

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 435**

51 Int. Cl.:

**C01G 15/00** (2006.01)

**C01B 21/06** (2006.01)

**C01B 21/072** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11799677 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015 EP 2651828**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una composición de partículas mixtas que contiene elementos de las columnas 13 y 15**

30 Prioridad:

**17.12.2010 FR 1004927**

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

**25.05.2015**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (CNRS) (100.0%)  
3, rue Michel-Ange  
75794 Paris Cedex 16, FR**

72 Inventor/es:

**KAHN, MYRTIL;  
GRAULE, SÉBASTIEN y  
SPATARO, GRÉGORY**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 536 435 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).

## Procedimiento de preparación de una composición de partículas mixtas que contiene elementos de las columnas 13 y 15

### 5 Descripción

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición de partículas cristalinas - concretamente de nanopartículas monocristalinas- llamadas mixtas, que comprende al menos un elemento de la columna 13 (grupo III) y al menos un elemento de la columna 15 (grupo V) de la tabla de la clasificación periódica de los elementos químicos.

La obtención de unas partículas cristalinas mixtas de este tipo en condiciones económicas y compatibles con una explotación a escala industrial representa un desafío importante, teniendo en cuenta concretamente sus diversas aplicaciones, como por ejemplo en los receptores de TV por satélite, las fibras ópticas para las comunicaciones, los lectores de CD, los lectores de códigos de barras, las pantallas planas y LED, las células fotovoltaicas...

A pesar de las intensas investigaciones en esta materia, todos los procedimientos que se conocen (cf. en particular Jennifer Chia-Jen Hsieh "Synthesis, characterization and biotemplated assembly of Indium nitride and indium gallium nitride", Massachusetts Institute of Technology, 16 de julio de 2010; Micic O I et al "Synthesis, structure, and optical properties of colloidal GaN quantum dots", Applied Physics Letters, vol. 74, nº 4, 26 de julio de 1999 pp. 478-480; el documento de los Estados Unidos US2007/256629) requieren tratamientos a alta temperatura (siempre superior a 100 °C).

Además de los procedimientos físicos a alta presión y alta temperatura, se ha propuesto una reacción de reducción en solución (cf. concretamente el documento WO2006/099386) a partir de una sal precursora de un elemento del grupo III ( $\text{GaCl}_3$  en el ejemplo), de un precursor formado por un compuesto mono-, di- o trialquilo de un elemento del grupo V ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  en el ejemplo), o de un precursor formado por un quelato de un elemento del grupo III con un compuesto mono-, di- o trialquilo de un elemento del grupo V, en presencia de un agente reductor ( $\text{KBH}_4$  en el ejemplo, o de otro hidruro metálico) en un disolvente (acetonitrilo o trietilamina en el ejemplo). Para obtener nanopartículas cristalinas es indispensable una temperatura al menos superior a 180 °C (200 °C en el ejemplo). La síntesis puede llevarse a cabo, eventualmente, en presencia de un agente encapsulante (TOPO en el ejemplo). Además, se requieren unas etapas subsiguientes de purificación y de extracción de las nanopartículas, concretamente para eliminar los subproductos como el KCl.

Ahora bien, los inventores han constatado ahora con sorpresa que es posible obtener directamente en una sola etapa no solo partículas cristalinas mixtas, sino también nanopartículas monocristalinas en suspensión coloidal, mediante una simple puesta en contacto de precursores en condiciones suaves de temperatura.

Por lo tanto, la invención tiene por objeto paliar los inconvenientes del estado de la técnica proponiendo un procedimiento que permite obtener en una sola etapa una composición pura de partículas cristalinas mixtas de las columnas 13-15, concretamente una suspensión coloidal de unas partículas monocristalinas de este tipo. La invención tiene por objeto, en particular, proponer un procedimiento que puede llevarse a cabo a baja temperatura, concretamente a temperatura ambiente, y en ausencia de sales y de agentes reductores susceptibles de generar subproductos difíciles de eliminar.

Más adelante, se adopta la siguiente terminología:

- nanopartícula: cualquier partícula sea cual sea su forma, que presente al menos una anchura y un espesor ambos inferiores a 100 nm, típicamente comprendidos entre 1 nm y 20 nm;
- medio disolvente no acuoso: cualquier composición adecuada para formar una solución líquida cuando se coloca en contacto con al menos un compuesto, como un complejo de coordinación, siendo esta composición no acuosa en el sentido de que el agua no tiene la función de agente disolvente en esta composición, que puede comprender, no obstante, trazas de agua; puede presentarse en el estado inicialmente líquido o, al contrario, solo pasar al estado líquido después del contacto con el(los) compuesto(s) que se van a solubilizar; puede ser simple, es decir formada por un solo compuesto o, al contrario, compleja y contener varios compuestos; en particular, puede contener no solo uno o varios compuesto(s) que tengan la función de agente disolvente, sino también cualquier otro compuesto no consumido por la reacción esencialmente neutro con respecto a la disolución del(de los) complejo(s) de coordinación(es) y que desempeña un papel o no en la reacción;
- complejo de coordinación de un elemento: cualquier compuesto del que la estructura consiste en al menos un átomo de dicho elemento enlazado con al menos una molécula o ión (anión) complejante, mediante un enlace covalente, dativo, hidrógeno o electrostático;
- aducto: especie química AB de la que cada entidad molecular se forma mediante combinación directa de dos entidades moleculares distintas A y B;
- hidruro: compuesto que tiene al menos un enlace químico entre un átomo de un elemento de la tabla periódica y un átomo de hidrógeno.

Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición de partículas cristalinas mixtas que comprende al menos un elemento de la columna 13 y al menos un elemento de la columna 15 de la tabla de la clasificación periódica de los elementos químicos, en el que:

- 5 - se elige al menos un precursor que comprende al menos un elemento E1 de la columna 13,
- se elige al menos un precursor que comprende al menos un elemento E2 de la columna 15,
- se realiza una solución líquida mediante solubilización en un medio disolvente no acuoso de al menos un primer precursor elegido entre los complejos de coordinación que comprenden al menos un elemento E1 de la columna 13, en presencia de al menos un compuesto, llamado ligando, no reductor con respecto a los precursores y elegido en el grupo formado por los compuestos que comprenden los grupos nitrogenados, carbonados, sililados, sulfurados, fosforados, oxigenados, borados, y elegido para favorecer la formación de nanopartículas monocristalinas mixtas,
- 10 - se pone dicha solución líquida en contacto con al menos un segundo precursor elegido entre los hidruros de al menos un elemento E2 de la columna 15 y se somete dicha solución líquida a condiciones de reacción idóneas para permitir que se pongan en contacto los precursores y para que se genere una reacción de producción de partículas cristalinas mixtas,
- 15

caracterizado por que se realiza la reacción a una temperatura inferior a 100 °C.

- 20 Un procedimiento según la invención permite obtener directamente, en una etapa, partículas cristalinas mixtas y puede llevarse a cabo en condiciones suaves de temperatura, concretamente a temperatura ambiente, sin reacción de reducción (sin modificación del grado de oxidación de los elementos E1 y E2 de los precursores de partida) y en ausencia de cualquier agente que tenga una función de reductor para la reacción de formación de las nanopartículas efectuada. De esta manera, ventajosamente y según la invención, se realiza la reacción de formación de las nanopartículas en ausencia de agente que tenga una función de agente reductor para la reacción de formación de las nanopartículas.
- 25

- 30 A fecha de hoy, los inventores no tienen una explicación clara para este resultado sorprendente. Sin embargo, parecería que la descomposición exotérmica en solución del complejo de coordinación que forma el primer precursor estaría encaminada a favorecer la síntesis, siendo esta última probablemente una reacción de tipo ácido-base, haciendo la función de ácido el hidruro que forma el segundo precursor y no teniendo ninguna función de reductor en la reacción (liberando probablemente este hidruro protones H<sup>+</sup>).

- 35 Nada impide, en un procedimiento según la invención, efectuar la reacción con un cierto tratamiento térmico y en presencia de otros agentes susceptibles de favorecer la solubilización o la reacción. No obstante, según la invención, se realiza la reacción a una temperatura inferior a 100 °C y en ausencia de agente reductor. En particular, se realiza dicha solución líquida en un medio disolvente no acuoso en ausencia de agente que tenga una función de agente reductor para la reacción de formación de las nanopartículas. La solubilización puede obtenerse añadiendo y mezclando al menos un primer precursor, y eventualmente al menos un ligando, en un disolvente no acuoso (pudiendo este último estar formado él mismo por un ligando o una mezcla de ligandos). Debe señalarse que también es posible prever una etapa previa de síntesis *in situ* en el medio disolvente de al menos un primer precursor y/o de al menos un segundo precursor y/o de al menos un ligando.
- 40

- 45 Las otras condiciones de reacción que permiten la obtención de nanopartículas pueden variar. En particular, la reacción puede llevarse a cabo tanto a presión atmosférica como bajo presión, pudiendo el valor de la presión influir en la temperatura. La concentración de cada precursor puede variar y solo determina esencialmente la cantidad de las nanopartículas obtenidas en el medio disolvente. La duración de la reacción depende directamente de la temperatura, de la presión, que influyen en la cinética. La cantidad de cada ligando influye en la calidad cristalina de las nanopartículas obtenidas y su estado de aglomeración.
- 50

- Ventajosamente y según la invención, se realiza la reacción a una temperatura inferior o igual a 50 °C, concretamente en agitación. En un modo de realización preferente y según la invención, se realiza la reacción a presión y temperatura ambientes, sin tratamiento térmico.

- 55 Para realizar dicha solución líquida, se elige cada primer precursor, en particular, en función de las partículas que se desee obtener. De esta manera, se puede utilizar un único primer precursor que comprende un único elemento E1 de la columna 13, o varios primeros precursores que comprenden cada uno un mismo elemento E1 de la columna 13, o un único primer precursor que comprende una pluralidad de elementos de la columna 13, o incluso varios primeros precursores que comprenden cada uno un elemento E1 de la columna 13, siendo distintos los diferentes elementos de los diferentes precursores.
- 60

- Cada primer precursor es un complejo de coordinación de al menos un elemento E1 de la columna 13. En particular, un complejo de coordinación puede estar formado por un compuesto de tipo organometálico, haciendo la función de metal en este compuesto un elemento E1 de la columna 13 (aunque no constituya un metal en el sentido propio del término).
- 65

Ventajosamente y según la invención, se utiliza al menos un primer precursor -concretamente cada primer precursor, preferentemente un único primer precursor- elegido en el grupo de los complejos de coordinación que comprenden al menos un elemento E1 de la columna 13 y al menos un enlace E1-A1, donde A1 es un elemento elegido entre el carbono, el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el fósforo, el silicio, el azufre y el selenio.

5 Ventajosamente y según la invención, se utiliza al menos un primer precursor -concretamente cada primer precursor, preferentemente un único primer precursor- elegido en el grupo de los compuestos complejos de coordinación que comprenden al menos un elemento de la columna 13 y al menos un grupo elegido entre: los amiduros; los amidinatos; los grupos carbonados -concretamente alquilos, arilos, ciclopentadienilos, alilos, olefinas, poliolefinas, alquinos-; los sililos; los grupos oxigenados -concretamente los carboxilatos, los carbonatos, los alcoholatos-; los hidruros; los grupos fosforados; los grupos sulfurados; los grupos selénicos; así como los aductos aminas, fosfinas, oxigenados, sulfurados y selénicos de los complejos de coordinación que comprenden al menos un elemento E1 de la columna 13.

15 Cuando E1 es el galio, se puede elegir ventajosamente un primer precursor entre los amiduros de galio, como el tris(dimetilamino)galio(III):  $[\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]_2$ ; los derivados carbonados del galio como los alquilos galio, como el trimetilgalio:  $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]$ ; los sililos galio, como el tris(metilbis-terc-butil)sililo galio:  $[\text{Ga}(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9))_2]_3$ ; los carboxilato de galio, como el estearato de galio:  $[\text{Ga}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_3]$ ; los alcoholatos de galio, como el isopropóxido de galio:  $[\text{Ga}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3]$ ; los hidruros de galio, como el hidruro del dimetil galio:  $[(\text{CH}_3)_2\text{GaH}]$ ; los fosfino galio, como el bis-(bis-terbutilfosfino)trimetilfenil)galio:  $[\text{Ga}((\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5))(\text{P}^t(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2]$ ; los aductos fosfina de galio, como la trimetilgaliotrimetilfosfina:  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]$ .

25 Cuando E1 es el aluminio, se puede elegir ventajosamente un primer precursor entre los amiduros del aluminio, como el bis( $\mu$ -dimetilamino)tetraquis(dimetilaminodialuminio)  $[\text{Al}_2[\mu\text{-N}(\text{CH}_3)_2]_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4]$ ; los derivados carbonados del aluminio, como los alquilos de aluminio, como el trimetilaluminio:  $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ , trietilaluminio:  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ; los sililos aluminio, como el tris(trimetilsilil)aluminio:  $[\text{Al}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3]$ ; los alcoholatos de aluminio, como el iso-propóxido de aluminio:  $[\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3]$ ; los carboxilatos de aluminio, como el estearato de aluminio:  $[\text{Al}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_3]$ ; los hidruros de aluminio, como el hidruro del diisobutilaluminio:  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}]$ , el hidruro de litio aluminio:  $[\text{LiAlH}_4]$ ; los aductos fosfina de aluminio, como la trimetilaluminotrimetilfosfina:  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ ; los aductos amina de aluminio, como el dimetilaminatrimetilaluminio:  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ .

35 Cuando E1 es el indio, se puede elegir ventajosamente un primer precursor entre los amiduros de indio, como tris(trimetilsililfenil)amino indio:  $[\text{In}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{C}_6\text{H}_5))_3]$ , los derivados carbonados del indio, como los alquilos de indio, como el trimetilindio:  $[\text{In}(\text{CH}_3)_3]$ , el trietilindio:  $[\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ; los amino indio, como dimetil(metilfenilamino)indio:  $[\text{In}(\text{CH}_3)_2(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5))]$ ; los amidinatos de indio, como tris-(N,N'-diciclohexilacetamidinato)indio:  $[\text{In}((\text{C}_6\text{H}_{11})\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_3]$ ; los alcoholatos de indio, como el isopropóxido de indio:  $[\text{In}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3]$ ; los hidruros de indio, como el hidruro(bis(difenil)amidinato) de indio:  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{InH}]$ ; los aductos amina de indio, como la trimetilamina trimetilindio:  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{In}(\text{CH}_3)_3]$ .

40 Cuando E1 es el boro, se puede elegir ventajosamente un primer precursor entre los aminoboranos, como el tris(diethylamino)borano:  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N})_3\text{B}]$ , el dietil(etilfenilamino)borano:  $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}((\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5))]$ ; los derivados carbonados del boro, como los boranos, como el trietilborano:  $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ; las aminas de boranos, como la trietilamina-trietilborano:  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ; los borazoles, como el hexaetilborazol:  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{NB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ; los boratos, como el trimetilborato:  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}]$ ; los borohidruros, como el borohidruro:  $[\text{BH}_3]$ , el dimetilborohidruro:  $[(\text{CH}_3)_2\text{BH}]$ ; los sulfuros de boro, como el borano dimetilsufuro:  $[\text{BH}_3\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2]$ ; los selenoxoboranos, como el  $\beta$ -diketiminatoselenoxoborano:  $[(\text{HC}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)(\text{N}(2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2))_2\text{BSe}]$ .

50 Cuando E1 es el talio, se puede elegir ventajosamente un primer precursor entre los derivados carbonados del talio, concretamente los trialquiltalio, como trietiltalio:  $[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ ; los carboxilatos de talio, como el metilacetato de talio:  $[\text{CH}_3\text{Tl}(\text{OCOCH}_3)_2]$ ; los aductos fosfinas de talio, como la trimetilfosfina-trimetiltalio:  $[(\text{CH}_3)_3\text{Ti}\cdot\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ ; los aductos sulfuros de talio, como el dimetilsulfuro de trimetiltalio:  $[(\text{CH}_3)_3\text{Ti}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2]$ ; los aductos aminas de talio, como la trimetilamina trifeniltalio:  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ti}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ ; los aductos oxigenados de talio, como el tripentafluorofeniloxi-bis(etano) de talio:  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ti}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ; los aductos nitrogenados de talio, como la trimetilamina-trifeniltalio:  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ .

55 Cuando deben incorporarse varios elementos E1 de la columna 13 en las partículas, se puede elegir ventajosamente ya sea varios primer precursores, ya sea un primer precursor entre los complejos de coordinación que contienen varios elementos E1, como por ejemplo el pentametilciclopentadienilaluminotriterbutilgalio:  $[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{H})\text{Al}\rightarrow\text{Ga}^t(\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ ; el pentametilciclopentadienilindiotriterbutilaluminio:  $[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{H})\text{In}\rightarrow\text{Al}^t(\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ .

60 Además, en un procedimiento según la invención, se realiza dicha solución líquida a partir de un disolvente elegido para ser compatible concretamente con cada primer precursor y con cada segundo precursor. De esta manera, ventajosamente y según la invención, se utiliza un medio disolvente que comprende un disolvente orgánico elegido entre el THF, la DMF, el DMSO, el dietiléter, el metilterbutil éter, el diisopropil éter, el tolueno, el anisol, la acetona, el benceno, el tricloroetileno, el acetato de etilo, el heptano, el hexano, el pentano, el ciclohexano, el acetonitrilo, el cloroformo, el diclorometano, el dioxano, el xileno.

Por otra parte, se elige también cada segundo precursor, en particular, en función de las partículas que se desee obtener. De esta manera, puede utilizarse un único segundo precursor que comprende un único elemento E2 de la columna 15, o varios segundos precursores que comprenden cada uno un mismo elemento E2 de la columna 15, o un único segundo precursor que comprende una pluralidad de elementos de la columna 15, o incluso varios segundos precursores que comprenden cada uno un elemento E2 de la columna 15, siendo distintos los diferentes elementos de los diferentes precursores.

Sea cual sea, cada segundo precursor es un hidruro, es decir un compuesto que comprende al menos un enlace E2-H. Cualquier compuesto que pertenezca a la familia de los hidruros de al menos un elemento E2 de la columna 15 puede utilizarse a modo de segundo precursor. Estos hidruros pueden constar o no de otros átomos o grupos. Debe señalarse que en estos hidruros el elemento E2 de la columna 15 presenta un grado de oxidación negativo, que continúa invariable a lo largo de la reacción (en las partículas obtenidas). Por lo tanto, estos hidruros no pueden hacer la función de reductor en la reacción. De esta manera, ventajosamente y según la invención, se utiliza al menos un segundo precursor elegido en el grupo de los hidruros que comprenden al menos un elemento E2 de la columna 15, al menos un enlace E2-H y al menos un enlace E2-A2, donde A2 es un elemento elegido entre el carbono, el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el fósforo y el silicio.

A modo de segundo precursor que puede utilizarse en un procedimiento según la invención, puede utilizarse ventajosamente también un hidruro, que puede calificarse como hidruro simple, compuesto exclusivamente por hidrógeno y por un elemento E2 de la columna 15. De esta manera, ventajosamente y según la invención, se utiliza al menos un segundo precursor elegido en el grupo de los hidruros simples de fórmula  $E2_nH_m$ , siendo E2 un elemento de la columna 15, siendo n y m números enteros no nulos.

Cuando E2 es el arsénico, puede utilizarse ventajosamente un segundo precursor elegido entre la arsina:  $AsH_3$  y la fenilarsina:  $AsH_2(C_6H_5)$ .

Cuando E2 es el antimonio, puede utilizarse ventajosamente un segundo precursor elegido entre la estibina:  $SbH_3$  y la 1-H-estibepina:  $C_6H_5SbH$ .

Cuando E2 es el bismuto, puede utilizarse ventajosamente la bismutina:  $BiH_3$  a modo de segundo precursor.

Cuando E2 es el fósforo, puede utilizarse ventajosamente un segundo precursor elegido entre las fosfinas, como la fosfina:  $PH_3$ , la metilfosfina:  $CH_3PH_2$ , la terc-butilfosfina:  $(C_4H_9)PH_2$  y todos sus derivados.

Cuando E2 es el nitrógeno, puede elegirse ventajosamente un primer precursor entre el amoníaco  $NH_3$ .

Estos hidruros son a menudo gaseosos. De esta manera, ventajosamente y según la invención, se utiliza al menos un segundo precursor en el estado gaseoso.

Para poner un segundo precursor de este tipo en el estado gaseoso al contacto con dicha solución líquida, en una primera variante de acuerdo con la invención, se hace burbujear al menos un segundo precursor gaseoso en dicha solución líquida. Como variante o en combinación, ventajosamente y según la invención, se pone dicha solución líquida en una atmósfera gaseosa que contiene al menos un segundo precursor gaseoso. Según otra variante de acuerdo con la invención, se genera al menos un segundo precursor *in situ* en dicha solución líquida añadiendo a esta última unos precursores de este(os) segundo(s) precursor(es). Debe señalarse que al menos uno de dichos precursores puede(n) ser eventualmente reductor(es), pero no interviene(n) directamente en calidad de reductor(es) en la reacción de formación de las nanopartículas.

La invención permite, en particular, obtener nanopartículas monocristalinas mixtas. Para ello, ventajosamente y según la invención, se añade a dicha solución líquida al menos un compuesto, llamado ligando, no reductor con respecto a los precursores elegido en el grupo formado por los compuestos que comprenden los grupos nitrogenados, carbonados, sililados, sulfurados, fosforados, oxigenados, borados y elegido para favorecer la formación de nanopartículas monocristalinas mixtas. Ventajosamente y según la invención, un ligando de este tipo se elige para estabilizar dichas nanopartículas monocristalinas mixtas.

A modo de ejemplos, ventajosamente y según la invención, se utiliza al menos un ligando elegido en el grupo formado por las aminas, los óxidos de nitrógenos, los aminoalcoholes, los nitrilos (en particular ciano), los aminoácidos, las iminas (bases de Schiff), los compuestos diazo, los carbamatos, los amonios, los cianatos, los isocianatos, los siloxanos, los silanos, los silazanos, las ureas, los carbonilos, los hidróxilos, los epóxidos, las ciclodextrinas, glicósidos, los tioles, los aminotioles, los tiocianatos, los diisotiocianatos, los xantatos ( $ROC(S)SR'$ ), las tioureas, los sulfitos, los tionilos, los tiosulfatos, los sulfatos, las fosfinas, los óxidos de fosfina, los sulfuros de fosfinas, los fosfonatos, los ácidos fosfónicos, los fosfinatos, los ácidos fosfínicos, los fosfatos, los carboxilatos, los ácidos carboxílicos, los carbenos, los alquinos, los alquenos, los arenos y los ácidos de Lewis, como los boranos y los aminoboranos.

Más particularmente, ventajosamente y según la invención, se utiliza al menos un ligando elegido en el grupo que comprende la hexadecilamina, la dodecilamina, la octilamina, la oleilamina, la etilendiamina, la piridina, el octanotiol, el dodecanotiol, el hexadecanotiol, la trioctilfosfina, el óxido de trioctilfosfina, el ácido octanoico, el ácido mirístico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido láurico, el ácido hexilfosfónico, el ácido tetradecilfosfónico, el poli(etilenglicol) bis(3-propilamina) de fórmula  $H_2NC_3H_6[-OCH_2CH_2]_n-OC_3H_6NH_2$  y que tiene una masa molar de aproximadamente  $1.500 \text{ g.mol}^{-1}$ , el poli(etilenglicol) bis(2-etilamina) de fórmula  $H_2NC_2H_4[-OCH_2CH_2]_n-OC_2H_4NH_2$  y que tiene una masa molar de aproximadamente de  $3.000 \text{ g.mol}^{-1}$  a  $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$ , el  $\alpha$ -(2-etilamina)-metoxi(etilenglicol) de fórmula  $H_3C[-OCH_2CH_2]_n-OC_2H_4NH_2$  y que tiene una masa molar de aproximadamente  $750 \text{ g.mol}^{-1}$ , el poli(etilenglicol)dioico de fórmula  $HOOC-CH_2[-OCH_2CH_2]_n-O-CH_2-COOH$  y que tiene una masa molar de aproximadamente  $600 \text{ g.mol}^{-1}$ , el metiléter-poli(etilenglicol)ioico de fórmula  $H_3C[-OCH_2CH_2]_n-O-CH_2-COOH$  y que tiene una masa molar de aproximadamente  $3.000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Ventajosamente y según la invención, se alimenta un reactor (que contiene dicha solución líquida que contiene cada primer precursor) con cada segundo precursor durante una duración que no exceda de 10 h, concretamente de aproximadamente 1 h. Haciendo esto, cada segundo precursor se disuelve al menos parcialmente en la solución líquida. A continuación, se deja reaccionar el medio de reacción durante una duración comprendida entre 1 h y 30 días, concretamente de aproximadamente 8 días, para obtener partículas mixtas -concretamente nanopartículas en solución coloidal.

Las partículas se obtienen directamente en suspensión en el disolvente, concretamente en suspensión coloidal, y basta con evaporar la fase líquida, que es completamente volátil, para obtener una composición sólida directamente utilizable. Debe señalarse de este modo que los residuos del primer precursor y los ligandos pueden ser compuestos volátiles. En cualquier caso, es posible elegir cada primer precursor de manera que sea volátil. Puede elegirse, igualmente, cada ligando para que también sea volátil, si su presencia es perjudicial para la aplicación considerada de la composición obtenida según la invención. Sin embargo, en este último caso, la estabilidad de la solución coloidal que contiene las partículas corre el riesgo de quedar afectada por ello.

Además, los compuestos que no son las partículas mixtas presentes en el medio de reacción al final de la reacción y, por lo tanto, en la composición obtenida (suspensión coloidal) son a menudo no reactivos y neutros con respecto a las diferentes aplicaciones consideradas de una composición obtenida mediante un procedimiento según la invención. En particular, no son halógenos. Tienen, igualmente, como efecto estabilizar las partículas en suspensión coloidal. En consecuencia, la composición líquida obtenida (suspensión coloidal) puede utilizarse, igualmente, directamente en la mayoría de las aplicaciones.

La invención se refiere, igualmente, a un procedimiento caracterizado en combinación por todas o una parte de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

Otros objetivos, características y ventajas de la invención se mostrarán tras la lectura de los ejemplos siguientes y de las figuras adjuntas que ilustran sus resultados y en las que:

- las figuras 1, 4, 6, 9, 11, 13 y 15 son espectros de absorción de composiciones obtenidas mediante un procedimiento según los diferentes ejemplos de acuerdo con la invención,
- las figuras 2, 5, 7, 10, 12, 14 son espectros de emisión de composiciones obtenidas en los ejemplos,
- las figuras 3, 8, 16 son vistas al microscopio electrónico de composiciones obtenidas en los ejemplos.

Protocolo:

En un reactor químico, un primer precursor fuente de un elemento de la columna 13 (grupo III) se disuelve en un disolvente orgánico en atmósfera inerte a temperatura ambiente. En esta solución líquida se introduce un ligando. El segundo precursor en forma de gas, fuente del elemento de la columna 15 (grupo V), se introduce en el reactor químico:

- ya sea haciéndolo burbujear en la solución líquida formada en el disolvente orgánico y que contiene el primer precursor y el ligando, en atmósfera inerte y a temperatura ambiente o con un ligero calentamiento a una temperatura inferior o igual a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- ya sea colocando dicha solución líquida en atmósfera gaseosa del segundo precursor a temperatura ambiente o con un ligero calentamiento a una temperatura inferior o igual a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- ya sea haciéndolo burbujear en la solución líquida formada en el disolvente orgánico y que contiene el primer precursor y el ligando, en atmósfera inerte y a temperatura ambiente, a continuación, tras parada del burbujeo, calentando dicha solución a una temperatura inferior o igual a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- ya sea colocando dicha solución líquida en atmósfera gaseosa del segundo precursor a temperatura ambiente durante una primera duración, a continuación calentando dicha solución a una temperatura inferior o igual a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante una segunda duración subsiguiente.

**Ejemplo 1: preparación de nanopartículas de GaAs:**

La tabla 1 a continuación resume los reactivos utilizados y sus cantidades en este ejemplo.

5

Tabla 1

	Primer precursor	Ligando	Segundo precursor
Fórmula	$[\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]_2$	Octilamina	$\text{AsH}_3$
n	0,3 mmol	1,2 mmol	Burbujeo
Masa molar	403,9	129,25	
Masa total	120 mg	150 mg	

10

15

Debe señalarse que en el primer precursor, Ga presenta un grado de oxidación igual a +3, y que en el segundo precursor, As presenta un grado de oxidación igual a -3, y que estos grados de oxidación siguen siendo los mismos en las partículas obtenidas. El disolvente es el THF. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. El segundo precursor se introduce mediante burbujeo en la solución líquida.

20

La figura 1 da el espectro de absorción de la suspensión coloidal obtenida; la figura 2 da su espectro de emisión (longitud de onda de excitación 390 nm); la figura 3 es una vista microscópica en transmisión (TEM) que muestra, como los espectros, la presencia de nanopartículas monocristalinas de GaAs.

25

**Ejemplo 2: preparación de nanopartículas de GaAs:**

La tabla 2 a continuación resume los reactivos utilizados y sus cantidades en este ejemplo.

30

Tabla 2

	Primer precursor	Ligando	Segundo precursor
Fórmula	$[\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]_2$	Hexadecilamina	$\text{AsH}_3$
n	0,3 mmol	1,2 mmol	Burbujeo
Masa molar	403,9	241,46	
Masa total	120 mg	289 mg	

35

40

El disolvente es el THF. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. El segundo precursor se introduce mediante burbujeo en la solución líquida.

45

La figura 4 da el espectro de absorción de la suspensión coloidal obtenida; la figura 5 da su espectro de emisión (longitud de onda de excitación 390 nm); estos espectros demuestran la presencia de nanopartículas monocristalinas de GaAs.

50

**Ejemplo 3: preparación de nanopartículas de GaP:**

La tabla 3 a continuación resume los reactivos utilizados y sus cantidades en este ejemplo.

55

Tabla 3

	Primer precursor	Ligando	Segundo precursor
Fórmula	$[\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]_2$	Hexadecilamina	$\text{PH}_3$
n	0,3 mmol	1,2 mmol	Burbujeo
Masa molar	403,9	241,46	
Masa total	120 mg	289 mg	

60

65

El disolvente es el THF. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. El segundo precursor se introduce mediante burbujeo en la solución líquida.

La figura 6 da el espectro de absorción de la suspensión coloidal obtenida; la figura 7 da su espectro de emisión (longitud de onda de excitación 320 nm); la figura 8 es una vista microscópica en transmisión de alta resolución (HR-TEM) que muestra, como los espectros, la presencia de nanopartículas de GaP.

#### Ejemplo 4: preparación de nanopartículas de InAs:

La tabla 4 a continuación resume los reactivos utilizados y sus cantidades en este ejemplo.

Tabla 4

	Primer precursor	Ligando	Segundo precursor
Fórmula	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Hexadecilamina	AsH <sub>3</sub>
n	1,12 mmol	1,12 mmol	En atmósfera
Masa molar	159,92	241,46	
Masa total	180 mg	270 mg	

El disolvente es el éter. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. La solución líquida se pone en contacto con el segundo precursor en atmósfera gaseosa de este último en muy ligera sobrepresión.

La figura 9 da el espectro de absorción de la suspensión coloidal obtenida; la figura 10 da su espectro de emisión (longitud de onda de excitación 380 nm); estos espectros demuestran la presencia de nanopartículas de InAs.

#### Ejemplo 5: preparación de nanopartículas de InAs:

La tabla 5 a continuación resume los reactivos utilizados y sus cantidades en este ejemplo.

Tabla 5

	Primer precursor	Ligando	Segundo precursor
Fórmula	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Hexadecilamina	AsH <sub>3</sub>
n	1,12 mmol	1,12 mmol	Burbujeo
Masa molar	159,92	241,46	
Masa total	180 mg	270 mg	

El disolvente es el THF. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. El segundo precursor se introduce mediante burbujeo en la solución líquida.

La figura 11 da el espectro de absorción de la suspensión coloidal obtenida; la figura 12 da su espectro de emisión (longitud de onda de excitación 380 nm); estos espectros demuestran la presencia de nanopartículas de InAs.

#### Ejemplo 6: preparación de nanopartículas de GaN:

La tabla 6 a continuación resume los reactivos utilizados y sus cantidades en este ejemplo.



Tabla 6

	Primer precursor	Ligando	Segundo precursor
Fórmula	$[\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]_2$	Hexadecilamina	$\text{NH}_3$
n	0,3 mmol	1,2 mmol	Burbujeo
Masa molar	403,9	241,46	
Masa total	120 mg	289 mg	

El disolvente es el tolueno. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente. El segundo precursor se introduce mediante burbujeo en la solución líquida.

La figura 13 da el espectro de absorción de la suspensión coloidal obtenida; la figura 14 da su espectro de emisión (longitud de onda de excitación 310 nm); estos espectros demuestran la presencia de nanopartículas de GaN.

#### Ejemplo 7: preparación de nanopartículas de GaN:

La tabla 7 a continuación resume los reactivos utilizados y sus cantidades en este ejemplo.

Tabla 7

	Primer precursor	Ligando	Segundo precursor
Fórmula	$[\text{Ga}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]_2$	Hexadecilamina	$\text{NH}_3$
n	0,3 mmol	1,2 mmol	Burbujeo
Masa molar	403,9	241,46	
Masa total	120 mg	289 mg	

El disolvente es el THF. La reacción se lleva a cabo mediante burbujeo del segundo precursor a temperatura ambiente durante 1 hora, a continuación, tras una noche en reposo, calentamiento a 50 °C sin burbujeo durante tres días.

La figura 15 da el espectro de absorción de la suspensión coloidal obtenida; la figura 16 es una vista microscópica en transmisión (TEM) que muestra, como el espectro, la presencia de nanopartículas monocristalinas de GaN.

**Reivindicaciones**

- 5 1. Procedimiento de preparación de una composición de partículas cristalinas mixtas que comprende al menos un elemento de la columna 13 y al menos un elemento de la columna 15 de la tabla de la clasificación periódica de los elementos químicos, en el que:
- se elige al menos un precursor que comprende al menos un elemento E1 de la columna 13,
  - se elige al menos un precursor que comprende al menos un elemento E2 de la columna 15,
  - se realiza una solución líquida mediante solubilización en un medio disolvente no acuoso de al menos un primer precursor elegido entre los complejos de coordinación que comprenden al menos un elemento E1 de la columna 13, en presencia de al menos un compuesto, llamado ligando, no reductor con respecto a los precursores y elegido en el grupo formado por los compuestos que comprenden los grupos nitrogenados, carbonados, sililados, sulfurados, fosforados, oxigenados, borados, y elegido para favorecer la formación de nanopartículas monocristalinas mixtas,
  - se pone dicha solución líquida en contacto con al menos un segundo precursor elegido entre los hidruros de al menos un elemento E2 de la columna 15 y se somete dicha solución líquida a condiciones de reacción idóneas para permitir que se pongan en contacto los precursores y para que se genere una reacción de producción de partículas cristalinas mixtas,
- 20 **caracterizado por que** se realiza la reacción a una temperatura inferior a 100 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se realiza la reacción de formación de las nanopartículas en ausencia de agente que tenga una función de agente reductor para la reacción de formación de las nanopartículas.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** se realiza la reacción a una temperatura inferior o igual a 50 °C.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** se realiza la reacción a presión y temperatura ambientales, sin tratamiento térmico.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** se utiliza al menos un primer precursor elegido en el grupo de los complejos de coordinación que comprenden al menos un elemento E1 de la columna 13 y al menos un enlace E1-A1, donde A1 es un elemento elegido entre el carbono, el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el fósforo, el silicio, el azufre y el selenio.
- 40 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** se utiliza al menos un primer precursor elegido en el grupo de los complejos de coordinación que comprenden al menos un elemento E1 de la columna 13 y al menos un grupo elegido en el grupo que comprende los amiduros; los amidinatos; los grupos carbonados; los sililos; los grupos oxigenados; los hidruros; los grupos fosforados; los grupos sulfurados; los grupos selénicos; así como los aductos amina, fosfinas, oxigenados, sulfurados y selénicos de los complejos de coordinación que comprenden al menos un elemento E1 de la columna 13
- 45 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se utiliza al menos un segundo precursor en el estado gaseoso.
- 50 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** se hace burbujear al menos un segundo precursor gaseoso en dicha solución líquida.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado por que** se pone dicha solución líquida en una atmósfera gaseosa que contiene al menos un segundo precursor gaseoso.
- 55 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** se utiliza al menos un segundo precursor elegido en el grupo de los hidruros que comprenden al menos un elemento E2 de la columna 15, al menos un enlace E2-H y al menos un enlace E2-A2, donde A2 es un elemento elegido entre el carbono, el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el fósforo y el silicio.
- 60 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** se utiliza al menos un segundo precursor elegido en el grupo de los hidruros simples de fórmula  $E2_nH_m$ , siendo E2 un elemento de la columna 15, siendo n y m números enteros no nulos.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** se añade al menos un ligando a dicha solución líquida.
- 65 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** se utiliza al menos un ligando elegido en el grupo formado por las aminas, los óxidos de nitrógenos, los aminoalcoholes, los nitrilos (en particular ciano), los

amino-ácidos, las iminas (bases de Schiff), los compuestos diazo, los carbamatos, los amonios, los cianatos, los isocianatos, los siloxanos, los silanos, los silazanos, las ureas, los carbonilos, los hidróxilos, los epóxidos, las ciclodextrinas, glicósidos, los tioles, los aminotioles, los tiocianatos, los isotiocianatos, los xantatos (R-OC(S)SR'), las tioureas, los sulfitos, los tionilos, los tiosulfatos, los sulfatos, las fosfinas, los óxidos de fosfina, los sulfuros de fosfinas, los fosfonatos, los ácidos fosfónicos, los fosfinatos, los ácidos fosfínicos, los fosfatos, los carboxilatos, los ácidos carboxílicos, los carbenos, los alquinos, los alquenos, los arenos y los ácidos de Lewis.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado por que** se utiliza al menos un ligando elegido en el grupo que comprende la hexadecilamina, la dodecilamina, la octilamina, la oleilamina, la etilendiamina, piridina, el octanotiol, el dodecanotiol, el hexadecanotiol, la trioctilfosfina, el óxido de trioctilfosfina, el ácido octanoico, el ácido mirístico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido láurico, el ácido hexilfosfónico, el ácido tetradecilfosfónico, el poli(etilenglicol) bis(3-propilamina) de fórmula  $H_2NC_3H_6[-OCH_2CH_2]_n-OC_3H_6NH_2$  y que tiene un masa molar de aproximadamente  $1.500 \text{ g.mol}^{-1}$ , el poli(etilenglicol) bis(2-etilamina) de fórmula  $H_2NC_2H_4[-OCH_2CH_2]_n-OC_2H_4NH_2$  y que tiene una masa molar de aproximadamente de  $3.000 \text{ g.mol}^{-1}$  a  $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$ , el  $\alpha$ -(2-etilamina)-metoxi(etilenglicol) de fórmula  $H_3C[-OCH_2CH_2]_n-OC_2H_4NH_2$  y que tiene una masa molar de aproximadamente  $750 \text{ g.mol}^{-1}$ , el poli(etilenglicol)dioico de fórmula  $HOOC-CH_2[-OCH_2CH_2]_n-O-CH_2-COOH$  y que tiene una masa molar de aproximadamente  $600 \text{ g.mol}^{-1}$ , el metiléter-poli(etilenglicol)ioico de fórmula  $H_3C[-OCH_2CH_2]_n-O-CH_2-COOH$  y que tiene una masa molar de aproximadamente  $3.000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** se utiliza un medio disolvente que comprende un disolvente orgánico elegido entre el THF, la DMF, el DMSO, el dietiléter, el metiliterbutil éter, el diisopropil éter, el tolueno, el anisol, la acetona, el benceno, el tricloroetileno, el acetato de etilo, el heptano, el hexano, el pentano, el ciclohexano, el acetonitrilo, el cloroformo, el diclorometano, el dioxano, el xileno.

Fig 1

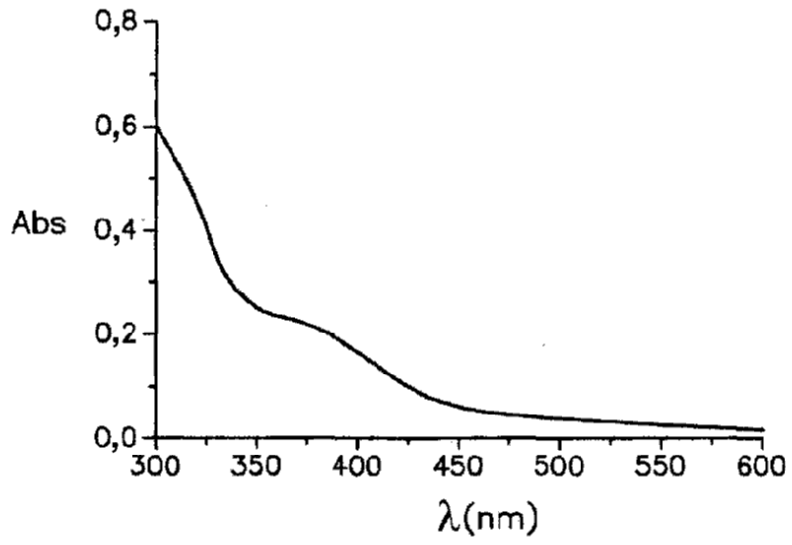


Fig 2

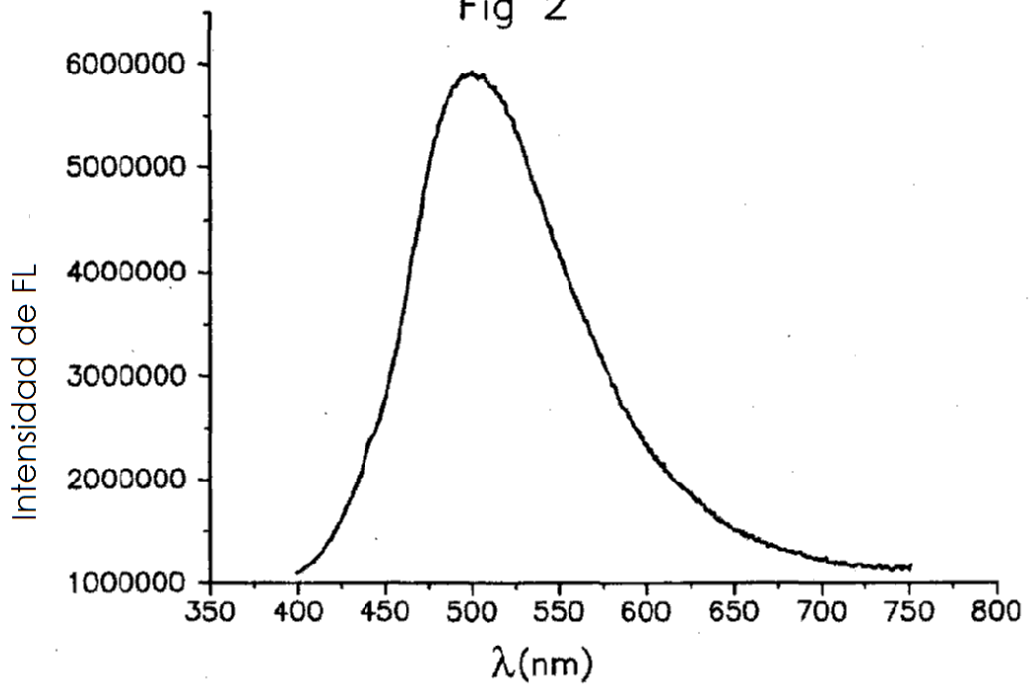
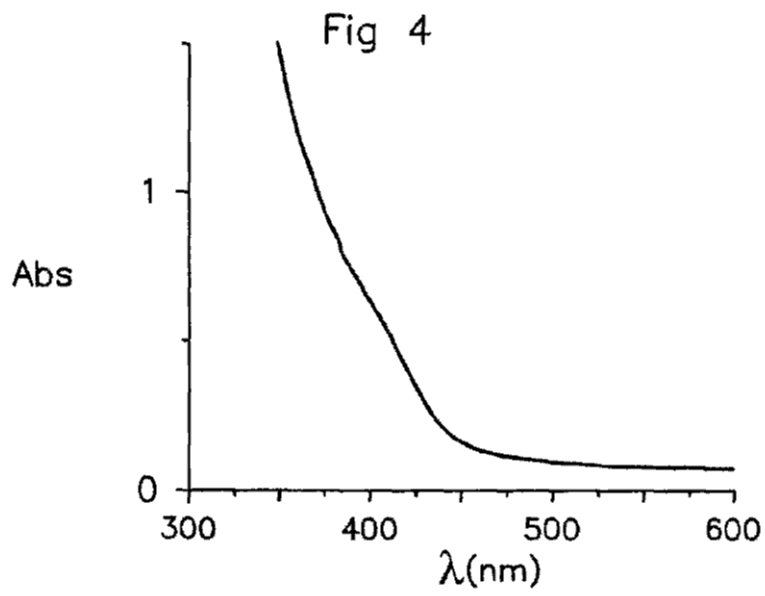
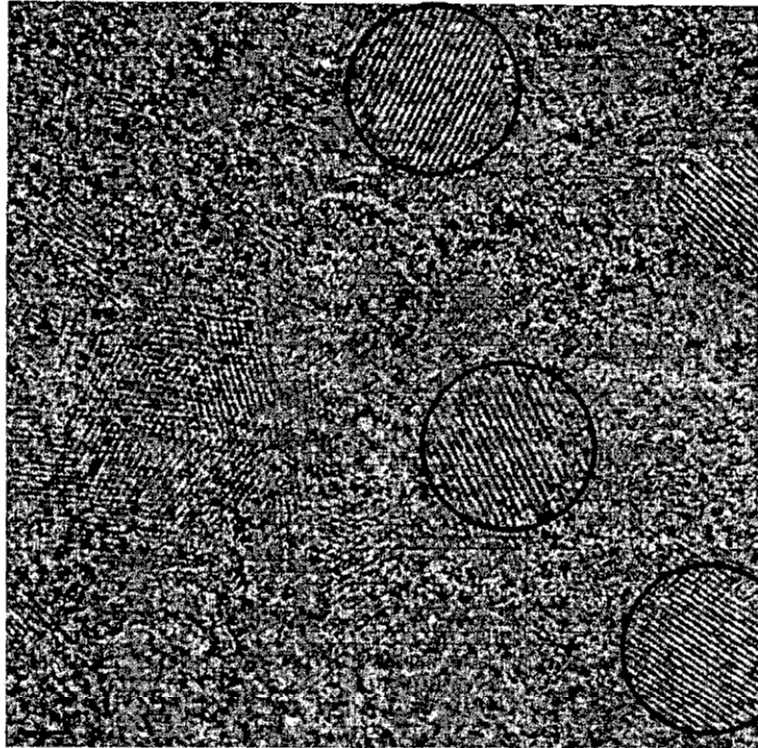
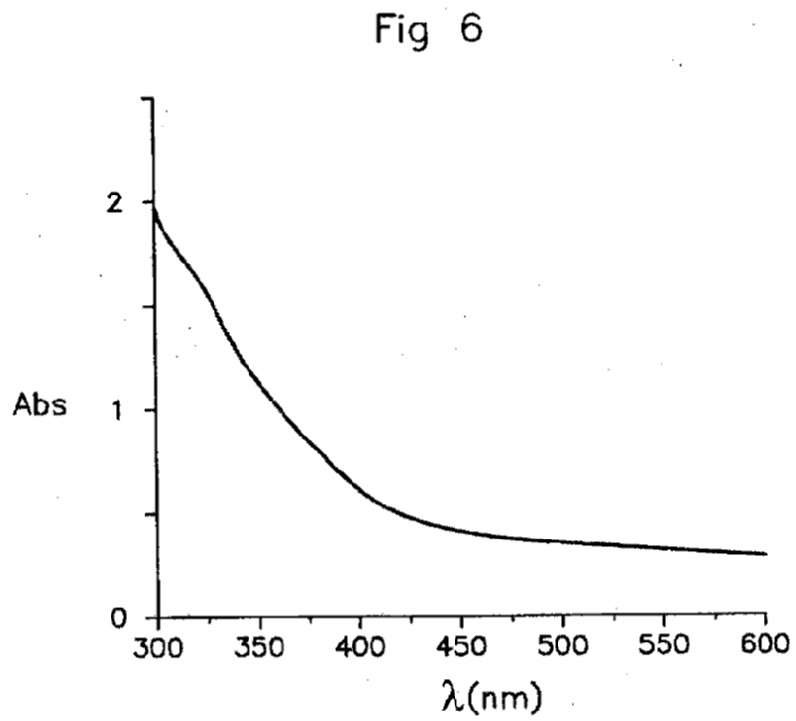
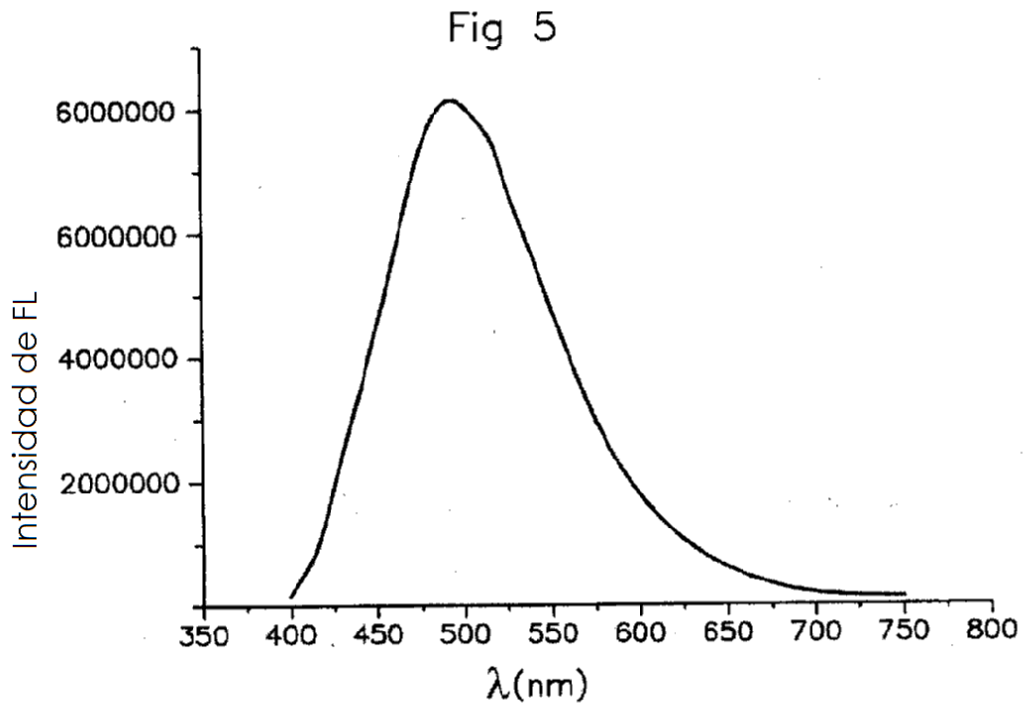


Fig 3





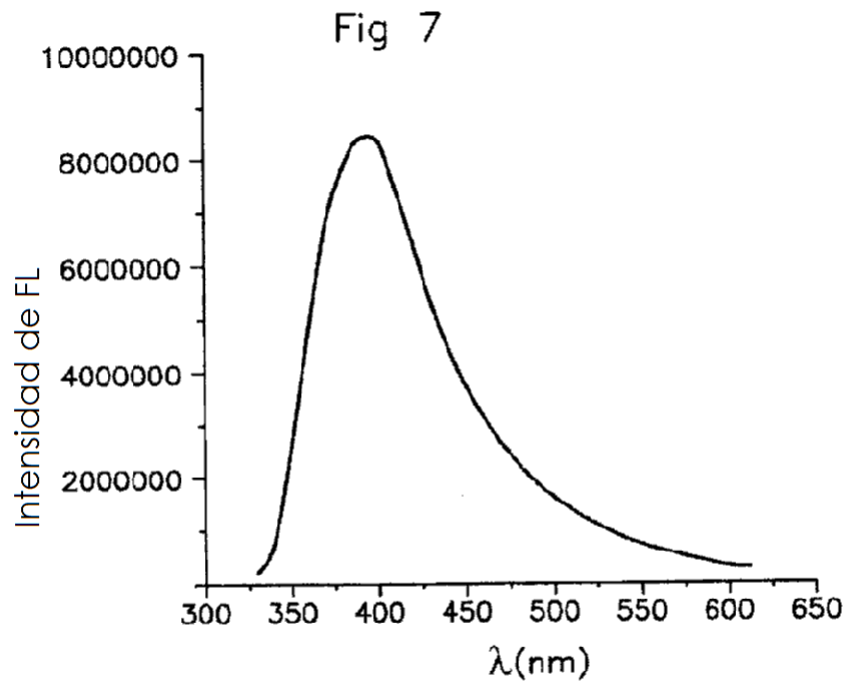


Fig 8

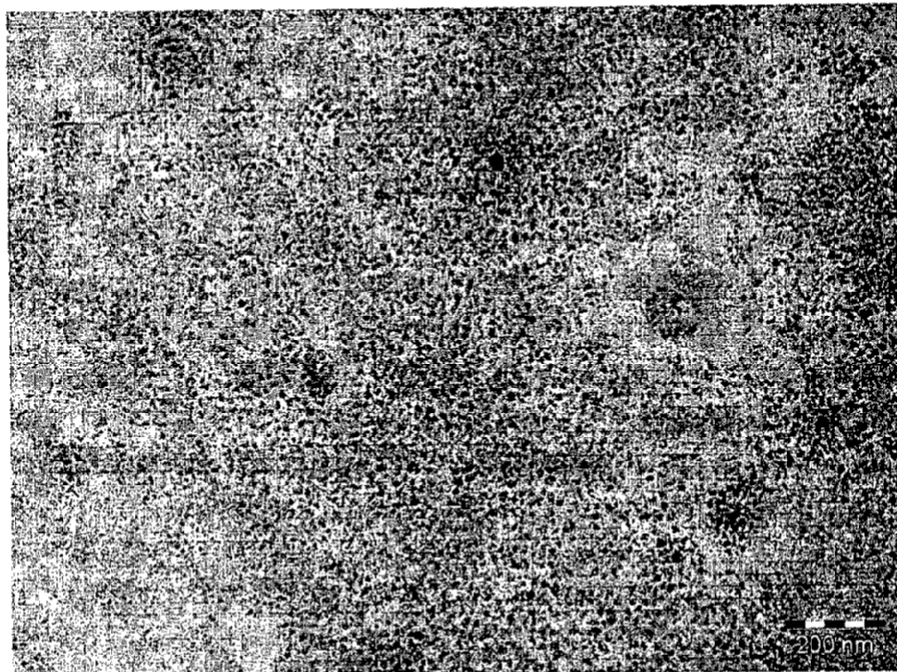


Fig 9

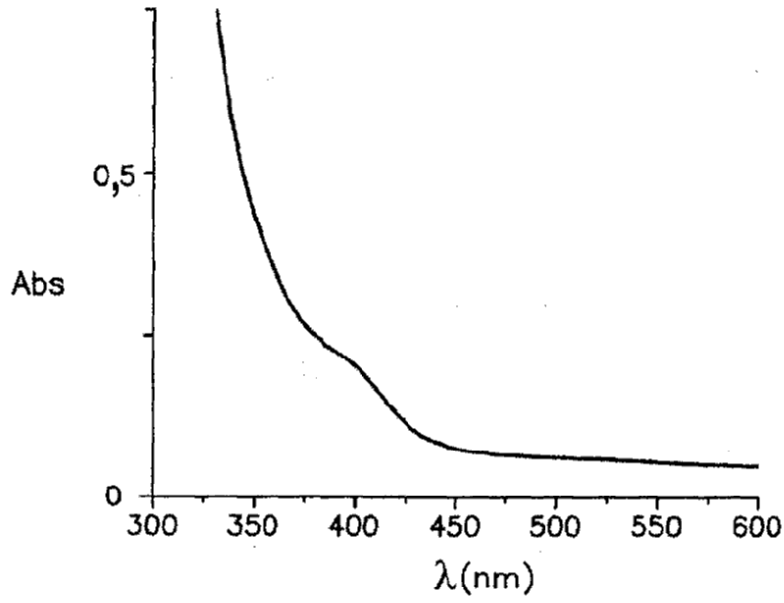


Fig 10

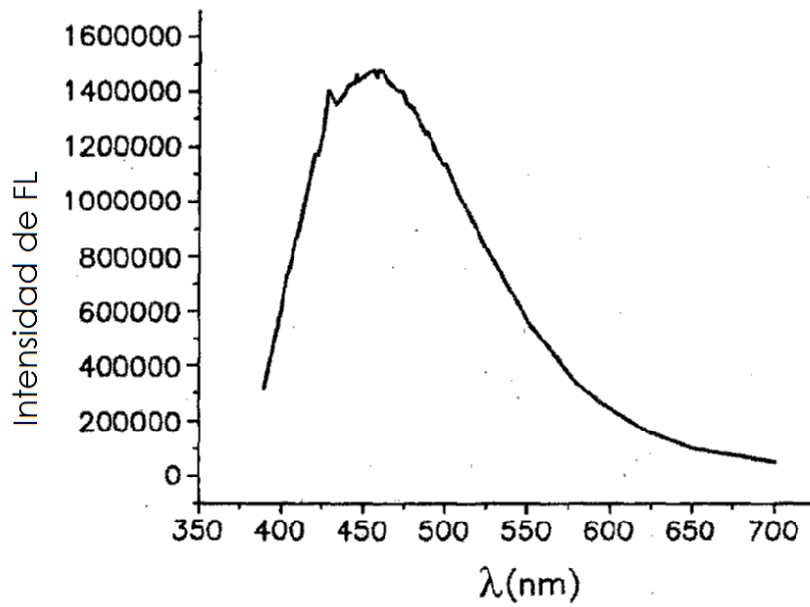




Fig 11

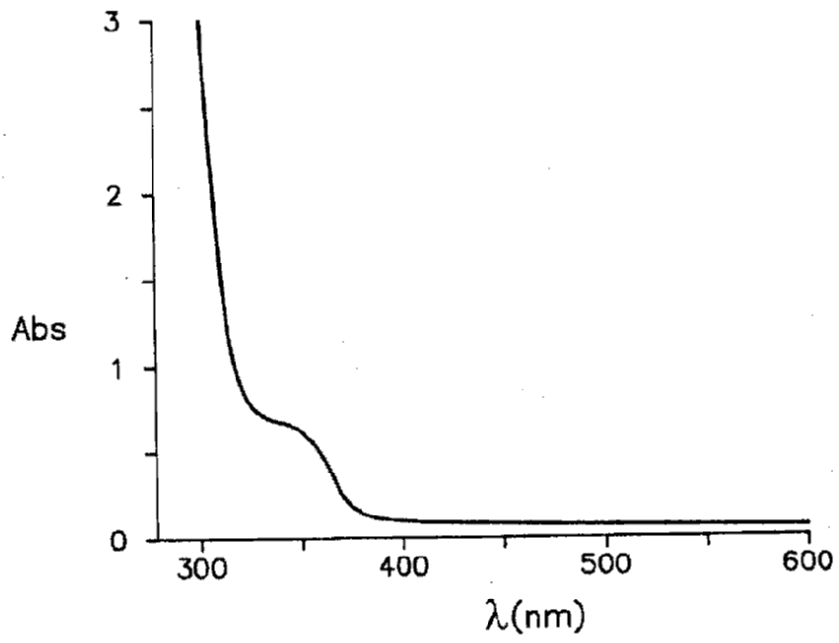


Fig 12

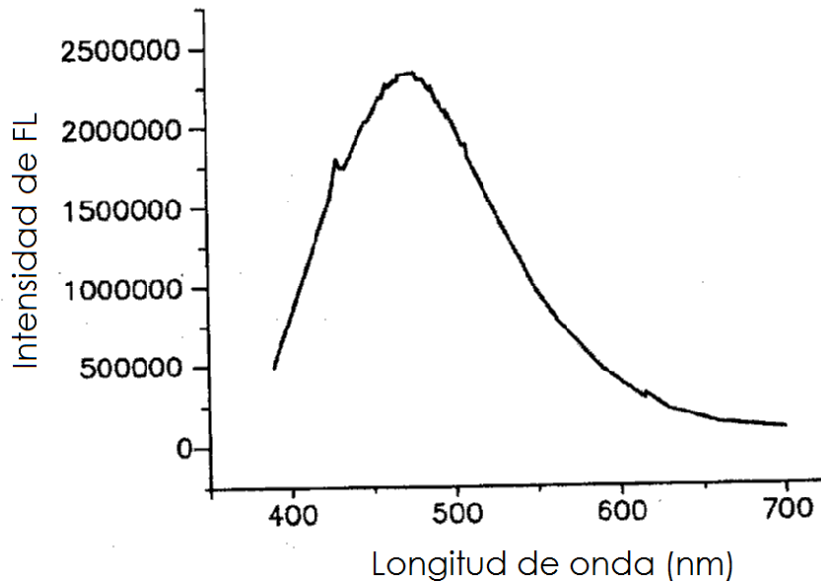


Fig 13

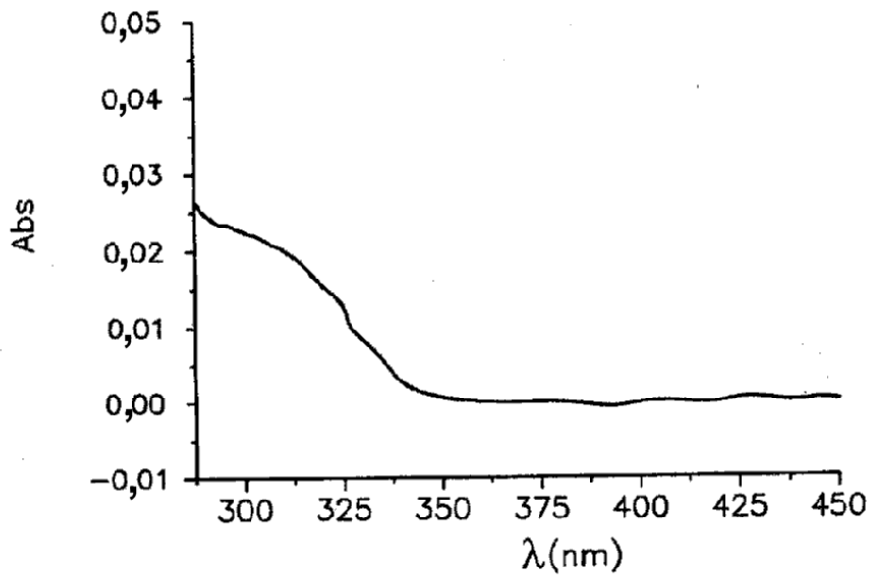


Fig 14

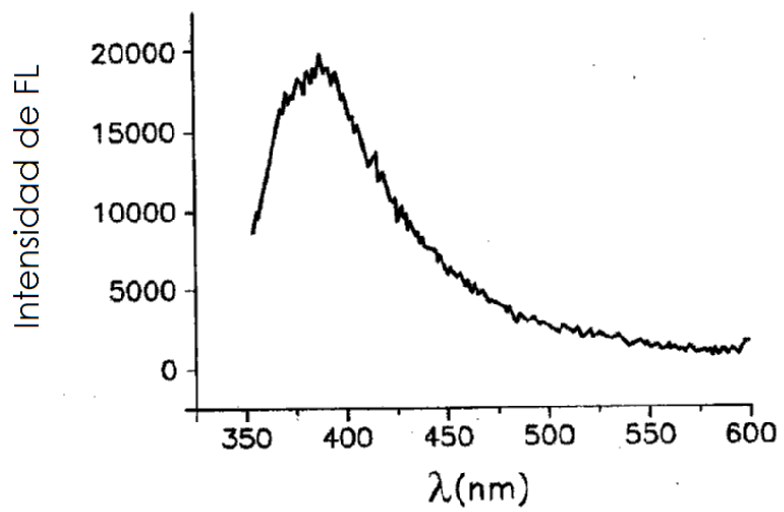


Fig 15

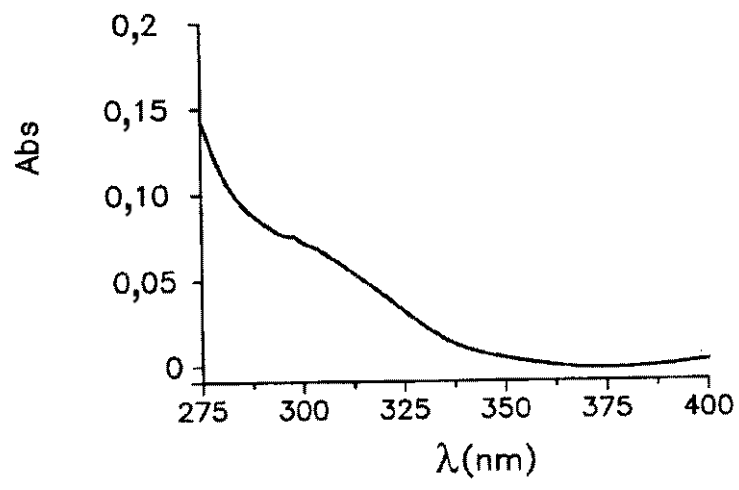


Fig 16

