) - 0,74 g după 20 min de la adăugarea Ga(acac)₃. Formarea nanoparticulelor de GaP are loc în urma reacției:



După 12 ore în vas se sedimentează produse secundare ale reacției, iar soluția capătă o culoare galben-oranj și se extrage din vas.

Randamentul reacției este de 47%.

10 2. Inițial se sintetizează compusul Na₃P prin reacția directă a sodiului cu fosfor alb în soluție de toluen. Se pregătesc 0,2 g (0,002 mol) de fosfură de sodiu, care se dizolvă în 50 ml de toluen. După aceasta 0,367 g (0,001 mol) de acetilacetonat de galiu se dizolvă în 15 ml de toluen și se mențin la temperatura de 90...100°C timp de 2 ore. Soluția de fosfură de sodiu în toluen se adaugă în soluția de acetilacetonat și se supune agitării ultrasonice timp de 4 ore, adăugându-se în soluția obținută stabilizatorul, de exemplu trioctilfosfinoxidul (TOPO) - 0,74 g după 20 min de la adăugarea Ga(acac)₃. Formarea nanoparticulelor de GaP are loc conform reacției (2).

15 După 12 ore în vas se sedimentează produse secundare ale reacției, iar soluția capătă o culoare galben-oranj și se extrage din vas.

Randamentul reacției este de 55%.

20 3. Inițial se sintetizează compusul Na₃P prin reacția directă a sodiului cu fosfor alb în soluție de toluen. Se pregătesc 0,298 g (0,003 mol) de fosfură de sodiu, care se dizolvă în 50 ml de toluen. După aceasta 0,367 g (0,001 mol) de acetilacetonat de galiu se dizolvă în 15 ml de toluen și se mențin la temperatura de 90...100°C timp de 2 ore. Soluția de fosfură de sodiu în toluen se adaugă în soluția de acetilacetonat și se supune agitării ultrasonice timp de 4 ore, adăugându-se în soluția obținută a stabilizatorului, de exemplu trioctilfosfinoxidul (TOPO) - 0,74 g după 20 min de la adăugarea Ga(acac)₃. Formarea nanoparticulelor de GaP are loc conform reacției (2).

25 După 12 ore în vas se sedimentează produse secundare ale reacției, iar soluția capătă o culoare galben-oranj și se extrage din vas.

Randamentul reacției este de 40%.

30

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Manciu F. S., Sahoo Y., MacRae D. J., Furis M., McCombe B. D., Prasad P. N. Optical phonon spectra of GaP nanoparticles prepared by nanochemistry. Appl. Phys. Lett. (2003), v. 83, No. 23, p. 4059-4061
2. Zhang Q., Zhang Z. and Zhou Z. Probe into the reflection from GaP nanoparticles via different solutions of radiative transfer equation. Appl. Phys. B (2008), v. 93, p. 589-593

(57) Revendicări:

Procedeu de obținere a suspensiei de nanoparticule de GaP, care include dizolvarea fosfurii de sodiu în toluen, dizolvarea separată a acetilacetonatului de galiu în toluen timp de 2 ore la temperatura de 90...100°C, amestecarea soluțiilor prin agitare ultrasonică timp de 4 ore, după care la soluția obținută se adaugă trioctilfosfinoxidul, iar după 12 ore se separă suspensia de nanoparticule de sediment; totodată raportul atomic Ga:P constituie 1:(1,8...3,0).

Șef Secție:

SĂU Tatiana

Examinator:

GHÎȚU Irina

Redactor:

CANȚER Svetlana

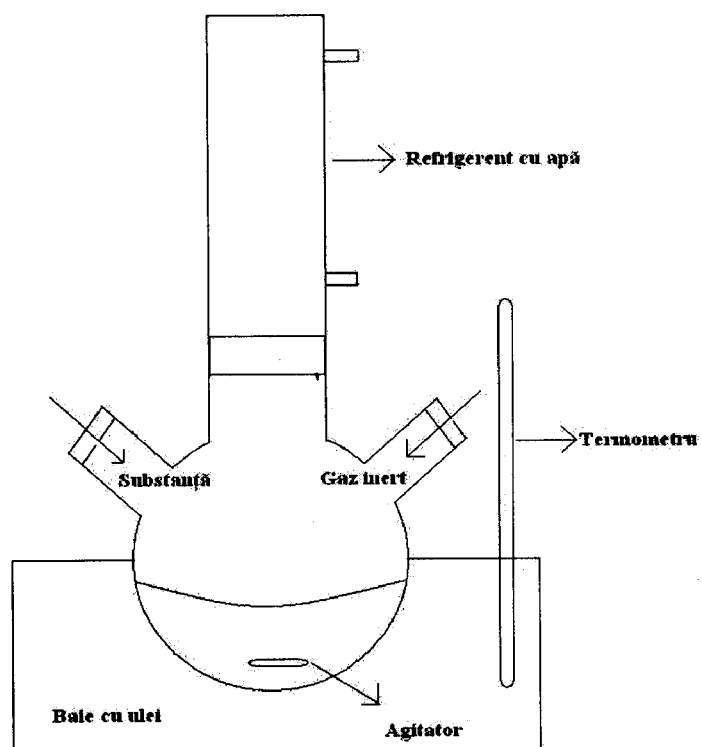


Fig. 1

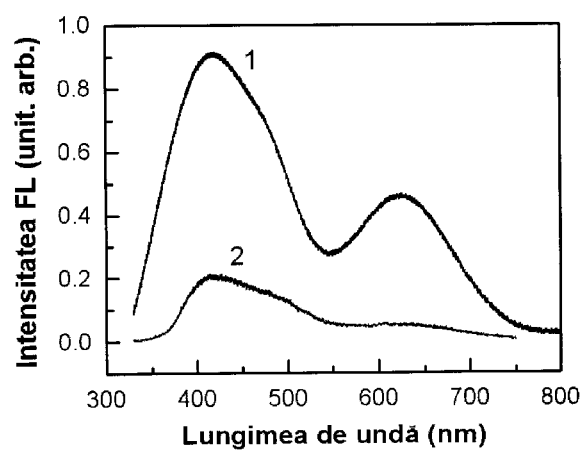


Fig. 2

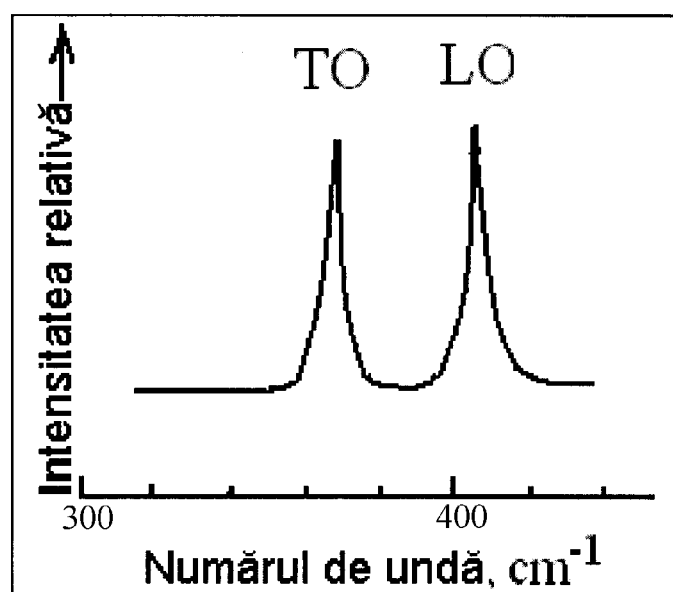


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii		
(21) Nr. depozit: s 2011 0100 (22) Data depozit: 2011.06.03 (54) Titlul: Procedeu de obținere a suspensiei de nanoparticule de GaP (71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII "D.Ghițu" al AȘM, MD (51) (Int.Cl): Int.Cl: B82B 3/00 (2006.01) C07C 49/14 (2006.01) C30B 25/00 (2006.01) C22B 58/00 (2006.01) C01B 25/02 (2006.01)		
II. Condiții de unitate a invenției: ☒ satisface ☐ nu satisface Note:		
III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere Note: ☒ satisface ☐ nu satisface		
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare) MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) - C07C 49 or B82B or C01B 25 or nano or GaP or particulele and obținere EA, CIS (Eapatis) – "B82B*" or "C07C 49*" or GaP or получени* and нано and частиц* or or получени* and нано		
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate http://journals.ioffe.ru/cgi-bin/journals_search.pl.ru?Journal=ftp&/ http://www.google.ru/ http://ru.wikipedia.org/wiki http://www.wolframalpha.com/		
VI. Documente considerate a fi relevante		
Categorია*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Manciu F. S., Sahoo Y., MacRae D. J., Furis M., McCombe B. D., Prasad P. N. Optical phonon spectra of GaP nanoparticles prepared by nanochemistry. Appl. Phys. Lett. (2003), v. 83, No. 23, p. 4059-4061	1
A, C, D	Zhang Q., Zhang Z. and Zhou Z. Probe into the reflection from GaP nanoparticles via different solutions of radiative transfer equation. Appl. Phys. B (2008), v. 93, p. 589-593	1
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a	

	pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării 2011.12.08	
Examinator GHIȚU Irina	