(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 469 831**

(51) Int. Cl.:

G02B 1/02	(2006.01)
G02B 5/28	(2006.01)
B82Y 20/00	(2011.01)
G02B 1/00	(2006.01)
G02B 5/08	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2008** **E 08718475 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014** **EP 2116872**

(54) Título: **Estructura multicapa formada por láminas de nanopartículas con propiedades de cristal fotónico unidimensional, procedimiento para su fabricación y sus aplicaciones**

(30) Prioridad:

23.02.2007 ES 200700481

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2014

(73) Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (100.0%)
C/ SERRANO 117
28006 MADRID, ES

(72) Inventor/es:

COLODRERO PÉREZ, SILVIA;
OCAÑA JURADO, MANUEL y
MÍGUEZ GARCÍA, HERNÁN RUY

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 469 831 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

Estructura multicapa formada por láminas de nanopartículas con propiedades de cristal fotónico unidimensional, procedimiento para su fabricación y sus aplicaciones

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los materiales con estructura multicapa presentan importantes aplicaciones como elementos ópticos, ya que actúan como filtros interferenciales o reflectores de Bragg, capaces de reflejar o transmitir selectivamente un rango de frecuencias electromagnéticas, generalmente comprendido entre las zonas ultravioleta e infrarroja del espectro, determinado por el grosor e índice de refracción de las capas. Usando una terminología más reciente, estos materiales son cristales fotónicos unidimensionales, ya que presentan una modulación periódica del índice de refracción en una de las tres direcciones espaciales.

Los usos de estos materiales pueden encontrarse en los documentos US20040074261, EP1674894 y EP1398660. La patente de EE.UU. 20040074261 desvela un elemento óptico, por ejemplo, una lente oftálmica que comprende un sustrato de vidrio mineral u orgánico, una lámina de material polimérico transparente con propiedades antiabrasivas y una lámina de placa de cuarto de onda interpuesta entre el sustrato y el recubrimiento transparente. La patente europea EP1674894 se refiere a un film reflectante multicapa, preferentemente usado en una placa reflectante de pantalla de cristal líquido o similar, que tiene una buena reflectividad en una amplia región de longitudes de onda que incluye una región de longitudes de onda de 400 a 420 nm. Y la patente europea EP1398660 desvela una pantalla de visualización de imagen transparente y un dispositivo que comprende un film multicapa de 11 láminas de resina termoplástica de composición alternativa y diferente índice de refracción.

Los sistemas multicapas que se comercializan actualmente se fabrican principalmente mediante técnicas que suelen englobarse bajo el nombre de deposición física desde la fase vapor (Physical Vapor Deposition). En todas ellas la deposición se realiza en condiciones de vacío y el sólido condensa directamente desde la fase vapor. Los recubrimientos ópticos obtenidos mediante este tipo de técnicas presentan una gran estabilidad frente a variaciones de las condiciones ambiente así como una gran resistencia mecánica. Existen otro gran grupo de métodos de formación de multicapas basado en procesos de tipo sol-gel, por ejemplo, la patente de EE.UU. US20050095420 se refiere a un film de polímero con un sistema de interferencia óptica multicapa preparado por un método de sol-gel. Estos métodos han permitido desarrollar recubrimientos multicapa con una gran resistencia a daños causados por radiaciones láser intensas, presentando umbrales de daño mucho más altos que otros tipos de estructuras. Sin embargo, estos recubrimientos multicapa presentan una estabilidad mecánica pobre y sus propiedades varían con las condiciones ambientales, ambos fenómenos relacionados con la mesoporosidad presente, por lo que no son idóneos como elementos ópticos pasivos, aunque sí pueden encontrar aplicaciones en otros campos, tales como el de sensores. Típicamente los poros de una capa desarrollada mediante sol-gel son de forma irregular, con una distribución muy ancha de tamaños y con tamaño promedio comprendido entre 2 nm y 100 nm. Una estructura multicapa con mesoestructura controlada (forma y tamaño) y cuyas propiedades ópticas pudieran controlarse con precisión abriría nuevas posibilidades de aplicación de este tipo de materiales en distintos campos. También se han desarrollado recientemente materiales con mesoporosidad relativamente controlada y que han despertado bastante interés, aunque aún no se han presentado aplicaciones de los mismos. Se trata de estructuras multicapas de silicio poroso obtenidas por disolución electroquímica. Muy recientemente, se han desarrollado estructuras multicapas en las que cada capa presenta una mesoporosidad ordenada y de tamaño finamente controlado, siendo los materiales empleados sílice y dióxido de titanio. Este trabajo es el objeto de una patente española presentada en el año 2006 (Nº de solicitud: 200602405). Por último, existe un antecedente a la invención aquí presentada en la literatura científica que guarda una estrecha relación con ella. Se trata de la fabricación de multicapas de partículas coloidales de sílice y dióxido de titanio como recubrimiento reflectante o antirreflectante realizada por I.M. Thomas en 1987. Si bien el método descrito es similar al aquí presentado, no existe apenas una caracterización del material obtenido por lo que es difícil saber el tipo de estructura que se consiguió en aquel momento.

La invención aquí presentada está cercanamente emparentada con estos cuatro grupos de materiales y por ello se describen a continuación con más detalle.

Materiales en multicapas obtenidos por sol-gel, alternando capas densas de TiO_2 y SiO_2

Las técnicas de fabricación comúnmente utilizadas para sintetizar micro-componentes en estado sólido son aptas para áreas pequeñas, del tamaño de un wafer. Si se necesita depositar láminas delgadas en áreas de mayor tamaño, las técnicas de sol-gel [C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-*

Gel Processing, Academic New York, 1990] presentan grandes ventajas: es un método simple que permite depositar una amplia variedad de materiales (óxidos, semiconductores, piezoeléctricos, ferroeléctricos, etc.) en forma de películas delgadas sobre sustratos diversos (polímeros, cerámicos, metales, etc.). La variedad de materiales que pueden depositarse permite diseñar estructuras sol-gel en forma de dispositivos con band-gap fotónico, o cristales fotónicos.

Los reflectores de Bragg en 1D (en inglés, *Bragg Reflectors*, o BR) son los cristales fotónicos que han alcanzado mayor desarrollo por sol-gel. En estos materiales se obtienen muy altas reflectividades debido al fenómeno de reflexión de Bragg. En general, se producen alternando capas de materiales que posean alto y bajo índice de refracción, formando un apilamiento de multicapas dieléctricas. Los BR sintetizados por sol-gel pueden obtenerse por spin-coating [R.M. Almeida, S. Portal, *Photonic band gap structures by sol–gel processing*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 7 (2003) 151. R.M. Almeida, A.S. Rodrigues, *Photonic bandgap materials and structures by sol-gel processing*, Journal of Non-Crystalline Solids 326&327 (2003) 405. P. K. Biswas, D. Kundu, and D. Ganguli, *Preparation of wavelength-selective reflectors by sol–gel processing,* J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 1481] o por dip-coating [Chen K.M., Sparks A.W., Luan H.C., Lim D.R., Wada K., Kimerling L.C., *SiO_2/TiO_2 omnidirectional reflector and microcavity resonator via the sol–gel method*, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3805. Zhang Q., Li X., Shen J., Wu G., Wang J., Chen L., *ZrO_2 thin films and ZrO_2/SiO_2 optical reflection filters deposited by sol–gel method*, Mater. Lett. 45 (2000) 311. S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Sol-gel manufacturing of thick multilayers applied to Bragg reflectors and microcavities*, Thin Solid Films 416 (2002) 242]. La diferencia entre los valores de índice de refracción de los materiales que se utilicen y el número de capas son los parámetros más importantes de los BR. Al aumentar la diferencia entre los n de las capas y al incrementarse el número de capas, es mayor la reflectividad del band gap fotónico (en inglés, *Photonic Band Gap*, o PBG), rango prohibido de longitudes de onda entre el UV y el NIR que son reflejadas por el espejo dieléctrico. En general, se utilizan SiO_2, TiO_2 y ZrO_2 por la importante diferencia entre sus índices de refracción (1,45-1,52, 2,07-2,55, 2,1-2,2, respectivamente). El problema con este tipo de síntesis radica en que al aumentar el número de capas, se incrementa el riesgo de que el material desarrolle fisuras que deterioran la integridad estructural de la multicapa. Para solucionar este problema, Almeida *et al*. [R.M. Almeida, A.S. Rodrigues, *Photonic bandgap materials and structures by sol-gel processing*, Journal of Non-Crystalline Solids 326&327 (2003) 405] y Rabaste *et al*. [Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Sol-gel manufacturing of thick multilayers applied to Bragg reflectors and microcavities*, Thin Solid Films 416 (2002) 242] han utilizado tratamientos térmicos de densificación muy cortos y a temperaturas muy elevadas (1.000ºC durante 90 segundos y 900ºC durante 2 segundos, respectivamente), logrando de esta forma obtener un apilamiento de hasta 60 capas con espesores entre 80 nm y 100 nm, con una reflectividad mayor al 99% (incidencia normal). Los tratamientos térmicos de densificación se realizan después de la síntesis de cada una de las capas, y al utilizarse temperaturas tan altas no puede evitarse la cristalización del TiO_2 de las primeras capas, que se someten a tiempos más prolongados a las altas temperaturas por los tratamientos térmicos reiterados que sufren. El crecimiento de los cristales debe controlarse cuidadosamente ya que deteriora la calidad óptica de la multicapa al introducir dispersión Rayleigh y por la rugosidad que genera en la interfaz con las capas de SiO_2. Además, las primeras capas sufren un grado de densificación diferente al de las últimas capas, las cuales pasan menos tiempo a altas temperaturas; esta densificación no homogénea también implica una menor calidad óptica de la multicapa al modificar el espesor óptico. [P. K. Biswas, D. Kundu, and D. Ganguli, *Preparation of wavelength-selective reflectors by sol–gel processing,* J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 1481. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J.C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier, J. Dumas, *Sol-gel manufacturing of thick multilayers applied to Bragg reflectors and microcavities*, Thin Solid Films 416 (2002) 242].

Multicapas de silicio poroso (pSi) obtenidas por disolución electroquímica, alternando capas de distinta porosidad

La posibilidad de producir apilamientos de multicapas de silicio poroso (pSi) de diferente porosidad permite obtener estructuras con un perfil de índices de refracción predeterminado, lo cual resulta en un filtro interferencial multicapa o BR. El índice de refracción de cada capa se diseña en función de su porosidad, la cual se obtiene por disolución (en inglés, *etching*) electroquímica de wafers de silicio monocristalino en una solución etanólica de ácido fluorhídrico. Además de la porosidad, también pueden controlarse el espesor, y, por lo tanto, las propiedades ópticas, ajustando las condiciones de síntesis como la concentración del ácido, la densidad de corriente y el tiempo de disolución. [a) K. Kordás, A.E. Pap, S. Beke, S. Leppävuori, *Optical properties of porous silicon. Part I: Manufacturing and investigation of single layers*, Optical Materials 25 (2004) 251. *Part II: Manufacturing and investigation of multilayer structures,* Optical Materials 25 (2004) 257].

Los films de pSi son interesantes por su elevada superficie específica (200 m^2/cm^3), que puede utilizarse para

colectar y concentrar especies moleculares, y por los cambios considerables que sufren sus propiedades ópticas y eléctricas cuando interaccionan con gases y fluidos. Una ventaja adicional de los sistemas porosos de silicio es que su superficie puede ser modificada químicamente con elementos de reconocimiento específicos o no específicos [M. Arroyo-Hernández, R.J. Martín-Palma, J. Pérez-Rigueiro, J.P. García-Ruiz, J.L. García-Fierro, J.M. Martínez-Duart, *Biofunctionalization of surfaces of nanostructured porous silicon,* Materials Science and Engineering C 23 (2003) 697. V.S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P.S. Dancil, M.J. Sailor, M.R. Ghadiri, *A porous silicon-based optical interferometric biosensor*, Science 278 (1997) 840]. Las características antes mencionadas hacen que estos materiales sean muy buenos candidatos para sensores químicos [V. Torres-Costa, F. Agulló-Rueda, R.J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart, *Porous silicon optical devices for sensing applications*, Optical Materials 27 (2005) 1084. T. Gao, J. Gao, and M.J. Sailor, *Tuning the Response and Stability of Thin Film Mesoporous Silicon Vapor Sensors by Surface Modification,* Langmuir 18 (25) (2002) 9953. Snow, P.A., Squire, E.K.; Russell, P.S.J.; Canham, L.T., *Vapor sensing using the optical properties of porous silicon Bragg mirrors,* J. Appl. Phys. 86 (1999) 1781] y bioquímicos [V.S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P.S. Dancil, M.J. Sailor, M.R. Ghadiri, Science 278 (1997) 840].

En forma de BR, puede obtenerse un gran número de capas sin los problemas de integridad estructural que poseen los films multicapa obtenidos por sol-gel, y puede controlarse de manera muy precisa el espesor y la porosidad de cada capa. El problema principal de estos materiales es su estabilidad alterada a largo plazo. La aplicación de los BR de pSi en aire o medios acuosos genera óxido en la superficie en pocas horas, por lo cual deben modificarse químicamente para aumentar su resistencia a la oxidación.

Multicapas de láminas con mesoporos ordenados

Este tipo de multicapa se fabrica mediante la deposición alternada, usando las técnicas de spin-coating (S.Y. Choi, M. Mamak, G. von Freymann, N. Chopra, G.A. Ozin, *Mesoporous Bragg Stack Color Tunable Sensors*, Nano Letters 6 (2006) 2456) o dip-coating (M.C. Fuertes, G. Soler-Illia, H. Míguez, patente española con Nº de solicitud: 200602405), de láminas que presentan mesoporos ordenados y que se obtienen empleando un template o molde orgánico mezclado con los compuestos que dan lugar a la fase inorgánica en la solución precursora que se deposita para formar cada capa. La porosidad de estas capas permite modificar su respuesta óptica mediante la infiltración de líquidos. La posibilidad de funcionalizar las paredes de los mesoporos permite a su vez hacer selectiva esta respuesta a un tipo particular o grupo de compuestos.

Multicapas de partículas coloidales

Existe el antecedente en la literatura científica [I.M. Thomas, *Single layer TiO_2 and multilayer TiO_2-SiO_2 optical coatings prepared from colloidal suspensions*, Applied Optics 26 (1987) 4688] de un trabajo en el que se dice haber conseguido realizar multicapas de partículas coloidales alternadas de TiO_2, de tamaño comprendido entre 10 nm y 20 nm, y de SiO_2, de 10 nm de tamaño. La técnica empleada es spin-coating. En este trabajo, sin embargo, no se caracteriza ni describe la microestructura del material obtenido, así como tampoco se demuestra su mesoporosidad, mostrándose únicamente una medida de reflectancia óptica en donde se observa un máximo. Las aplicaciones que se proponen en ese trabajo se centran en recubrimientos ópticos con alta resistencia al calentamiento al ser irradiados con un láser de alta potencia.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

Descripción breve

Un objeto de la presente invención lo constituye una estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa con propiedades de reflector de Bragg o cristal fotónico unidimensional, en adelante estructura multicapa nanoparticulada de la invención, que comprende láminas de nanopartículas ópticamente uniformes y periódicamente alternadas de diferentes índices de refracción, en las que dichas nanopartículas pueden ser de cualquier material que pueda obtenerse en la forma de nanopartículas de un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm y que permitan obtener el contraste deseado del índice de refracción entre las láminas, teniendo cada lámina un grosor entre 1 nm y 200 nm y poros entre 1 y 100 nm, caracterizada porque dichos poros forman una porosidad interconectada y externamente accesible en la estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa que permite la difusión de líquidos a su través. La estructura multicapa nanoparticulada de la invención se deposita sobre un sustrato durante el procedimiento de obtención, pudiendo utilizarse nanopartículas de varios materiales distintos, lo que otorga a cada lámina un índice de refracción diferente y, por tanto, unas características distintas a cada estructura multicapa.

Otro objeto de la invención es el procedimiento de fabricación de elementos ópticos que utilizan la estructura

multicapa nanoparticulada de la invención. En una realización preferida, sin limitar el alcance de la invención, la invención se refiere a la fabricación de dispositivos sensores, dispositivos fotoelectroquímicos, recubrimientos coloreados y recubrimientos reflectantes.

Otro objeto de la presente invención lo constituye un procedimiento de fabricación de la estructura multicapa nanoparticulada con propiedades de cristal fotónico unidimensional, en adelante procedimiento de la invención, que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de suspensiones de partículas de tamaño nanométrico comprendido en el rango 1-100 nm, cuya composición sea la de cualquier material que pueda obtenerse en forma de nanopartícula, donde el medio de la suspensión es cualquier líquido en el que estas partículas puedan dispersarse, y donde la concentración de las mismas está comprendida entre 1% y 99%, y

b) formación de la estructura de la invención mediante la deposición alternada, sobre un sustrato cualquiera, de láminas de grosor controlado de nanopartículas a partir de las suspensiones descritas en a) de tal modo que se crea una alternancia en el valor del índice de refracción y en la que el grosor de cada una de las láminas de nanopartículas que forman la multicapa está comprendido entre 1 nm y 1 micra y donde el número de láminas nanoparticuladas presentes en la multicapa puede oscilar entre 1 y 100 capas.

Descripción detallada

La presente invención se basa en que los inventores han observado que es posible obtener, a partir de un novedoso procedimiento donde se alternan de forma periódica láminas ópticamente uniformes de nanopartículas, una nueva estructura multicapa mesoporosa (con poros entre 1 nm y 100 nm) con alternancia de índice de refracción y que presenta elevadas reflectancias a distintas longitudes de onda. Estas propiedades de reflector de Bragg o cristal fotónico unidimensional se observan en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético. Este cristal fotónico unidimensional formado por láminas de distinto índice de refracción de grosor controlado compuestas de nanopartículas puede depositarse sobre distintos tipos de sustratos mediante un procedimiento simple y fiable.

Esta multicapa periódica de alta porosidad interconectada, accesible desde el exterior, y con propiedades de cristal fotónico unidimensional se forma mediante la deposición alternada de láminas de grosor controlado de nanopartículas de óxidos o semiconductores de tal modo que se crea una alternancia periódica en el valor del índice de refracción. De esta alternancia proviene el comportamiento de cristal fotónico de la multicapa.

La alternancia periódica de láminas de distinto índice de refracción da lugar a una fuerte reflectancia fácilmente observable a simple vista o medible con un espectrofotómetro. A diferencia de otras estructuras reflectantes densas, la estructura mesoporosa de este reflector es tal que permite la difusión de líquidos a su través. Esto da lugar a la posibilidad de modificar controladamente el color de la estructura multicapa en función del líquido infiltrado y por tanto es un material que puede emplearse en la fabricación de un sensor. El probado carácter nanoparticulado de cada capa que forma la multicapa implica una diferencia estructural cualitativa importante con respecto a multicapas mesoporosas fabricadas anteriormente.

Así, un objeto de la presente invención lo constituye una estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa con propiedades de reflector de Bragg o cristal fotónico unidimensional, en adelante estructura multicapa nanoparticulada de la invención, que comprende láminas periódicamente alternadas de distinto índice de refracción, en las que dichas nanopartículas pueden ser de cualquier material que pueda obtenerse en la forma de nanopartículas de un tamaño comprendido entre 1 nm y 100 nm y que permite obtener el contraste deseado del índice de refracción entre las láminas, teniendo cada lámina un grosor entre 1 nm y 200 nm y poros entre 1 y 100 nm, caracterizada porque dichos poros forman una porosidad interconectada y accesible externamente en la estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa que permite la difusión de líquidos a su través. La estructura multicapa nanoparticulada de la invención se deposita sobre un sustrato durante el procedimiento de obtención, pudiendo utilizarse nanopartículas de varios materiales distintos, lo que otorga a cada lámina un índice de refracción diferente y, por tanto, unas características distintas a cada estructura multicapa.

Un objeto particular de la presente invención lo constituye la estructura multicapa nanoparticulada de la invención que comprende láminas con nanopartículas de distintos materiales (Ejemplo 2, Figura 3).

Otro objeto particular de la presente invención lo constituye la estructura multicapa nanoparticulada de la invención

que comprende láminas con nanopartículas de un mismo material (Ejemplo 3, Figura 4).

Las nanopartículas presentes en la estructura multicapa nanoparticulada de la invención, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, pertenecen al siguiente grupo: óxidos metálicos, haluros metálicos, nitruros, carburos, calcogenuros, metales, semiconductores, polímeros o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, los óxidos se seleccionan del grupo de los óxidos inorgánicos tanto en su fase amorfa como cristalina; y más preferentemente, estos materiales se seleccionan del grupo: SiO_2, TiO_2, SnO_2, ZnO, Nb_2O_5, CeO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4, V_2O_5, Cr_2O_3, HfO_2, MnO_2, Mn_2O_3, Co_3O_4, NiO, Al_2O_3, In_2O_3, SnO_2.

Una realización particular de la presente invención consiste en la estructura multicapa nanoparticulada en la que las nanopartículas elegidas son de material perteneciente a los siguientes grupos: SiO_2/TiO_2 y SiO_2/SnO_2. Ejemplos de estructuras compuestas por estas nanopartículas se muestran en los Ejemplos 1, 2, 4, 5 y 6.

Otro objeto particular de la presente invención lo constituye la estructura multicapa nanoparticulada de la invención que comprende láminas con nanopartículas, del mismo o diferente material, pero con distinta distribución de tamaños de nanopartícula. La diferencia o igualdad de tamaños de las nanopartículas determina una distinta porosidad y otorga a cada capa un índice de refracción diferente.

Una realización particular consiste en una estructura multicapa nanoparticulada de la invención que comprende láminas con nanopartículas, del mismo material como por ejemplo TiO_2, pero con distinta distribución de tamaños de nanopartícula (Ejemplo 3, Figura 4).

Otro objeto de la presente invención lo constituye la estructura multicapa nanoparticulada de la invención que comprende una o varias rupturas de la periodicidad de las láminas. Esta estructura multicapa nanoparticulada presenta una periodicidad espacial interrumpida por la presencia de una lámina de mayor espesor o grosor con respecto a las que forman la periodicidad, de tal modo que se generan estados ópticos de defecto en el cristal fotónico unidimensional. Esta estructura multicapa nanoparticulada de la invención con ruptura o interrupción de la periodicidad puede ampliarse igualmente mediante la inclusión de láminas de distintos grosores, por ejemplo entre 1 nm y 200 nm, formadas por nanopartículas de diferente material y tamaño y, por tanto, de la porosidad.

Por otro lado, las propiedades finales de las distintas estructuras multicapa mesoporosas de la invención que se pueden fabricar, que se determinarán en función de las aplicaciones que posteriormente se deseen, se controlan a través de distintos parámetros que intervienen en el proceso de fabricación:

a) la concentración de partículas de óxido en las suspensiones de partida, que permite modificar controladamente los espesores de cada una de las láminas depositadas, mostrándose un claro ejemplo del efecto de esta modificación de la concentración en las suspensiones coloidales precursoras en las propiedades ópticas en la Figura 1;

b) a través de la preparación de dichas estructuras multicapa con el uso de un mismo material particulado pero con distinta porosidad, como se describe en el Ejemplo 3 y puede observarse en la Figura 4;

c) a través de la ruptura intencional de la periodicidad de la estructura multicapa, lo que da lugar a la creación de estados de defecto ópticos a los que hay asociadas propiedades ópticas especiales;

d) a través del número de láminas que se intercalan en la estructura, de tal forma que el incremento del número de láminas permite aumentar la intensidad de los máximos de reflexión característicos de las estructuras multicapas con propiedades de cristal fotónico (Figura 2), y

e) la deposición de las láminas a distinta velocidad de giro permitió obtener espectros de reflectancia en un amplio rango de longitudes de onda.

Otro objeto de la invención es el procedimiento previo para fabricación de elementos ópticos utilizando la estructura multicapa nanoparticulada de la invención. En una realización preferida, sin que se limite el alcance de la invención, la invención se refiere a la fabricación de dispositivos sensores, dispositivos fotoelectroquímicos, recubrimientos coloreados y recubrimientos reflectantes.

Otro objeto en particular de la invención es el procedimiento para fabricación de un dispositivo sensor de compuestos en la fase líquida o gaseosa, o dispersos en forma de nanopartículas, haciendo uso de la alta porosidad

interconectada de la estructura multicapa nanoparticulada y de la dependencia de su color en el índice de refracción del compuesto infiltrado. En el ejemplo 6 del presente documento se muestran diferentes ejemplos que ilustran esta propiedad.

Otro objeto en particular de la invención es el procedimiento de fabricación de un recubrimiento coloreado de aplicación ornamental o tecnológica, como por ejemplo recubrimientos reflectantes de un rango de longitudes de onda de interés.

Otro objeto en particular de la invención es el procedimiento para fabricación de un recubrimiento reflectante de un rango de longitudes de onda de interés en dispositivos fotovoltaicos y fotocatalíticos, en el que la implementación de alta reflectancia y, al mismo tiempo, de espejos porosos puede servir para aumentar su eficacia.

Estos recubrimientos descritos anteriormente pueden ser útiles en el recubrimiento coloreado de materiales, por ejemplo, cerámicos.

Otro objeto de la presente invención lo constituye un procedimiento de fabricación de la estructura multicapa nanoparticulada con propiedades de cristal fotónico unidimensional, en adelante procedimiento de la invención, que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de suspensiones de partículas de tamaño nanométrico comprendido en el rango 1-100 nm, cuya composición sea la de cualquier material que pueda obtenerse en forma de nanopartícula, donde el medio de la suspensión es cualquier líquido en el que estas partículas puedan dispersarse, y donde la concentración de las mismas está comprendida entre 1% y 99%, y

b) formación de la estructura de la invención mediante la deposición alternada, sobre un sustrato cualquiera, de láminas de grosor controlado de nanopartículas a partir de las suspensiones descritas en a) de tal modo que se crea una alternancia en el valor del índice de refracción y en la que el grosor de cada una de las láminas de nanopartículas que forman la multicapa está comprendido entre 2 nm y 1 micra y donde el número de láminas nanoparticuladas presentes en la multicapa puede oscilar entre 1 y 100 capas.

Como se ha comentado anteriormente las nanopartículas del procedimiento de la invención pueden ser de cualquier material que pueda obtenerse en forma de nanopartículas de tamaño comprendido entre 1 nm y 100 nm. Preferentemente, los materiales empleados en forma de nanopartículas (o una mezcla de los mismos) para la deposición de la estructura de multicapa con propiedades de cristal fotónico serán los que permitan obtener el contraste deseado del índice de refracción entre las láminas. Preferentemente, la composición puede ser la de cualquiera de los óxidos metálicos, haluros metálicos, nitruros, carburos, calcogenuros, metales, semiconductores, polímeros o una mezcla de los mismos. Preferentemente, estos materiales se seleccionan del grupo SiO_2, TiO_2, SnO_2, ZnO, Nb_2O_5, CeO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4, V_2O_5, Cr_2O_3, HfO_2, MnO_2, Mn_2O_3, Co_3O_4, NiO, Al_2O_3, In_2O_3, SnO_2, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, Ag, Au, Ni, Co, Se, Si y Ge. Aún más preferentemente, las nanopartículas elegidas son de los materiales SiO_2, TiO_2 y SnO_2. Ejemplos de estructuras compuestas por estas nanopartículas se muestran en los ejemplos 1, 2, 4, 5 y 6.

Las dispersiones o suspensiones precursoras para obtener las láminas delgadas de nanopartículas que forman la estructura multicapa emplean como medio líquido cualquier agente dispersante de las mismas. Preferentemente, el medio líquido será además volátil. Preferentemente, este medio líquido se selecciona dentro del grupo de agua, alcoholes, hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Más preferentemente, se emplean agua, etanol, etilenglicol y metanol puros o mezclados en proporciones cualesquiera, y con una concentración en peso del compuesto en el medio comprendido entre 1% y el 99%.

Las suspensiones precursoras de nanopartículas de las distintas láminas que se utilizan en el procedimiento de la invención pueden ser de un mismo o distinto material, y al mismo tiempo cada lámina de la que forman parte en la multicapa puede presentar una porosidad diferente por el uso de un mismo o distinto tamaño de nanopartícula de modo tal que dé lugar a un índice de refracción diferente en cada una. Un ejemplo de preparación de esta alternativa se describe en el Ejemplo 3.

La deposición de las capas de b) puede llevarse a cabo por distintos métodos para cada una de estas láminas, y puede ser cualquiera que permita obtener una lámina de grosor uniforme comprendido entre 2 nm y 1 micra, perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: spin-coating, dip-coating y Langmuir-Blodgett. Más preferentemente, la técnica empleada es la de spin-coating, ya que es de uso

corriente en la preparación de láminas delgadas de distintos materiales y en la preparación de dispositivos planarizados.

Por otro lado, y con objeto de crear un defecto óptico controlado en la estructura multicapa nanoparticulada de la invención, durante la etapa b) de deposición de láminas del procedimiento de la invención puede incluirse intencionalmente un defecto o ruptura de la periodicidad de la estructura multicapa, por ejemplo, mediante la presencia de una lámina de mayor grosor.

Para las realizaciones particulares llevadas a cabo en la presente invención se utilizaron cristales como sustratos que fueron limpiados y tratados mediante procedimientos conocidos, que al igual que las técnicas utilizadas pueden, con la información de la presente invención, ser fácilmente llevados a cabo por un experto cualificado en este sector de la técnica.

Cuando la estructura multicapa se fabrica siguiendo el procedimiento general expuesto en los apartados anteriores se obtiene una multicapa con propiedades de reflector de Bragg o cristal fotónico unidimensional en un amplio rango de longitudes de onda (ejemplos 1, 2, 3 y 4). La reflectancia obtenida en cada caso dependerá, en gran medida, de los espesores de las láminas formadas con las nanopartículas de los materiales con distintos índices de refracción. Dichos espesores pueden controlarse con algunos parámetros del proceso de deposición, tal como velocidad de giro del sustrato si la técnica empleada es spin-coating, o bien a través de las dispersiones de nanopartículas preparadas.

Las interrupciones de la periodicidad de la estructura multicapa (para, por ejemplo, creación de defectos ópticos en el volumen) se consiguen partiendo de las suspensiones de nanopartículas preparadas según se ha descrito en a). Preferentemente, dentro de este grupo se elegirá el material que nos permita obtener el índice de refracción deseado en el defecto o dopante óptico introducido dentro de la estructura multicapa. Un ejemplo de obtención de una estructura multicapa nanoparticulada en la que se ha introducido controladamente un defecto o dopante óptico se muestra en el ejemplo 5.

Por otro lado, la estructura multicapa nanoparticulada de la invención puede ser utilizada como material de partida para, mediante modificaciones o adiciones, mejorar las propiedades de esta estructura; dichas modificaciones pueden ser llevadas a cabo por un experto en la materia y con la información existente en el estado de la técnica.

Como se describe en el Ejemplo 6 el espectro de reflectancia de la estructura multicapa de la invención puede ser modificado tras la infiltración de solventes con diferente índice de refracción dentro de la estructura, de tal forma que esta estructura puede funcionar como un sensor óptico de determinados líquidos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. **Espectros de reflectancia especular para diferentes cristales fotónicos unidimensionales compuestos por láminas de grosor controlado de nanopartículas de SiO_2 y TiO_2**. La estructura multicapa, en todos los casos, está constituida por el apilamiento de 6 láminas alternadas de dichos materiales obtenidas con dispersiones de sílice, con concentraciones que varían del 1-6% en peso, y óxido de titanio, al 5% en peso en todos los casos. El medio líquido de la suspensión es una mezcla de solventes con una proporción en volumen del 79% en metanol y 21% en agua. La velocidad de giro del sustrato se fija en ω=100 rps. La variación del espesor de las láminas de sílice depositadas, controlada a través de las suspensiones empleadas, dio lugar, como se puede observar en la figura, a posiciones del gap fotónico a distintas longitudes de onda.

Figura 2. Evolución de la respuesta óptica de una estructura multicapa con propiedades de cristal fotónico. Esta evolución se ha obtenido por apilamiento de 8 láminas alternadas en SiO_2 y TiO_2, siendo (N) el número de capas. Como puede observarse, al aumentar el número de capas en el sistema el pico de reflexión se estrecha y aumenta en intensidad. Las suspensiones empleadas, tanto en sílice como en óxido de titanio, fueron al 5% en peso con una mezcla de metanol (79% en volumen) y agua (21% en volumen) La velocidad de giro usada durante el proceso de deposición fue de 100 rps. Asimismo, se muestran imágenes de MEB de la sección transversal de la estructura de cristal fotónico unidimensional.

Figura 3. Reflectancia especular (a) e imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) (b) para un cristal fotónico de la invención. El cristal fotónico es un cristal unidimensional de 6 capas formado por láminas de grosor controlado de nanopartículas de sílice y óxido de titanio. Las concentraciones de las suspensiones utilizadas fueron el 2% en sílice y el 5% en óxido de titanio, con un contenido del 79% en volumen de metanol y 21% en agua.

La velocidad de giro del sustrato es de 100 rps. En las imágenes de MEB pueden compararse los distintos espesores de las láminas de sílice depositadas con respecto a la figura anterior.

Figura 4. Espectro de reflectancia (a) e imágenes de MEB (b) de la sección transversal de un cristal fotónico de la invención. El cristal fotónico es un cristal unidimensional obtenido por apilamiento de láminas de un mismo material con distinta porosidad. Esta estructura multicapa se obtuvo con 9 láminas alternadas de óxido de titanio al 8,5% en peso (agua) con distinta distribución de tamaño. La velocidad de giro del sustrato durante el proceso de deposición fue de 125 rps. El pico de reflexión es más estrecho debido al menor contraste de índices de refracción entre las láminas, pudiendo conseguir también elevadas reflectancias en un amplio rango de longitudes de onda.

Figura 5. Espectro de reflectancia (a) e imágenes de MEB (b) de la sección transversal de un cristal fotónico unidimensional. El cristal se ha obtenido por apilamiento de láminas de nanopartículas de óxido de titanio y óxido de estaño. Esta estructura multicapa se consigue con 7 láminas alternadas de ambos materiales. En el caso del TiO_2 se usaron suspensiones al 5% en peso, con una mezcla del 79% en volumen de metanol y el 21% en volumen de agua, y en el caso del SnO_2 suspensiones al 4,5% en agua. La velocidad de rotación aplicada fue de 100 rps. **c)** La morfología similar de las partículas hace difícil su distinción, para lo cual se ha incluido un análisis de la composición donde se observa el diferente contraste debido a los distintos materiales depositados en cada lámina.

Figura 6. Espectro de reflectancia (a) e imágenes de MEB (b) para un cristal fotónico con estructura multicapa donde se ha embebido un defecto en volumen de sílice. Los espectros de reflectancia muestran la respuesta óptica de una multicapa de 6 láminas en SiO_2-TiO_2, obtenida con suspensiones de sílice al 3% y titanio al 5% en peso con un contenido del 79% en volumen de metanol y el 21% en volumen de agua, así como la obtenida para diferentes espesores en el defecto de sílice. Al aumentar el espesor del defecto aumentan también los estados de defecto dentro del gap fotónico. En las imágenes de MEB se muestran secciones transversales de la estructura multicapa, así como del defecto en volumen dentro del cristal fotónico.

Figura 7. Modificación de la respuesta óptica de la estructura multicapa nanoparticulada con propiedades de cristal fotónico al ser infiltrada con solventes de distinto índice de refracción. Este estudio se lleva a cabo con un cristal fotónico con estructura multicapa formado por apilamiento de 8 láminas alternadas en SiO_2-TiO_2 al 5% en peso, y, con un cristal fotónico donde se ha embebido un defecto en volumen de sílice, empleando suspensiones al 3% y 5% en peso con un defecto obtenido por repetición del proceso de deposición de la suspensión de sílice 3 veces. Las suspensiones usadas tienen una mezcla de solventes, con un contenido del 79% en volumen de metanol y el 21% en volumen de agua. Los solventes infiltrados en ambos casos son agua, etilenglicol y clorobenceno. Además de los espectros de reflectancia, se representa la variación de energía (eV) en función del índice de refracción del solvente empleado en cada caso.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

Ejemplo 1. Procedimiento de preparación de una estructura multicapa con propiedades de cristal fotónico empleando nanopartículas coloidales de sílice y óxido de titanio con un máximo de reflectancia en 685 ± 5 nm

En este ejemplo se van a desarrollar estructuras multicapa con elevadas reflectancias alternando materiales en forma de nanopartículas que permitan obtener un alto contraste de índice de refracción entre las láminas. Más concretamente, se usó sílice amorfa (suspensión coloidal *Ludox* 34% en peso, *Aldrich*) con un tamaño comprendido en el rango de 25-40 nm, y óxido de titanio cristalino (en fase anatasa). Este último se obtuvo en forma de nanopartículas en suspensión coloidal sintetizado tras un proceso de hidrólisis, condensación y peptización en medio básico y bajo condiciones hidrotermales (120ºC durante 3 horas). Los reactivos utilizados son el tetraisopropóxido de titanio IV (20 ml), agua MilliQ (36 ml) e hidróxido de tetrametilamonio 0,6 M (3,9 ml). La suspensión resultante se centrifugó las veces necesarias a 14.000 rpm durante 10 minutos para la eliminación de una posible fracción de agregados presente en la muestra. La suspensión de nanocristales de óxido de titanio así obtenidos, con una concentración del 24% en peso, tiene un tamaño de partícula comprendido en el rango de 5-15 nm. Una vez se dispuso de las suspensiones coloidales de ambos óxidos, se procedió a la dilución con metanol y agua destilada (si fuese necesario) de las dispersiones originales, tanto de sílice como de dióxido de titanio, hasta alcanzar el 5% en peso de óxido. El contenido final de metanol en ambos casos fue del 79% en volumen. Las suspensiones así preparadas se homogeneizaron bien, y se reservaron para ser usadas en el proceso de deposición por spin-coating.

Previo al proceso de deposición se prepararon los sustratos de vidrio, de dimensiones 2,5 cm X 2,5 cm, que fueron

limpiados y tratados de la siguiente forma: primero fueron lavados con agua destilada, acetona, y ultrasonicados durante 30 minutos en tetracloruro de carbono; a continuación, fueron lavados en isopropanol, agua destilada y ultrasonicados nuevamente en una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en proporción volumétrica de 4:1 durante 1 hora; y, por último fueron lavados con agua destilada varias veces. Después de todo este tratamiento, los sustratos que van a ser usados se limpiaron bien con etanol y se secaron con una corriente de nitrógeno gas.

Para la obtención de la estructura multicapa sobre el sustrato de vidrio se emplearon las dispersiones preparadas al 5% en peso con un contenido de metanol del 79% en volumen y el resto en agua. El sustrato se colocó en el portamuestras del spin-coater, se aplicó una velocidad de giro de 100 rps y se añadió un volumen de 250 µl de suspensión de sílice manteniendo rotación durante 1 minuto a partir de la adición. Sobre la lámina depositada de sílice se dispensó un volumen igual de nanopartículas de óxido de titanio, se cubrió bien toda la superficie del sustrato y se aplicó una velocidad de giro de 100 rps durante 1 minuto. Por repetición de este proceso, hasta conseguir un número total de 8 capas alternadas en SiO_2 y TiO_2, se obtuvo el cristal fotónico con estructura en multicapa deseado.

En la Figura 2 se presenta el resultado en cuanto a respuesta óptica, morfología de las capas y el grosor de las mismas en los cristales fotónicos con estructura multicapa obtenidos mediante este procedimiento. En la Figura 2a) se muestran los espectros de reflectancia especular medidos en una misma zona del cristal fotónico al aumentar el número de capas. En la Figura 2b) se muestran imágenes de la sección transversal de la estructura multicapa obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Ejemplo 2. Procedimiento de preparación de una estructura multicapa con propiedades de cristal fotónico empleando nanopartículas coloidales de sílice y óxido de titanio con un máximo de reflectancia en 445 ± 5 nm

En este ejemplo se parte de las mismas suspensiones coloidales utilizadas en el caso anterior. El uso de diferentes concentraciones en las dispersiones y/o la deposición de las láminas a distinta velocidad de giro permitió obtener espectros de reflectancia en un amplio rango de longitudes de onda. En este caso se demostró la posibilidad de controlar la posición del pico de Bragg modificando las concentraciones de las suspensiones utilizadas para la deposición (más concretamente de la dispersión de sílice), manteniendo constante el resto de parámetros. Para ello se preparó una suspensión de sílice con una concentración del 2% en peso y una mezcla de solventes del 79 y 21% en volumen de metanol y agua. La suspensión de óxido de titanio utilizada fue idéntica a la del Ejemplo 1. Los sustratos de vidrio utilizados se prepararon también de la forma anteriormente descrita. Los resultados obtenidos en este caso se muestran en la Figura 3 para una multicapa desarrollada por apilamiento de 6 capas alternadas en SiO_2-TiO_2, donde puede observarse la distinta posición del pico de reflectancia (Figura 3a) en comparación con el ejemplo anterior, y el menor espesor en las capas de sílice mostradas en las imágenes de MEB de una sección transversal de la misma (Figura 3b). De esta forma se demostró que al alterar la concentración de las suspensiones empleadas en el proceso de spin-coating se modificó el espesor de las láminas obtenidas y, por tanto, el parámetro de red de nuestro cristal fotónico, conduciendo a una respuesta óptica diferente en cada caso.

Ejemplo 3. Procedimiento de preparación de una estructura multicapa con propiedades de cristal fotónico empleando el mismo material particulado con distinta distribución de tamaño

En este ejemplo se partió de suspensiones coloidales del mismo material, óxido de titanio, obtenidas por un proceso de síntesis a distintas temperaturas. Se demostró que la diferente distribución de tamaño conseguida en ambos procedimientos de síntesis da lugar a una variación en la porosidad del material y, por tanto, a un diferente índice de refracción. Es decir, se pueden obtener cristales fotónicos unidimensionales con reflectancias en un amplio rango de longitudes de onda usando suspensiones coloidales de un mismo material. El método de síntesis para la obtención de dichas suspensiones es el descrito en el Ejemplo 1. Una de las suspensiones coloidales se consiguió tras la síntesis hidrotermal a 120ºC detallada en dicho ejemplo; mientras que la otra, con diferente distribución de tamaño, se obtuvo usando las mismas cantidades de reactivos con la salvedad de que tras la síntesis hidrotermal a 120ºC se lleva a cabo un calentamiento posterior a mayor temperatura, más concretamente a 190ºC durante 4,5 horas. Después de este tratamiento a mayor temperatura, la suspensión resultante se centrifugó a 3.000 rpm durante 10 minutos. En ambos casos el óxido de titanio se encuentra en fase cristalina anatasa. Las suspensiones obtenidas con una concentración en peso del 24% (120ºC) y 16% (190ºC) se diluyeron con agua destilada hasta una concentración del 8,5% en peso en ambos casos.

La estructura multicapa se consiguió alternando las suspensiones preparadas a partir de las nanopartículas de TiO_2 obtenidas tras la síntesis a 190°C y 120ºC, respectivamente. En este caso concreto las nanopartículas sintetizadas a

190ºC son mayores, y se observó que cada suspensión presentaba una distinta distribución de tamaños, no sólo un distinto valor medio, hecho que es clave para conseguir las propiedades de la estructura de la invención. Se dispensó un volumen de suspensión de 250 µl sobre los sustratos tratados, como se ha especificado de forma detallada anteriormente, y se mantuvo una velocidad de giro de 125 rps durante un tiempo de 1 minuto. Después de apilar 9 capas se consiguieron los resultados que se presentan en la Figura 4. En la Figura 4a) se muestra de forma detallada la respuesta en cuanto a reflectancia especular de la estructura multicapa constituida por un mismo material, al igual que imágenes de microscopía electrónica de barrido (Figura 4b) donde se puede comprobar la diferente morfología de las nanopartículas depositadas.

Ejemplo 4. Procedimiento de preparación de una estructura multicapa con propiedades de cristal fotónico empleando nanopartículas coloidales de óxido de titanio y estaño

En este ejemplo se describe el procedimiento para obtener estructuras multicapa con materiales cuyo contraste de índice de refracción no es tan elevado como en el caso de la sílice y el óxido de titanio. Más concretamente, en este ejemplo se emplearon como materiales precursores de la estructura partículas coloidales de TiO_2-SnO_2. La suspensión de nanopartículas de óxido de titanio se preparó a partir de la obtenida a 120ºC, diluyendo con metanol hasta el 5% en peso. Por otra parte, las partículas coloidales de óxido de estaño se prepararon por un método de hidrólisis forzada a elevadas temperaturas, donde se favorece la hidrólisis y condensación de los acuocomplejos formados en solución. La síntesis se llevó a cabo preparando 0,5 L de disolución de cloruro de estaño (IV) pentahidratado 0,003 M (537 mg) en HCl 0,3 M. El envejecimiento de la disolución en estufa durante 2 horas a 100ºC dio lugar a nanopartículas de SnO_2, que se centrifugaron y lavaron 3 veces con agua destilada, redispersando al final en un volumen de 2 ml de agua destilada.

La estructura multicapa se consiguió alternando las suspensiones coloidales de óxido de titanio y estaño, dispensando un volumen de 250 µl sobre el sustrato de vidrio y aplicando una velocidad de rotación de 100 rps durante 1 minuto. En la Figura 5a) se presenta el espectro de reflectancia obtenido para una estructura multicapa de 7 láminas alternadas en TiO_2-SiO_2, con su correspondiente imagen de microscopia electrónica de barrido (Figura 5b). En este caso, la morfología y el tamaño similar de las diferentes nanopartículas no permiten distinguir los distintos espesores de cada una de las láminas. Esto sí se puede observar en las imágenes de electrones retrodispersados en el microscopio electrónico, más sensibles a la presencia de materiales de distinta densidad electrónica, como lo son el TiO_2 y el SiO_2. Esto se observa con claridad en la Figura 5c, donde el distinto contraste en la foto indica la alternancia de materiales y sus correspondientes grosores.

Ejemplo 5. Procedimiento de preparación de una estructura multicapa con propiedades de cristal fotónico empleando nanopartículas coloidales de sílice y óxido de titanio con un defecto en volumen de sílice

En este ejemplo se demostró que una interrupción en la periodicidad del cristal fotónico con estructura de multicapa de la invención se puede obtener introduciendo una lámina de mayor espesor, la cual da lugar a estados de defecto dentro del gap fotónico. Es decir, aparecen longitudes de onda dentro de la banda prohibida del gap que pueden ser transmitidas. Concretamente, en este ejemplo se describe de forma detallada el procedimiento para obtener un defecto en el volumen de sílice dentro de una estructura multicapa con los materiales empleados en los Ejemplos 1 y 2. En este caso se usaron suspensiones de sílice y dióxido de titanio al 3 y 5% en peso, respectivamente, con un contenido del 79% en volumen de metanol.

Para la obtención de la estructura multicapa se procedió de igual forma a la descrita en apartados anteriores referidos a multicapas sílice-dióxido de titanio, con una velocidad de giro fijada en 100 rps. En primer lugar se desarrolló una multicapa formada por 6 láminas SiO_2-TiO_2; a continuación, sobre la última capa de TiO_2 depositada se desarrolló una lámina de sílice de mayor espesor, la cual se consigue por repetición hasta 5 veces del proceso de deposición con este material. Por último, sobre el defecto se desarrolló una nueva multicapa, ahora óxido de titanio-sílice, con las mismas dispersiones hasta conseguir una nueva estructura de 6 capas. De esta forma se consiguió un defecto en sílice dentro de la estructura multicapa como puede comprobarse en la Figura 6. Se muestra de forma detallada, en la Figura 6a), el espectro de reflectancia medido para la estructura multicapa formada por apilamiento de 6 láminas SiO_2-TiO_2, así como la respuesta óptica para diferentes espesores en el defecto de sílice dentro de la multicapa conseguidos por repetición del proceso de deposición de la misma suspensión 3 y 5 veces. Al aumentar el espesor del defecto en volumen de sílice se puede observar que aumentan los estados de defecto dentro del gap fotónico. Igualmente, en la Figura 6b) se muestran imágenes de microscopia electrónica de barrido de la sección transversal de la multicapa y del defecto en volumen de sílice dentro del cristal fotónico, obtenido por repetición 5 veces del proceso de deposición con la suspensión de sílice al 3% en peso.

Ejemplo 6. Modificación de la respuesta óptica de la estructura multicapa nanoparticulada con propiedades de cristal fotónico al ser infiltrada con solventes de distinto índice de refracción

En este ejemplo se demostró que es posible modificar el espectro de reflectancia de las estructuras multicapa formadas con nanopartículas coloidales de sílice y óxido de titanio tras infiltrar solventes con diferente índice de refracción dentro de la estructura. Concretamente, en este caso se observó un desplazamiento a mayores longitudes de onda y una disminución de la intensidad del pico de reflexión que fueron tanto más pronunciados cuanto mayor fue el índice de refracción del solvente usado. Las distintas pruebas de infiltración de solventes se llevaron a cabo después de la estabilización de la estructura multicapa nanoparticulada mediante calentamiento a 450ºC durante 5 horas.

El estudio de la modificación de la respuesta óptica se realizó tanto para estructuras multicapa obtenidas por deposición alternada de 8 láminas de sílice y óxido de titanio, como se ha descrito en el Ejemplo 1, como para estructuras multicapa con un defecto en volumen de sílice, obtenidas de la forma descrita en el Ejemplo 5, demostrándose de esta manera la presencia de porosidad interconectada y accesible desde el exterior presente en las estructuras multicapas nanoparticuladas.

En el caso de la estructura multicapa formada por 8 láminas alternadas en sílice y óxido de titanio, cuya obtención se llevó a cabo a partir de suspensiones coloidales de nanopartículas de SiO_2 y TiO_2 al 5% en peso en un medio dispersante mezcla de metanol (79% en volumen) y agua (el volumen restante). La velocidad de rotación del sustrato sobre el que se depositan las capas es de 100 rps. Las pruebas de infiltración con disolventes se realizaron añadiendo unas gotas del mismo con una pipeta Pasteur sobre la superficie del cristal unidimensional. Los disolventes empleados son agua, etilenglicol y clorobenceno. Al observar este proceso al microscopio óptico se comprobó que existía infiltración de la multicapa, que se confirma al analizar la variación de su respuesta óptica. La medida de reflectancia obtenida para cada solvente infiltrado se muestra en la Figura 7a). En la Figura 7b) se representa la variación de la posición del máximo de reflexión en valores de energía (eV) que tiene lugar en función del índice de refracción del solvente (n_i).

En las Figuras 7c) y d) se muestran resultados de un experimento similar realizado para un cristal unidimensional con un defecto en el volumen de sílice nanoparticulada. Como se ha descrito en el Ejemplo 5, se forma primero una estructura multicapa de 6 láminas alternando la deposición de nanopartículas de sílice suspendidas al 3% en peso y de nanopartículas de óxido de titanio al 5% en peso. El medio de suspensión es una mezcla de metanol (79% en volumen) y agua (el volumen restante). La velocidad de rotación del sustrato sobre el que se depositan las capas fue de 100 rps. A continuación, sobre la última capa de TiO_2 depositada se desarrolló una lámina de sílice de mayor espesor, la cual se consiguió por repetición 3 veces del proceso de deposición de este material. Por último, se desarrolló una nueva estructura multicapa de 6 láminas óxido de titanio-sílice, empleando las mismas suspensiones. En este caso, la infiltración de distintos solventes da lugar a un desplazamiento del mínimo en reflexión asociado al estado de defecto óptico que es función del índice de refracción del solvente usado.

MATERIAL Y MÉTODOS

Preparación de los sustratos

Los sustratos que se han empleado en esta ocasión son portaobjetos de vidrio de microscopio óptico, los cuales fueron cortados en cuadrados de dimensiones 2,5 cm X 2,5 cm, lavados con agua destilada, acetona, y ultrasonicados durante 30 minutos en tetracloruro de carbono. A continuación fueron lavados en isopropanol, agua destilada y ultrasonicados nuevamente en una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en proporción volumétrica de 4:1 durante 1 hora. Por último son lavados con agua destilada varias veces. Después de todo este tratamiento, los sustratos que van a ser usados se limpian bien con etanol y se secan con una corriente de nitrógeno gas.

Síntesis de las nanopartículas

Las nanopartículas de óxido de titanio coloidal son sintetizadas usando una técnica sol-gel seguida de un proceso de peptización en medio básico y bajo condiciones hidrotermales. El precursor de titanio usado es el tetraisopropóxido de titanio (IV) (97%, *Aldrich*). Dada la alta reactividad de estos precursores alcóxidos frente al agua, su manipulación se lleva a cabo en atmósfera inerte. Una vez obtenida la cantidad de precursor necesaria bajo estas condiciones y debidamente sellado, el resto del procedimiento experimental se realiza en atmósfera no controlada. De esta forma, 20 ml de tetraisopropóxido de titanio (0,0652 moles) son vertidos sobre 36 ml de agua MilliQ (2,02 moles) con

agitación magnética en un vaso de precipitados situado sobre una placa agitadora. Durante 1 hora se mantiene la agitación y posteriormente se procede a la filtración de la suspensión resultante, usando filtros Millipore 1,2 µm RTTP. El sólido recogido durante el proceso de filtración es lavado 3 veces con porciones de agua destilada de 10 ml. El sólido obtenido después del proceso de lavado se recoge y se añade a un vaso de teflón para síntesis hidrotermal donde se adiciona hidróxido de tetrametilamonio (~2,8 M, *Fluka*), más concretamente 3,9 ml de tetrametilamonio 0,6 M (0,0024 moles). Se homogeneiza bien la mezcla agitando un poco con una varilla de vidrio y se procede a la síntesis hidrotermal en estufa a 120ºC durante 3 horas. Tras este tiempo, se obtiene una suspensión coloidal blanco-azulada translúcida de óxido de titanio, en fase cristalina anatasa, que se centrifuga a 14.000 rpm durante 10 minutos para eliminar la posible fracción de agregados presente en la muestra. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta comprobar la ausencia de agregados. Se calcula la concentración en peso de óxido en la suspensión secando en estufa entre 60-100ºC durante 2-3 horas, que en este caso es de aproximadamente el 24-25% en peso.

La síntesis de nanopartículas de TiO_2 con diferente distribución de tamaño con respecto a la anterior (y, por tanto, diferente porosidad y distinto índice de refracción) se consigue por la misma técnica sol-gel seguida de un proceso de peptización en medio básico y bajo condiciones hidrotermales, al cual se suma un crecimiento de partícula también bajo condiciones hidrotermales a mayor temperatura, más concretamente a 190ºC durante 4,5 horas. El procedimiento experimental es idéntico al descrito anteriormente, empleando los mismos reactivos y en las mismas concentraciones. La suspensión blanquecina obtenida de óxido de titanio (anatasa) se centrifuga a 3.000 rpm durante 10 minutos para eliminar la fracción agregada. La concentración en peso de óxido, calculada secando en estufa entre 60-100ºC durante 2-3 horas, está comprendida entre el 14-17% en peso.

Las partículas coloidales de óxido de estaño son obtenidas por un método de hidrólisis forzada a elevadas temperaturas. Los acuocomplejos formados en solución se hidrolizan y condensan con el tiempo, reacción muy lenta a temperatura ambiente que puede acelerarse con un aumento de la misma. La naturaleza de las partículas precipitadas obtenidas dependerá de factores como la concentración de reactivo, pH, tiempo de envejecimiento, temperatura y naturaleza de los iones presentes en solución. El precursor de estaño utilizado es el cloruro de estaño (IV) pentahidratado (98%, *Riedel-de Haën*) disuelto en solución ácida, concretamente en HCl (37%, *Fluka*). Se preparan 0,5 L de disolución de sal de estaño en HCl diluido 0,3 M. La concentración final de estaño en la disolución es de 0,003 M, para lo cual se deben disolver 537 mg (0,0015 moles) del compuesto. La disolución preparada se trasvasa a un recipiente de vidrio cerrado con tapón para su posterior envejecimiento en estufa a 100ºC durante 2 horas. Tras este tiempo la suspensión resultante se enfría en un baño de agua y se centrifuga a 8.000 rpm durante 10 minutos eliminando la solución sobrenadante. El sólido obtenido se redispersa en agua destilada usando un baño de ultrasonidos. Este procedimiento se repite tres veces. Tras la última centrifugación, se redispersaron las partículas en un volumen de aproximadamente 2 ml de agua destilada. Se calcula la concentración en peso de óxido en la suspensión secando en estufa entre 60-100ºC durante 2-3 horas, que está comprendida entre el 4-5% en peso.

Por dilución de las nanopartículas así obtenidas con diferentes solventes se consiguieron las dispersiones necesarias para el proceso de deposición por spin-coating.

Preparación de las suspensiones coloidales

Los materiales empleados en forma de nanopartículas para la obtención de la estructura multicapa con propiedades de cristal fotónico son aquéllos que permiten obtener un contraste de índice de refracción entre las láminas. En esta invención se han empleado, como se ha descrito, tres tipos de partículas coloidales: óxido de titanio, de silicio y de estaño.

Las suspensiones precursoras, empleadas para la obtención de láminas de espesor controlado con diferente índice de refracción, se consiguen mediante dilución con diferentes solventes a partir de las suspensiones obtenidas tras el proceso de síntesis, como se ha detallado en apartados anteriores. Las suspensiones de nanopartículas de óxido de titanio y estaño se obtienen, más concretamente, por dilución con agua destilada y/o metanol (*Multisolvent HPLC grade*) en distintas proporciones. La concentración final de óxido utilizado en ambos casos durante el proceso de spin-coating está comprendida entre el 1-10% en peso. Las partículas coloidales de sílice amorfa empleadas son comerciales (*LUDOX TMA colloidal silica, Aldrich*), suspensión al 34% en agua. Estas dispersiones se diluyen también con la mezcla de solventes indicados anteriormente hasta alcanzar concentraciones que están comprendidas entre el 1-6% en peso de sílice.

Preparación de la estructura multicapa a partir de las suspensiones coloidales

La obtención del cristal fotónico unidimensional se consigue por repetición del proceso de deposición de láminas de nanopartículas de materiales de diferente índice de refracción de forma alternada. Factores importantes para controlar el grosor de las láminas y, por tanto, el espectro de reflectancia obtenido en cada caso son, entre otros, la concentración de la suspensión utilizada y la velocidad de giro en el proceso de spin-coating. De esta forma se pueden preparar estructuras multicapas con propiedades de reflector de Bragg en un amplio rango de longitudes de onda.

Para obtener la estructura multicapa se emplearon los sustratos de vidrio tratados previamente, limpiados con etanol y secados con una corriente de nitrógeno gas. Estos sustratos se colocaron en el portamuestras del spin-coater (*Novocontrol GMBH*), que opera a presión atmosférica, y se procedió de la siguiente forma: se suspende un volumen de 250 µl de las dispersiones precursoras preparadas con la mezcla de solventes, se cubre bien toda la superficie del sustrato y se aplica una velocidad de giro comprendida entre 80-130 rps durante un tiempo de un minuto.

Para la preparación de la estructura en multicapa SiO_2-TiO_2 se comienza por la deposición de sílice sobre el sustrato, usando las suspensiones de concentraciones comprendidas entre el 1% y 6% en peso de SiO_2 con una mezcla de solventes (21% en volumen de agua y 79% en volumen de metanol). Se dispensa el volumen de suspensión y se aplica una velocidad de rotación durante 1 minuto comprendida entre 80-130 rps. Posteriormente, se procede de forma similar con la suspensión de óxido de titanio, con una concentración en peso del 5% preparada por dilución con metanol a partir de la obtenida en la síntesis hidrotermal a 120ºC. Alternando las suspensiones de sílice y óxido de titanio se consigue la estructura en multicapa deseada, consiguiendo reflectancias mayores al aumentar el número de capas depositadas. El uso de diferentes concentraciones en las dispersiones de sílice y/o la deposición de las láminas a distinta velocidad de giro permitió obtener espectros de reflectancia en un amplio rango de longitudes de onda.

En el caso de las multicapas formadas por TiO_2-SnO_2 se suspenden los volúmenes de dispersión indicados, con una concentración del 5% en peso de óxido de titanio por dilución con metanol a partir de la síntesis a 120º C y del 4,5% en peso de óxido de estaño en agua destilada.

Para la estructura multicapa preparada con óxido de titanio se procede de igual forma a la descrita anteriormente para SiO_2-TiO_2. Sobre el sustrato se dispensan los volúmenes necesarios de TiO_2, obtenidos tras la síntesis hidrotermal a 120 y 190º C, con unas concentraciones del 8,5% en peso por dilución con agua. Por alternancia de las suspensiones de óxido de titanio con distinta distribución de tamaño, conseguimos un contraste en el índice de refracción y, por tanto, un cristal fotónico unidimensional.

Caracterización de la estructura multicapa obtenida (FESEM, Reflectancia óptica especular)

Las multicapas obtenidas mediante el procedimiento anteriormente descrito fueron caracterizadas estructuralmente empleando microscopía electrónica de barrido (MEB) y ópticamente empleando espectroscopia en modo reflexión en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro EM, en donde se observan la mayor parte de propiedades de cristal fotónico de las mismas. Los espectros de reflectancia fueron medidos empleando un equipo Bruker FTIR unido a un microscopio en el que se usó un objetivo 4X con apertura numérica de 0,1 (ángulo del cono de luz ± 5,7º). Las imágenes de MEB fueron tomadas con un microscopio de emisión de campo Hitachi de distintas secciones transversales de las muestras.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa que tiene propiedades de un cristal fotónico unidimensional o reflector de Bragg, que consiste en láminas de nanopartículas ópticamente uniformes y periódicamente alternadas de diferentes índices de refracción, en la que dichas nanopartículas están hechas de cualquier material que pueda obtenerse en la forma de nanopartículas de un tamaño comprendido entre 1 nm y 100 nm y que permiten obtener el contraste deseado del índice de refracción entre las láminas, teniendo cada lámina un grosor entre 1 nm y 200 nm y poros entre 1 y 100 nm, caracterizada porque dichos poros forman una porosidad interconectada y accesible externamente en la estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa que permite la difusión de líquidos a su través.

2. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque comprende láminas con nanopartículas de distintos materiales.

3. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque comprende láminas con nanopartículas de un mismo material.

4. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque el material de las nanopartículas pertenece al siguiente grupo: óxidos metálicos, haluros metálicos, nitruros, carburos, calcogenuros, metales, semiconductores, polímeros o una mezcla de los mismos.

5. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con la reivindicación 4 caracterizada porque los óxidos se seleccionan del grupo de los óxidos inorgánicos tanto en su fase amorfa o cristalina.

6. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con la reivindicación 4 caracterizada porque el material de las nanopartículas se selecciona del siguiente grupo: SiO_2, TiO_2, SnO_2, ZnO, Nb_2O_5, CeO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4, V_2O_5, Cr_2O_3, HfO_2, MnO_2, Mn_2O_3, Co_3O_4, NiO, Al_2O_3, In_2O_3, SnO_2, CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, Ag, Au, Ni, Co, Se, Si y Ge.

7. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con la reivindicación 4 caracterizada porque el material de las nanopartículas se selecciona del siguiente grupo: SiO_2/TiO_2 y SiO_2/SnO_2.

8. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a la 3 caracterizada porque comprende láminas con nanopartículas del mismo o diferente material pero con distinta distribución de tamaños de nanopartícula.

9. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con la reivindicación 8 caracterizada porque comprende láminas con nanopartículas de material TiO_2 y con distinta distribución de tamaños de nanopartícula.

10. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a la 3 caracterizada porque comprende una o varias rupturas de la periodicidad de las láminas.

11. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con la reivindicación 10 caracterizada porque la ruptura de la periodicidad se debe a la presencia de una lámina de distinto espesor o grosor con respecto a las que determinan la periodicidad.

12. La estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con la reivindicación 11 caracterizada porque la ruptura o interrupción de la periodicidad se acompaña del uso de nanopartículas de distinto material.

13. Procedimiento de fabricación de elementos ópticos mediante la estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a la 12.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el elemento óptico es un dispositivo sensor para compuestos en fase líquida y gaseosa o dispersos en forma de nanopartículas, que hace uso de la alta porosidad interconectada de la estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa y de la dependencia de su color en el índice de refracción del compuesto infiltrado.

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el elemento óptico es un recubrimiento coloreado de aplicación ornamental o tecnológica, como en el caso de los recubrimientos reflectantes en un rango de longitudes de onda de interés.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el elemento óptico es un recubrimiento reflectante de un rango de longitudes de onda de interés en dispositivos fotovoltaicos y fotocatalíticos, en el que la implementación de alta reflectancia y, al mismo tiempo, espejos porosos puede servir para aumentar su eficacia.

17. Procedimiento de obtención de la estructura multicapa nanoparticulada mesoporosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 a la 12 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

a) preparación de suspensiones de nanopartículas, cuya composición sea la de cualquier material que pueda obtenerse en forma de nanopartícula, donde el medio de la suspensión es cualquier líquido en el que estas partículas puedan dispersarse, y donde la concentración de las mismas está comprendida entre 1% y 99%, y

b) formación de una estructura multicapa de alta porosidad interconectada que permite la difusión de líquidos a su través y con propiedades de cristal fotónico unidimensional mediante la deposición alternada, sobre un sustrato cualquiera, de láminas de grosor controlado de nanopartículas a partir de las suspensiones descritas en a) de tal modo que se crea una alternancia en el valor del índice de refracción y en la que el grosor de cada una de las láminas de nanopartículas que forman la multicapa está comprendido entre 1 nm y 1 micra y donde el número de láminas nanoparticuladas presentes en la multicapa puede oscilar entre 1 y 100 capas.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 caracterizado porque las suspensiones precursoras de las nanopartículas de a) pueden ser de cualquier material de nanopartícula de un tamaño comprendido entre 1 nm y 100 nm y que permitan obtener el contraste deseado del índice de refracción entre las láminas.

19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18 caracterizado porque las nanopartículas de las suspensiones precursoras de las distintas láminas de a) pueden ser de un mismo o distinto material, y al mismo tiempo cada lámina de la que forman parte en la multicapa puede presentar una porosidad diferente por el uso de un mismo o distinto tamaño de nanopartícula de modo tal que dé lugar a un índice de refracción diferente en cada una.

20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18 caracterizado porque la deposición de las láminas de b) se lleva a cabo por un método que permita obtener una lámina de grosor uniforme comprendido entre 2 nm y 1 micra.

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18 caracterizado porque la deposición de las láminas de b) se realiza manteniendo una periodicidad en toda la estructura o creando una ruptura de dicha característica o defecto.

22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21 caracterizado porque la ruptura de la periodicidad o defecto de la estructura se crea mediante la presencia de una lámina de distinto grosor que el del resto de láminas.

23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 caracterizado porque el método de deposición pertenece al siguiente grupo: spin-coating, dip-coating y Langmuir-Blodgett.

24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 caracterizado porque el método de deposición es spin-coating.

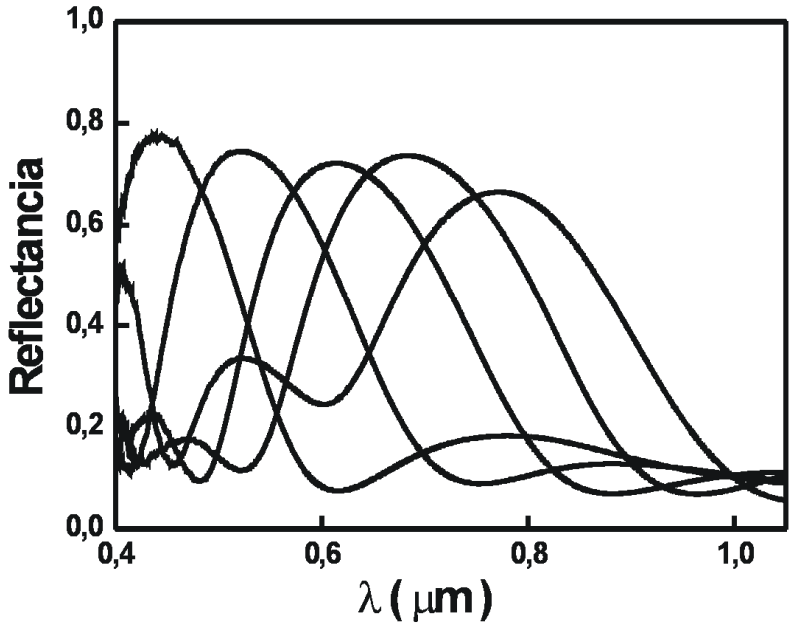

Figura 1

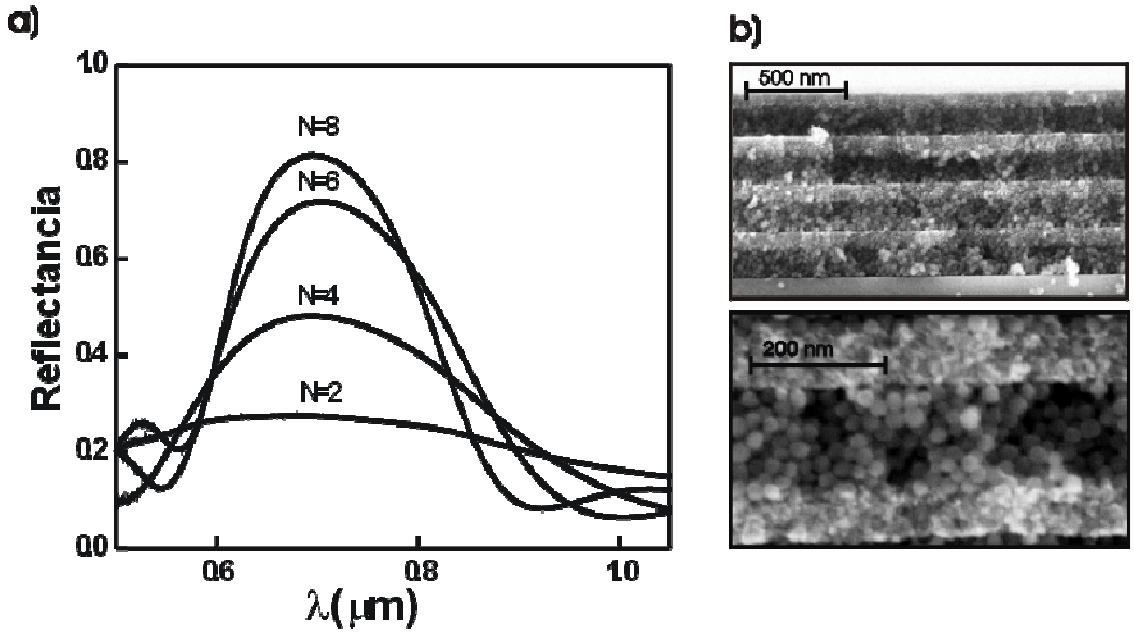

Figura 2

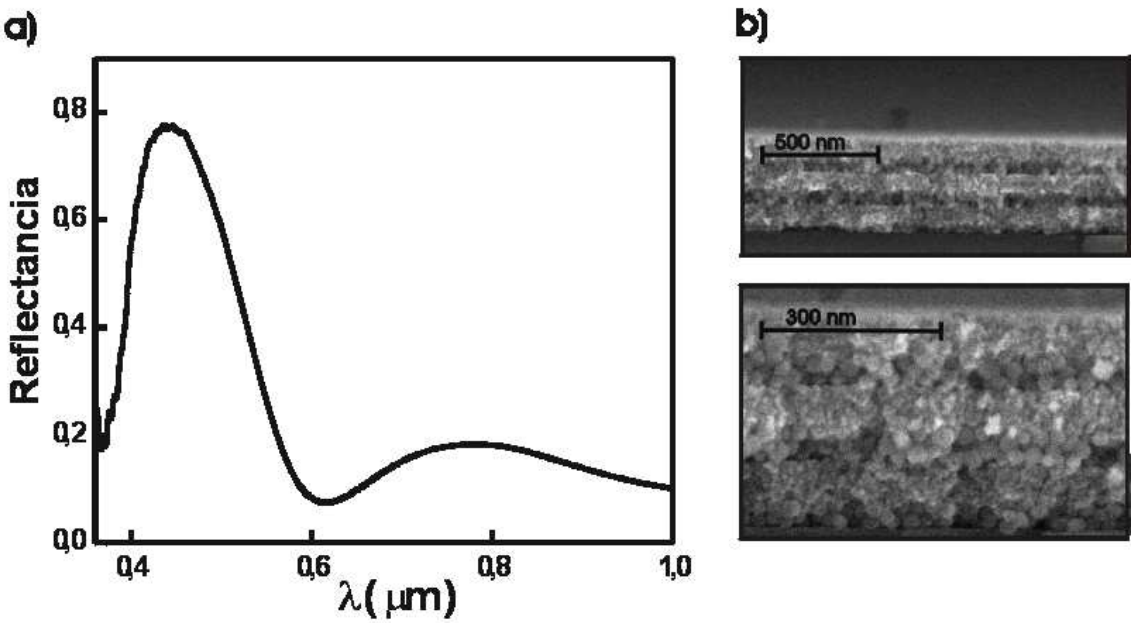

Figura 3

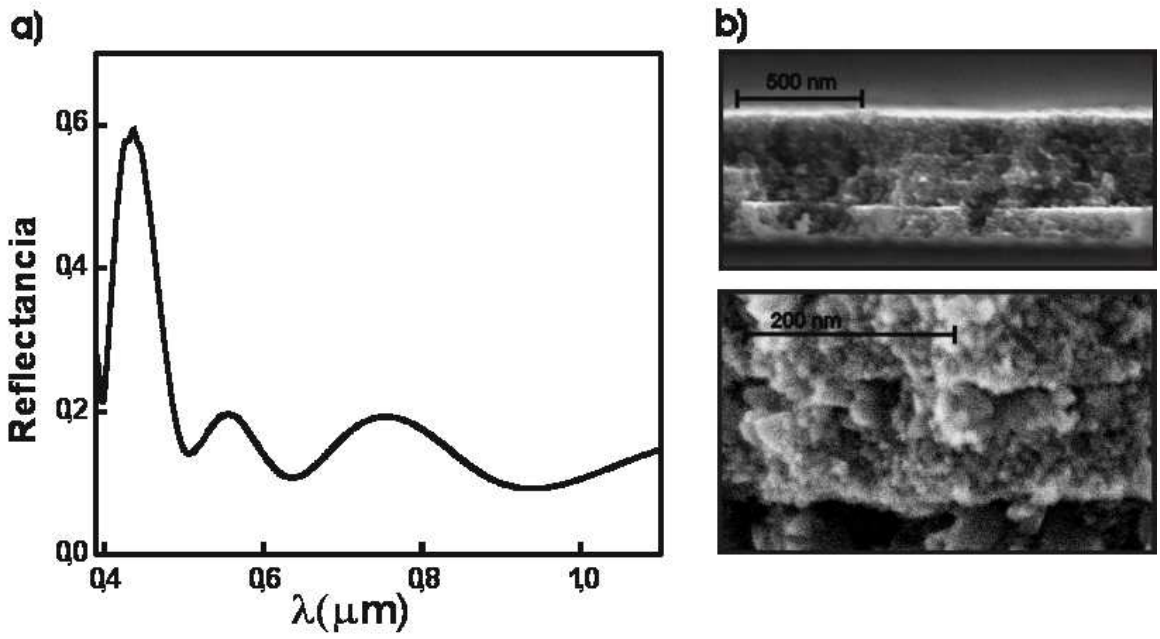

Figura 4

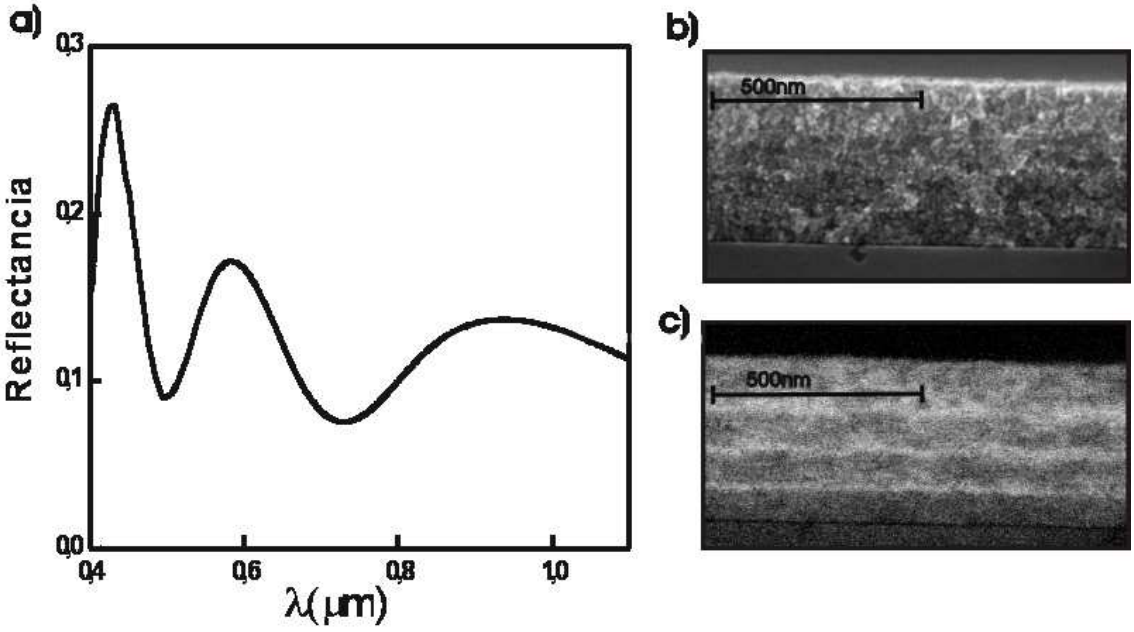

Figura 5

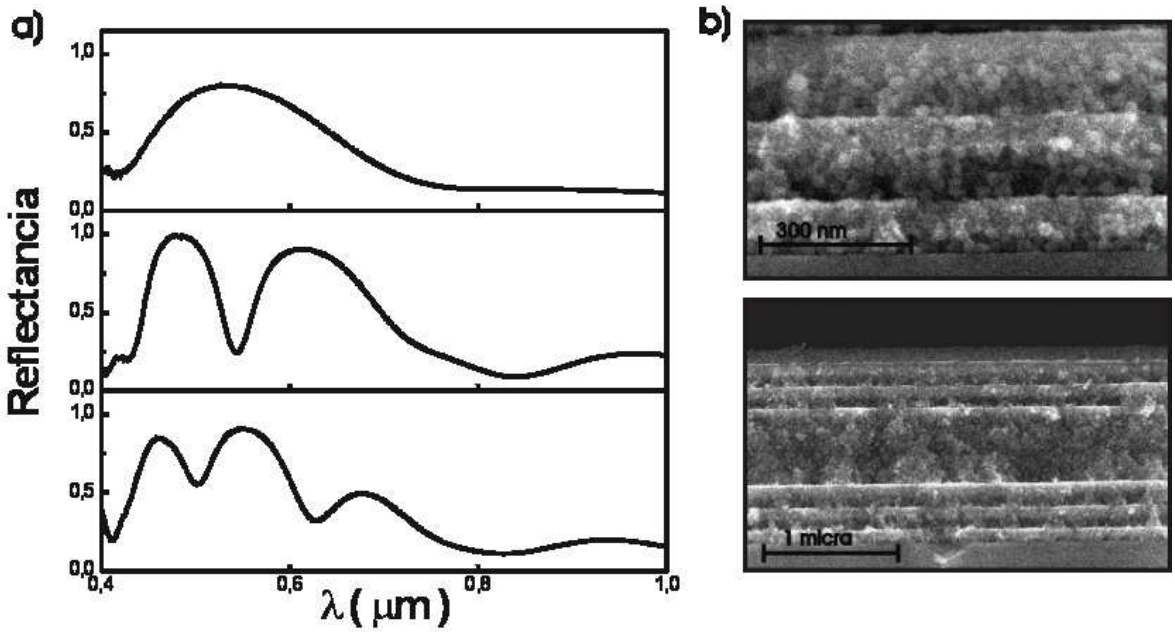

Figura 6

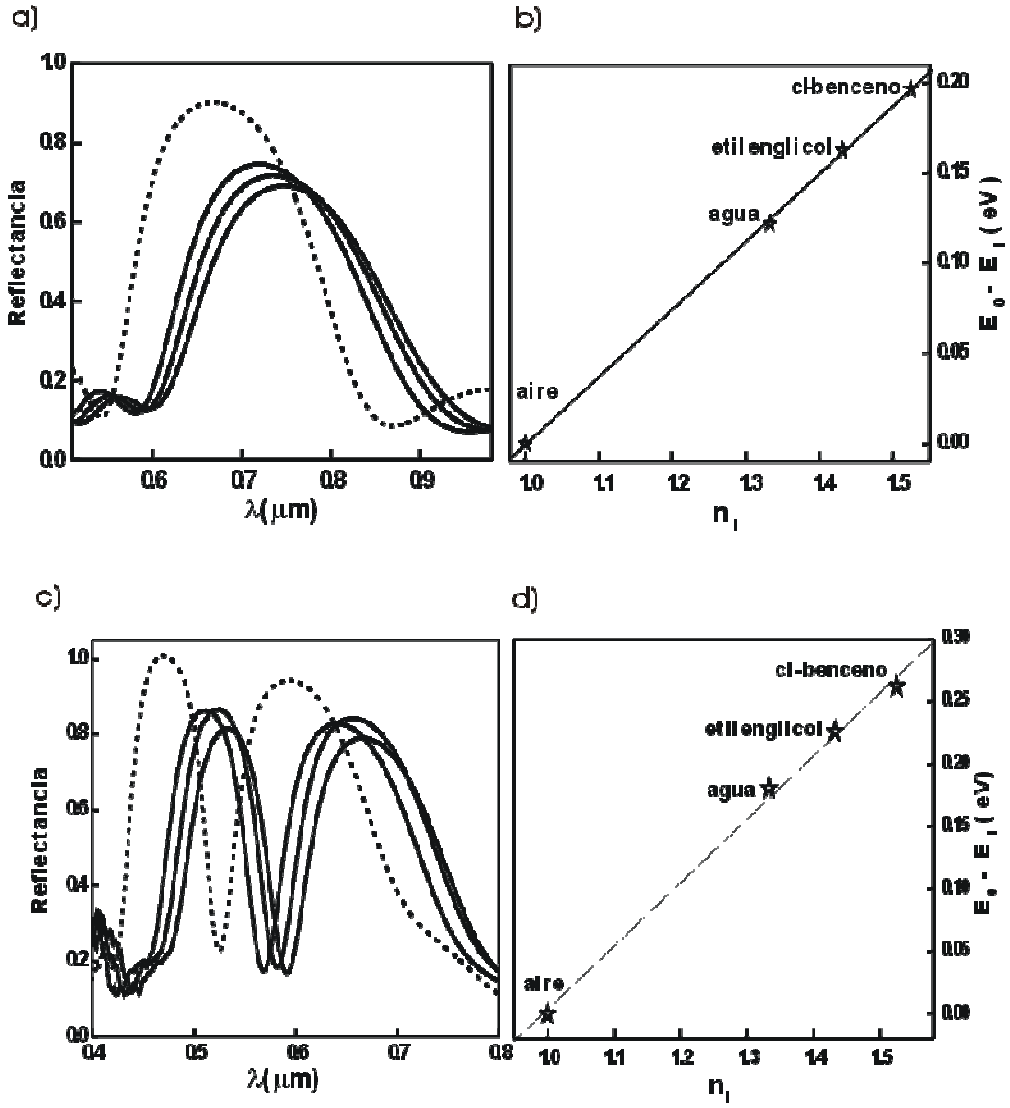
a)
b)
Reflectancia
λ(μm)
cl-benceno
etilenglicol
agua
aire
$E_0 - E_1$ (eV)
n_1
c)
d)
Reflectancia
λ(μm)
cl-benceno
etilenglicol
agua
aire
$E_0 - E_1$ (eV)
n_1

Figura 7