

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 546**

21 Número de solicitud: 201531706

51 Int. Cl.:

H01L 35/24 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

24.11.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.05.2017

Fecha de la concesión:

21.02.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

28.02.2018

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**CAMPOY QUILES, Mariano;
GOÑI TASADA, Alejandro Rodolfo;
DÖRLING, Bernhard;
MÜLLER, Christian y
RYAN, Jason**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Un procedimiento de obtención de un semiconductor orgánico de tipo n mediante irradiación UV-VIS**

57 Resumen:

Un procedimiento de obtención de un semiconductor orgánico de tipo n mediante irradiación UV-VIS.

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de un semiconductor orgánico de tipo n irradiando un semiconductor orgánico de tipo p con radiación UV-VIS.

ES 2 613 546 B1

Un procedimiento de obtención de un semiconductor orgánico de tipo n mediante irradiación UV-VIS

DESCRIPCIÓN

5

La invención se refiere a un procedimiento de obtención de un semiconductor orgánico de tipo n irradiando un semiconductor orgánico de tipo p con radiación UV-VIS.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

Una amplia gama de aplicaciones electrónicas orgánicas dependen de la disponibilidad de semiconductores orgánicos de tipo tanto p como n, y la posibilidad de depositarlos en forma de capas secuencialmente u otros arreglos espaciales. Los ejemplos incluyen capas de transporte en diodos (OLED, fotovoltaicos, etc.), la tecnología de transistores, que constituye la base de la lógica complementaria y los sistemas de circuitos, así como las ramas p y n de un generador termoeléctrico. Normalmente, se emplea una selección juiciosa de disolventes ortogonales combinado con técnicas aditivas de modelar durante la deposición, tales como impresión por inyección de tinta, para conformar las regiones p y n en dispositivos procesados a partir de una disolución. Si se requiere una resolución más elevada (por debajo de $\sim 100 \mu\text{m}$), entonces son obligatorias múltiples etapas de procedimientos litográficos.

15

20

Aparte de la impresión por inyección de tinta, los generadores termoeléctricos orgánicos se preparan usando diversos procedimientos, incluyendo el depósito por goteo, el recubrimiento por pulverización o filtración (al vacío) de la solución, para obtener capas individuales, y posteriormente ensamblar el dispositivo completo. En todos estos casos, el carácter de tipo n se obtiene mediante dopaje molecular del semiconductor orgánico, o formando compuestos con material de relleno de tipo n, tales como nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

25

Además, los materiales de tipo n orgánicos en particular son difíciles de manejar, debido a su inherente inestabilidad química por oxidación en el aire, dado que su LUMO está ubicado normalmente aproximadamente 3 eV por debajo del nivel de vacío. Para sortear esto, se han empleado diversas estrategias, como dopar con compuestos intermedios estables en

aire o mediante esfuerzos por sintetizar compuestos con un nivel de LUMO controlado de forma precisa.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5

Puede descubrirse en el estado de la técnica que los procedimientos de fabricación de dispositivos semiconductores de tipo n o p habitualmente requieren el depósito de ambos tipos de materiales, de tipo tanto n como p. En la presente invención solamente una solución de un material de tipo p tiene que depositarse y posteriormente irradiarse con luz. Por lo tanto, la presente invención simplifica significativamente el procedimiento de fabricación de dicha clase de dispositivos.

Debido a que el propio depósito comprende solamente una única etapa, esto garantiza automáticamente buen contacto eléctrico así como físico entre las regiones n y p, minimizando de este modo la resistencia de contacto y evitando problemas de mojado y delaminación. Todo esto permite reducir la complejidad mínima del procedimiento, no solamente renunciando a la etapa de depósito para la capa semiconductor complementaria, sino también evitando potencialmente la necesidad de etapas de depósito adicionales de capas de interconexión metálicas en algunos dispositivos como generadores termoeléctricos.

Cuando se depositan estructuras de multicapas complejas a partir de una solución, es necesaria una cuidadosa selección de disolventes ortogonales, para no dañar ninguna de las capas subyacentes expuestas. Ser capaz de preparar una estructura similar con menos etapas de depósito relaja de forma inmediata los requisitos, o si se desea, en su lugar permite la fabricación de estructuras aún más complejas sin coste adicional.

El procedimiento también ayuda a obtener una mayor homogeneidad de grosor en comparación con la fabricación aditiva secuencial.

30

Debido a que el delineado se realiza con luz, la resolución de las regiones p y n puede mejorarse desde aproximadamente 50 μm , resolución característica de la impresión por inyección de tinta del estado de la técnica, hasta tan sólo 1 μm alcanzable con una etapa fotolitográfica estándar.

A diferencia de los materiales orgánicos de tipo n predominantes, que a menudo no pueden procesarse o manejarse en condiciones atmosféricas normales, los materiales relacionados con esta invención son estables en aire durante semanas y meses, como se demostró preparándolos, manejándolos y almacenándolos en atmósfera normal.

5

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un semiconductor orgánico de tipo n, caracterizado porque el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- 10 a) preparar una película de un semiconductor orgánico de tipo p sobre un sustrato; en la que dicho semiconductor orgánico de tipo p comprende
- una nanoestructura semiconductor de tipo n que varía en un porcentaje en peso entre el 0,1 % y el 60 %, preferentemente un porcentaje en peso entre el 20 % y el 40 %; y

- 15 • una molécula conjugada semiconductor de tipo p; y en la que dicha nanoestructura semiconductor de tipo n está dispersada en la molécula conjugada semiconductor de tipo p; y

- 20 b) irradiar la película obtenida en la etapa (a) mediante radiación UV-VIS con una potencia entre 1 mW/cm² y 100 mW/cm² y un tiempo de exposición de entre 0,1 s y 600 s, preferentemente con una potencia entre 40 mW/cm² y 60 mW/cm² y un tiempo de exposición entre 50 s y 100 s.

25 El procedimiento de la invención comienza con la preparación de una película de un semiconductor orgánico de tipo p que comprende

- una nanoestructura semiconductor de tipo n que varía en un porcentaje en peso entre el 0,1 % y el 60 %; preferentemente un porcentaje en peso entre el 20 % y el 40 %; y

- 30 • una molécula conjugada semiconductor de tipo p;

y en la que la nanoestructura semiconductor de tipo n está dispersada en la molécula conjugada semiconductor de tipo p;

En semiconductores, la conducción eléctrica se explica en términos de portadores mayoritarios y minoritarios de carga eléctrica. En materiales semiconductores de tipo n, los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos, es decir las vacantes que dejan los electrones, son los portadores minoritarios. En materiales semiconductores de tipo p, lo
5 opuesto es cierto: los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones son los portadores minoritarios. El tipo de portador puede determinarse de forma experimental usando, por ejemplo, el efecto Seebeck o el efecto Hall.

En la presente invención, las expresiones “semiconductor orgánico de tipo n y
10 semiconductor orgánico de tipo p” se usan de forma inclusiva, y se refieren a un semiconductor de tipo n y un semiconductor orgánico de tipo p, respectivamente, que comprenden al menos un componente orgánico. Esto no significa excluir componentes inorgánicos adicionales.

15 La expresión “nanoestructura semiconductor de tipo n” se refiere, en el presente documento, a un material que tiene al menos una dimensión por debajo de una longitud de 100 nm, por ejemplo partículas a escala nanométrica, hilos, barras, tubos, fibras, cintas, láminas o laminillas que muestran semiconductividad de tipo n.

20 Ejemplos preferidos de nanoestructuras semiconductoras de tipo n son nanotubos de carbono dopados con N, láminas de grafeno y nanolaminillas de grafeno dopadas con N, nanocintas de grafeno dopadas con N, fullerenos, nanohilos de silicio dopados con fósforo, nanohilohilos a base de telurio tales como nanohilos de Bi_2Te_3 o nanohilos de PbTe , nanohilos a base de óxido de zinc, nanohilos a base de óxido de titanio, y una combinación
25 de los mismos.

La expresión “molécula orgánica conjugada semiconductor de tipo p” se refiere en el presente documento a polímeros conjugados o pequeñas moléculas conjugadas, es decir moléculas orgánicas que contienen sistemas extendidos de electrones π deslocalizados que
30 muestran semiconductividad de tipo p. También incluye subgrupos tales como polielectrolitos y polímeros donadores-aceptores.

Ejemplos de moléculas orgánicas conjugadas semiconductoras de tipo p son polialquiltiofenos, polifluorenos, polianilina (PANI), poliacetileno, polifenilenvinileno (PPV),

tetracianoquinodimetano, tetratriafulvaleno, y una combinación de los mismos. Se prefieren poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(3-dodeciltiofeno-2,5-diilo) (P3DDT) o poli(9,9-dioctilfluoreno).

5 En el semiconductor orgánico de tipo p de la presente invención, la nanoestructura semiconductor de tipo n está dispersada en la molécula conjugada semiconductor de tipo p, de modo que la nanoestructura semiconductor de tipo n percola a través de la molécula conjugada semiconductor de tipo p. La percolación de la nanoestructura semiconductor de tipo n a través de la molécula conjugada semiconductor de tipo p comienza para un porcentaje en peso (concentración de percolación) de aproximadamente el 0,1 %; depende,
10 por ejemplo de la longitud de los nanotubos y el grado de agregación. Para CNT bien dispersados y muy largos, la percolación puede obtenerse para concentraciones realmente bajas de CNT, cercanas al 0,1 %. En una realización preferida del procedimiento de la invención, la nanoestructura semiconductor de tipo n varía en un porcentaje en peso entre el 20 % y el 40 %.

15

La etapa (a) del procedimiento de la invención se refiere a la preparación de una película de un semiconductor orgánico de tipo p sobre un sustrato.

Los sustratos podrían ser rígidos o flexibles.

20

Los sustratos pueden consistir en un vidrio, una cerámica, un metal, madera, un polímero tal como un caucho, un mineral, hormigón, un material celulósico, un material textil tal como algodón, lino, nylon, seda, terciopelo y cuero o tejidos biológicos tales como piel.

25 Ejemplos preferidos de sustratos son sustratos flexibles seleccionados de entre tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), poliidida, polietileno (PE), poliestireno (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), politetrafluoroetileno (PTFE, Teflon), polipropileno (PP), poliuretano (PU), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y una combinación de los mismos.

30 En una realización preferida del procedimiento de la invención, la preparación de una película de un semiconductor orgánico de tipo p sobre un sustrato, es decir, la etapa (a) del procedimiento, comprende las siguientes etapas:

a1) añadir una solución de una molécula conjugada semiconductor de tipo p, que

comprende una molécula conjugada semiconductor de tipo p y un disolvente, a una dispersión de nanoestructura semiconductor de tipo n, que comprende una nanoestructura semiconductor de tipo n y un disolvente;

5 a2) agitar la mezcla obtenida en (a1) a un intervalo de temperatura entre -20 °C y 200 °C; preferentemente a un intervalo de temperatura entre 0 °C y 100 °C,

a3) depositar la solución obtenida en la etapa (a2) sobre un sustrato.

10 En la etapa (a1), la solución de molécula conjugada semiconductor de tipo p comprende una molécula conjugada semiconductor de tipo p tal como se ha definido anteriormente, y un disolvente. Son ejemplos de disolventes clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, cloroformo, tolueno, o-xileno, p-xileno, agua, metanol, etanol e isopropanol.

15

En la etapa (a1), la dispersión de nanoestructura semiconductor de tipo n comprende una nanoestructura semiconductor de tipo n tal como se ha descrito anteriormente y un disolvente. Son ejemplos de disolventes clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, cloroformo, tolueno, o-xileno, p-xileno, agua, metanol,
20 etanol e isopropanol.

La etapa (a1) se refiere a la adición de una solución de molécula conjugada semiconductor de tipo p a una dispersión de nanoestructura semiconductor de tipo n.

25 La etapa (a2) se refiere a la agitación de la mezcla obtenida en (a1) a un intervalo de temperatura entre -20 °C y 200°C, preferentemente entre 0 °C y 100 °C. La agitación, tal como sonicación, es necesaria para dispersar las nanoestructuras semiconductoras de tipo n.

30 La etapa (a3) se refiere al depósito de la solución obtenida en la etapa (a3) sobre un sustrato. Posibles sustratos se han definido anteriormente. Técnicas de depósito preferidas son depósito por goteo, filtración, recubrimiento por inmersión, recubrimiento de navaja, recubrimiento por troquel, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por barra, impresión por serigrafía, impresión por huecograbado, impresión flexográfica o impresión

por inyección de tinta.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa a1'), entre la etapa a1) y la etapa a2), de añadir un tensioactivo a la mezcla obtenida en (a1). El
5 tensioactivo puede ayudar a una mejor dispersión de las nanoestructuras semiconductoras de tipo n.

Una película húmeda se obtiene después de la etapa (a3); en esta realización preferida del
10 procedimiento de la invención, la etapa (b), es decir la irradiación con radiación UV-VIS, se realiza mientras la película esté húmeda.

Preferentemente, la película húmeda obtenida en la etapa (a) tiene un grosor entre 10 μm y
1000 μm , más preferentemente entre 100 μm y 1000 μm .

15 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la etapa (a) comprende las siguientes etapas:

las etapas (a1) a (a3) tal como se ha descrito anteriormente, es decir a1) añadir una
20 solución de la molécula conjugada semiconductoras de tipo p, que comprende una molécula conjugada semiconductoras de tipo p y un disolvente, a una dispersión de nanoestructura semiconductoras de tipo n que comprende una nanoestructura semiconductoras de tipo n y un disolvente; a2) agitar la mezcla obtenida en (a1) a un intervalo de temperatura entre -20°C y 200 °C, preferentemente entre 0 °C y 100 °C, y a3) depositar la solución obtenida en la etapa (a2) sobre un sustrato;

25
y

una etapa a4) de secar la película húmeda obtenida en la etapa (a3) evaporando los
disolventes.

30 Después de la etapa (a4) se obtiene una película seca; esta realización preferida del procedimiento de la invención se refiere a la irradiación de la película seca con radiación UV-VIS.

En una realización preferida, la película seca obtenida tiene un grosor entre 10 nm y 100 μm . Preferentemente, la película seca obtenida en la etapa (a) tiene un grosor entre 1 μm y 10 μm .

- 5 En la presente invención, la expresión “radiación UV-VIS” se refiere a un intervalo de longitud de onda de entre 100 nm y 800 nm. Se prefiere una radiación UV en relación con un intervalo de longitud de onda de entre 200 nm y 350 nm.

10 En una realización preferida, la etapa b) se realiza en presencia de una atmósfera que contiene oxígeno. Luz UV de longitud de onda hasta ~ 250 nm es absorbida en su mayoría por el oxígeno O_2 , de modo que se produce ozono O_3 .

La irradiación de la etapa b) se realiza usando una fuente láser, un diodo o una lámpara. Preferentemente, la irradiación UV-VIS se realiza usando una lámpara.

15

La película húmeda o seca puede exponerse parcial o completamente a radiación UV-VIS. Preferentemente se usa una máscara para exposición parcialmente de la película húmeda o seca a radiación UV-VIS.

20 La irradiación UV-VIS de las películas puede realizarse mediante

- movimiento rotatorio de la fuente de irradiación UV, es decir incluyendo la irradiación desde todas las direcciones angulares; se prefiere la irradiación a 90° (perpendicular a la película); y
- un movimiento vertical y horizontal de la película

25

El semiconductor orgánico de tipo n obtenido mediante el procedimiento de la invención puede usarse como parte de un dispositivo eléctrico o electrónico.

30 Además, el semiconductor orgánico de tipo n obtenido mediante el procedimiento de la invención puede usarse como parte de un generador termoeléctrico.

A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que el entendido habitualmente por un experto en la materia a la que pertenece esta invención. Pueden usarse procedimientos y

materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento en la puesta en práctica de la presente invención. En toda la descripción y las reivindicaciones, la palabra “comprenden” y sus variaciones no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes, o etapas. Objetivos, ventajas y características adicionales de la invención se volverán evidentes para los expertos en la materia tras el examen de la descripción o pueden aprenderse mediante la puesta en práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes de la presente invención.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Microfotografías electrónicas de barrido de la nanoestructura de cuatro nanocompuestos de CNT/P3HT representativos (desde la parte superior izquierda a la parte inferior derecha: CNT al 30 % en peso, CNT al 80 % en peso, CNT al 30 % en peso tratados con ácido y CNT al 30 % en peso tratados con UV durante 60 s). Cantidades variables de haces de CNT y matriz de P3HT son visibles en todas las muestras. Adicionalmente, las muestras al 80 % en peso contienen catalizador de Fe, y en las muestras tratadas con UV, son visibles características similares a recortes (“scrap”).

Figura 2. Topografía AFM de los cuatro nanocompuestos de CNT/P3HT representativos (desde la parte superior izquierda a la parte inferior derecha: CNT al 30 % en peso, CNT al 80 % en peso, CNT al 30 % en peso tratados con ácido y CNT al 30 % en peso tratados con UV durante 60 s) muestra que las muestras al 80 % en peso y tratadas con UV presentan una aspereza considerable.

25

Figura 3. Microfotografía por rayos X de transmisión medida a 399 eV, ligeramente por encima de K_{α} (nitrógeno). Las zonas más oscuras corresponden a una absorción incrementada, debido a la presencia de nitrógeno.

Figura 4. Microfotografía por rayos X de transmisión medida a 520 eV. Las zonas más oscuras corresponden a una absorción incrementada no específica de ningún elemento. En su lugar, estas zonas son indicativas de un mayor grosor de la muestra.

Figura 5. Microfotografía por rayos X de transmisión medida a 707 eV, ligeramente por

encima de L_{α} (hierro). Las zonas más oscuras corresponden a una absorción incrementada causada por la presencia de hierro en la muestra.

Figura 6. Mediciones de AFM conductora de los cuatro nanocompuestos de CNT/P3HT representativos (desde la parte superior izquierda a la parte inferior derecha: CNT al 30 % en peso, CNT al 80 % en peso, CNT al 30 % en peso tratados con ácido y CNT al 30 % en peso tratados con UV durante 60 s). La escala es proporcional al logaritmo de la corriente medida.

Figura 7. Histogramas de las mediciones de AFM conductora de los cuatro nanocompuestos de CNT/P3HT representativos (desde la parte superior izquierda a la parte inferior derecha: CNT al 30 % en peso, CNT al 80 % en peso, CNT al 30 % en peso tratados con ácido y CNT al 30 % en peso tratados con UV durante 60 s). Se relacionan los cuatro picos principales con P3HT degradado (a), P3HT de grado de dopaje creciente (b, c) y CNT (d).

Figura 8. Dependencia de propiedades termoeléctricas de la concentración de CNT para CNT tal como se sintetizan (círculos en negro, línea continua) y CNT tratados con ácido (cuadrados en blanco, línea discontinua).

Figura 9. Fotografía de un primer prototipo de dispositivo fabricado a partir de cinco pares p-n hechas de compuestos al 20 % en peso de CNT y al 80 % en peso sobre sustrato de PET. El dispositivo suministra una tensión de Seebeck de $\sim 170 \mu\text{V/K}$.

Figura 10. Propiedades de la muestra después de la irradiación UV durante el depósito. (a) coeficiente de Seebeck frente a duración del tratamiento UV para muestras que contienen el 20 % en peso de CNT (triángulos en blanco) y el CNT al 30 % en peso (círculos en negro). Las líneas sirven como guía para el ojo. Las barras de error representan la desviación estándar.

(b) Absorbancia normalizada (líneas de puntos-discontinuas) y espectros de PL (líneas continuas) de muestras de CNT al 20 % en peso que han sido irradiadas durante intervalos de tiempo.

Figura 11. Microfotografías ópticas de compuesto de CNT al 30 % en peso tal como se

preparó (a), y después de 60 s (b), 150 s(c) y 240 s (d) de irradiación UV. La barra de escala es de 200 μm .

Figura 12. Espectros de Raman de muestras de CNT al 30 % en peso antes (círculos en blanco) y después de 60 s de irradiación UV (cuadrados en blanco), y para una muestra de CNT al 70% en peso (triángulos en blanco). Se relacionan los picos marcados a aproximadamente 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} con la banda D y la G de los CNT, y el pico a aproximadamente 1450 cm^{-1} con el modo de elongación C=C simétrico de P3HT.

Figura 13. Dependencia de la conductividad eléctrica de la duración del tratamiento UV para muestras al 20 % en peso (triángulos en blanco) y al 30 % en peso (círculos en negro). Las barras de error representan la desviación estándar.

Figura 14. Espectros de FTIR medidos mediante espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (ATR) de soluciones de P3HT que han sido tratadas con UV durante diferentes cantidades de tiempo (a, b) y un resumen de alturas de pico relativas representadas gráficamente frente al tiempo (c)

Figura 15. Fabricación y aplicaciones propuestas de la geometría de un dispositivo en el cual se saca provecho de las ventajas del material presentado. Las diferentes capas se indican como sustrato (s), interconexión eléctricamente conductora (c), película húmeda de solución de tipo p (p1), película húmeda de solución tratada con UV (n1), película de tipo p seca (p2), película de tipo n seca (n2).

Figura 16. Corriente de salida (símbolos en blanco) y potencia de salida (símbolos en negro) para el dispositivo con 15 pares de ramas mostrado en la figura 14.

Figura 17. Estabilidad de la conductividad eléctrica σ (símbolos en blanco) y el coeficiente de Seebeck S (símbolos en negro) a lo largo del tiempo.

30

EJEMPLOS**Preparación de compuestos de CNT/P3HT**5 *Materiales:*

Nanotubos de carbono de paredes múltiples dopados con nitrógeno se sintetizaron a partir de carga de alimentación de una solución saturada de acetonitrilo/ferroceno mediante deposición de vapor químico (CVD). Los CNT contienen aproximadamente el 7 % en peso
10 de nitrógeno, según lo determinado mediante análisis EELS/STEM.

Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diilo) (P3HT, $M_w \sim 97 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n \sim 2,4$, regioregularidad > 90%), orto-diclorobenceno (oDCB) (99% ReagentPlus) y cloroformo (> 99,9% CHROMASOLV) se obtuvieron de Sigma Aldrich.

15

Preparación de la muestra.

Se dispersaron CNT en oDCB a una concentración de 1 gl^{-1} y se sonicaron en agua con hielo durante 60 min (JP Selecta Ultrasons 50W). Se disolvió P3HT en cloroformo a una
20 concentración de 20 gl^{-1} y se añadió una cantidad apropiada en tres etapas a la dispersión de CNT, para crear una mezcla con la concentración de CNT deseada. Después de cada adición, la mezcla se sonicó 30 min adicionales en agua con hielo. Después de un día, puede observarse un precipitado de carbono residual no disuelto y CNT sedimentados, la solución restante fue estable durante meses.

25

1,5 ml de solución se depositaron por goteo sobre sustratos de PET y se dejaron evaporar. Algunas muestras se irradiaron con 50 mWcm^{-2} de luz UV directamente después del depósito de solución en un aparato Jelight UVO-Cleaner 42.

30 **Caracterización de compuestos de CNT/P3HT***Técnicas:*

Caracterización eléctrica. El coeficiente de Seebeck se midió a 300 K y condiciones

atmosféricas ambientales con un instrumento SB1000 equipado con un controlador de temperatura K2000 de MMR Technologies usando una carga térmica de aproximadamente 1-2 K y un alambre de constantán como referencia interna. Para cada composición, se midieron seis muestras pequeñas de 5 mm por 1 mm de dos películas preparadas de forma independiente; cada medición se repitió 10 veces. Las muestras se pusieron en contacto con pasta de plata de Agar Scientific.

Las mediciones de conductividad eléctrica se realizaron en muestras diferentes del mismo lote. Se colocaron cuatro contactos de pasta de plata en las esquinas de las muestras de 1 cm por 1 cm. La conductividad se midió con un sistema de medición Ecopia HMS-5000 Hall, usando el método de van der Pauw.

Conductividad térmica volumétrica. Se prepararon muestras para mediciones de conductividad térmica (1) solidificando material de CNT de 1 gl^{-1} combinados en ODCB y P3HT de 20 gl^{-1} en soluciones de CHCl_3 , (2) compactando el material a temperatura ambiente y una presión de 18,5 kNcm^{-2} para formar dos pastillas de material comprimido redondas idénticas con un diámetro de 13 mm, y (3) comprimiendo las pastillas en una prensa a 150 °C y a una presión de menos de 7,4 kNcm^{-2} . La densidad se estimó midiendo el volumen y el peso de las pastillas de material comprimido. La capacidad calorífica y la difusividad térmica se midieron a temperatura ambiente con un equipo TPS 2500 S de Hotdisk AB usando un modelo isotrópico.

Caracterización física. El grosor de la muestra se midió usando un perfilómetro óptico de superficie KLA Tencor MicroXAM-100 para muestras con CNT al 50 % en peso y por debajo. Muestras con una concentración de CNT mayor se midieron usando un perfilómetro KLA Tencor P16+. El grosor de la muestra variaba entre 15 μm y 0,8 μm , dependiendo de la concentración de solución total. Para compuestos con elevado % en peso de CNT, las muestras contienen una cantidad significativa de vacíos y, en consecuencia, la cantidad total de material se sobreestima.

Caracterización óptica. Los espectros de transmisión de las muestras se midieron usando un elipsómetro GES-5E de Sopralab. Los espectros de Raman y fotoluminiscencia se midieron en configuración de retrodispersión con un espectrómetro LabRam HR800 (Horiba JobinYvon) acoplado a un microscopio confocal Olympus, usando longitudes de onda de

excitación de 514 nm y 633 nm. Se tomaron microfotografías ópticas usando un microscopio óptico Olympus BX51 y una cámara digital de microscopio DP20.

5 *Caracterización estructural.* Se llevó a cabo microscopía electrónica de barrido usando un FEI Quanta 200 FEG. La microscopía de fuerza atómica (AFM) y AFM de detección de corriente se midieron usando un instrumento Agilent 5500LS con una punta de platino macizo de Rocky Mountain Nanotechnology. Se llevó a cabo TXM en la línea del haz MISTRAL en el sincrotrón ALBA. Para esto, las muestras se depositaron por goteo sobre rejillas de cobre.

10

Resultados

Se prepararon compuestos con diferentes estequiometrías, y tratamientos posteriores. La tabla 1 muestra las composiciones y tratamientos aplicados a cada compuesto.

15

Tabla 1:

Compuestos
CNT al 2,5; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80 % en peso
CNT tratados con ácido al 5; 30; 50; 70 % en peso
Compuestos irradiados con UV durante 20, 40, 60, 80 segundos al 20 % en peso
Compuestos irradiados con UV durante 10, 20, 30, 40, 50 60, 70, 80, 90, 120, 150 y 240 segundos al 30 % en peso

Se seleccionaron cuatro compuestos de CNT/P3HT representativos y se resumen en la tabla 2.

20

Tabla 2: Compuestos de CNT/P3HT representativos:

(a) CNT al 30 % en peso	(b) CNT al 80 % en peso
(c) CNT tratados con ácido al 30 % en peso	(d) CNT tratados con UV durante 60 s al 30 % en peso

La figura 1 muestra las microfotografías electrónicas de barrido de la nanoestructura de cuatro nanocompuestos de CNT/P3HT representativos dada en la tabla 2 (desde la parte superior izquierda a la parte inferior derecha: (a) CNT al 30 % en peso, (b) CNT al 80 % en peso, (c) CNT al 30 % en peso tratados con ácido, y (d) CNT al 30 % en peso tratados con UV durante 60 s). Cantidades variables de haces de CNT y matriz de P3HT son visibles en todas las muestras. Adicionalmente, las muestras al 80 % en peso contienen catalizador de hierro Fe, y en las muestras tratadas con UV, son visibles características similares a residuos.

10 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de compuestos de P3HT y CNT de paredes múltiples dopados con nitrógeno con bajo contenido de CNT (c ~30 % en peso) aparecen bien dispersas, mientras que las muestras con alto contenido de CNT (c CNT a ~80 % en peso) muestran aglomeración (figura 1a). En todos los casos, se observan estructuras fibrilares gruesas con un diámetro de 90 ± 30 nm, que son probablemente haces de CNT envueltos con polímero.

La figura 2 muestra topografía AFM de los cuatro nanocompuestos de CNT/P3HT representativos (desde la parte superior izquierda a la parte inferior derecha: CNT al 30 % en peso, CNT al 80 % en peso, CNT al 30 % en peso tratados con ácido y CNT al 30 % en peso tratados con UV durante 60 s) muestra que las muestras al 80 % en peso y tratadas con UV exhiben una aspereza considerable.

Además, las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) revelan un incremento de la rugosidad superficial con contenido de CNT creciente (figura 2). Las películas resultantes muestran claramente una fina estructura fibrilar con un diámetro del haz promedio de 55 ± 15 nm, que es significativamente más pequeño que para las muestras con alto contenido de CNT (figura 1 y 2).

Las figuras 3, 4 y 5 muestran microfotografías por rayos X de transmisión medidas a 399 eV, 520 eV y 707 eV, respectivamente. Las mediciones representadas en la figura 3 están ligeramente por encima del borde de absorción K_{α} (nitrógeno). Las zonas más oscuras corresponden a una absorción incrementada, debido a la presencia de nitrógeno. Las zonas más oscuras mostradas en la figura 4 corresponden a una mayor absorción no específica de ningún elemento. Son indicativas, en su lugar, de un mayor espesor (local) de la muestra.

Las mediciones representadas en la figura 5 están ligeramente por encima del borde de absorción L_{α} (hierro). Las zonas más oscuras corresponden a una absorción incrementada causada por hierro presente en la muestra.

- 5 Se emplea microscopía por rayos X de transmisión (TXM) para confirmar que los CNT están distribuidos de forma homogénea por todo el grosor de la película, así como sobre la superficie (figura 3, 4 y 5). La TXM también revela la presencia de grumos ricos en hierro en la muestra, es decir, residuos de la síntesis de CNT.
- 10 La figura 6 muestra las mediciones de AFM en modo conductor eléctrico de los cuatro nanocompuestos de CNT/P3HT representativos (desde la parte superior izquierda a la parte inferior derecha: CNT al 30 % en peso, CNT al 80 % en peso, CNT al 30 % en peso tratados con ácido y CNT al 30 % en peso tratados con UV durante 60 s) y la figura 7 los histogramas de dichas mediciones de AFM en modo conductor. Los cuatro picos principales están
- 15 relacionados con P3HT degradado (a), P3HT con grado de dopaje creciente (b, c) y CNT (d). Eléctricamente, los compuestos consisten en regiones ricas en CNT altamente conductoras rodeadas por regiones ricas en polímeros que muestran una conductividad alrededor de cuatro órdenes de magnitud más baja (figura 6 y 7).
- 20 La figura 8 muestra la dependencia de propiedades termoeléctricas en función de la concentración de CNT para tal como se sintetizaron (círculos en negro, línea continua) y para CNT tratados con ácido (cuadrados en blanco, línea discontinua).

(a) La conductividad eléctrica σ exhibe un comportamiento percolativo, que corresponde al

25 incremento en varios órdenes de magnitud en el momento de adición de un poco de % en peso de CNT. A un elevado contenido de CNT, se observa una caída de σ para CNT tal como se sintetizaron. La línea de puntos bosqueja el comportamiento esperado para compuestos similares preparados a partir de CNT normales, no dopados.

30 (b) De forma correspondiente, S disminuye de manera constante con el incremento de la concentración de CNT, y cambia su signo a valores negativos a una concentración c_s del 40 % en peso. Para concentraciones de CNT más elevadas, S se satura a aproximadamente $-10 \mu\text{VK}^{-1}$. Para los CNT tratados con ácido, S es independiente de la concentración de CNT en el intervalo investigado. El diagrama añadido muestra el intervalo de composición medido

completo.

(c) Factor de potencia resultante $S^2\sigma$. Para CNT tal como se sintetizaron, dos regiones son evidentes, una por debajo de c_s , donde el compuesto tiene propiedades de tipo p, y otra por encima de c_s , donde el material es de tipo n.

(d) Intensidad de PL promediada entre 675 nm y 725 nm, para muestras excitadas a 514 nm. El diagrama añadido muestra dos espectros representativos con $c = 0\%$ en peso y $c = 80\%$ en peso. Las barras de error indican la desviación estándar para un muestreo de 2 lotes de 6 muestras cada uno.

Macroscópicamente, las películas depositadas por goteo sobre sustratos de PET presentan un comportamiento eléctricamente percolante en función del contenido de CNT, con un umbral de percolación alrededor de $c_p \sim 3,5\%$ en peso (figura 8a). Este umbral apunta a nanotubos de carbono relativamente bien dispersados, de acuerdo con los datos de SEM, AFM y TXM mostrados en la figura 1.

Para materiales termoeléctricos se usa normalmente como referencia la figura de mérito adimensional $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, donde S es el coeficiente de Seebeck ($S > 0$ para semiconductores de tipo p y < 0 para de tipo n), σ la conductividad eléctrica, κ la conductividad térmica, y T la temperatura absoluta promedio.

La σ macroscópica también se incrementa bruscamente, en este caso en cinco órdenes de magnitud, cuando se compara el polímero puro y los compuestos con fracciones de peso por encima de la percolación. Curiosamente, el coeficiente de Seebeck varía desde el del polímero puro ($\sim 1000 \mu\text{VK}^{-1}$) al de los CNT ($\sim -10 \mu\text{VK}^{-1}$) y se correlaciona bien con el umbral de percolación observado para σ (figura 8b). Sorprendentemente, a aproximadamente $c_s \sim$ contenido de CNT al 40% en peso, el coeficiente de Seebeck cambia de signo. El factor de potencia correspondiente tiene dos regímenes, por consiguiente, separados por un valor de cero. Pueden fabricarse módulos sencillos usando estos compuestos, con ramas p con $c = 20\%$ en peso, y ramas n con $c = 80\%$ en peso. Un ejemplo que consiste en cinco pares de dichas ramas se muestra en la figura 9 y suministra una termotensión de $170 \mu\text{VK}^{-1}$ que es cercana a la suma de los coeficientes de Seebeck de las ramas constituyentes.

Dado que $c_p \ll c_s$, los portadores mayoritarios para CNT a $c \sim 25\%$ en peso son huecos, o, en otras palabras, los huecos están siendo transportados a través de los CNT, que es la parte eléctricamente más conductora del compuesto. P3HT está dopando eficazmente los CNT. Esto está apoyado por experimentos de inactivación de la fotoluminiscencia (PL) (figura 8d),
 5 que indican que existe una fuerte transferencia de carga fotoinducida entre P3HT y CNT.

La fenomenología observada puede explicarse bien en términos de un modelo sencillo de bandas, que supone que los CNT semiconductores están siendo codopados, por un lado, mediante átomos de nitrógeno incorporados de forma sustitutiva, y por otro lado, por P3HT
 10 adsorbido sobre la superficie de los CNT. El nivel de Fermi y por ende la densidad de portadores de carga mayoritarios son determinados a continuación por la cantidad específica de dopantes. Además, estos compuestos muestran termocromía en solución cuando se calientan. Tras incrementar la temperatura, la solución del compuesto pasa de un púrpura oscuro característico, indicativo de P3HT cristalino y/o apilado en dirección de los
 15 orbitales π , a la coloración naranja brillante asociada con P3HT bien disuelto (amorfo/aislado). Desafortunadamente, este cambio no es conservado a través de la transición a la película seca, dado que no se observan cambios de las propiedades termoeléctricas. A la inversa, una solución de P3HT de referencia no muestra ningún cambio durante la preparación y el posterior calentamiento.

20

Para muestras que fueron irradiadas con UV mientras se secaban usando una lámpara de vapor de mercurio a baja presión, el coeficiente de Seebeck disminuye de forma continua en función del tiempo de irradiación para las muestras investigadas, que contienen CNT al 20
 25 % en peso y al 30 % en peso (figura 10a). Para las muestras al 30 % en peso, S se vuelve negativo después de 60 s de irradiación UV.

Para entender el impacto de la irradiación UV sobre las propiedades termoeléctricas, a continuación se investigó su efecto sobre las propiedades estructurales y ópticas de los compuestos.

30

La microscopía óptica indica que tiempos de exposición largos (≥ 120 s) producen muestras visiblemente degradadas (figura 11).

AFM también sugiere un incremento de la rugosidad superficial (figura 2), mientras que SEM

pone de manifiesto la aparición de pequeños recortes rizados (figura 1), que son eléctricamente aislantes (figura 6 y 7), que se atribuyen a polímero degradado.

Los resultados de dispersión Raman sugieren que la luz UV no tiene ningún efecto negativo sobre los CNT (según lo medido mediante la relación de las bandas D y G, figura 12). En general, tiempos de exposición largos degradan claramente las muestras y, como resultado, la conductividad eléctrica macroscópica también disminuye ligeramente (figura 13).

La figura 10b muestra la absorción normalizada y las intensidades de PL de cuatro muestras irradiadas durante 0 s, 60 s, 150 s y 240 s. La degradación mencionada anteriormente se ve en este caso como una absorción con desplazamiento hacia el azul, que probablemente se produce debido a la reducción de la longitud de conjugación del polímero. La inactivación de la PL que se describió anteriormente es, en el momento de la irradiación UV, mucho menos pronunciada, demostrando un menor grado de transferencia de carga entre cadenas poliméricas degradadas y CNT, con el concomitante menor grado de dopaje p de los CNT.

La figura 10b también muestra que existen dos regímenes claros: para tiempos de exposición bajos (<60 s), existe poca degradación del polímero (sin fotoblanqueo, sin absorción con desplazamiento hacia el azul, alto grado de inactivación de la PL) sino un fuerte cambio de las propiedades electrónicas, tal como se observa mediante el cambio del signo de Seebeck. En su lugar, tiempos de exposición largos (>120 s) dan como resultado la completa degradación del polímero con fuertes efectos negativos sobre las propiedades electrónicas también. Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) mostrados en la figura 14 respaldan esta observación, y proporcionan indicios de que el tratamiento por UV ataca tanto a los dobles enlaces de carbono del anillo tiofeno, como las cadenas laterales de alquilo, influyendo en el dopaje no solamente reduciendo la conjugación, sino también alterando la interacción CNT-P3HT.

Los picos característicos de P3HT están relacionados con excitaciones de los grupos =C-H (3055 cm^{-1}), C-H₂ (2924 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} , 1454 cm^{-1}), C-H₃ (2954 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} , 1377 cm^{-1}) y los enlaces del anillo tiofeno C=C (1560 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} , 1460 cm^{-1}). Una ligera disminución de la absorción de estos modos se observa con tiempo de tratamiento por UV creciente (a, c). Esta disminución es más pronunciada para duraciones de tratamiento más prolongadas (b, c). Sin embargo, entonces se observa un efecto adicional debido al

disolvente.

Se realizó un módulo termoeléctrico fabricado a partir de una única solución con ramas p y n (irradiada con UV). La figura 15 ilustra un prototipo de módulo termoeléctrico y algunas
5 aplicaciones previstas que se implementan a través de una geometría toroidal del módulo.

La fabricación se detalla en la figura 15. En primer lugar, una capa húmeda uniforme del compuesto se deposita sobre un sustrato (s), y parte de ésta es irradiada con UV durante el secado, dando como resultado una película húmeda sin tratamiento (p1) y una película
10 húmeda que recibió tratamiento por UV (n1). En segundo lugar, las ramas individuales (p2, n2) de la película seca se definen mediante cortes apropiados. Se conectaron ramas de tipo p y n con un conductor eléctrico (c) para reforzar la región puente. A continuación, el dispositivo se pliega en una espiral, y pares adyacentes se conectan eléctricamente en serie depositando contactos (c). Por último, los extremos de esta espiral se unen para formar un
15 toro. Posibles aplicaciones para esta geometría están en forma de un único toro, una espiral extendida y un brazalete.

Cuando un lado de este módulo que comprende 15 ramas dobles (termopares) se une a un vaso lleno de agua con hielo, dejando el otro lado a temperatura ambiente, se genera una
20 tensión de 5 mV que corresponde a $217,4 \mu\text{VK}^{-1}$ o $14,5 \mu\text{V K}^{-1}$ por par. Una representación gráfica de la corriente y la potencia de salida frente a la tensión se proporciona en la figura 16. El módulo suministra $\sim 2 \text{ nA}$ a 5 mV de tensión de Seebeck. Una geometría alternativa puede permitir conectar un mayor número de ramas para recoger, por ejemplo, calor residual de una tubería. Para esto, la propia espiral puede enrollarse en otra espiral más.

25

De forma importante, se midió la conductividad térmica de bulto en muestras seleccionadas y se verifica que κ solamente se incrementa ligeramente de $0,29 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para P3HT puro a $0,55 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para un compuesto a $c = 80 \%$ en peso (véase la tabla 3). Los valores de ZT no optimizados varían. Entonces, de aproximadamente 10^{-3} a 10^{-5} para el compuesto de tipo
30 p y de tipo n, respectivamente.

Todas las muestras se prepararon, se midieron y se almacenaron en condiciones atmosféricas normales. La figura 17 muestra los resultados de mediciones eléctricas repetidas llevadas a cabo durante un periodo de hasta 600 días. Para los compuestos de

tipo n, la conductividad se estabilizó al 41 % del valor inicial, con muestras tanto con un elevado contenido de CNT como tratadas con UV, ambas siguiendo una tendencia similar. El coeficiente de Seebeck negativo de cada muestra de tipo n se mantuvo estable y sin cambios significativos observados después de 240 días. En la misma cantidad de tiempo, el coeficiente de Seebeck de muestras de tipo p disminuyó hasta el 40 % del valor inicial y la conductividad eléctrica hasta el 11 % del valor inicial.

Tabla 3. Propiedades medidas usadas para determinar la conductividad térmica κ de muestras de P3HT-CNT tipo pastillas de 13 mm de diámetro.

10

	Densidad ρ [g cm ⁻³]	Calor específico C_p [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	Difusividad térmica α [mm ² s ⁻¹]	Conductividad térmica κ [Wm ⁻¹ K ⁻¹]
P3HT puro	1,05 ± 0,01	1496,79 ± 14,77	0,18 ± 0,00	0,29 ± 0,01
CNT al 30 % en peso	1,17 ± 0,01	1193,52 ± 2,08	0,35 ± 0,01	0,49 ± 0,02
CNT al 30 % en peso tratados con ácido	1,13 ± 0,01	1233,62 ± 3,78	0,29 ± 0,00	0,40 ± 0,03
CNT al 80 % en peso	1,21 ± 0,01	947,72 ± 1,90	0,48 ± 0,01	0,55 ± 0,04

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de un semiconductor orgánico de tipo n caracterizado porque el procedimiento comprende las siguientes etapas:
- 5 a) preparar una película de un semiconductor orgánico de tipo p sobre un sustrato en la que dicho semiconductor orgánico de tipo p comprende
- una nanoestructura semiconductor de tipo n que varía en un porcentaje en peso entre el 0,1 % y el 60 %; y
 - una molécula conjugada semiconductor de tipo p;
- 10 y en la que dicha nanoestructura semiconductor de tipo n está dispersada en la molécula conjugada semiconductor de tipo p; y
- b) irradiar la película obtenida en la etapa (a) mediante radiación UV-VIS con una potencia entre 1 mW/cm² y 100 mW/cm² y un tiempo de exposición de entre 0,1 s y 600 s.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la nanoestructura semiconductor de tipo n se selecciona de entre la lista que consiste en nanotubos de carbono dopados con N, láminas de grafeno y nanolaminillas de grafito dopadas con N, nanocintas de grafeno dopadas con N, fullerenos, nanohilos de silicio dopados con fósforo, nanohilos a base de telurio tales como nanohilos de Bi₂Te₃ o nanohilos de PbTe, nanohilos a
- 20 base de óxido de zinc, nanohilos a base de óxido de titanio, y una combinación de los mismos.
3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la molécula orgánica conjugada semiconductor de tipo p se selecciona de entre
- 25 polialquiltiofenos, polifluorenos, polianilina, poliacetileno, polifenilenvinileno, tetracianoquinodimetano, tetratiafulvaleno y una combinación de los mismos.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la molécula orgánica conjugada semiconductor de tipo p es poli(3-hexiltiofeno), poli(3-dodeciltiofeno-2,5-diilo) o
- 30 poli(9,9-dioctilfluoreno).
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la nanoestructura semiconductor de tipo n varía en un porcentaje en peso de entre el 20 % y el 40 %.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el sustrato es flexible y en el que el sustrato se selecciona de entre tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, poliimida, polietileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo),
5 politetrafluoroetileno, polipropileno, poliuretano, fluoruro de polivinilideno y una combinación de los mismos.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa a) comprende las siguientes etapas:

10

a1) añadir una solución de molécula conjugada semiconductor de tipo p que comprende una molécula conjugada semiconductor de tipo p y un disolvente, a una dispersión de nanoestructura semiconductor de tipo n que comprende una nanoestructura semiconductor de tipo n y un disolvente;

15

a2) agitar la mezcla obtenida en (a1) a un intervalo de temperatura entre -20 °C y 200 °C; y
a3) depositar la solución obtenida en la etapa (a2) sobre un sustrato.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la etapa (a2) se realiza a un intervalo de temperatura entre 0 °C y 100 °C.

20

9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque comprende una etapa a1'), entre la etapa a1) y la etapa a2), de añadir un tensioactivo a la mezcla obtenida en (a1).

25

10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la película húmeda obtenida en la etapa (a3) tiene un grosor entre 10 μm y 1000 μm.

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la película húmeda obtenida en la etapa (a3) tiene un grosor entre 100 μm y 1000 μm.

30

12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa a) comprende las siguientes etapas:

etapas (a1) a (a3) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7; y

una etapa (a4) de secar la película húmeda obtenida en la etapa (a3) evaporando los

disolventes.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la película seca obtenida en la etapa (a4) tiene un grosor entre 10 nm y 100 μm ,

5

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la película seca obtenida en la etapa (a) tiene un grosor entre 1 μm y 10 μm .

15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la etapa (b) se realiza mediante radiación UV-VIS con una potencia entre 40 mW/cm^2 y 60 mW/cm^2 y un tiempo de exposición de entre 50 s y 100 s.

10

16. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la etapa (b) se realiza en presencia de una atmósfera que contiene oxígeno.

15

17. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la etapa (b) se realiza usando una fuente láser, un diodo o una lámpara.

FIG.1

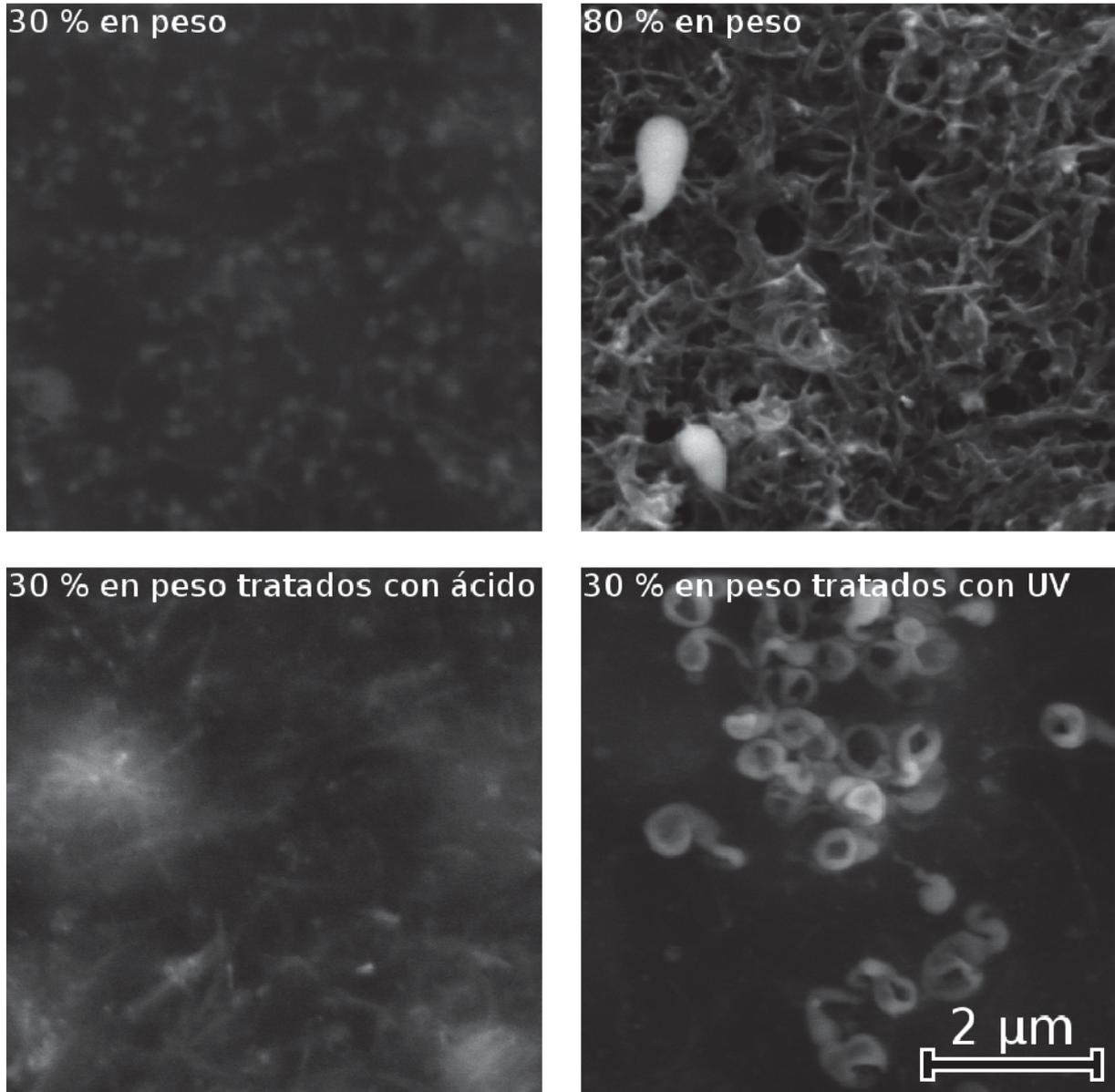


FIG. 2

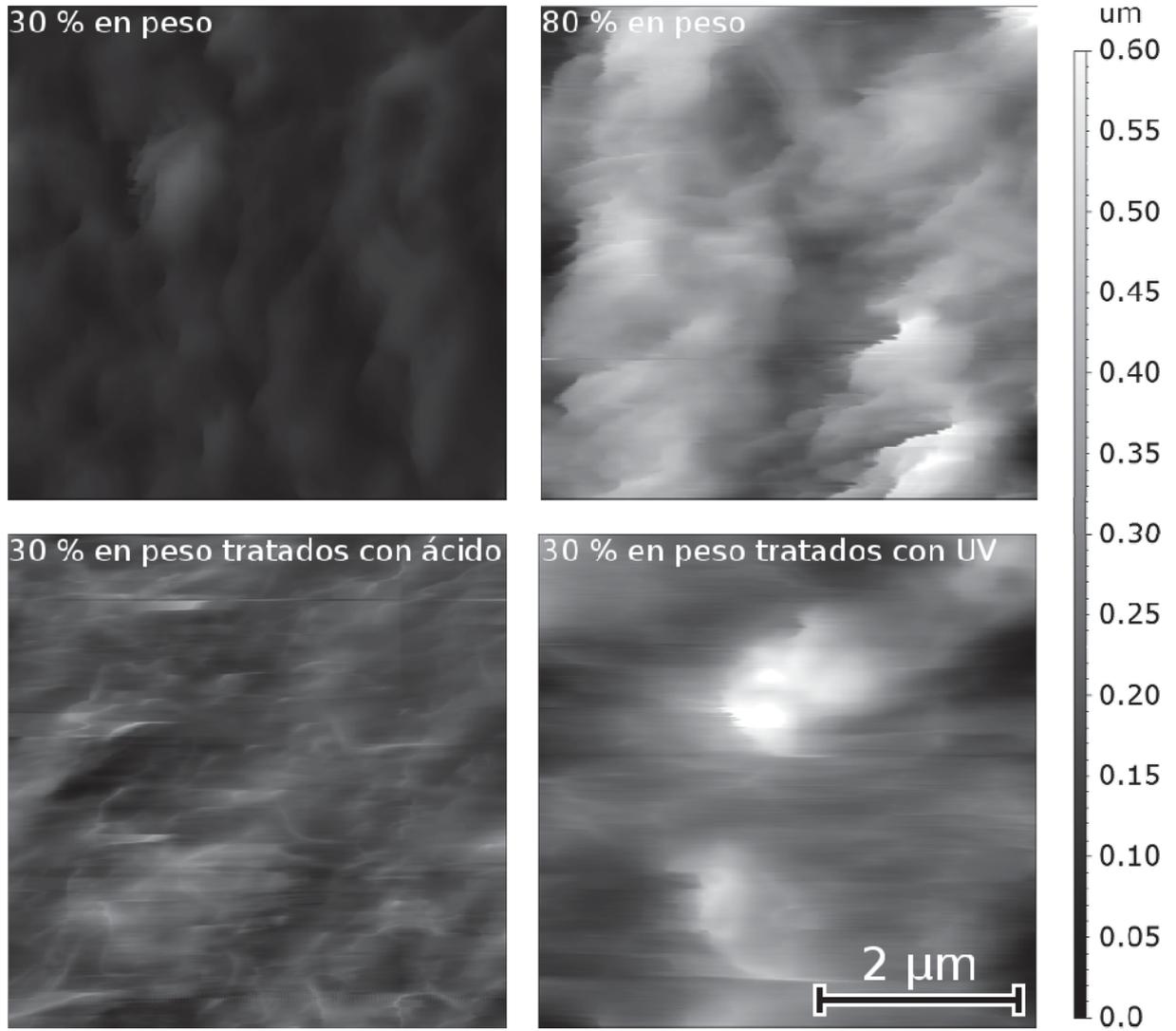


FIG. 3

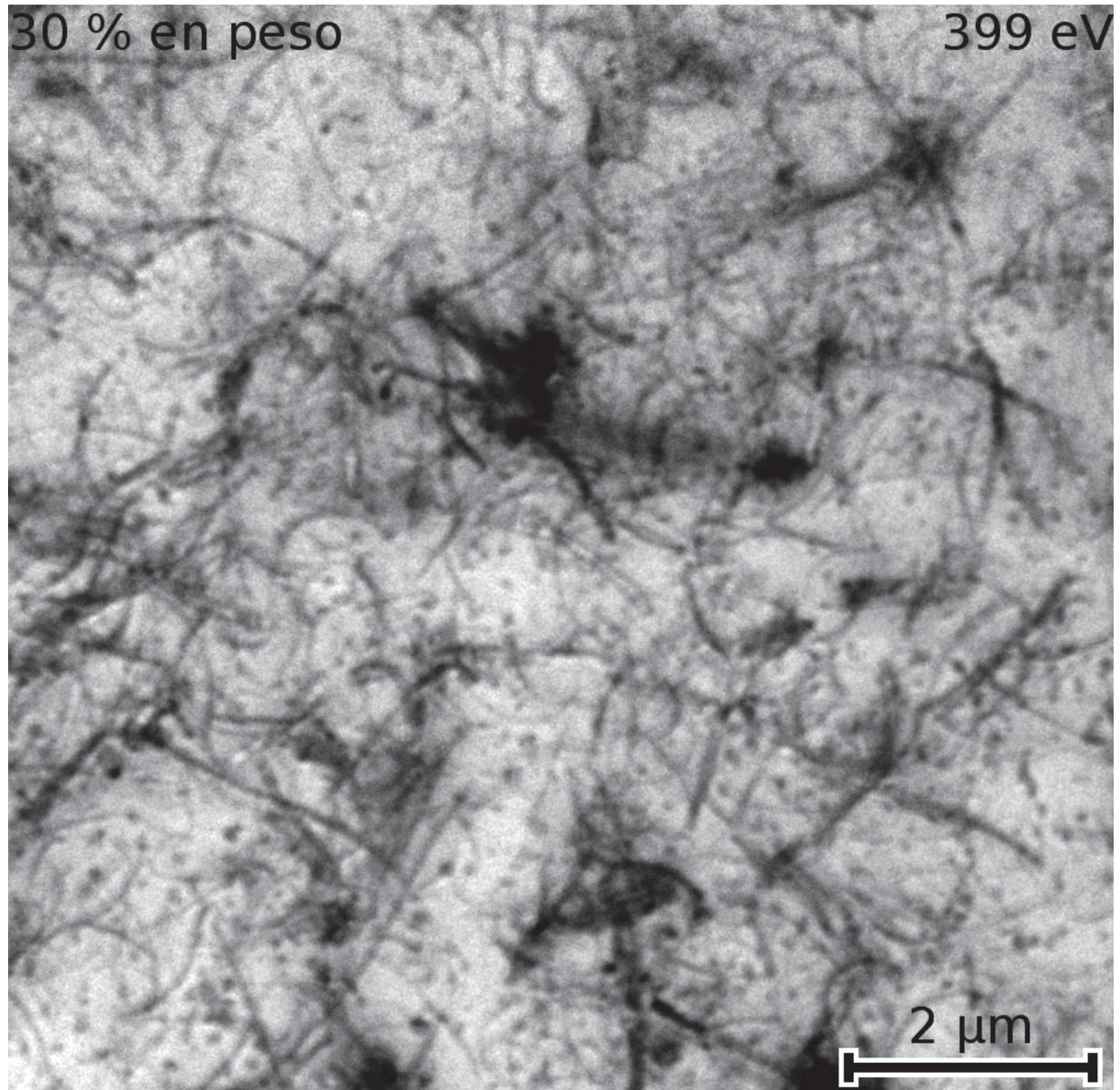


FIG. 4

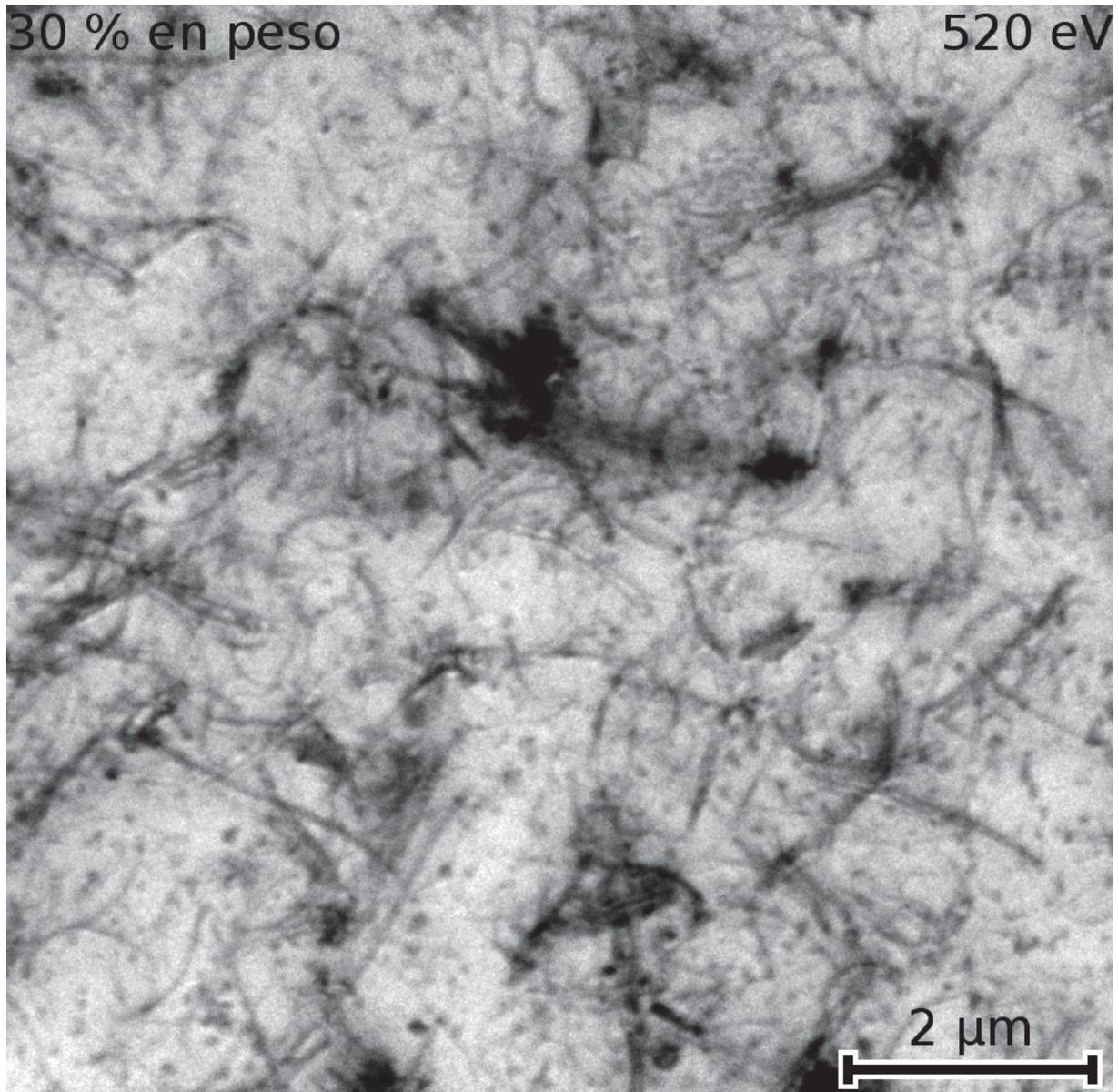


FIG. 5

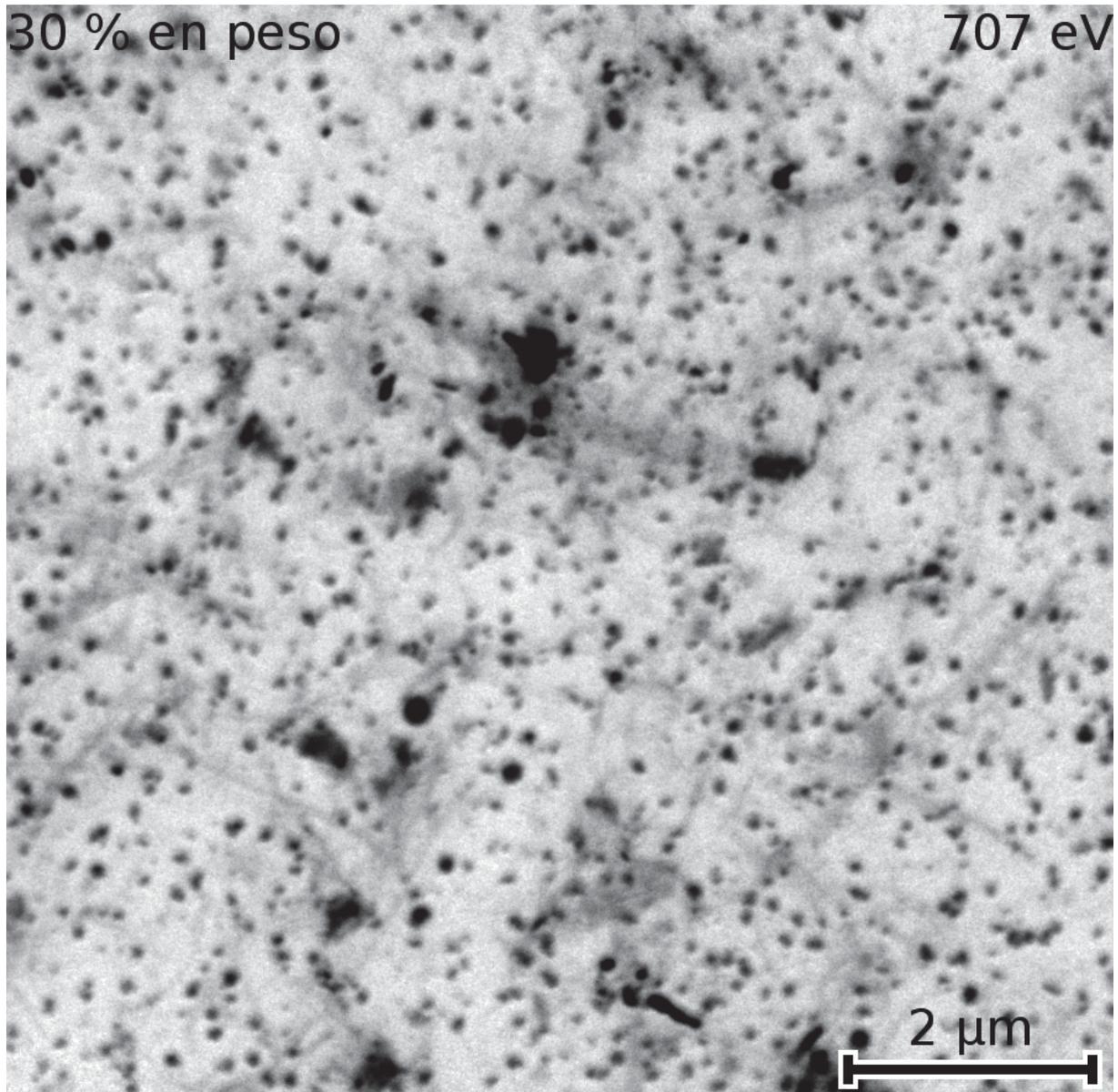


FIG. 6

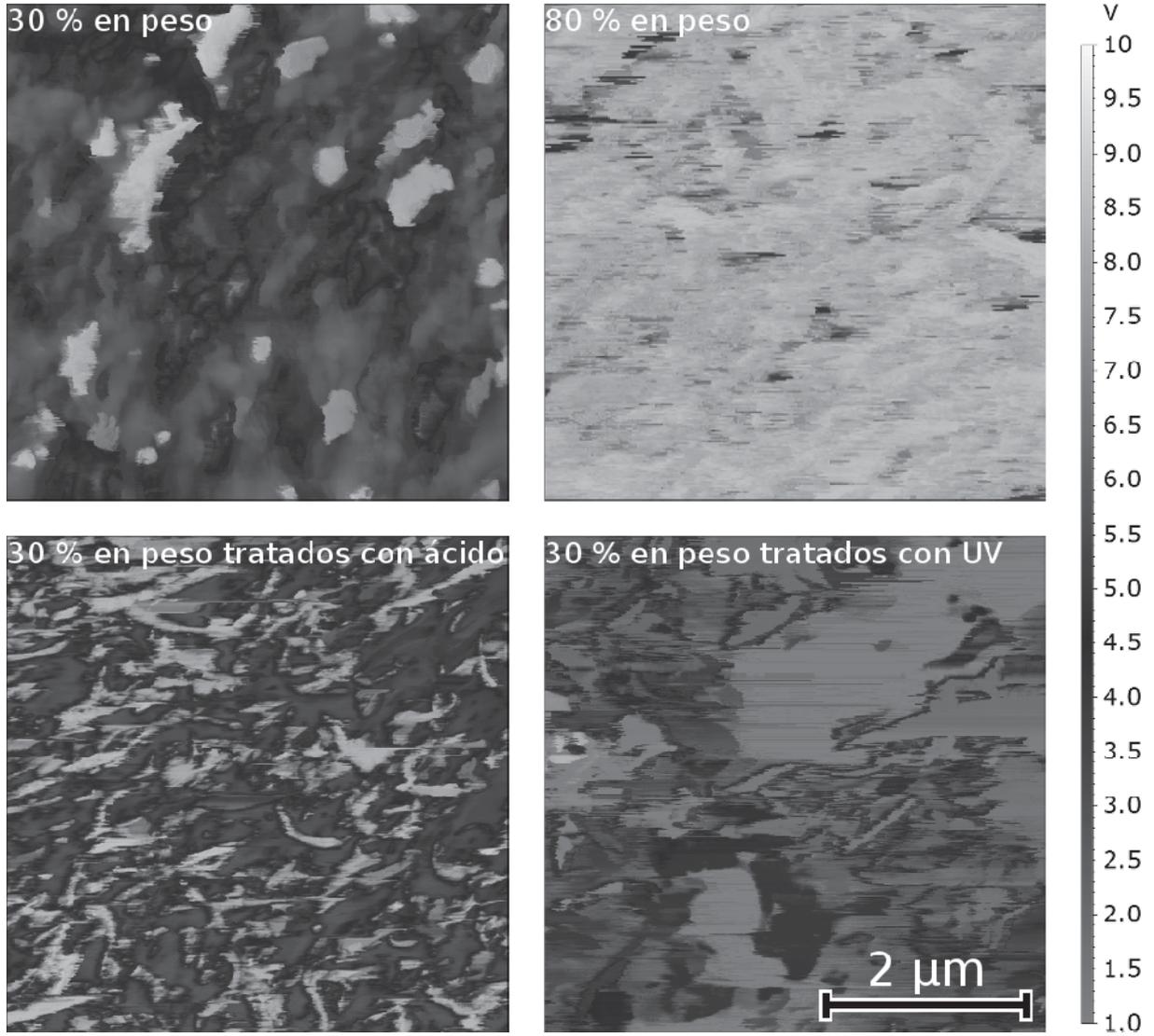


FIG. 7

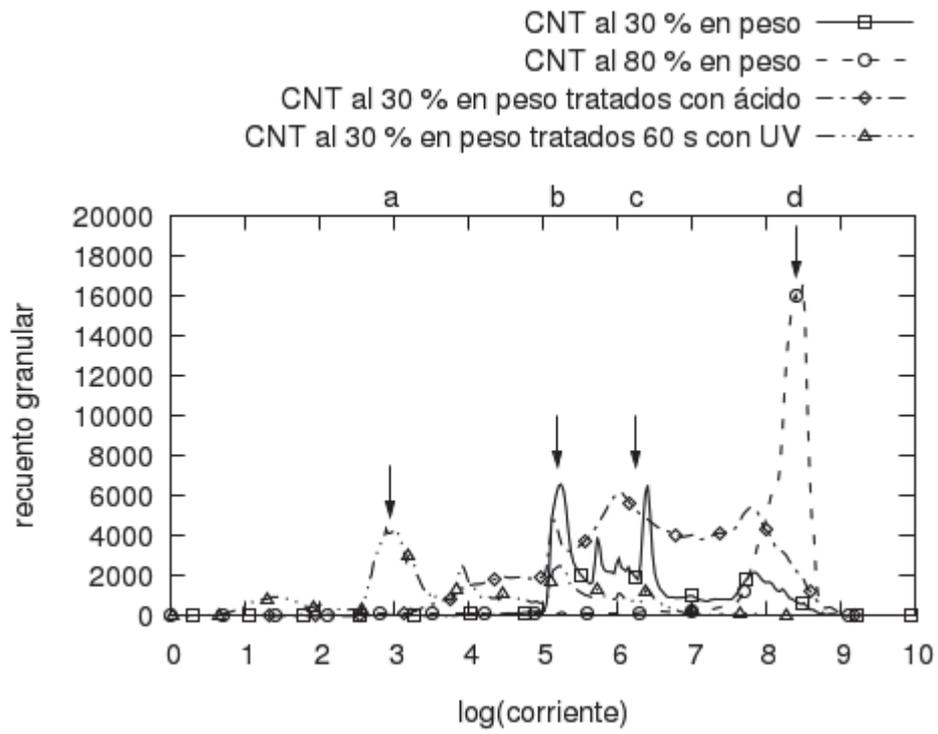


FIG. 8

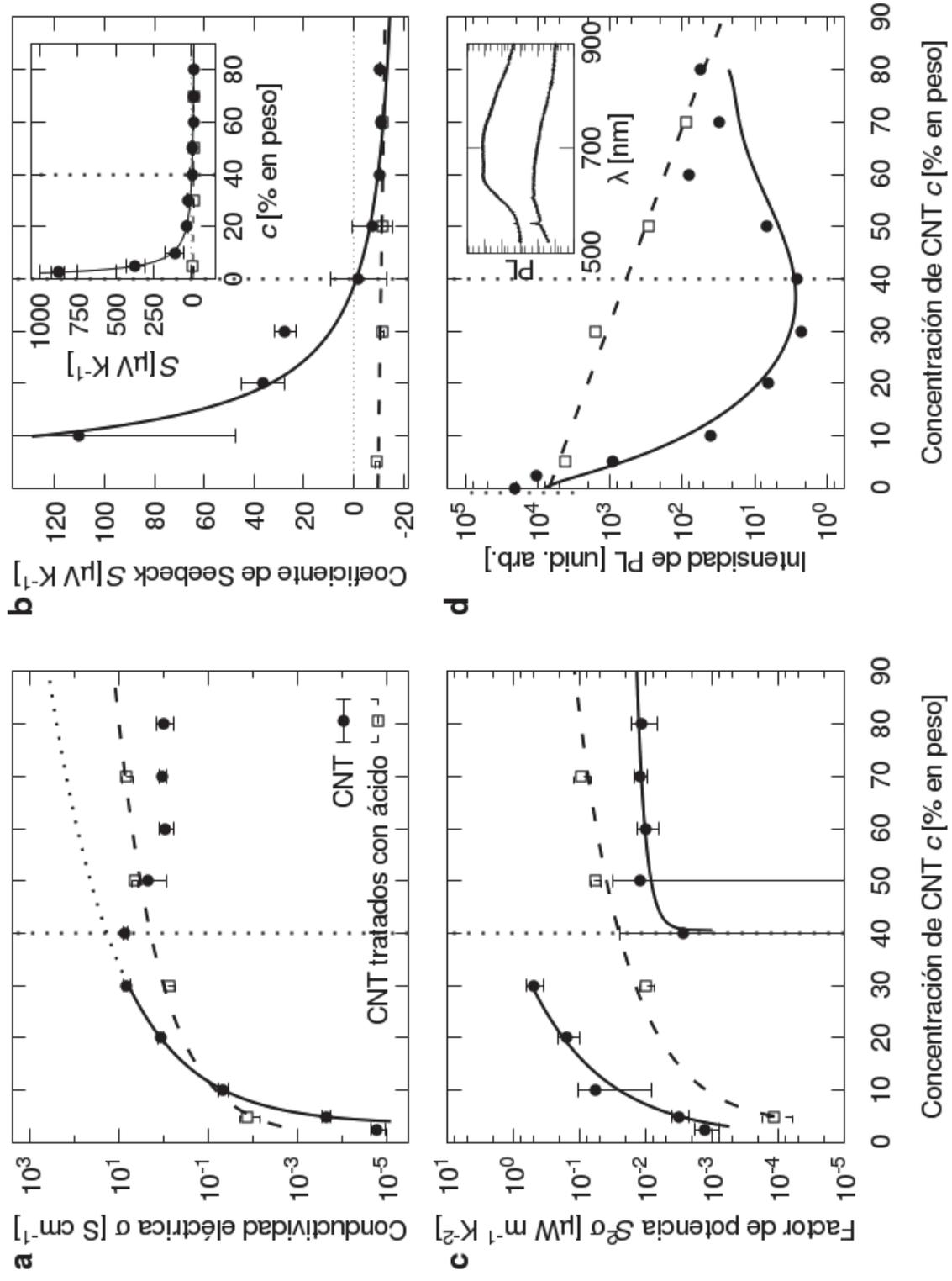


FIG. 9

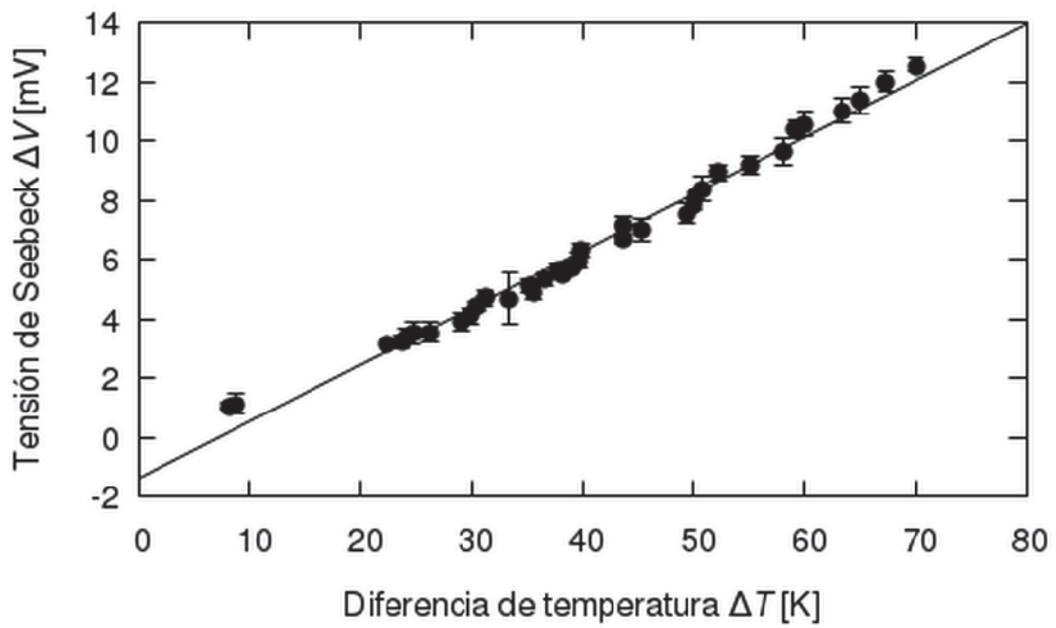
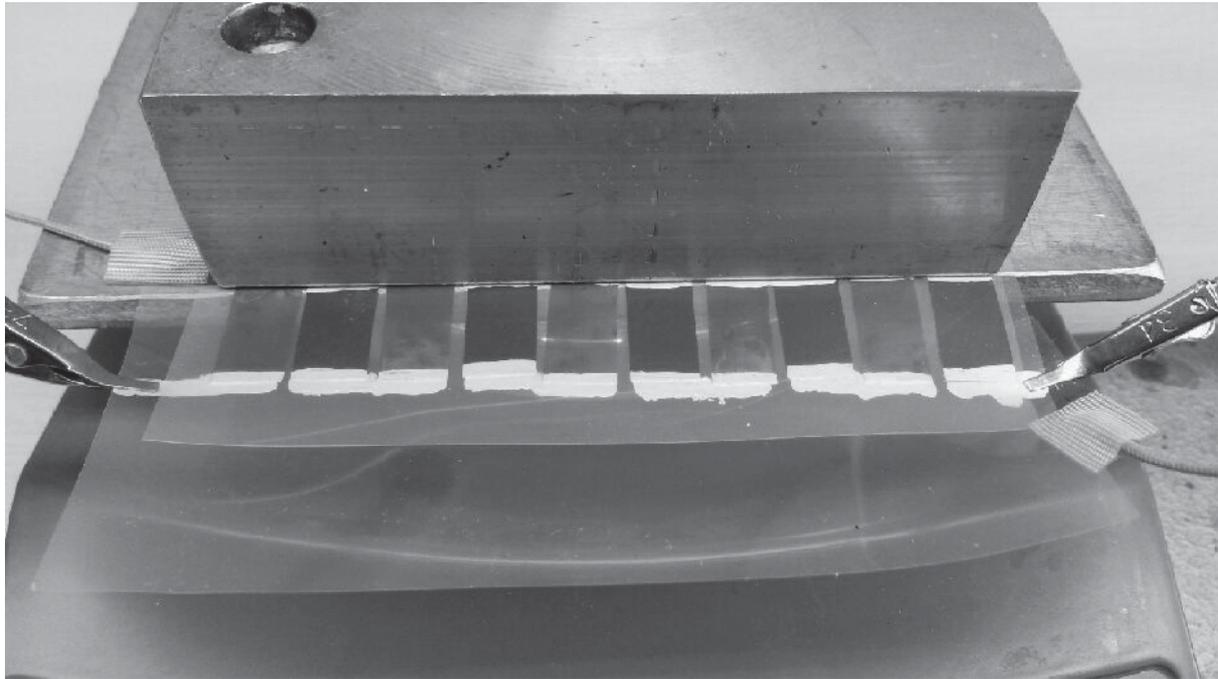


FIG. 10

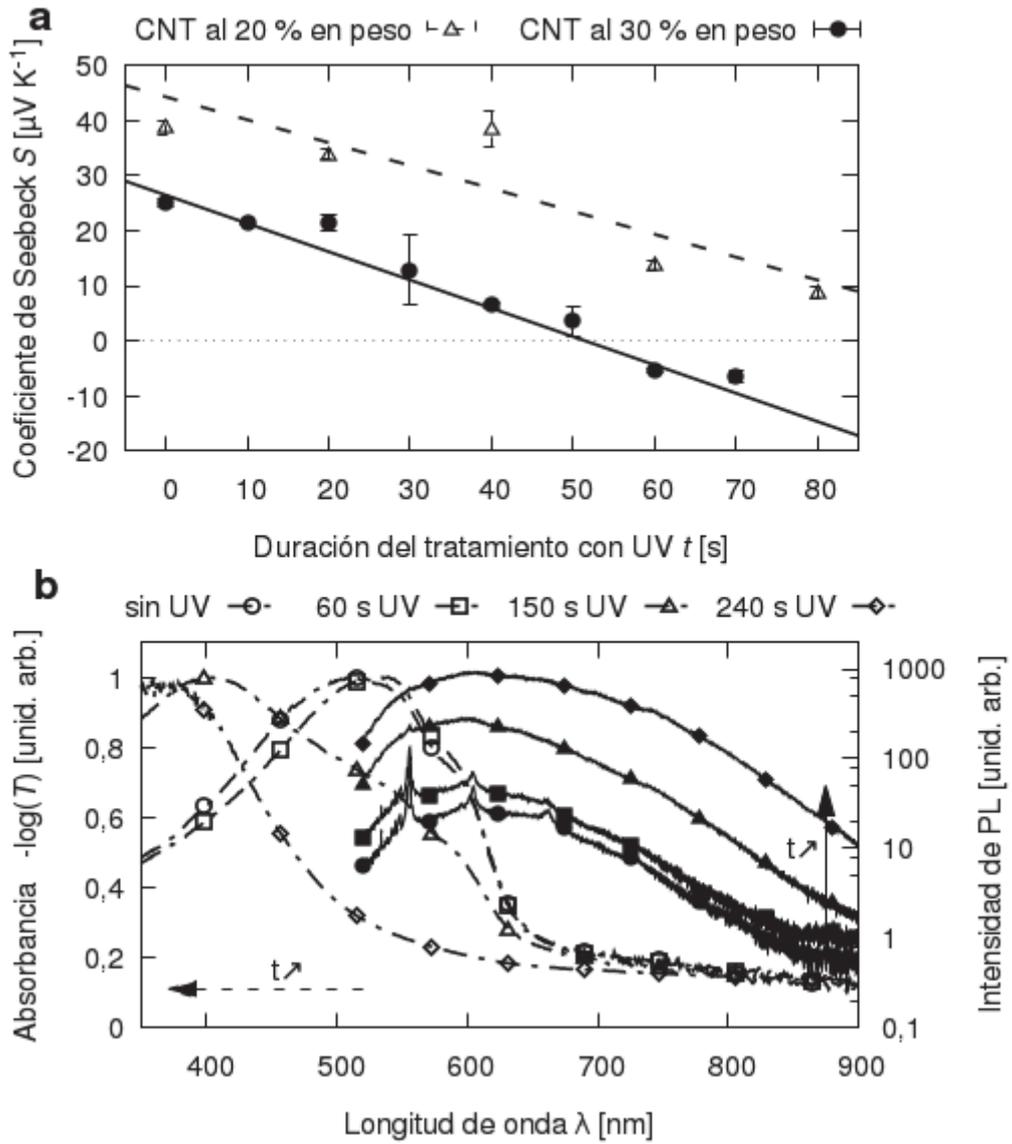


FIG. 11

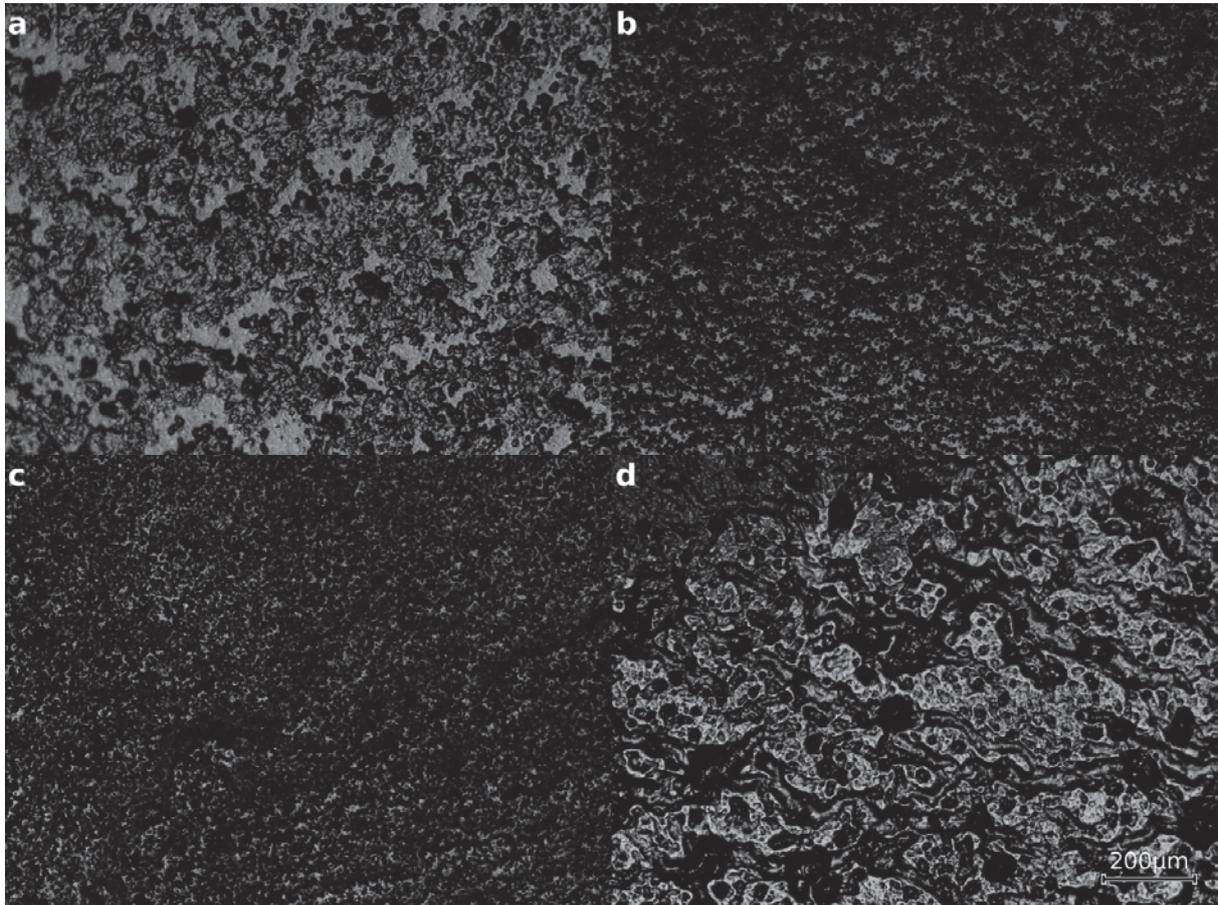


FIG. 12

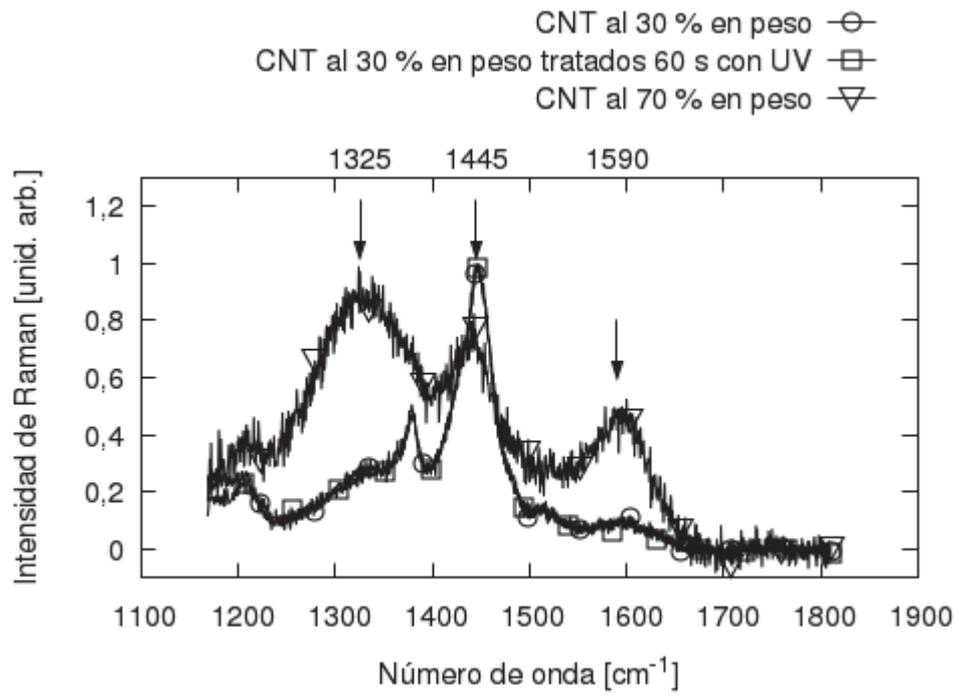


FIG. 13

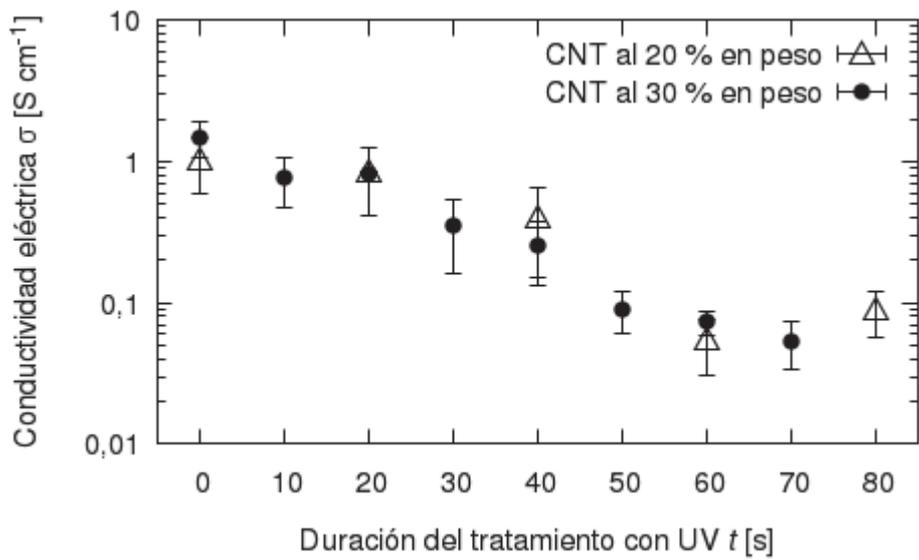


FIG. 14

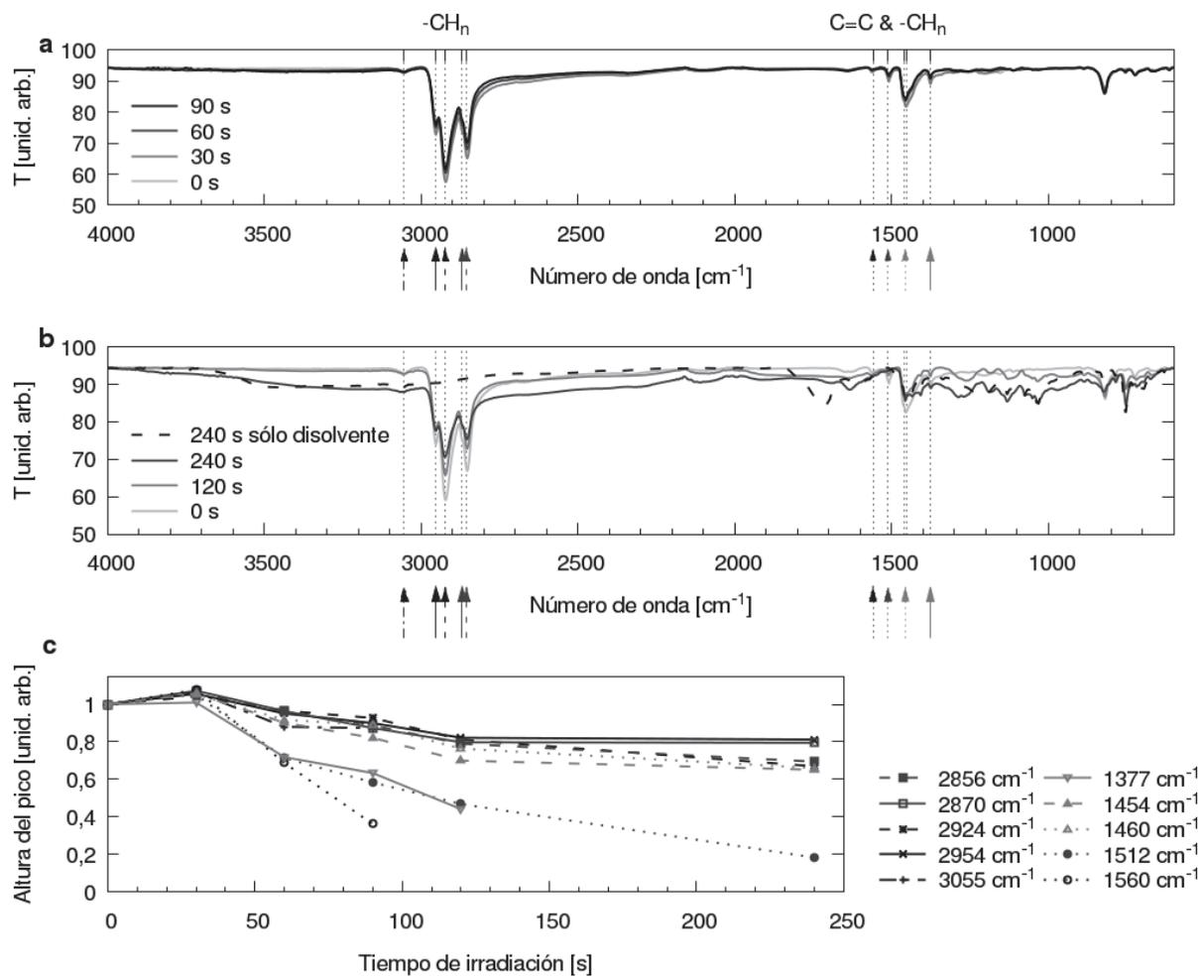


FIG. 15

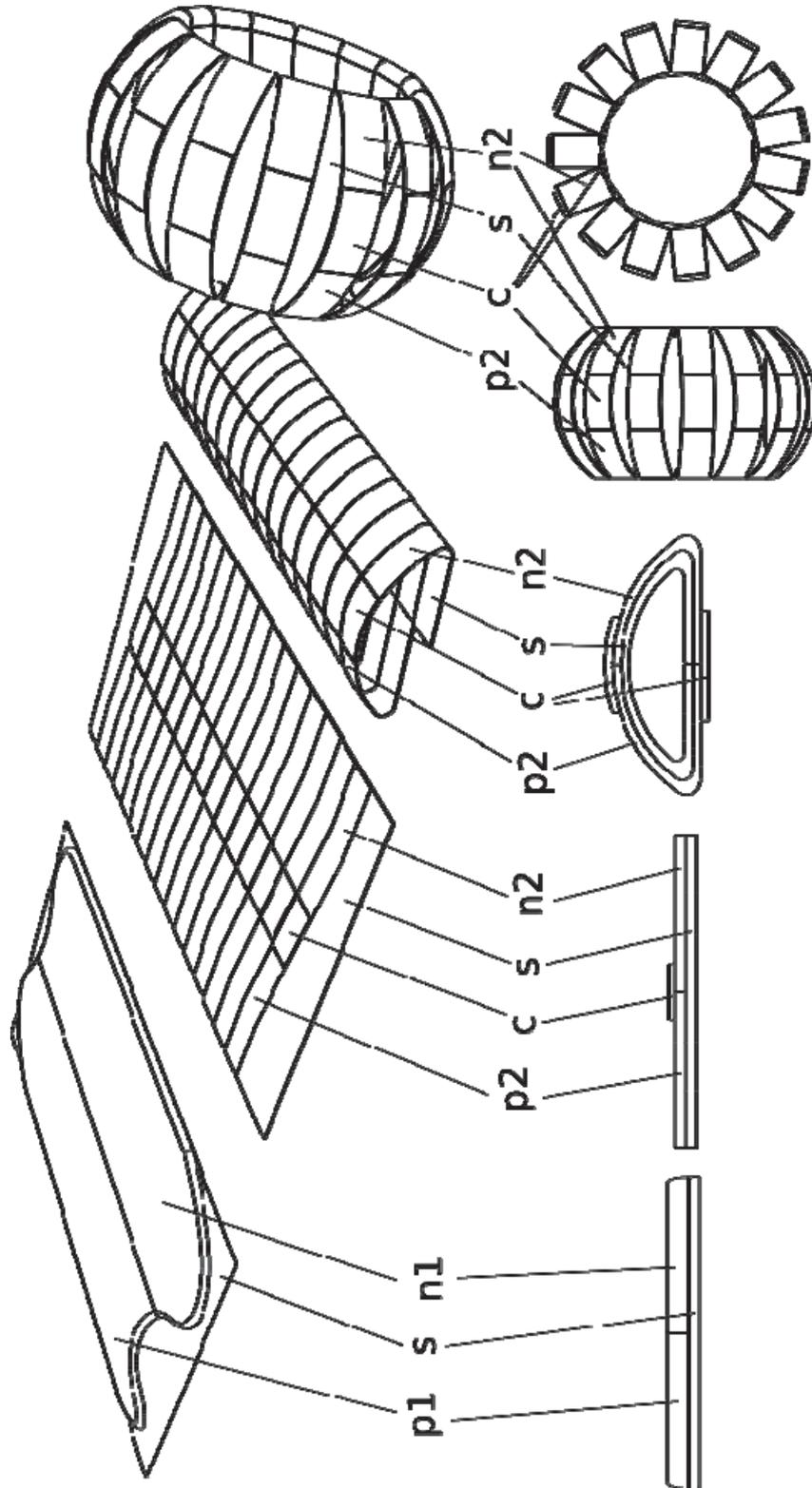


FIG. 16

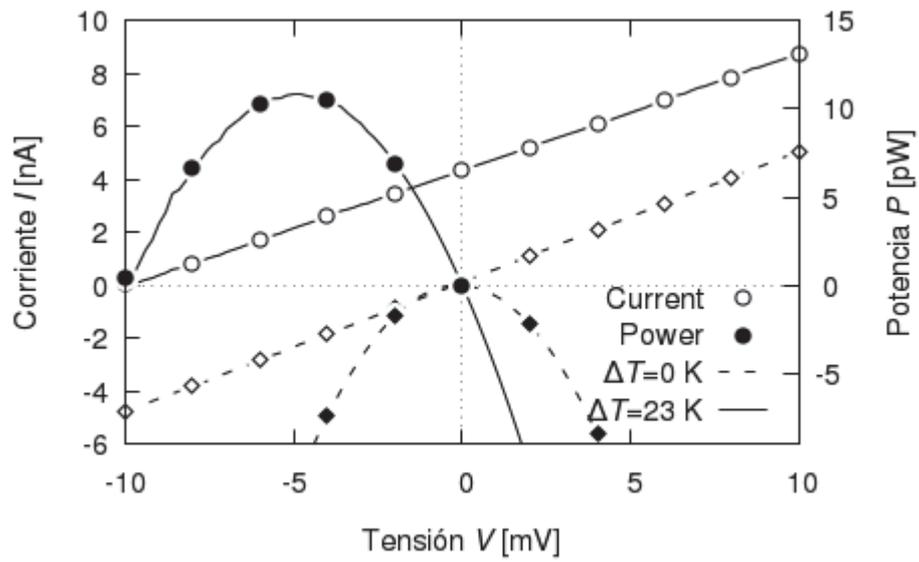
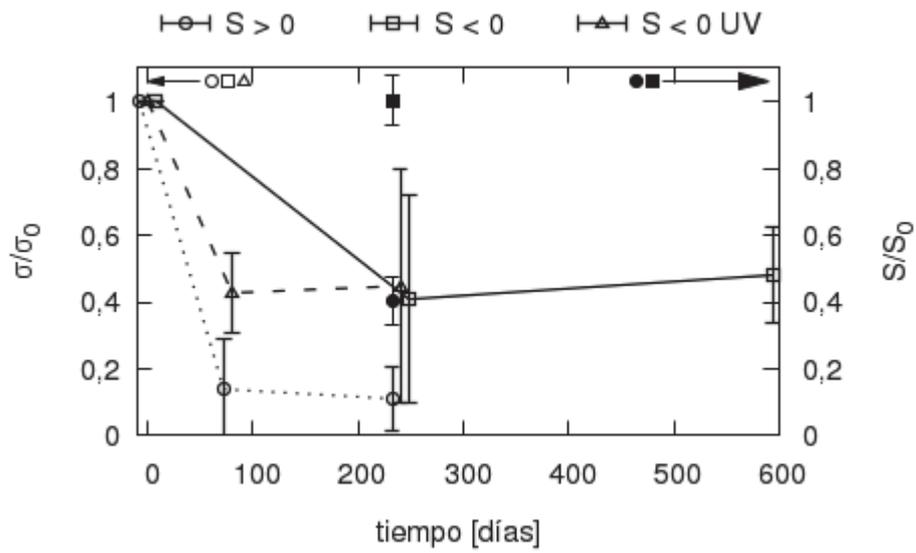


FIG. 17





- ②¹ N.º solicitud: 201531706
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 24.11.2015
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **H01L35/24** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MONTGOMERY, D.S., et al. SPRAY DOPING METHOD TO CREATE A LOW-PROFILE HIGH-DENSITY CARBON NANOTUBE THERMOELECTRIC GENERATOR. 11/09/2015, Vol. 96, Páginas 778E781 [en línea][recuperado el 09/03/2017]. <DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.029 >. "Experimental".	1-17
A	WO 2012142269 A1 (NANOCOMP TECHNOLOGIES INC et al.) 18/10/2012, Ejemplo 4.	1-17
A	Xiang Jinglei et al.. IMPROVING THERMOELECTRIC PROPERTIES OF GRAPHENE/POLYANILINE PAPER BY FOLDING. 04/01/2014, Vol. 593, Páginas 109 - 114, ISSN 0009-2614, <DOI: doi:10.1016/j.cplett.2013.12.079 >. "Experimental details".	1-17
A	WO 2014152570 A2 (UNIV WAKE FOREST) 25/09/2014, Resumen.	1-17

Categoría de los documentos citados

- X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

- O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<p>Fecha de realización del informe 17.03.2017</p>	<p>Examinador M. d. García Poza</p>	<p>Página 1/4</p>
---	--	------------------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.03.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MONTGOMERY, D.S., et al. SPRAY DOPING METHOD TO CREATE A LOW-PROFILE HIGH-DENSITY CARBON NANOTUBE THERMOELECTRIC GENERATOR. Carbon, Vol. 96, Páginas 778E781 [en línea][recuperado el 09/03/2017]. <DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.029 >	11.09.2015
D02	WO 2012142269 A1 (NANOCOMP TECHNOLOGIES INC et al.)	18.10.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

No se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica ningún documento que divulgue un procedimiento de obtención de un semiconductor orgánico de tipo n, a partir de una película de un semiconductor orgánico de tipo p, que comprende una nanoestructura semiconductor de tipo n dispersada en una molécula conjugada semiconductor de tipo p, irradiando dicha película mediante radiación UV-VIS.

El documento D01, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga un procedimiento de obtención de un semiconductor orgánico de tipo n, a partir de una película de un semiconductor orgánico de tipo p. Dicha película de semiconductor orgánico de tipo p es un composite de una molécula conjugada semiconductor de tipo p (PVDF) y una nanoestructura de tipo n (nanotubos de carbono). El procedimiento de obtención se basa en el dopado de dicha película mediante pulverización con una molécula de polietilenimina (PEI) de tipo n (Apartado: "Experimental").

La diferencia entre el procedimiento aquí divulgado y el recogido en la reivindicación 1 es que en este último el cambio de tipo p a de tipo n se lleva a cabo mediante irradiación con luz UV-VIS mientras que en el procedimiento divulgado en D01 el cambio en los dopantes se debe a la introducción de una molécula de tipo n mediante pulverización.

El documento D02 divulga un material nanoestructurado, formado por nanotubos de carbono, que puede pasar de ser tipo p (tras haber sido dopado con boro) a tipo n mediante calentamiento de los nanotubos de carbono en vacío (Ejemplo 4).

Este material de partida es diferente del recogido en la reivindicación 1 ya que es este último caso, el material comprende un semiconductor orgánico tipo p.

A la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que el experto en la materia no habría llegado al procedimiento de la invención sin el ejercicio de la actividad inventiva.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 17 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).