

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 656**

21 Número de solicitud: 201530798

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

C23C 16/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

08.06.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.12.2016

71 Solicitantes:

**FUNDACIÓ INSTITUT DE RECERCA EN
ENERGIA DE CATALUNYA (100.0%)
Jardins de les Dones de Negre, 1, 2ª Planta
08930 SANT ADRIÀ DE BESÒS (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**MORATA GARCÍA, Alejandro;
TARANCÓN RUBIO, Alberto y
GADEA DÍEZ, Gerard**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

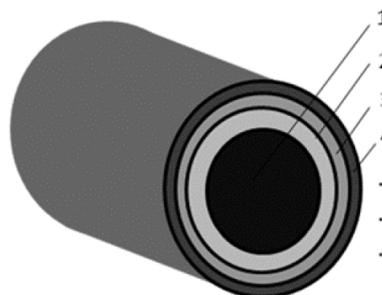
54 Título: **NANOESTRUCTURA DE LÁMINAS CONCÉNTRICAS**

57 Resumen:

Nanoestructura de láminas concéntricas.

La presente invención se refiere a una nanoestructura caracterizada porque está compuesta por una o múltiples láminas concéntricas alrededor de un núcleo de carbono o vacío, comprendiendo dicha al menos una o múltiples láminas concéntricas al menos uno entre los siguientes componentes en forma cristalina o policristalina: silicio intrínseco, germanio intrínseco, silicio dopado p o n, germanio dopado p o n, aleaciones de silicio y germanio intrínsecos, aleaciones de silicio y germanio dopados p o n, óxido de silicio, óxido de germanio, nitruro de silicio y nitruro de germanio, o una combinación de los mismos. Así mismo, la presente invención también se refiere a la fabricación y a los usos de dicha nanoestructura.

Figura 1



DESCRIPCIÓN

NANOESTRUCTURA DE LÁMINAS CONCÉNTRICAS

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a nanoestructuras. En particular se refiere a nanoestructuras formadas por láminas concéntricas de silicio o germanio.

10 **Antecedentes de la invención**

El abastecimiento energético limpio y sostenible para el consumo industrial y doméstico es uno de los mayores retos en el actual escenario socio-económico. Los gobiernos de los países industrializados están llevando a cabo políticas destinadas a fomentar nuevas fuentes de energía que han de ajustarse a criterios medioambientales. Sin embargo, se calcula que en Europa, aún hoy en día, al menos un tercio de la energía producida se acaba disipando en forma de calor antes de llegar al consumidor final. Las pérdidas más importantes se producen en el momento de la generación. Sería deseable conseguir la transformación de este calor residual en energía eléctrica para su utilización in-situ (alimentación de dispositivos de control, sensores, comunicación etc.) o su incorporación a la red eléctrica.

Los dispositivos termoeléctricos son firmes candidatos a jugar el papel de transformación de energía térmica en electricidad. Entre sus ventajas destacan su simplicidad, ausencia de partes móviles, adaptabilidad a distintas diferencias de temperaturas y capacidad de operación durante largos periodos de tiempo. Sin embargo, hasta la fecha, su implementación se ha restringido a un limitado número de aplicaciones debido al alto coste y la escasez y toxicidad de los materiales con rendimientos aceptables.

El efecto termoeléctrico consiste en la generación de electricidad derivado de un gradiente de temperatura. Este fenómeno permite la transformación de la energía procedente de una fuente de calor residual en energía eléctrica. La capacidad de generar energía eléctrica de un material termoeléctrico depende de su coeficiente Seebeck (S). Éste se define como la diferencia de potencial producida por unidad de diferencia de temperatura. Convencionalmente, se utiliza un factor de calidad adimensional para definir la bondad de un dispositivo. Éste se define de la siguiente manera:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (1)$$

donde T es la temperatura, σ es la conductividad eléctrica y k es la conductividad térmica. Cuanto mayor es ZT, mayor es la eficiencia de conversión ε :

5

$$\varepsilon = \left[\frac{\sqrt{1 + ZT_M} - 1}{\sqrt{1 + ZT_M} + (T_C/T_H)} \right] \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (2)$$

Donde T_H , T_C y T_M son, respectivamente, la temperatura de la zona caliente, la de la zona fría y la temperatura media.

10

De las ecuaciones 1 y 2 se deduce el conjunto de características que un buen material termoeléctrico debe cumplir: un coeficiente Seebeck alto, una elevada conductividad eléctrica, una baja conductividad térmica y la capacidad de tolerar elevados gradientes de temperatura. Esta combinación de propiedades ha llevado a los investigadores a enfrentarse a un complejo rompecabezas. Por ejemplo, un material con alto ZT debe ostentar dos cualidades que difícilmente se dan simultáneamente en la naturaleza: una buena conductividad térmica junto con una reducida conductividad eléctrica. Una de las estrategias es la búsqueda de combinaciones de elementos que puedan dar lugar al material con mejores atributos. Hasta el momento, las primeras posiciones son ocupadas por materiales muy poco abundantes y contaminantes (Bi_2Te_3 , PbTe etc.). Por este motivo no se ha logrado una aplicación a gran escala de dispositivos termoeléctricos con estas características.

20

Con el fin de superar los problemas de la técnica, los presentes inventores han desarrollado un nuevo material formado por una nanoestructura compuesta de láminas entrelazadas de silicio o germanio. Sorprendentemente, los presentes inventores también han observado que diferentes variantes de dicha nanoestructura permiten obtener propiedades no sólo relacionadas con el efecto termoeléctrico, sino con otras aplicaciones como células solares, baterías de litio, etc...

25

En la literatura se describen materiales similares, como por ejemplo, los nanotubos de silicio descritos por Hui Wu et al. en Nature Nanotechnology Vol. 7, pág. 310-315. En este documento se obtienen nanotubos amorfos para utilizar en ánodos de baterías aportando mayores capacidades de carga. Es un hecho conocido que el silicio amorfo carece de la conductividad eléctrica del silicio cristalino o policristalino para cualquier grado de dopaje,

30

siendo esta varios órdenes de magnitud inferior. Esto, unido a la oxidación parcial de los hilos haría imposible el uso de las estructuras presentadas en aplicaciones termoeléctricas, o cualquier otra que implique el transporte electrónico.

5 **Breve descripción de los dibujos**

Figura 1 describe de forma esquemática un corte transversal de la nanoestructura de la invención, en la que 1 se refiere al núcleo vacío o de carbono; 2 es la primera lámina depositada; 3 es la segunda lámina depositada y 4 es la tercera lámina depositada.

10

Figura 2. Nanofibras de carbono recubiertas de una capa de polisilicio. (a) Imagen después del proceso de recubrimiento en la cámara reactiva. (b) Detalle en sección obtenido mediante microscopía electrónica de barrido. La barra de escala corresponde a 2 μm .

15 Figura 3. Difractograma obtenido mediante difracción de rayos X. La muestra corresponde a un nanotubo de polisilicio crecido a 650 C durante 30 minutos utilizando silano como gas precursor. Las líneas corresponden a las posiciones esperadas para los planos cristalinos indicados. Este resultado demuestra la naturaleza policristalina del nanotubo.

20 Figura 4. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica en la que se muestra las fibras de nanotubos de silicio.

Figura 5. Imagen en sección de fibras de nanotubos de silicio dopado. En la imagen se aprecia que los nanotubos están formados por partículas de silicio, formando una superficie continua de silicio policristalino.

25

Figura 6. Imagen de microscopía electrónica de la sección de un nanotubo formado por tres capas concéntricas: una capa interior de silicio dopado tipo n, una capa intermedia de óxido de silicio y una capa exterior de silicio dopado tipo p. En este caso, el núcleo de carbono que sirvió de soporte se eliminó mediante un tratamiento térmico.

30

Figura 7: (A) Ciclos de inserción y extracción de litio en una lámina formada por nanotubos de silicio intrínseco con núcleo de carbono. (B) En la fotografía se muestra la microestructura de este material.

35

Figura 8: (A) Curva de la potencia obtenida al colocar el dispositivo sobre una superficie caliente. (B) Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la sección de las fibras a distintas magnificaciones.

5 Figura 9: Nanotubos de silicio con partículas de oro en la superficie.

Figura 10: Nanotubos de silicio con partículas de oro en la superficie después del crecimiento de nanohilos a partir de nanopartículas.

10 **Descripción resumida de la invención**

La presente invención se refiere a una nanoestructura compuesta por láminas concéntricas alrededor de un núcleo de carbono o vacío, cuyas láminas comprenden al menos uno entre los siguientes componentes en forma cristalina: silicio intrínseco, germanio intrínseco, silicio
15 dopado p o n, germanio dopado p o n, óxido de silicio, óxido de germanio, nitruro de silicio, nitruro de germanio.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de la nanoestructura descrita en el presente documento.

20

Adicionalmente la presente invención se refiere a la utilización de las variantes de la nanoestructura descrita en el presente documento en termoelectricidad, como células solares, en la fabricación de baterías de litio, como sensor de gases o como diodo para producir luz.

25 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere en un primer aspecto a una nanoestructura caracterizada porque está compuesta por una o múltiples láminas concéntricas alrededor de un núcleo de carbono o vacío, comprendiendo dicha al menos una o múltiples láminas concéntricas al
30 menos uno entre los siguientes componentes en forma cristalina o policristalina: silicio intrínseco, germanio intrínseco, silicio dopado p o n, germanio dopado p o n, aleaciones de silicio y germanio intrínsecos, aleaciones de silicio y germanio dopados p o n, óxido de silicio, óxido de germanio, nitruro de silicio y nitruro de germanio, o una combinación de los mismos.

35 La figura 1 representa este aspecto de la invención con más detalle donde se muestran tres capas o láminas concéntricas alrededor de vacío o núcleo de carbono. La composición de

estas capas o láminas concéntricas es la indicada anteriormente, pero la composición de una capa o lámina puede ser igual o diferente de otra capa o lámina dentro de una misma estructura.

5 Así mismo, en la presente invención se utilizan los términos “capa” o “lámina” indistintamente para hacer referencia a la superficie que concéntricamente va rodeando al núcleo de la nanoestructura aquí descrita. En una visión más amplia tridimensional estas láminas o capas rodeando al núcleo tienen forma de fibras. En ningún caso debe entenderse que se tratan de estructuras core-shell donde se utilizan esferas concéntricas.

10

En una realización preferida, dicha nanoestructura comprende partículas metálicas sobre al menos una de dichas láminas concéntricas o bien dichas partículas reaccionan o se funden parcialmente con dichas láminas.

15 En otra realización preferida, dicha nanoestructura comprende huecos en al menos una de dichas láminas concéntricas, cuyos huecos corresponden a partículas metálicas previamente depositadas que han sido extraídas.

20 En otra realización preferida, dicha nanoestructura comprende partículas metálicas unidas mediante nanohilos a al menos una de dichas láminas concéntricas.

En otra realización preferida, dicha nanoestructura, según cualquiera de las realizaciones anteriores, se encuentra unida a través de un nanohilo a otra nanoestructura, tal como se define en cualquiera de las realizaciones anteriores.

25

Preferiblemente dichas partículas metálicas corresponden a partículas de oro, plata y/o estaño y preferiblemente, dichos nanohilos están formados de silicio o germanio, opcionalmente dopados tipo p o tipo n.

30 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una nanoestructura, según cualquiera de las realizaciones anteriores, que comprende las etapas de:

- (a) suministrar una o más láminas formadas por fibras de carbono formando un sustrato;
 - (b) introducir el sustrato en un equipo de depósito en fase vapor (CVD) para depositar silicio o germanio o aleaciones de ambos, opcionalmente dopados en grado p o n, y opcionalmente
- 35 en forma de nitruros;

- (c) realizar una de las siguientes subetapas después de extraer el sustrato del equipo de CVD:
- (c1) extraer la nanoestructura final una vez se han depositado todas las láminas deseadas;
 - (c2) añadir, hacer reaccionar o fundir partículas metálicas sobre al menos una de las láminas concéntricas;
 - 5 - (c3) extraer el núcleo;
 - (c4) oxidar la superficie de al menos una de las láminas concéntricas;
 - (c5) crear huecos a partir de partículas añadidas previamente sobre al menos una de las láminas concéntricas;
 - (c6) una combinación de dos o más de (c2) a (c5);
- 10 (d) en el caso de (c2) a (c6), volver a introducir el sustrato en el equipo de CVD para la creación de más láminas con deposición de silicio o germanio o aleaciones de ambos, opcionalmente dopados en grado p o n, y opcionalmente en forma de nitruros o para crear nanohilos a partir de las partículas;
- (e) extraer la nanoestructura final o repetir una o más de las subetapas (c2)-(c6) y la etapa (d)
- 15 hasta obtener la nanoestructura deseada.

Por “sustrato” se entiende en el presente contexto la nanoestructura en sus formas previas antes de constituir la nanoestructura final.

- 20 Con respecto a la etapa (a), un ejemplo de fibras de carbono como sustrato es la formada por fibras fabricadas mediante la técnica conocida como electrohilado. Las fibras se forman a partir de una disolución de polímeros basada en poliacrilonitrilo, introducida en un equipo de electrohilado que genera una gota que se somete a un elevado campo eléctrico entre dicha gota y el sustrato. Dicho sustrato se puede mantener estático, moverse en un plano
- 25 perpendicular a la dirección de eyección del polímero, rotar o generar cualquier otro movimiento del que depende la ulterior disposición relativa entre las fibras: aleatoria, alineada, cruzada etc. Posteriormente, el tejido resultante de este proceso se somete a diversos procesos de calcinado. Un primer proceso en aire a temperatura inferior a 400 °C y un segundo en atmósfera reductora o libre de oxígeno a una temperatura entre 900 y 1600 °C,
- 30 dependiendo del grado de cristalinidad deseada en el carbono resultante. Otro ejemplo de sustrato es un aerogel de carbono consistente en un material formado por poros nanométricos.

- Con respecto a la etapa (b), este proceso se realiza en el interior de una cámara estanca,
- 35 el que se somete el sustrato a atmósferas libres de oxígeno y a gases reactivos que dan lugar a un depósito de silicio o germanio en la superficie del sustrato. Los reactivos que dan lugar

al depósito pueden proceder de diversas fuentes, típicamente silano (SiH_4), germano (GeH_4), disilano (Si_2H_6), triclorosilano (SiHCl_3) etc., pudiendo en caso deseado introducir cierto grado de dopado mediante la introducción de elementos que generen estados próximos a la capa de valencia o de conducción del silicio o el germanio, según proceda. Ejemplos de estos elementos son el boro, que se puede introducir mediante la incorporación de diborano (B_2H_6) durante o después del crecimiento de las capas de silicio o germanio y el fósforo, que puede ser introducido de igual manera mediante usando un gas como la fosfina (PH_3). El proceso de crecimiento depende de los precursores elegidos, pero en cualquier caso requiere la incorporación de energía, ya sea en forma de calor mediante elevadas temperaturas, ya sea mediante la asistencia de un plasma. La reducción de la presión en la cámara mejora el control del proceso. La temperatura de depósito depende del precursor elegido. Si tomamos como ejemplo el caso del depósito de silicio mediante gas silano, se pueden generar capas usando una temperatura de entre 580 y 750, presiones totales de entre 0.5 torr y 200 Torr y un flujo de entre 2 y 100 mililitros por minuto de silano diluido en un flujo de entre 100 y 5000 litros por minuto de gas portador (hidrógeno o argón). La incorporación de dopante mediante diborina se puede hacer utilizando presiones parciales de gas muy reducidas de entre 1 y 100 partes por millón. La selección de los parámetros dentro del amplio rango de condiciones propuestas permite ajustar propiedades tales como el tamaño de las partículas cristalinas que conforman la capa, así como el grosor o la conductividad de la misma.

Con respecto a la etapa (c3), para eliminar el núcleo de carbono se puede realizar un tratamiento térmico ente 400 y 900°C. Alternativamente, se pueden utilizar métodos químicos para eliminar este núcleo, tales como ácidos o básicos capaces de disolver el carbono, o bien plasma. Cabe indicar que el tratamiento térmico a estas altas temperaturas en presencia de oxígeno del ambiente puede inducir la aparición de óxidos de silicio o germanio en la superficie de las láminas.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a la utilización de la nanoestructura descritas según el primer aspecto de la invención.

En primer lugar, la nanoestructura se puede utilizar como dispositivo termoeléctrico, en la que las láminas concéntricas rodean a un núcleo vacío y el silicio o germanio que forma las láminas está en forma dopada, opcionalmente intercalados por óxidos de silicio o germanio.

En este caso, se aprovecha la baja conductividad térmica del silicio o germanio nanoestructurado, su suficiente conductividad eléctrica y su apropiado coeficiente Seebeck. Se

pone una parte de la estructura en contacto con un medio a una determinada temperatura y simultáneamente otra parte de la estructura contactando un medio con temperatura distinta. La diferencia de temperatura da lugar a una corriente que puede ser aprovechada si se colocan los contactos adecuados. La flexibilidad de las fibras y la posibilidad de adecuarlas a la forma de superficies curvas o irregulares es una ventaja añadida.

Puede obtenerse una mayor efectividad uniendo en un extremo una estructura con silicio/germanio con un determinado nivel de dopaje p o n con otra con silicio/germanio Si/Ge con un grado de dopaje p o n distinto al anterior.

El mismo efecto puede obtenerse si se genera una estructura formada por fibras con tres láminas: Si/Ge con un determinado nivel de dopaje p o n, óxido de Si/Ge y Si/Ge con un grado distinto de dopaje p o n. Las láminas interior y exterior quedan eléctricamente aisladas por la lámina intermedia de óxido. En un extremo se unen estas dos capas, mientras que en el extremo opuesto, a una distinta temperatura, se separan eléctricamente estas láminas. De este modo, se puede utilizar la energía procedente de la corriente Seebeck generada.

El crecimiento de nanohilos que contactan distintas superficies puede permitir el aprovechamiento de las propiedades termoeléctricas que se han demostrado para estas estructuras, particularmente cuando se desee explotar la diferencia de temperatura entre las dos superficies de fibras planas.

En segundo lugar, la nanoestructura se puede utilizar como células solares.

Es conocido que en la región de unión entre capas de distintos semiconductores o semiconductores con metales, se genera la llamada 'zona de depleción'. Cuando un fotón incide en esta región, generando pares electrón-hueco, el campo eléctrico de la zona de unión separa estos portadores generando una corriente y una diferencia de potencial aprovechables para la generación de corriente. Este es el mecanismo usado en las células solares. Una nanoestructura como la descrita en la presente invención con distinto grado de dopaje en cada lámina da lugar a un diodo como el descrito, que generaría corriente al ser expuesto a la luz.

En tercer lugar, la nanoestructura se puede utilizar en la fabricación de baterías de litio.

El silicio es un buen electrodo para baterías de litio. Un problema para su comercialización es la generación de una capa aislante de distinto volumen que tiende a destruir la superficie y a

desactivar los electrodos en pocos ciclos. Una posibilidad para aumentar su durabilidad es generar estructuras que soporten el silicio, dejando expuesta su superficie pero no permitiendo su expansión. Mediante el uso de óxido de silicio como estructura de sujeción en las nanoestructuras propuestas, podría incrementarse la durabilidad del silicio.

5

Una variante útil podría ser una nanoestructura del tipo aquí descrito con partículas de oro cruzando la primera capa de silicio y llegando hasta el núcleo de carbono conductor eléctrico. Para ello se podría generar un eutéctico Au-Si a temperaturas inferiores a 400°C que forma gotas líquidas Au-Si que posteriormente solidifican a baja temperatura. Estos conductos representarían un contacto eléctrico sin perder resistencia estructural. La introducción de las partículas podría generarse mediante la exposición de las fibras a una suspensión coloidal de oro o mediante técnicas selectivas como el desplazamiento galvánico.

10

Otra variante consistiría en la eliminación del oro por métodos químicos y la generación de conductos que facilitarían el flujo de electrolito líquido al núcleo de carbono con mínima pérdida de resistencia estructural.

15

En cuarto lugar, la nanoestructura se puede utilizar como sensor de gases. La gran superficie de la nanoestructura y su fácil funcionalización mediante la colocación de partículas superficiales permite su reactividad a la atmósfera circundante y por tanto su aplicación como sensor de gases.

20

En quinto lugar, la nanoestructura se puede utilizar como diodos para producir luz. La posibilidad de generar distintas capas semiconductoras contactadas eléctricamente por un núcleo conductor permitiría generar diodos que finalmente podrían producir luz. La introducción de nanopartículas en la superficie (es decir, con propiedades de fotoluminiscencia) podría dar lugar a una gran variedad de longitudes de onda.

25

A continuación, la presente invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos que de ningún modo pretenden limitar el alcance de la presente invención.

30

EJEMPLOS

Fabricación de las láminas de nanofibras de carbono

El material de partida para la fabricación de las fibras son polvos de poliacrilonitrilo (PAN) de peso molecular 150.000 g mol (Sigma Aldrich) y N,N-dimetilformamida (DMF) como disolvente

35

(Panreac). La disolución con ambos componentes, en concentración en masa del 10%, se preparó mediante agitación constante a 80°C durante 2 horas hasta su completa disolución. Dicha disolución se introdujo en una jeringuilla terminada en una aguja de acero inoxidable de 0.6 mm de diámetro interior que se colocó en un equipo de electrohilado comercial (Nanotechnology Solutions, Yflow®), inyectándose a un ritmo de 2.2 ml/h sobre un sustrato rotatorio en el que se aplica un potencial de 1.5 kV/cm. De este modo se fabricaron telas o superficies con áreas que alcanzan los 2000 cm².

El material se cortó en la forma y dimensiones deseadas y se sometió a un primer proceso de estabilización en aire a una temperatura de 170°C. Un segundo proceso a alta temperatura (1000 °C) en una atmósfera reductora permitió la carbonización de las fibras.

Fabricación de capas de silicio dopado

Las fibras fabricadas mediante electrohilado y calcinadas se introdujeron en un reactor comercial de depósito en fase vapor a baja presión (FirstNano EasyTube® 3000). El depósito se produjo a una temperatura de 600°C a una presión de 5 Torr mediante la introducción simultánea de un flujo de 50 ml/min de SiH₄ y de 50 ml/min de diborano B₂H₆ diluido. La eliminación del flujo de gas dopante generó una capa de silicio intrínseco. Si se desea sustituir el silicio por germanio (Ge), se puede utilizar el mismo procedimiento que para el silicio, pero reduciendo la temperatura de depósito a 300°C.

Variante 1: multicapas con núcleo de carbono.

En este punto, una segunda capa de, por ejemplo, silicio dopado tipo n se puede generar cambiando el flujo de diborina por un flujo equivalente de fosfina (PH₃). Sucesivos ciclos equivalentes al anterior dieron lugar a una sucesión de capas concéntricas que pueden estar compuestas de silicio intrínseco o dopado o germanio intrínseco o dopado dependiendo de los gases escogidos como precursores.

Variante 2. Multicapas con núcleo hueco.

Una variante habitualmente utilizada en la fabricación de dispositivos termoeléctricos implica la extracción de las fibras de carbono con una capa de silicio. Estas muestras se sometieron a un proceso de combustión en aire a temperaturas superiores a 600°C para eliminar el carbono del núcleo de las fibras, produciendo simultáneamente la oxidación del silicio. De este

modo, se consiguen nanotubos de óxido de silicio que se usan como sustrato en un nuevo depósito de silicio o germanio intrínsecos o dopados.

Variante 3. Capa de óxido de silicio intermedia.

5

En el caso de desear la intercalación de una capa de óxido de silicio o germanio, es habitual la generación de la misma sobre las nanofibras mediante la exposición a un pulso infrarrojo en un horno de calcinado rápido (RTO) que las somete superficialmente a temperaturas superiores a 900°C.

10

Variante 4. Funcionalización superficial con nanopartículas metálicas. (Figura 9)

La funcionalización de las superficies mediante partículas metálicas es deseable para determinadas aplicaciones. Para ello es posible introducir partículas de oro en suspensión de la concentración deseada o el uso de una técnica de depósito controlada como el desplazamiento galvánico. En el primer caso se empleó una disolución comercial de nanopartículas de oro estabilizadas, con diámetros entre 10 y 150 nm y concentraciones de entre 10^9 y 10^{11} nanopartículas/ml. Se impregnaron las fibras con 1-5 ml de dicha solución y se dejaron secar, asegurando así que las nanopartículas acabarán depositadas en las paredes de los nanotubos de polisilicio. La cantidad de partículas así depositadas se puede controlar mediante la consecución de diversas etapas de impregnación-secado (para aumentar la cantidad) o la dilución de la solución coloidal (para disminuir la cantidad). En el caso del desplazamiento galvánico se usó una solución acuosa de sal de oro (NaAuCl_4 habitualmente) con ácido fluorhídrico de mayor volumen, de manera que la fibra de polisilicio pueda ser totalmente sumergida en ella. Durante la inmersión una reacción de oxidación-reducción se da entre el silicio de la fibra, que se oxida y disuelve a SiF_6^{2-} , y el catión Ag^{3+} , que se reduce y deposita como oro sólido en la superficie de los nanotubos. Tras un determinado tiempo de inmersión las fibras se aclararon en agua para detener la reacción y eliminar el exceso de reactivos. El tiempo de inmersión y la concentración de oro en la solución determinan la cantidad de oro depositado.

30

Variante 5. Funcionalización superficial con nanohilos. (Figura 10)

Si se desea, se pueden crecer nanohilos de silicio o germanio en las muestras sometidas al depósito de nanopartículas metálicas, como el explicado más arriba. Para ello se introducen en el equipo de depósito en fase vapor previamente citado. Se les somete a una temperatura

35

de 630 °C y una presión de 5 torr. Se introduce un flujo de 200 ml/min de silano o germano y un flujo de gas dopante de entre 5 y 50 ml/min. Simultáneamente, se incorpora entre 10 y 100 ml/min de cloruro de hidrógeno para prevenir la formación de polisilicio.

5 Aplicación del material como cátodo de una batería de ión litio.

Se utilizaron fibras nanométricas de carbono recubiertas con silicio intrínseco como electrodo de una batería de ión litio. A nivel microscópico, estas fibras presentan un grado importante de alineamiento, gracias al uso de un sustrato rotatorio durante el depósito. Presentan un diámetro medio de 200 nm, siendo la capa de polisilicio de 50 nm de grosor. Las estructuras se fabrican en forma de lámina fina de 30 micras de grosor y cinco centímetros cuadrados de superficie. Esta lámina se corta en forma de círculo de 1 cm de diámetro y se introduce en una cámara de medida en la que se añade un electrolito líquido (1EC (etilencarbonato):3DMC (dimetilcarbonato), 2% VC (voltamperimetría cíclica)). Se fuerza la introducción y extracción del litio de este componente mediante la aplicación de un potencial. En la figura 7 se muestran los ciclos de inserción-extracción, en los que este material efectivamente funciona como ánodo de una batería de ión litio.

20 Aplicación termoeléctrica del material

Se utilizó una lámina de fibras de nanotubos de carbono como dispositivo termoeléctrico, aprovechando su capacidad para obtener corriente eléctrica de una superficie caliente. El material consiste, a nivel microscópico, en tubos huecos con dos capas concéntricas. Una capa interior de óxido de silicio y una exterior de silicio dopado tipo p. Macroscópicamente, las dimensiones de la lámina son de 2 cm de largo, 0.3 cm de ancho y 0.01 mm de grueso. Un extremo del dispositivo se ha colocado en una superficie caliente y el extremo opuesto se ha colocado sobre una superficie a temperatura inferior. Se ha medido la potencia obtenida a distintas temperaturas (ver la figura 8).

30

REIVINDICACIONES

1. Nanoestructura caracterizada porque está compuesta por una o múltiples láminas concéntricas alrededor de un núcleo de carbono o vacío, comprendiendo dicha al menos una
5 o múltiples láminas concéntricas al menos uno entre los siguientes componentes en forma cristalina o policristalina: silicio intrínseco, germanio intrínseco, silicio dopado p o n, germanio dopado p o n, aleaciones de silicio y germanio intrínsecos, aleaciones de silicio y germanio dopados p o n, óxido de silicio, óxido de germanio, nitruro de silicio y nitruro de germanio, o una combinación de los mismos.
- 10
2. Nanoestructura, según la reivindicación 1, que comprende partículas metálicas sobre al menos una de dichas láminas concéntricas o bien dichas partículas reaccionan o se funden parcialmente con dichas láminas.
- 15
3. Nanoestructura, según la reivindicación 1, que comprende huecos en al menos una de dichas láminas concéntricas, cuyos huecos corresponden a partículas metálicas previamente depositadas que han sido extraídas.
4. Nanoestructura, según la reivindicación 1, que comprende partículas metálicas unidas
20 mediante nanohilos a al menos una de dichas láminas concéntricas.
5. Nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se encuentra unida a través de un nanohilo a otra nanoestructura tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 25
6. Nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en la que dichas partículas metálicas corresponden a partículas de oro, plata y/o estaño.
7. Nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en la que los nanohilos
30 están formados de silicio o germanio, opcionalmente dopados tipo p o tipo n.
8. Procedimiento de fabricación de una nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:
- (a) suministrar una o más láminas formadas por fibras de carbono formando un sustrato;

(b) introducir el sustrato en un equipo de depósito en fase vapor (CVD) para depositar silicio o germanio o aleaciones de ambos, opcionalmente dopados en grado p o n, y opcionalmente en forma de nitruros;

(c) realizar una de las siguientes subetapas después de extraer el sustrato del equipo de CVD:

- 5 - (c1) extraer la nanoestructura final una vez se han depositado todas las láminas deseadas;
- (c2) añadir, hacer reaccionar o fundir partículas metálicas sobre al menos una de las láminas concéntricas;
- (c3) extraer el núcleo;
- (c4) oxidar la superficie de al menos una de las láminas concéntricas;
- 10 - (c5) crear huecos a partir de partículas añadidas previamente sobre al menos una de las láminas concéntricas;
- (c6) una combinación de dos o más de (c2) a (c5);

(d) en el caso de (c2) a (c6), volver a introducir la nanoestructura en el equipo de CVD para la creación de una o más láminas con deposición de silicio o germanio o aleaciones de ambos, opcionalmente dopados en grado p o n, y opcionalmente en forma de nitruros o para crear nanohilos a partir de las partículas;

(e) extraer la nanoestructura final o repetir una o más de las subetapas (c2)-(c6) y la etapa (d) hasta obtener la nanoestructura deseada.

20 9. Utilización de una nanoestructura, según la reivindicación 1, en la que las láminas concéntricas rodean a un núcleo vacío y el silicio o germanio que forma las láminas está en forma dopada, como dispositivo termoeléctrico.

25 10. Utilización de una nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, como células solares.

11. Utilización de una nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la fabricación de baterías de litio.

30 12. Utilización de una nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, como sensor de gases.

13. Utilización de una nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, como diodos para producir luz.

35

Figura 1

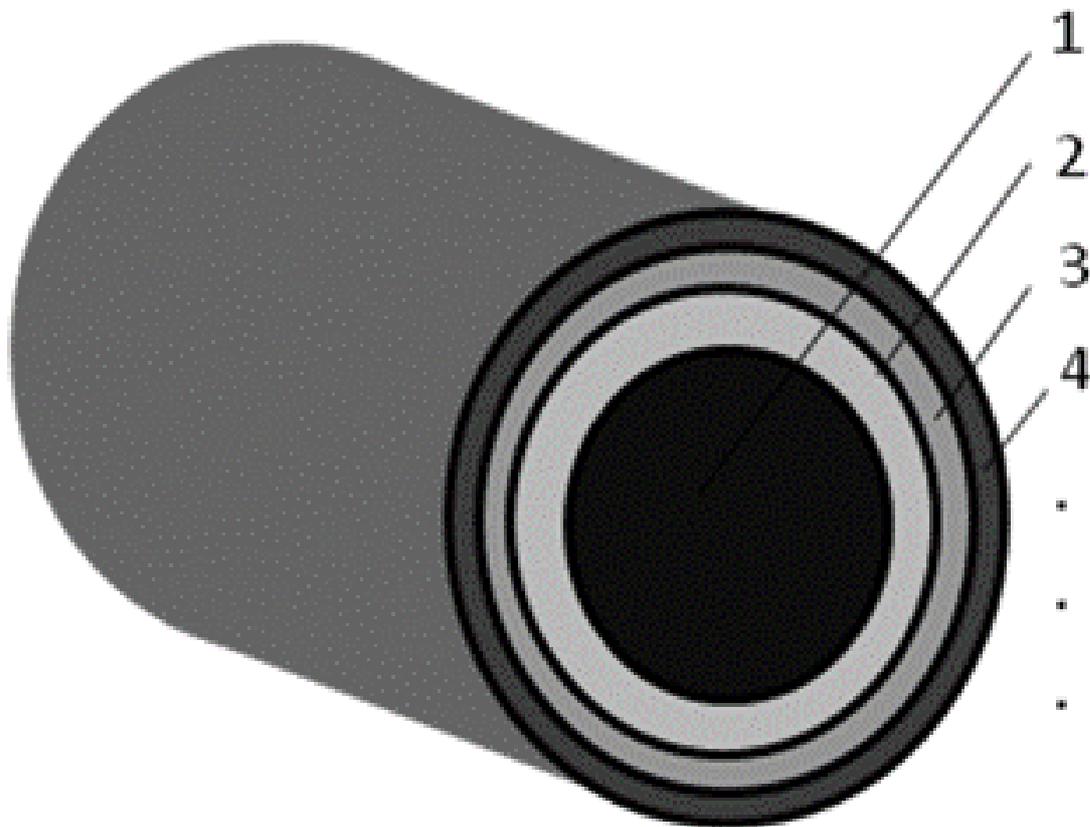


Figura 2

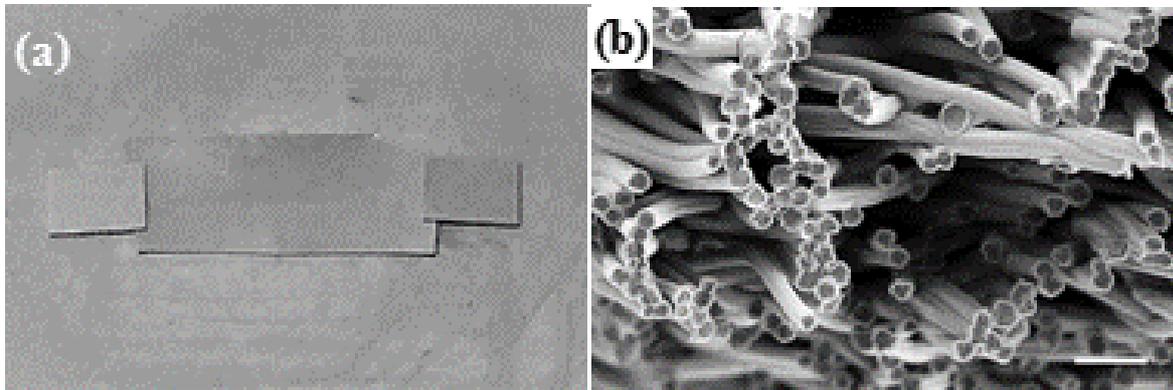


Figura 3

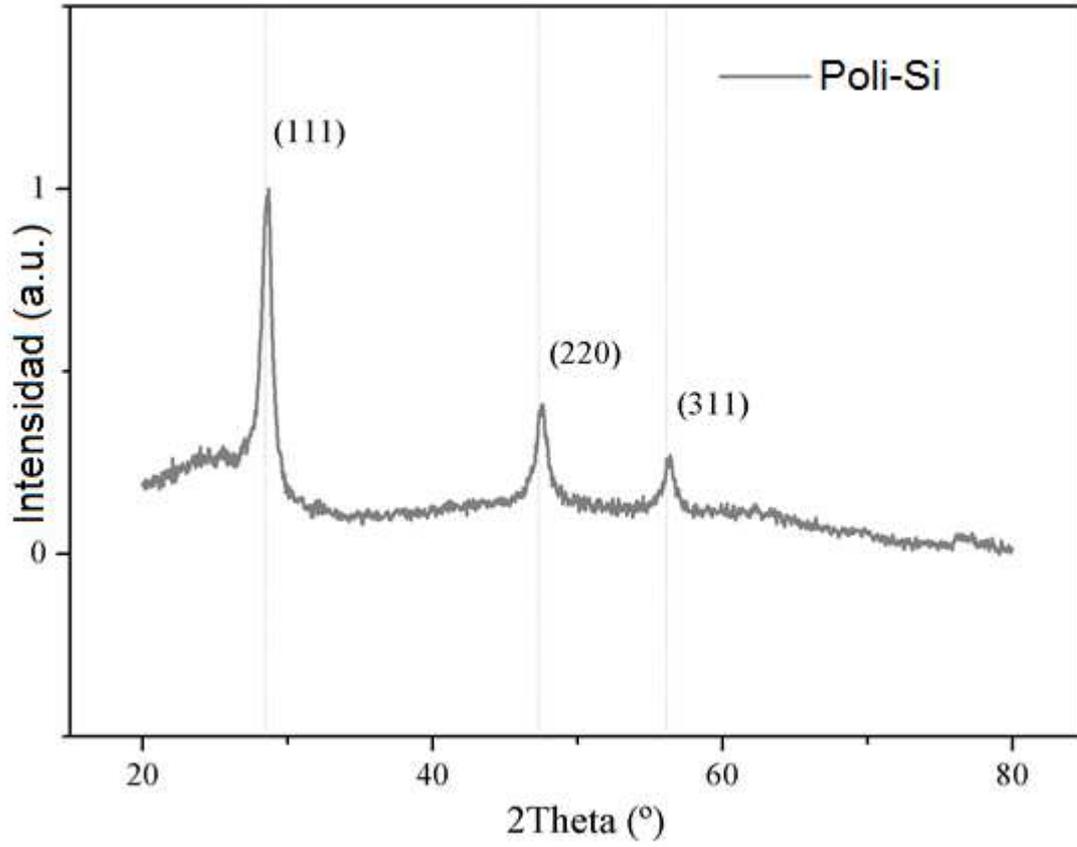


Figura 4

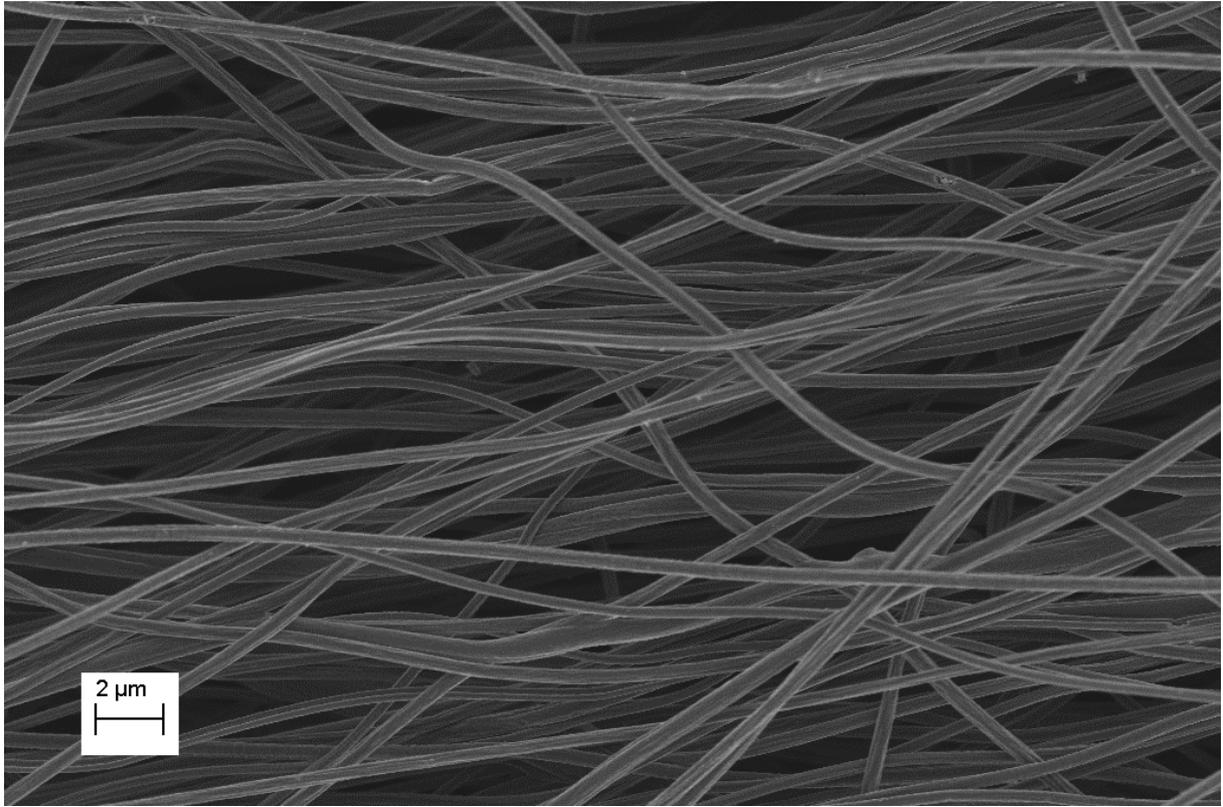


Figura 5

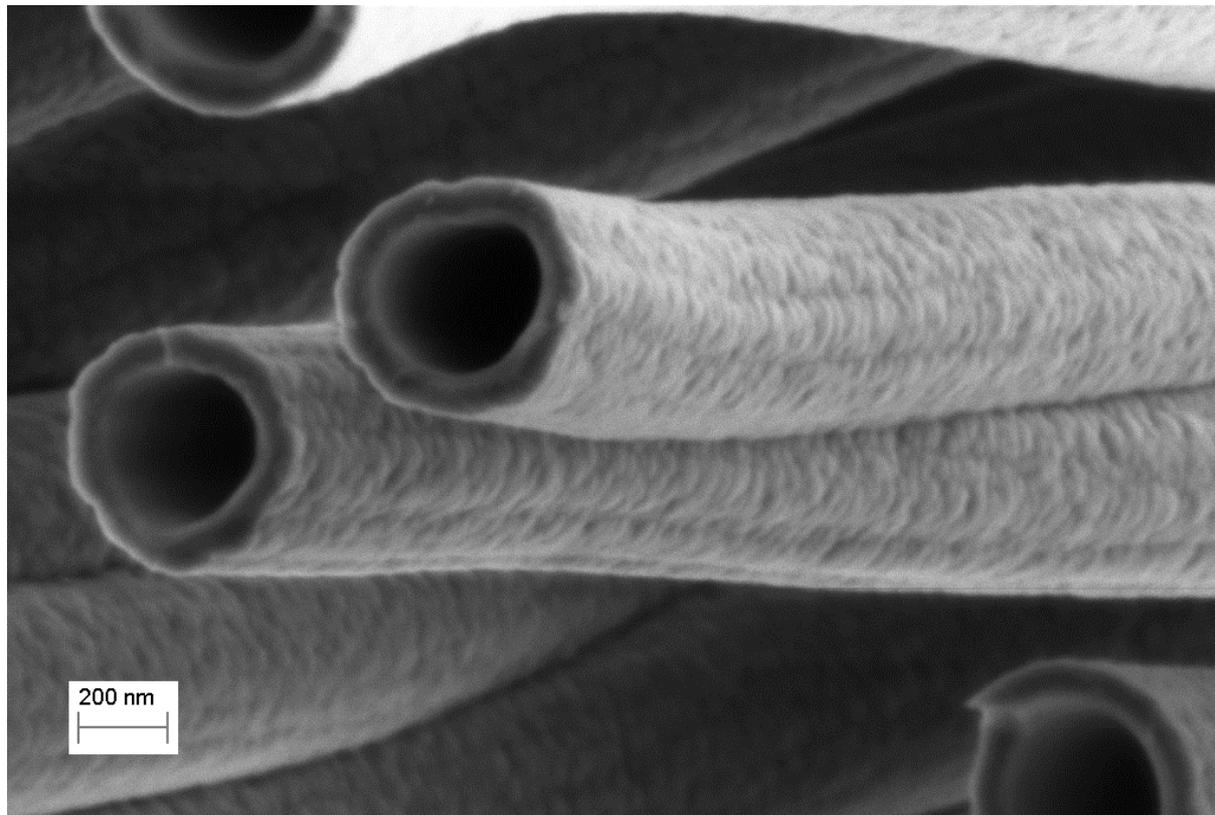


Figura 6

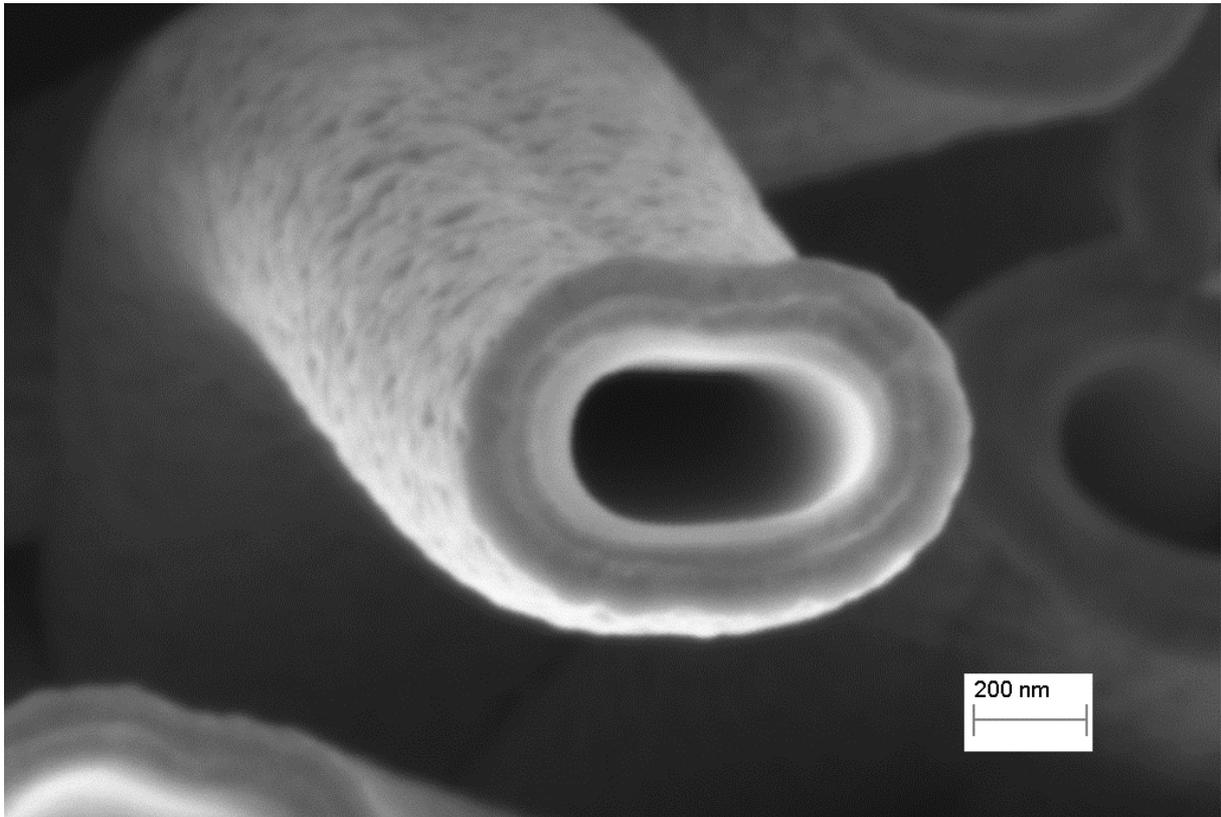


Figura 7A

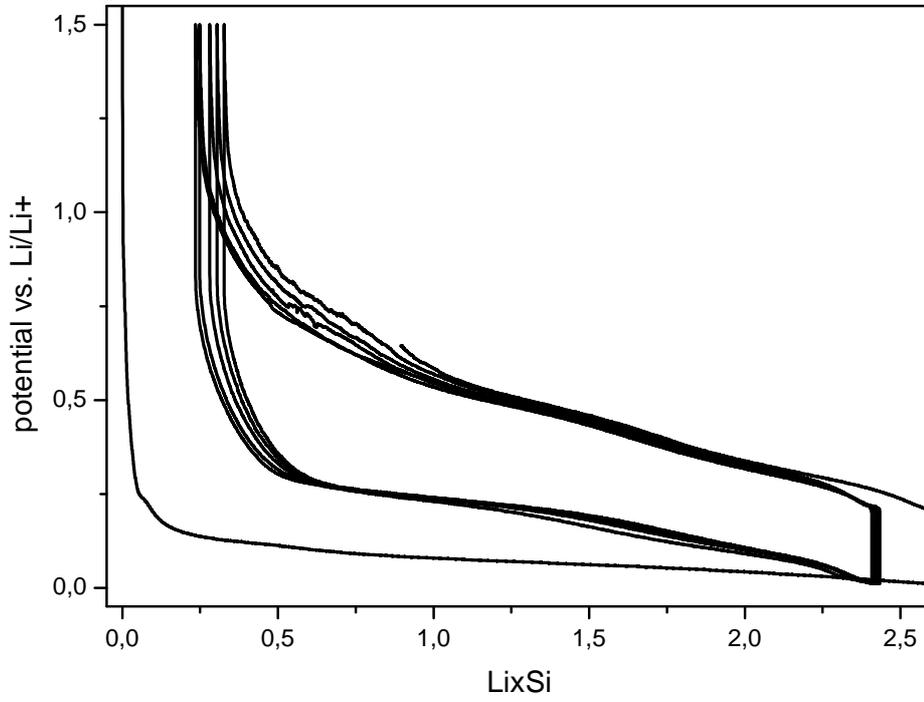


Figura 7B

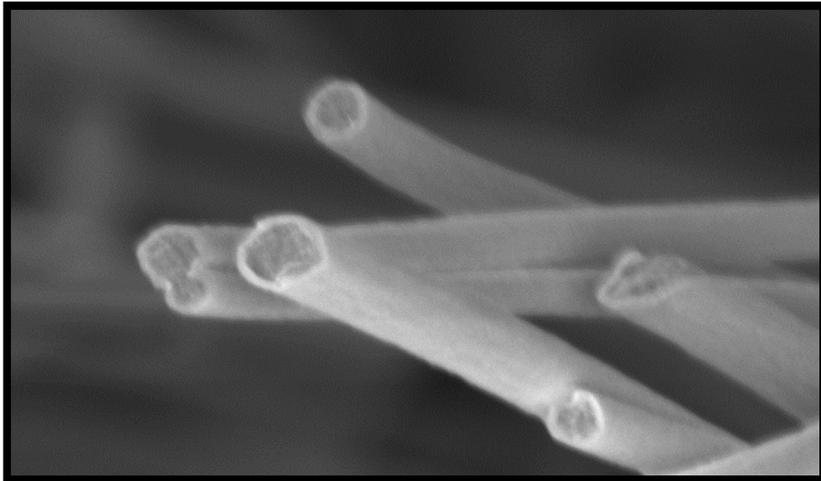


Figura 8A

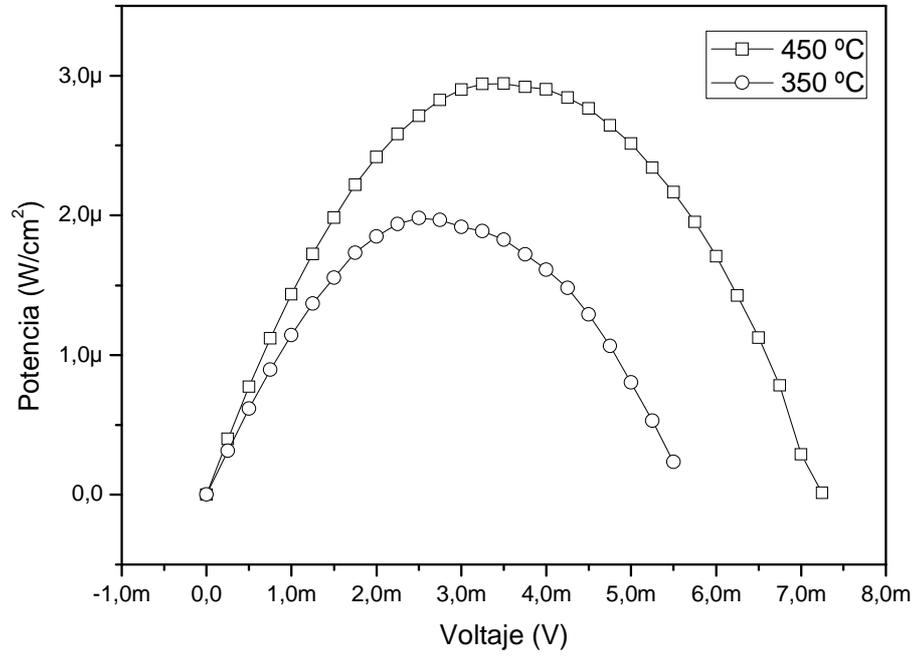


Figura 8B

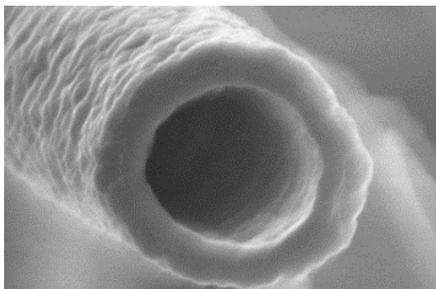
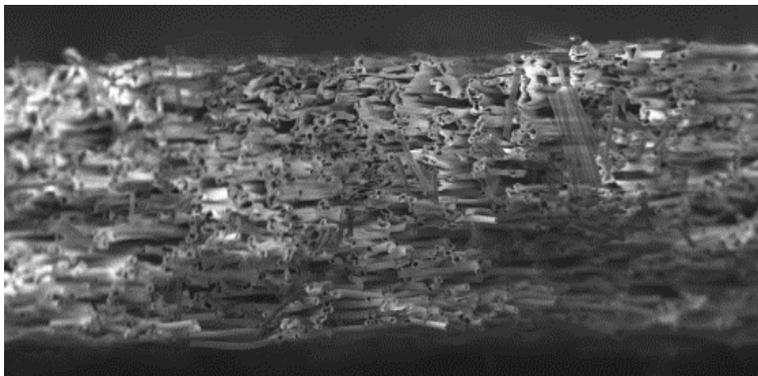


Figura 9

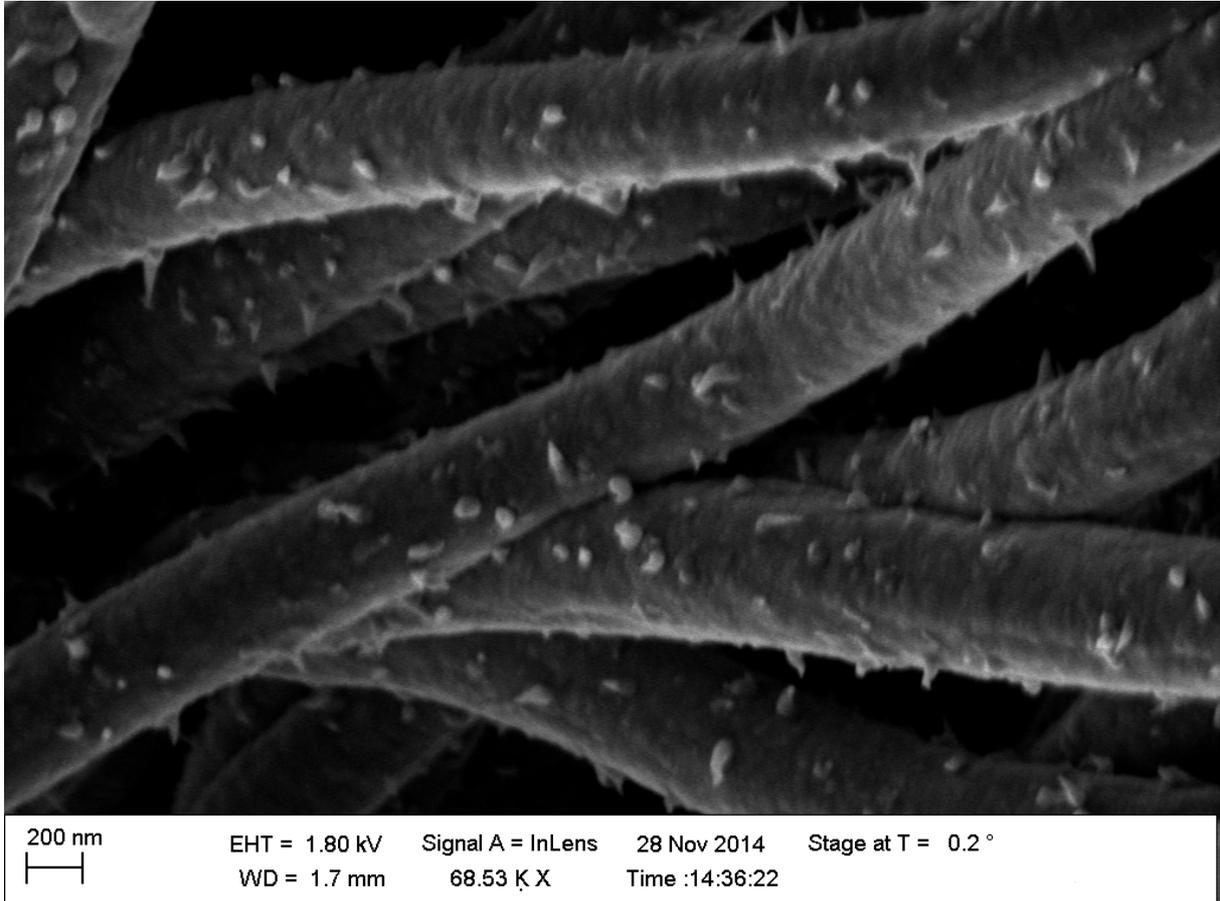


Figura 10

