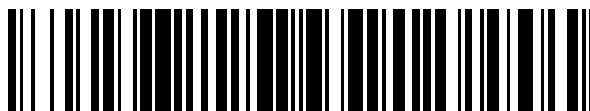


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 951**

51 Int. Cl.:

**H01L 21/02** (2006.01)

**H01L 29/06** (2006.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2011 PCT/EP2011/072612**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12080252**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2011 E 11808613 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 2652771**

54 Título: **Epitaxia de nanocables sobre un sustrato gráfico**

30 Prioridad:

**13.12.2010 GB 201021112**

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

**06.08.2020**

73 Titular/es:

**NORWEGIAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND  
TECHNOLOGY (NTNU) (100.0%)  
Semsaelandsvei 14  
7491 Trondheim, NO**

72 Inventor/es:

**WEMAN, HELGE;  
FIMLAND, BJØRN-OVE y  
KIM, DONG CHUL**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 777 951 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Epitaxia de nanocables sobre un sustrato grafitico

5 Esta divulgación se refiere a un proceso para crecimiento de nanocables epitaxialmente sobre sustratos grafiticos. En particular, la divulgación emplea técnicas de epitaxia de haz molecular para hacer crecer nanocables de forma epitaxial e ideal verticalmente sobre sustratos grafiticos. Los nanocables soportados resultantes forman un aspecto adicional de la divulgación.

10 Los nanocables son preferentemente materiales semiconductores y tienen una amplia gama de aplicaciones en, por ejemplo, la industria electrónica o en aplicaciones de celdas solares.

En los últimos años, El interés en los nanocables semiconductores se ha intensificado a medida que la nanotecnología se convierte en una importante disciplina de ingeniería. Los nanocables, que algunos autores también denominan nanotriquitras, nanovarillas, nanopilares o nanocolumnas, etc., han encontrado aplicaciones importantes en una variedad de dispositivos eléctricos como sensores, celdas solares para LED.

15 Para la finalidad de esta solicitud, el término nanocable se debe interpretar como una estructura que está esencialmente en forma unidimensional, es decir, tiene dimensiones nanométricas en su ancho o diámetro y su longitud típicamente en el intervalo de aproximadamente 100 nm a varios  $\mu\text{m}$ . Normalmente, se considera que los nanocables tienen al menos dos dimensiones no superiores a 200 nm.

20 Controlar el crecimiento unidimensional en la escala nanométrica ofrece oportunidades únicas para combinar materiales y manipular propiedades, incluyendo propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, termoeléctricas, piezoeléctricas y electromagnéticas, y para diseñar dispositivos novedosos.

25 Existen muchos tipos de nanocables diferentes, incluyendo nanocables metálicos (por ejemplo, Ni, Pt, Au), semiconductores (por ejemplo, Si, InP, GaN, GaAs, ZnO etc.), y aislantes (por ejemplo, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>). Los presentes inventores se ocupan principalmente de nanocables semiconductores, aunque se prevé que los principios detallados a continuación sean aplicables a todo tipo de tecnología de nanocables.

30 Convencionalmente, se ha hecho que los nanocables semiconductores crezcan en un sustrato idéntico al del nanocable (crecimiento homoepitaxial). Por tanto, se hace que los nanocables de GaAs crezcan en sustratos de GaAs, etc. Esto, por supuesto, asegura que haya una coincidencia reticular entre la estructura cristalina del sustrato y la estructura cristalina del nanocable en crecimiento. Tanto el sustrato como el nanocable pueden tener estructuras cristalinas idénticas.

35 Hacer que un nanocable crezca sobre un sustrato coincidente es, sin embargo, muy caro y limitante. Por ejemplo, los sustratos de GaAs deben fabricarse específicamente y eso es caro. Para asegurar el crecimiento de nanocables en la dirección [111]B normalmente favorecida, el sustrato debe cortarse especialmente para tener una superficie orientada (111)B, en comparación con el sustrato más normal con superficie orientada (001). Los sustratos de GaAs orientados (111)B son más caros que los sustratos de GaAs orientados (001). Además, GaAs no es el material ideal para llevar un nanocable en modo alguno. Por ejemplo no es mecánicamente resistente o inerte. No es flexible ni transparente. Sería mejor si se pudieran emplear otros sustratos más atractivos.

40 Los presentes inventores buscaron formas de alejarse de estos sustratos limitantes. Por supuesto, hacerlo no es solo una cuestión de usar un sustrato diferente. En cuanto el sustrato es diferente del nanocable que se hace crecer, entonces hay, por definición, una falta de coincidencia potencial de la red entre el sustrato y el nanocable, así como otros muchos posibles problemas a considerar. No obstante, La bibliografía contiene intentos de otros trabajadores de hacer crecer nanocables semiconductores en sustratos alternativos.

45 En Plissard *et al.*, Nanotechnology 21 (2010), 385602-10, se han hecho intentos para hacer crecer nanocables verticales de GaAs sobre sustratos orientados (111) de silicio utilizando Ga como catalizador. Evidentemente el silicio es, un sustrato electrónico preferente pero también es caro en forma pura. Además, no es transparente ni flexible. También sufre una interacción negativa con el oro, un catalizador de uso frecuente en el crecimiento de nanocables. El oro puede difundirse en silicio y crear estados defectuosos en el espacio intermedio en el nanocable y el sustrato. Plissard *et al.* concluye, de hecho, que el uso de oro con un sustrato de Si no es posible y desarrolla una técnica de crecimiento de nanocables sin oro.

50 Los presentes inventores buscaron cultivar nanocables epitaxialmente sobre sustratos grafiticos. Los sustratos grafiticos son sustratos formados por capas simples o múltiples de grafeno o sus derivados. En su mejor forma, el grafeno es una lámina gruesa de una capa atómica de átomos de carbono unidos entre sí con enlaces electrónicos dobles (denominados enlaces sp<sup>2</sup>) colocados en un patrón de celosía de panal. A diferencia de otros sustratos semiconductores como sustratos GaAs, los sustratos grafiticos son muy baratos, materiales fácilmente disponibles que ofrecen un sustrato ideal para el crecimiento de nanocables. El uso de sustratos de grafeno de pocas capas es ideal ya que estos son delgados, ligeros y flexibles, pero muy fuertes. Sus propiedades eléctricas pueden modificarse

desde altamente conductoras hasta aislantes. También es impermeable a cualquier cosa, muy inerte y, por tanto, compatible con oro y otros catalizadores.

5 Sin embargo, el crecimiento epitaxial libre de defectos de nanocables entre clases de materiales tan diferentes no es evidente, dado que los semiconductores (la mayoría) son tridimensionales, como con enlaces colgantes reactivos en la superficie, mientras que el grafito tiene una estructura de panal bidimensional sin enlaces colgantes en la superficie y, por tanto, forma una superficie muy inerte e hidrófoba.

10 El crecimiento de nanocables sobre sustratos como grafito también puede ser un desafío, ya que se percibe que existen grandes faltas de coincidencia en la red entre el sustrato y el nanocable en crecimiento. Grandes faltas de coincidencia en la red pueden conducir a nanocables defectuosos con dislocaciones o, de hecho, a ningún crecimiento de nanocables. Es importante hacer que el nanocable crezca epitaxialmente para que el nanocable se ordene y adopte una estructura cristalina compatible que coincida con el sustrato.

15 Para muchas aplicaciones será importante que los nanocables puedan crecer verticalmente, perpendiculares a la superficie del sustrato. Los nanocables semiconductores normalmente crecen en la dirección [111] (si es una estructura cristalina cúbica) o en la dirección [0001] (si es una estructura cristalina hexagonal). Esto significa que la superficie del sustrato debe estar orientada (111) u (0001) cuando los átomos de la superficie del sustrato están colocados en una simetría hexagonal.

20 Quedan muchos obstáculos por superar antes de que un nanocable semiconductor pueda crecer sobre una superficie gráfitica.

25 Como se indicó anteriormente, se han hecho intentos para hacer crecer nanocables verticales de GaAs sobre sustratos de Si(111). La presente divulgación se refiere solo a sustratos gráfiticos. También se han hecho algunos intentos para cultivar nanomateriales cristalinos sobre sustratos gráfiticos.

30 En JACS, 2010, 132, 3270-3271 se sintetizan nanocristales de óxidos e hidróxidos de Ni, Co y Fe sobre un soporte de grafito.

35 En Appl. Phys Lett. 95, 213101 (2009), Kim *et al.* informan de nanoestructuras de ZnO alineadas verticalmente que crecen sobre capas de grafito. Se hizo que estas crecieran usando epitaxia en fase de vapor organometálica sin catalizador (MOVPE) y la morfología superficial de las nanoestructuras de ZnO dependía de la temperatura de crecimiento.

40 HANA YOON ET AL: "Vertical epitaxial Co<sub>5</sub>Ge<sub>7</sub> nanowires and nanobelts arrays on a thin graphitic layer for flexible FED", 2010 3RD INTERNATIONAL NANOELECTRONICS CONFERENCE (INEC), 1 enero 2010 (01-01-2010), páginas 1155-1156, XP055024015, DOI: 10.1109/INEC.2010.5424984 ISBN: 978-1-42-443544-9 desvela epitaxia de nanocables de Co<sub>5</sub>Ge<sub>7</sub> sobre superficie gráfitica mediante transporte químico de vapor.

45 H.Y.PENG ET AL: Control de orientación de crecimiento de nanocables GaN", DE FÍSICA QUÍMICA, vol. 349, n.º 3-4, 20 junio 2002 (20-06-2002), páginas 241-245, desvela el crecimiento de nanocables de GaN sobre grafito mediante MOCVD.

US 7 442 575 B2 desvela epitaxia de nanocables de Si sobre tela de grafito revestida con Au.

J.H. PAEK ET AL: "MBE-VLS growth of GaAs nanowires on (111) Si substrate", PHYSICA STATUS SOLIDI (C), vol. 5, n.º 9, 1 julio 2008 (01-07-2008), páginas 2740-2742, desvela el crecimiento vapor-líquido-sólido de nanocables de GaAs sobre (111) Si usando catalizadores Au ensamblados sobre la superficie por deposición coloidal.

50 US 2008/191317 A1 desvela el crecimiento selectivo de nanocables en las aberturas de una máscara, utilizando partículas de catalizador depositadas en las aberturas de la máscara.

55 US2011/121264 se publicó después de la fecha de prioridad y no es un estado de la técnica. Desvela nanocables semiconductores III-V y II-VI que crecen epitaxialmente sobre grafito.

60 AVINASH PATSHA ET AL: "Growth of GaN nanostructures on graphene", NANOSCIENCE, ENGINEERING AND TECHNOLOGY (ICONSET), 2011 INTERNATIONAL CONFERENCE ON, 28 noviembre 2011 (28-11-2011), páginas 553-555, XP055024020, ISBN: 978-1-46-730071-1 desvela nanoestructuras de GaN sobre grafito.

KIM YONG-JIN ET AL: "Vertically aligned ZnO nanostructures grown on graphene layers", APPLIED PHYSICS LETTERS, A I P PUBLISHING LLC, US, vol. 95, n.º 21, 24 noviembre 2009 (24-11-2009), páginas 213101-213101, desvela nanocables de ZnO sobre grafito.

65 Los presentes inventores han descubierto que los nanocables epitaxiales de ciertos compuestos/elementos pueden crecer sobre sustratos gráfiticos. Dado que los sustratos gráfiticos no tienen enlaces colgantes en la superficie y una

longitud de enlace atómico muy corta en comparación con los semiconductores típicos como silicio y GaAs, no hay razón para anticipar nucleación y crecimiento epitaxial de los nanocables sobre ellos. Como se indica sorprendentemente a continuación, hay una buena coincidencia reticular con muchos semiconductores cuando se usa grafeno, dependiendo de cómo se colocan los átomos de semiconductores sobre la superficie del grafeno.

En particular, el uso de la epitaxia del haz molecular ofrece excelentes resultados en términos de crecimiento de nanocables. En particular, la divulgación permite el crecimiento de nanocables semiconductores del grupo IV, II-VI o, en particular, del grupo III-V sobre sustratos grafiticos. Además, se cree que esta es la primera divulgación de cualquier nanocable epitaxial del grupo III-V que crece sobre un sustrato grafitico, y la primera divulgación de cualquier nanocable epitaxial asistido por catalizador que crece sobre un sustrato grafitico.

#### Sumario de la invención

El alcance de la presente invención se define únicamente mediante las reivindicaciones independientes adjuntas. Las realizaciones preferentes se expresan mediante las reivindicaciones dependientes adjuntas.

#### Definiciones

Por compuesto del grupo III-V se entiende uno que comprende al menos un ion del grupo III y al menos un ion del grupo V. Igualmente, un compuesto del grupo II-VI es uno que comprende al menos un ion del grupo II y al menos un ion del grupo VI. Puede haber más de un ion presente de cada grupo, por ejemplo, InGaAs, etc. Los nanocables del grupo IV sin carbono son aquellos que contienen al menos un elemento del grupo IV sin carbono solamente, por ejemplo un nanocable de Si.

El término nanocable se usa en este documento para describir una estructura similar a un cable, sólida, de nano dimensiones. Los nanocables tienen preferentemente un diámetro uniforme en la mayoría del nanocable, por ejemplo, al menos 75 % de su longitud. El término nanocable pretende cubrir el uso de nanovarillas, nanopilares, nanocolumnas o nanotriquititas, algunos de los cuales pueden tener estructuras finales cónicas. Se puede decir que los nanocables están esencialmente en forma unidimensional con dimensiones nanométricas en su ancho o diámetro y su longitud típicamente en el intervalo de aproximadamente 100 nm a varios  $\mu\text{m}$ . Típicamente, el nanocable tendrá dos dimensiones no superiores a 200 nm.

Idealmente, el diámetro en la base del nanocable y en la parte superior del nanocable debe permanecer casi igual (por ejemplo, dentro del 20 % entre sí). Se observará que el cable tiene que estrecharse en la parte superior, formando típicamente un hemisferio.

Se observará que el sustrato comprende preferentemente una pluralidad de nanocables. Esto puede llamarse matriz de nanocables.

Los sustratos grafiticos son sustratos formados por capas simples o múltiples de grafeno o sus derivados. El término grafeno se refiere a una lámina plana de átomos de carbono unidos  $\text{sp}^2$  en una estructura cristalina de panal. Los derivados del grafeno son aquellos con modificación superficial. Por ejemplo, los átomos de hidrógeno pueden unirse a la superficie del grafeno para formar grafano. El grafeno con átomos de oxígeno unidos a la superficie junto con los átomos de carbono e hidrógeno se denomina óxido de grafeno. La modificación superficial también puede ser posible mediante dopaje químico o tratamiento con plasma de oxígeno/hidrógeno.

El término epitaxia proviene de las raíces griegas epi, que significa "sobre", y taxis, que significa "de manera ordenada". La colocación atómica del nanocable se basa en la estructura cristalográfica del sustrato. Es un término bien utilizado en esta técnica. En este documento crecimiento epitaxial significa el crecimiento sobre el sustrato de un nanocable que imita la orientación del sustrato.

La epitaxia del haz molecular (MBE) es un método para formar deposiciones sobre sustratos cristalinos. El proceso MBE se realiza calentando un sustrato cristalino en un vacío para energizar la estructura reticular del sustrato. Entonces, un haz(haces) de masa atómica o molecular se dirige a la superficie del sustrato. El término elemento utilizado anteriormente pretende cubrir la aplicación de átomos, moléculas o iones de ese elemento. Cuando los átomos o moléculas dirigidos llegan a la superficie del sustrato, los átomos o moléculas dirigidos encuentran la estructura reticular energizada del sustrato o una gota de catalizador como se describe en detalle a continuación. Con el tiempo, los átomos que se aproximan forman un nanocable.

#### Descripción detallada de la divulgación

Esta divulgación se refiere al crecimiento epitaxial de nanocables sobre un sustrato grafitico. La composición de la divulgación comprende tanto el sustrato como los nanocables que crecen sobre el mismo.

Tener un nanocable que crece epitaxialmente proporciona homogeneidad al material formado que puede mejorar varias propiedades finales, por ejemplo, propiedades mecánicas, ópticas o eléctricas.

Los nanocables epitaxiales pueden crecer a partir de precursores gaseosos o líquidos. Dado que el sustrato actúa como un cristal semilla, el nanocable depositado puede adoptar una estructura reticular y una orientación idéntica a la del sustrato. Esto es diferente de otros métodos de deposición de película fina que depositan películas policristalinas o amorfas, incluso sobre sustratos monocristalinos.

En la presente divulgación el sustrato es un sustrato grafitico, más especialmente es grafeno. Como se usa en este documento, el término grafeno se refiere a una lámina plana de átomos de carbono unidos  $sp^2$  que están densamente empaquetados en una red cristalina de panal (hexagonal). Este sustrato de grafeno no debe contener más de 10 capas de grafeno o sus derivados, preferentemente no más de 5 capas (que se denomina grafeno de pocas capas). De manera especialmente preferible, es una lámina plana de grafeno de un átomo de grosor.

La forma cristalina o "en escamas" del grafito consiste en muchas láminas de grafeno apiladas juntas (es decir, más de 10 láminas). Por tanto, por sustrato grafitico, se entiende uno formado por una o una pluralidad de láminas de grafeno.

Es preferente si el sustrato tiene un grosor de 20 nm o inferior. Las láminas de grafeno se apilan para formar grafito con una separación interplanar de 0,335 nm. El sustrato preferente comprende solo unas pocas capas de este tipo e, idealmente, puede tener un grosor inferior a 10 nm. Aún más preferentemente, puede tener 5 nm o menos de grosor. El área del sustrato no está limitada. Esta puede ser tanto como  $0,5 \text{ mm}^2$  o superior, por ejemplo, hasta  $5 \text{ mm}^2$  o superior, como hasta  $10 \text{ cm}^2$ . Por tanto, el área del sustrato solo está limitada por aspectos prácticos.

Será evidente que el sustrato grafitico puede necesitar soporte para permitir el crecimiento de los nanocables sobre el mismo. La lámina de grafeno puede soportarse sobre cualquier tipo de materiales, incluyendo sustratos semiconductores convencionales y vidrios transparentes. El uso de sílice es preferente. El soporte debe ser inerte. También es posible cultivar el sustrato grafitico directamente sobre una película de Ni depositada sobre una oblea de silicio oxidado o directamente sobre láminas de Cu. Entonces los sustratos grafiticos pueden separarse del metal mediante grabado y transferirse fácilmente a cualquier material.

En una realización altamente preferente, el sustrato grafitico es un sustrato laminado exfoliado de un grafito Kish, o es un grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG). Alternativamente, podría ser un sustrato de grafeno producido por deposición química de vapor (CVD) en una película de Ni o lámina de Cu.

Aunque es preferente que el sustrato grafitico se use sin modificación, la superficie del sustrato grafitico se puede modificar. Por ejemplo, se puede tratar con plasma de hidrógeno, oxígeno,  $\text{NO}_2$  o sus combinaciones. La oxidación del sustrato podría mejorar la nucleación de nanocables. También puede ser preferente pretratar el sustrato, por ejemplo, para garantizar la pureza antes del crecimiento de nanocables. El tratamiento con un ácido fuerte como HF o BOE es una opción. Los sustratos pueden lavarse con isopropanol, acetona o n-metil-2-pirrolidona para eliminar impurezas superficiales.

La superficie grafitica limpiada puede modificarse además mediante dopaje. Los átomos o moléculas dopantes pueden actuar como semilla para crecimiento de nanocables. En una etapa de dopaje podría usarse una solución de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AuCl}_3$  o  $\text{GaCl}_3$ .

El uso de sustratos grafiticos, idealmente sustratos grafiticos finos, es muy ventajoso en la presente divulgación ya que estos son finos pero muy fuertes, ligeros y flexibles, conductor altamente eléctrico y conductor térmico. Son transparentes a los bajos grosores empleados preferentemente en este documento, son impermeables e inertes.

Para preparar nanocables de importancia comercial, es esencial que estos crezcan epitaxialmente sobre el sustrato. También es ideal si el crecimiento se produce perpendicular al sustrato y, por tanto, idealmente en la dirección [111] (para estructura cristalina cúbica) o [0001] (para estructura cristalina hexagonal). Como se indicó anteriormente, no hay garantía de que esto sea posible con un sustrato particular donde ese material sustrato es diferente del nanocable que se hace crecer. Los presentes inventores han determinado, sin embargo, que el crecimiento epitaxial sobre sustratos grafiticos es posible mediante la determinación de una posible coincidencia reticular entre los átomos en el nanocable semiconductor y los átomos de carbono en la lámina de grafeno.

La longitud del enlace carbono-carbono en las capas de grafeno es de aproximadamente 0,142 nm. El grafito tiene geometría cristalina hexagonal. Esto se muestra en la figura 1a. Los presentes inventores han observado sorprendentemente que el grafito puede proporcionar un sustrato sobre el cual pueden crecer nanocables semiconductores, ya que la falta de coincidencia de la red entre el material de nanocables en crecimiento y el sustrato grafitico puede ser muy baja.

Los inventores han observado que debido a la simetría hexagonal del sustrato grafitico y la simetría hexagonal de los átomos semiconductores en los planos (111) de un nanocable que crece en la dirección [111] con una estructura cristalina cúbica (o en los planos (0001) de un nanocable que crece en la dirección [0001] con una estructura cristalina hexagonal), se puede lograr una coincidencia reticular entre los nanocables en crecimiento y el sustrato. La figura 1a

muestra las posiciones hexagonales de los átomos semiconductores en los planos (111) (o (0001)) de un nanocable sobre los átomos de carbono hexagonales de la capa de grafeno, colocados de modo que no se produzcan faltas de coincidencias en la red.

5 Se puede lograr una coincidencia reticular exacta si la constante reticular,  $a$ , de un cristal semiconductor cúbico (la constante reticular,  $a$ , se define como la longitud del lado de la celda unidad cúbica) es igual a:  $1,422 \text{ \AA}$  (distancia entre átomos de carbono)  $\times 3 \times \sqrt{2} = 6,033$  ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$ ).

10 Esto es aproximado a la constante reticular de la mayoría de los compuestos del grupo III-V, como InAs, GaAs, InP, GaSb, InSb, GaP y AlAs, y compuestos II-VI como cristales semiconductores de MgSe, ZnTe, CdSe, y ZnSe.

En particular, esto está cerca de la constante reticular de los compuestos del grupo III-V como InAs ( $a = 6,058 \text{ \AA}$ ), GaSb ( $a = 6,096 \text{ \AA}$ ) y AlSb ( $a = 6,136 \text{ \AA}$ ), y compuestos II-VI como cristales semiconductores ZnTe ( $a = 6,103 \text{ \AA}$ ) y CdSe ( $a = 6,052 \text{ \AA}$ ).

15 Las coincidencias reticulares exactas también se pueden lograr si la constante reticular,  $a_1$ , de un cristal semiconductor hexagonal (la constante reticular,  $a_1$ , se define como la longitud lateral de la base hexagonal de la celda unitaria hexagonal) es igual a:  $1,422 \text{ \AA}$  (distancia entre átomos de carbono)  $\times 3 = 4,266 \text{ \AA}$ . Esto se muestra en la figura 1a. Esto es aproximado a las constantes reticulares  $a_1$  (igual que la distancia entre los átomos semiconductores) de las formas hexagonales de los distales de materiales de II-VI, CdS ( $a_1 = 4,160 \text{ \AA}$ ) y CdSe ( $a_1 = 4,30 \text{ \AA}$ ).

20 También debería indicarse que muchos de estos cristales semiconductores se pueden formar en estructura cristalina cúbica y hexagonal durante el crecimiento de nanocables, a diferencia del crecimiento de película fina o masiva donde normalmente solo una de estas formas cristalinas es estable. La distancia atómica en la red cúbica y la red hexagonal del mismo semiconductor son típicamente casi las mismas, de modo que  $a = a_1 \times \sqrt{2}$  y, por tanto, la falta de coincidencia de la red con la capa grafitica también será casi la misma para ambas estructuras cristalinas.

25 Sin pretender limitarse a teoría alguna, debido a la simetría hexagonal de los átomos de carbono en capas grafiticas, y la simetría hexagonal de los átomos de semiconductores cúbicos o hexagonales en la dirección del cristal [111] y [0001], respectivamente, (una dirección preferente para la mayor parte del crecimiento de nanocables), se puede lograr una estrecha relación reticular entre el sustrato grafitico y el semiconductor cuando los átomos semiconductores se colocan sobre los átomos de carbono del sustrato grafitico, idealmente en un patrón hexagonal. Este es un hallazgo nuevo y sorprendente y puede permitir el crecimiento epitaxial de nanocables en sustratos grafiticos.

30 En la figura 1a, los átomos semiconductores se colocan sobre algunos centros particulares de los anillos de carbono hexagonales, como huecos (sitio H). En lugar de colocarse en la parte superior de los sitios H, todos los átomos semiconductores también pueden desplazarse rígidamente de modo que estén sobre un puente (sitio B) entre átomos de carbono o todos centrados en la parte superior (sitio T) de átomos de carbono de modo que aún se mantenga un patrón simétrico hexagonal. Estas tres disposiciones hexagonales diferentes de los átomos semiconductores dan el mismo requisito sobre las constantes reticulares semiconductoras. La ubicación (sobre la posición del sitio H, B o T) que toman los átomos de semiconductores respecto a los átomos de carbono del sustrato grafitico podría depender del semiconductor (si es un elemento del grupo II, III, IV, V o VI, etc.) y de cómo se forman los enlaces químicos.

35 En las descripciones anteriores, todos los átomos semiconductores tendrían la misma posición local (sobre la posición del sitio H, B o T) sobre la superficie grafitica. También es posible mantener una simetría hexagonal de los átomos semiconductores si los átomos se colocan sobre los sitios H y B (figura 1b) o sobre los sitios H y T (figura 1c). Con las posiciones atómicas como se muestra en las figuras 1b y 1c, esto proporciona dos valores adicionales para coincidencia reticular de átomos de semiconductores con la superficie grafitica. Si los átomos semiconductores se colocan sobre sitios H y B alternos como en la figura 1b, se puede lograr una coincidencia reticular exacta si la constante reticular,  $a$ , de un cristal semiconductor cúbico es igual a:  $1,422 \text{ \AA} \times 3/2 \times \sqrt{6} = 5,225 \text{ \AA}$ . Esto es aproximado a la constante reticular de Si ( $a = 5,43 \text{ \AA}$ ), GaP ( $a = 5,45 \text{ \AA}$ ), AlP ( $a = 5,45 \text{ \AA}$ ), InN ( $a = 4,98 \text{ \AA}$ ) y ZnS ( $a = 5,42 \text{ \AA}$ ). Para cristales semiconductores hexagonales, se lograrán coincidencias exactas de la red si la constante reticular,  $a_1$ , de  $a$  es igual a:  $1,422 \text{ \AA} \times 3/2 \times \sqrt{3} = 3,694 \text{ \AA}$ . Esto es aproximado a las constantes reticulares  $a_1$  de las formas hexagonales de cristales de InN ( $a_1 = 3,54 \text{ \AA}$ ) y ZnS ( $a_1 = 3,82 \text{ \AA}$ ).

40 Si los átomos semiconductores se colocan sobre los sitios H y T alternos como en la figura 1c, se puede lograr una coincidencia reticular exacta si la constante reticular,  $a$ , de un cristal semiconductor cúbico es igual a:  $1,422 \text{ \AA} \times 2 \times \sqrt{2} = 4,022 \text{ \AA}$ . Existen pocos semiconductores cúbicos con constantes reticulares aproximadas a este valor, siendo el más aproximado 3C SiC ( $a = 4,36 \text{ \AA}$ ). Para cristales semiconductores hexagonales, se lograrán coincidencias reticulares exactas si la constante reticular,  $a_1$ , de  $a$  es igual a:  $1,422 \text{ \AA} \times 2 = 2,844 \text{ \AA}$ . Existen pocos semiconductores hexagonales con constantes reticulares aproximadas a este valor, siendo el más aproximado el de los cristales de SiC ( $a_1 = 3,07 \text{ \AA}$ ), AlN ( $a_1 = 3,11 \text{ \AA}$ ), GaN ( $a_1 = 3,19 \text{ \AA}$ ) y ZnO ( $a_1 = 3,25 \text{ \AA}$ ).

45 Las cinco disposiciones hexagonales diferentes de los átomos semiconductores como se describió anteriormente, puede permitir que los nanocables semiconductores de dichos materiales crezcan verticalmente para formar nanocables independientes sobre un material grafitico delgado basado en carbono.

Aunque es ideal que no haya falta de coincidencia reticular entre un nanocable en crecimiento y el sustrato, los nanocables pueden albergar mucha más falta de coincidencia reticular que las películas finas, por ejemplo. Los nanocables de la invención tienen una falta de coincidencia reticular de hasta aproximadamente 10 % con el sustrato y el crecimiento epitaxial aún es posible. Idealmente, las faltas de coincidencias reticulares deberían ser 7,5 % o menos, por ejemplo, 5 % o menos.

Para algunos semiconductores como InAs cúbico ( $a = 6,058 \text{ \AA}$ ), GaSb cúbico ( $a = 6,093 \text{ \AA}$ ), CdSe cúbico ( $a = 6,052 \text{ \AA}$ ) y CdSe hexagonal ( $a_1 = 4,30 \text{ \AA}$ ) la falta de coincidencia reticular es tan pequeña ( $< \sim 1 \%$ ) que se puede esperar un excelente crecimiento de estos semiconductores.

Para algunos semiconductores como GaAs ( $a = 5,653 \text{ \AA}$ ) la falta de coincidencia reticular es bastante similar cuando los átomos semiconductores se colocan en los mismos sitios que en la figura 1a ( $a = 6,033 \text{ \AA}$  y, por tanto, la constante reticular para GaAs es 6,3% más pequeña), o alternando los sitios H y B como en la figura 1b ( $a = 5,255 \text{ \AA}$  y, por tanto, la constante reticular para GaAs es 8,2% más grande), y ambas disposiciones son posibles.

El proceso de la divulgación puede permitir que los nanocables semiconductores de los materiales mencionados anteriormente crezcan verticalmente para formar nanocables independientes sobre un material grafitico delgado basado en carbono.

El nanocable desarrollado en la presente divulgación puede tener una longitud de 250 nm a varios micrómetros, por ejemplo, hasta 5 micrómetros. Los nanocables tienen preferentemente al menos 1 micrómetro de longitud. Cuando se hace crecer una pluralidad de nanocables, es preferente si todos cumplen con estos requisitos de dimensión. Idealmente, al menos el 90 % de los nanocables que crecen sobre un sustrato tendrán al menos 1 micrómetro de longitud. Preferentemente todos los nanocables tendrán sustancialmente al menos 1 micrómetro de longitud.

Además, será preferente si los nanocables que crecen tienen las mismas dimensiones, por ejemplo, dentro del 10 % entre sí. Por tanto, al menos el 90 % (preferentemente sustancialmente todos) de los nanocables en un sustrato serán preferentemente del mismo diámetro y/o la misma longitud (es decir, dentro de 10 % del diámetro/longitud entre sí). Esencialmente, por tanto, el experto está buscando homogeneidad y nanocables que sean sustancialmente los mismos en términos de dimensiones.

La longitud de los nanocables a menudo está controlada por el periodo de tiempo durante el cual se desarrolla el proceso de crecimiento. Un proceso más largo conduce generalmente a un nanocable (mucho) más largo.

Los nanocables tienen típicamente una forma de sección transversal hexagonal. El nanocable puede tener un diámetro de sección transversal de 25 a 200 nm (es decir, su grosor). Como se indicó anteriormente, el diámetro es idealmente constante en la mayoría del nanocable. El diámetro del nanocable puede controlarse mediante la manipulación de la relación de los átomos utilizados para hacer el nanocable como se describe a continuación.

Además, la longitud y el diámetro de los nanocables pueden verse afectados por la temperatura a la que se forman. Las temperaturas más altas fomentan relaciones de aspecto altas (es decir, nanocables más largos o más delgados). El experto puede manipular el proceso de crecimiento para diseñar nanocables de dimensiones deseadas.

Los nanocables de la divulgación están formados por al menos un compuesto III-V, al menos un compuesto II-VI o pueden ser nanocables que crecen a partir de al menos un elemento del grupo IV seleccionado entre Si, Ge, Sn o Pb, especialmente Si y Ge. Por tanto, se prevé la formación de nanocables puros del grupo IV o nanocables como SiC y SiGe.

Los elementos del grupo II son Be, Mg, Ca, Zn, Cd y Hg. Aquí las opciones preferentes son Zn y Cd.

Las opciones del Grupo III son B, Al, Ga, In y Tl. Aquí las opciones preferentes son Ga, Al e In.

Las opciones del grupo V son N, P, As, Sb. Todas son preferentes.

Las opciones del Grupo VI incluyen O, S, Se y Te. El uso de Se y Te es preferente.

La fabricación de un compuesto del grupo III-V es diferente. Se observará que no es necesario que cualquier compuesto que se forme durante el crecimiento de nanocables sea completamente estequiométrico ya que existe la posibilidad de dopaje, como se analiza a continuación.

Los compuestos preferentes para fabricación de nanocables incluyen InAs, GaAs, InP, GaSb, InSb, GaP, ZnTe, CdSe y ZnSe. El uso de GaAs o InAs es altamente preferente. Otras opciones incluyen Si, ZnO, GaN, AlN e InN.

Aunque el uso de materiales binarios es preferente, no hay razón por la cual los nanocables ternarios o cuaternarios, etc., no puedan crecer usando el método de la divulgación.

Siempre que la red del compuesto en cuestión coincida con la del sustrato, especialmente grafeno, entonces se puede esperar un crecimiento epitaxial. Por tanto, los sistemas ternarios en donde hay dos cationes del grupo (III) con un anión del grupo (V) son una opción aquí, como InGaAs. Otras opciones serán evidentes para el experto.

Dentro del alcance de la divulgación está el dopaje de los nanocables. El dopaje implica generalmente la introducción de iones impureza en el nanocable. Estos se pueden introducir a un nivel de hasta  $10^{19}/\text{cm}^3$ , preferentemente hasta  $10^{18}/\text{cm}^3$ . Los nanocables pueden estar sin dopar, dopar en p o dopar en n según se desee. Los semiconductores dopados son conductores extrínsecos, mientras que los no dopados son intrínsecos.

Los semiconductores extrínsecos con una concentración de electrones superior a la concentración de orificios se conocen como semiconductores de tipo n. En semiconductores de tipo n, los electrones son los vehículos mayoritarios y los orificios son los vehículos minoritarios. Los semiconductores de tipo N se crean al dopar un semiconductor intrínseco con impurezas de dadores. Los dadores adecuados para compuestos III-V pueden ser, por ejemplo, Si y Te. Los dadores adecuados para semiconductores del grupo IV pueden ser, por ejemplo, P y As.

Los semiconductores de tipo p tienen una concentración de orificios superior a la concentración de electrones. La expresión 'tipo p' se refiere a la carga positiva del orificio. En semiconductores de tipo p, los orificios son los portadores mayoritarios y los electrones son los portadores minoritarios. Los semiconductores de tipo p se crean al dopar un semiconductor intrínseco con impurezas aceptoras. Los aceptores adecuados para compuestos III-V pueden ser, por ejemplo, Be y Zn. Los aceptores adecuados para semiconductores del grupo IV pueden ser, por ejemplo, B. Se observará que la actuación de una impureza como dador o aceptor en un compuesto III-V dependerá en algunos casos de la orientación de la superficie de crecimiento y las condiciones de crecimiento. Durante el proceso de crecimiento pueden introducirse dopantes o mediante implantación iónica de los nanocables después de su formación.

Los nanocables de la divulgación crecen epitaxialmente. Se adhieren al sustrato grafitico subyacente mediante unión covalente o casi de van der Waals. En consecuencia, en la unión del sustrato y la base del nanocable, los planos cristalinos se forman epitaxialmente dentro del nanocable. Estos se acumulan, uno sobre otro, en la misma dirección cristalográfica permitiendo así el crecimiento epitaxial del nanocable. Preferentemente los nanocables crecen verticalmente. El término verticalmente aquí se usa para implicar que los nanocables crecen perpendiculares al soporte grafitico. Se observará que en la ciencia experimental el ángulo de crecimiento puede no ser exactamente  $90^\circ$  pero el término verticalmente implica que los nanocables están dentro de aproximadamente  $10^\circ$  de vertical/perpendicular, por ejemplo, dentro de  $5^\circ$ .

Se observará que el sustrato comprende preferentemente una pluralidad de nanocables. Preferentemente los nanocables crecen casi paralelos entre sí. Por tanto, es preferente si al menos el 90 %, por ejemplo, al menos el 95 %, preferentemente sustancialmente todos los nanocables crecen en la misma dirección desde el mismo plano del sustrato.

Se observará que hay muchos planos dentro de un sustrato donde podría producirse un crecimiento epitaxial. Es preferente si sustancialmente todos los nanocables crecen en el mismo plano para que sean paralelos. Lo más preferentemente, ese plano es perpendicular al sustrato.

Los nanocables de la divulgación deberían crecer preferentemente en la dirección [111] para nanocables con estructura cristalina cúbica y en dirección [0001] para nanocables con estructura cristalina hexagonal. Si la estructura cristalina del nanocable en crecimiento es cúbica, esto también representa la interfaz (111) entre el nanocable cúbico y la gotita de catalizador donde tiene lugar el crecimiento axial. Si el nanocable tiene una estructura cristalina hexagonal, entonces la interfaz (0001) entre el nanocable y la gotita de catalizador representa el plano donde tiene lugar el crecimiento axial. Los planos (111) y (0001) representan el mismo plano (hexagonal) del nanocable, es solo que la nomenclatura del plano varía según la estructura cristalina del nanocable en crecimiento.

Los nanocables se hacen crecer preferentemente mediante epitaxia de haz molecular (MBE). Aunque dentro del alcance de la divulgación está el uso de deposición de vapor, por ejemplo, una CVD, especialmente una CVD orgánica metálica (MOCVD) o método de epitaxia en fase de vapor orgánica metálica (MOVPE), el uso de MBE es altamente preferente. En este método, el sustrato está provisto de un haz molecular de cada reactivo, por ejemplo, un elemento del grupo III y un elemento del grupo V preferentemente suministrados simultáneamente. Se podría lograr un mayor grado de control de la nucleación y el crecimiento de los nanocables en el sustrato grafitico con la técnica MBE mediante el uso de epitaxia mejorada por migración (MEE) o MBE de capa atómica (ALMBE) donde, por ejemplo, los elementos del grupo III y V pueden suministrarse alternativamente.

Una técnica preferente es MBE de fuente sólida, en donde elementos muy puros como galio y arsénico se calientan en celdas de efusión separadas, hasta que comiencen a evaporarse lentamente (por ejemplo, galio) o sublimarse (por ejemplo, arsénico). Los elementos gaseosos se condensan sobre el sustrato, donde pueden reaccionar entre sí. En el ejemplo de galio y arsénico, se forma arseniuro de galio monocristalino. El uso del término "haz", implica que los átomos evaporados (por ejemplo, galio) o moléculas (por ejemplo,  $\text{As}_4$  o  $\text{As}_2$ ) no interactúan entre sí ni con los gases de la cámara de vacío hasta que alcanzan el sustrato.



Los iones dopantes también pueden introducirse fácilmente usando MBE. Figura 2 es una configuración posible de un proceso MBE.

5 La epitaxia de haz molecular (MBE) se produce en vacío ultra elevado, con una presión de fondo típicamente de aproximadamente  $10^{-10}$  a  $10^{-9}$  Torr. Las nanoestructuras suelen crecer lentamente, como a una velocidad de hasta unos pocos, como aproximadamente 10,  $\mu\text{m}$  por hora. Esto permite que los nanocables crezcan epitaxialmente y maximiza el rendimiento estructural.

10 Dentro del alcance de la divulgación está que los nanocables crezcan en presencia o en ausencia de un catalizador. El crecimiento de nanocables sin catalizador es, por tanto, una realización de la divulgación.

En el proceso de crecimiento se usa preferentemente un catalizador. El catalizador puede ser uno de los elementos que forman el nanocable, denominado autocatalizado, o diferente de cualquiera de los elementos que forman el nanocable.

15 Para el crecimiento asistido por catalizador, el catalizador puede ser Au o Ag o el catalizador puede ser un metal del grupo utilizado en el crecimiento de nanocables (por ejemplo, metal del grupo II o III), especialmente uno de los elementos metálicos que componen el nanocable real (autocatálisis). Por tanto, es posible utilizar otro elemento del grupo III como catalizador para hacer crecer un nanocable III-V, por ejemplo, usar Ga como catalizador para un nanocable In (grupo V), etc. Preferentemente, el catalizador es Au o el crecimiento es autocatalizado (es decir, Ga para un nanocable de Ga (grupo V), etc.). El catalizador puede depositarse sobre el sustrato gráfico para actuar como un sitio de nucleación para el crecimiento de los nanocables. Idealmente, esto se puede lograr proporcionando una película fina de material catalítico formado sobre la superficie del sustrato. Cuando la película catalítica se funde (a menudo forma una aleación eutéctica con uno o más de los constituyentes de nanocables semiconductores), forma gotitas sobre el sustrato y estas gotitas forman los puntos donde los nanocables pueden crecer. Esto se llama crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS) ya que el catalizador es el líquido, el haz molecular es el vapor y el nanocable proporciona el componente sólido. En algunos casos, la partícula catalítica también puede ser sólida durante el crecimiento del nanocable, mediante un mecanismo denominado de crecimiento vapor-sólido-sólido (VSS). A medida que el nanocable crece (con el método VLS), la gotita líquida (por ejemplo, oro) permanece sobre el nanocable. Esto se representa en las figuras.

Como se indicó anteriormente, también es posible preparar nanocables autocatalizados. Por autocatalizado se entiende que uno de los componentes del nanocable actúa como catalizador para su crecimiento.

35 Por ejemplo, se puede aplicar una capa de Ga al sustrato, fundida para formar gotitas que actúan como sitios de nucleación para el crecimiento de nanocables que contienen Ga. De nuevo, una parte de metal Ga puede terminar colocada sobre la parte superior del nanocable. Se puede realizar un proceso similar usando metales del grupo II o del grupo III como catalizadores para nanocables que contienen el catalizador como componente.

40 Más detalladamente, se puede suministrar un flujo de Ga/In a la superficie del sustrato durante un periodo de tiempo para iniciar la formación de gotas de Ga/In en la superficie al calentar el sustrato. La temperatura del sustrato se puede ajustar a una temperatura adecuada para el crecimiento del nanocable en cuestión. La temperatura de crecimiento puede estar en el intervalo de 300 a 700 °C. Sin embargo, la temperatura empleada es específica de la naturaleza del material en el nanocable y el material catalizador. Para GaAs, una temperatura preferente es 590 a 630 °C, por ejemplo, 610 °C. Para InAs el intervalo es más bajo, por ejemplo 430 a 540 °C, como 450 °C.

El crecimiento de nanocables puede iniciarse abriendo el obturador de la celda de efusión Ga/In y la celda de efusión de contraiones, simultáneamente una vez que una película de catalizador se ha depositado y fundido.

50 La temperatura de las celdas de efusión se puede usar para controlar la tasa de crecimiento. Las tasas de crecimiento convenientes, medidas durante el crecimiento plano convencional (capa a capa), son 0,05 a 2  $\mu\text{m}$  por hora, por ejemplo, 0,1  $\mu\text{m}$  por hora.

55 La presión de los haces moleculares también puede ajustarse dependiendo de la naturaleza del nanocable que se hace crecer. Los niveles adecuados para presiones equivalentes de haz están entre  $1 \times 10^{-7}$  y  $1 \times 10^{-5}$  Torr.

Sorprendentemente se ha encontrado que el uso de MBE tiende a causar el crecimiento de nanocables de GaAs verticalmente en el plano (111)B de un sustrato de GaAs.

60 La relación de flujo del haz entre reactivos (por ejemplo, átomos del grupo III y moléculas del grupo V) puede variar, siendo la relación de flujo preferente dependiente de otros parámetros de crecimiento y de la naturaleza del nanocable que se hace crecer.

65 Se ha encontrado que la relación de flujo del haz entre reactivos puede influir en la estructura cristalina del nanocable. Por ejemplo, usando Au como catalizador, el crecimiento de nanocables de GaAs con una temperatura de crecimiento

de 540 °C, un flujo de Ga equivalente a una tasa de crecimiento plana (capa a capa) de 0,6 µm por hora, y una presión de haz equivalente (BEP) de  $9 \times 10^{-6}$  Torr para As<sub>4</sub> produce estructura cristalina de wurtzita. A diferencia de esto, el crecimiento de nanocables de GaAs a la misma temperatura de crecimiento, pero con un flujo de Ga equivalente a una tasa de crecimiento planar de 0,9 µm por hora y un BEP de  $4 \times 10^{-6}$  Torr para As<sub>4</sub>, produce estructura cristalina de cinc blenda.

El diámetro del nanocable puede variar en algunos casos cambiando los parámetros de crecimiento. Por ejemplo, cuando se cultivan nanocables de GaAs autocatalizados en condiciones en donde la tasa de crecimiento del nanocable axial está determinada por el flujo de As<sub>4</sub>, el diámetro del nanocable se puede aumentar/disminuir aumentando/disminuyendo la relación de flujo Ga:As<sub>4</sub>. Por tanto, el experto puede manipular el nanocable de varias maneras.

Por tanto una realización de la divulgación es emplear un procedimiento de crecimiento multietapas, como dos etapas, por ejemplo, para optimizar por separado la nucleación de nanocables y el crecimiento de nanocables.

Un beneficio significativo de MBE es que se puede analizar el nanocable en crecimiento *in situ*, por ejemplo, usando difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED). RHEED es una técnica utilizada típicamente para caracterizar la superficie de materiales cristalinos. Esta tecnología no se puede aplicar tan fácilmente cuando los nanocables se forman por otras técnicas como MOVPE.

Una limitación de las técnicas descritas anteriormente es que existe un control limitado sobre dónde crecen los nanocables en la superficie del sustrato. Los nanocables crecerán dónde se pone una gotita de catalizador, pero hay poco control sobre dónde podrían formarse esas gotitas. Otro problema es que el tamaño de las gotitas no puede controlarse fácilmente. Si se forman gotitas que son demasiado pequeñas para iniciar la nucleación de un nanocable, los rendimientos de nanocables pueden ser bajos. Este es un problema particular cuando se usa catálisis con oro ya que las gotitas formadas por el oro pueden ser demasiado pequeñas para permitir un crecimiento de nanocables de alto rendimiento.

Para preparar una gama más regular de nanocables, los inventores prevén el uso de una máscara sobre el sustrato. Esta máscara se puede proporcionar con orificios regulares, donde los nanocables pueden crecer homogéneamente en toda la superficie. Los patrones de orificios en la máscara se pueden fabricar fácilmente utilizando la fotolitografía convencional/haz electrónico o nanoimpresión. También se puede utilizar tecnología de haz iónico enfocado para crear una matriz regular de sitios de nucleación en la superficie gráfica para el crecimiento de nanocables.

Por tanto, se puede aplicar una máscara al sustrato y grabar con orificios que exponen la superficie del sustrato gráfico, opcionalmente con un patrón regular. Además, el tamaño de los orificios se puede controlar cuidadosamente. El catalizador puede introducirse en esos orificios para proporcionar sitios de nucleación para el crecimiento de nanocables. Al organizar los orificios regularmente, se puede cultivar un patrón regular de nanocables.

Además, el tamaño de los orificios puede controlarse para garantizar que solo un nanocable pueda crecer en cada orificio. Finalmente, los orificios pueden estar hechos de un tamaño en el que la gotita de catalizador que se forma dentro del agujero sea lo suficientemente grande como para permitir el crecimiento de nanocables. De esta manera, se puede cultivar una variedad regular de nanocables, incluso usando catálisis con Au.

El material de la máscara puede ser cualquier material que no dañe significativamente las capas gráficas subyacentes cuando se deposita. Los orificios utilizados en esta realización pueden ser ligeramente más grandes que el diámetro del nanocable, por ejemplo, hasta 200 nm. El tamaño mínimo del orificio puede ser de 50 nm, preferentemente al menos 100-200 nm.

La propia máscara puede estar hecha de un compuesto inerte, como dióxido de silicio o nitruro de silicio. Se puede proporcionar en la superficie del sustrato mediante cualquier técnica conveniente, como por deposición de haz electrónico, CVD, CVD mejorada por plasma, y pulverización catódica. La propia máscara puede tener menos de 50 nm de grosor.

Para ordenar o preparar nanocables catalizados con Au colocados sobre un sustrato gráfico, se puede depositar una fina capa de Au, con un grosor inferior a 50 nm, después de grabar los patrones de orificios en la máscara. La deposición puede realizarse con fotorresistencia o de haz electrónico en la parte superior. Al eliminar la fotorresistencia o de haz electrónico, se puede realizar un proceso denominado de "lanzamiento", un patrón de matriz regular de puntos de Au sobre la superficie del sustrato gráfico. Opcionalmente, la máscara se puede quitar parcial o completamente después de la fabricación.

Aunque en la presente divulgación es preferente emplear técnicas de crecimiento asistido por catalizador, se prevé que los nanocables puedan crecer sobre sustratos gráficos en ausencia de catalizador. Esto puede ser especialmente posible en combinación con una máscara.

En particular, el simple uso de crecimiento sólido-vapor puede permitir el crecimiento de nanocables. Por tanto, en el

contexto de MBE, la aplicación simple de los reactivos, por ejemplo, In y As, al sustrato sin ningún catalizador puede dar lugar a la formación de un nanocable. Esto forma un aspecto adicional de la divulgación que, por tanto, proporciona el crecimiento directo de un nanocable semiconductor formado a partir de los elementos descritos anteriormente sobre un sustrato grafitico. Por tanto el término directo implica la ausencia de una película de catalizador para permitir el crecimiento.

Como se indicó anteriormente, los nanocables de la divulgación crecen preferentemente como estructuras cúbicas (mezcla de cinc) o hexagonales (wurtzita). Los inventores han descubierto que es posible cambiar la estructura cristalina del nanocable en crecimiento manipulando las cantidades de los reactivos alimentados al sustrato como se discutió anteriormente. Las alimentaciones superiores de Ga, por ejemplo, fuerzan un cristal de GaAs en la estructura cristalina cúbica. Las alimentaciones inferiores fomentan una estructura hexagonal. Manipulando las concentraciones de reactivo, por tanto, la estructura cristalina dentro del nanocable se puede cambiar.

La introducción de diferentes estructuras cristalinas permite que en el nanocable estén presentes diferentes propiedades electrónicas. Esto puede permitir la formación de puntos cuánticos en fase cristalina y permitir el desarrollo de otras tecnologías electrónicas interesantes.

Dentro del alcance de la divulgación también está la naturaleza del material que forma el nanocable que se cambiará durante el proceso de crecimiento. Por tanto, cambiando la naturaleza de los haces moleculares, una parte de estructura diferente se introduciría en un nanocable. Un nanocable de GaAs inicial podría ampliarse con una sección de nanocables de InAs, por ejemplo, cambiando de una alimentación de Ga a una alimentación de In. El nanocable de GaAs/InAs podría ampliarse con una sección de nanocable de GaAs cambiando de nuevo a una alimentación Ga, etc. De nuevo, desarrollando diferentes estructuras con diferentes propiedades eléctricas, los inventores ofrecen nanocables con propiedades electrónicas interesantes y manipulables que el fabricante puede adaptar a todo tipo de aplicaciones finales.

Los nanocables de la divulgación pueden revestirse mediante métodos conocidos, por ejemplo, con coberturas epitaxiales radiales. Por ejemplo, una mezcla de semiconductores intrínsecos y extrínsecos se puede formar revistiendo un nanocable intrínseco o extrínseco con una cobertura del otro tipo de semiconductor. También se puede formar un nanocable más complejo a partir de una mezcla de conductores extrínsecos e intrínsecos. Una capa intrínseca aislante se puede colocar entre capas extrínsecas dopadas con p y n, por ejemplo. Por tanto, un núcleo dopado con p puede estar cubierto con una cobertura semiconductor intrínseca con una cobertura conductora extrínseca dopada con n en el exterior (o viceversa). Esto tiene una aplicación particular en tecnología de diodo emisor de luz y celdas solares.

El revestimiento de la cobertura puede efectuarse mediante MBE u otra técnica epitaxial (por ejemplo, MOVPE) usando parámetros de crecimiento apropiados que serán conocidos/evidentes para el experto en la materia. La divulgación permite la producción de nanocables sobre sustratos grafiticos en una sola dirección predeterminada. Dichas estructuras facilitan el crecimiento de capas de fusión de dominio único con los nanocables como moldes o la fabricación de dispositivos semiconductores para aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas, fotónicas, etc.

#### Aplicaciones

Los nanocables de la divulgación tienen una amplia utilidad. Son semiconductores, por lo que se puede esperar que ofrezcan aplicaciones en cualquier campo donde la tecnología de semiconductores sea útil. Se utilizan principalmente en aplicaciones integradas de nanoelectrónica y nano-optoelectrónica.

Un dispositivo ideal para su despliegue podría ser una celda solar de nanocables. Dicha celda solar tiene el potencial de ser eficaz, barata y flexible al mismo tiempo. Este es un campo en rápido desarrollo y en los próximos años se encontrarán más aplicaciones para estos materiales valiosos.

Los nanocables semiconductores también son candidatos para emisores de emisión de campo debido a sus puntas afiladas, alta relación de aspecto y alta estabilidad térmica y mecánica. Su relación superficie/volumen muy alta puede explotarse en sensores biológicos y químicos, dispositivos eficaces de conversión y almacenamiento energéticos.

El mismo concepto también puede usarse para fabricar diodos emisores de luz (LED), guías de ondas y láseres.

La divulgación se discutirá ahora en relación con los siguientes ejemplos y figuras no limitantes.

#### Breve descripción de las figuras

Figura 1a muestra las posiciones hexagonales de los átomos de carbono (círculos grises) del sustrato grafitico y las posiciones hexagonales de los átomos semiconductores (círculos amarillos) en el plano (111) y (0001) de una estructura cristalina cúbica o hexagonal, respectivamente. Se representa la separación entre los átomos semiconductores ( $4,266 \text{ \AA} = 3 \times 1,422 \text{ \AA}$  (distancia entre átomos de carbono)) necesaria para lograr la coincidencia reticular exacta con el sustrato grafitico. En este ejemplo, los átomos semiconductores se colocan sobre algunos

centros huecos particulares (sitio H) de los anillos de carbono hexagonales. En lugar de colocarse en la parte superior de los sitios H, todos los átomos semiconductores también pueden desplazarse rígidamente de modo que estén sobre un puente (sitio B) entre átomos de carbono o todos centrados sobre la parte superior (sitio T) de átomos de carbono de modo que aún se mantenga un patrón simétrico hexagonal.

5 Figura 1b muestra las posiciones de los átomos de semiconductores en el plano (111) y (0001) de una estructura cristalina cúbica o hexagonal, respectivamente, en la parte superior de los sitios H y B de los átomos de carbono de la superficie del grafeno. Se representa la separación entre los átomos semiconductores ( $3,694\text{Å} = 3/2 \times \text{sqr}(3) \times 1,422\text{Å}$  (distancia entre átomos de carbono)) necesaria para lograr la coincidencia reticular exacta con el sustrato grafitico. Figura 1c muestra las posiciones de los átomos de semiconductores en el plano (111) y (0001) de una

10 estructura cristalina cúbica o hexagonal, respectivamente, en la parte superior de los sitios H y T de los átomos de carbono de la superficie del grafeno. Se representa la separación entre los átomos semiconductores ( $2,844\text{Å} = 2 \times 1,422\text{Å}$  (distancia entre átomos de carbono)) necesaria para lograr la coincidencia reticular exacta con el sustrato grafitico.

15 Figura 2 muestra una configuración experimental de MBE.

Figura 3a es una representación idealizada de nanocables de GaAs (auto) catalizados por Ga sobre grafito.

Figura 3b es una imagen SEM de  $45^\circ$  de inclinación de dos nanocables de GaAs asistidos por Ga vertical cultivados por MBE sobre una escama de grafito Kish. Las partículas esféricas son gotitas de Ga.

Figura 3c es una imagen TEM de sección transversal de la interfaz de grafito/nanocable de un nanocable de GaAs asistido por Ga vertical que crece epitaxialmente sobre grafito Kish.

20 Figura 4 muestra una representación de una máscara sobre la superficie de grafito, que ha sido grabado con orificios.

La divulgación se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

#### 25 Ejemplo 1

Procedimiento experimental:

30 Los nanocables (NW) se cultivaron en un sistema de epitaxia de haz molecular modular (MBE) Varian Gen II equipado con una celda de doble filamento de Ga, una celda de filamento doble In SUMO y una celda de craqueo con válvula de As, permitiendo fijar la proporción de dímeros y tetrámeros. En el presente estudio, las principales especies de arsénico fueron  $\text{As}_4$ . El crecimiento de los NW se realiza sobre una escama de grafito Kish o sobre una película de grafeno (1 a 7 monocapas de grosor) cultivada mediante una técnica de deposición química de vapor (CVD) directamente sobre una película de Ni depositada sobre una oblea de silicio oxidado. Las películas de grafeno CVD se adquirieron en "Graphene Supermarket", EE. UU. Las muestras se prepararon utilizando dos procedimientos diferentes. En el primer procedimiento, las muestras se limpiaron con isopropanol, se secaron con nitrógeno y se unieron a la oblea de silicio. En el segundo procedimiento, una capa de  $\text{SiO}_2$  de  $\sim 30\text{ nm}$  de grosor se depositó en una cámara de evaporador de haz electrónico sobre las muestras preparadas usando el primer procedimiento donde se realizaron orificios de  $\sim 100\text{ nm}$  de diámetro en el  $\text{SiO}_2$  utilizando litografía de haz electrónico y grabado con plasma.

40 Las muestras luego se cargaron en el sistema MBE para el crecimiento del NW. El flujo de Ga/In se suministró primero a la superficie durante un intervalo de tiempo típicamente en el intervalo de 5 s a 10 minutos, dependiendo del flujo de Ga/In y el tamaño de gotita deseado, mientras el obturador As estaba cerrado, para iniciar la formación de gotitas de Ga/In en la superficie. La temperatura del sustrato se aumentó hasta una temperatura adecuada para crecimiento de NW de GaAs/InAs: es decir,  $610\text{ }^\circ\text{C}/450\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. El crecimiento de NW de GaAs/InAs se inició al abrir simultáneamente el obturador de la celda de efusión de Ga/In y el obturador y la válvula de la celda de efusión de As. La temperatura de la celda de efusión de Ga/In se preestableció para producir una tasa de crecimiento plana nominal de  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  por hora. Para formar los NW de GaAs, se usa un flujo de  $\text{As}_4$  de  $1,1 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ , mientras que el flujo de  $\text{As}_4$  para formar los Nw de InAs se establece en  $4 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ .

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de materia que comprende al menos un nanocable sobre un sustrato grafitico, dicho al menos un nanocable habiendo crecido epitaxialmente sobre dicho sustrato,  
 5 en donde dicho nanocable comprende al menos un compuesto del grupo III-V donde el elemento del grupo III es al menos uno de Al, Ga o In y el elemento del grupo V es al menos uno de N, P, As y Sb;  
 en donde dicho nanocable tiene una falta de coincidencia reticular de hasta el 10 % con el sustrato grafitico,  
 y en donde el sustrato grafitico comprende grafeno, grafano, u óxido de grafeno.
- 10 2. Una composición como se reivindica en la reivindicación 1, en donde dicho nanocable crece en la dirección [111] o [0001].
3. Una composición como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde los nanocables comprenden  
 15 GaSb, GaP, GaAs o InAs.
4. Una composición como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde el sustrato grafitico es un sustrato laminado exfoliado a partir de un grafito Kish, un grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), capas de grafeno que crecen en CVD sobre películas de Ni, o capas de grafeno que crecen en CVD sobre láminas de Cu.
- 20 5. Una composición como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde el sustrato grafitico es flexible y transparente.
6. Una composición como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde la superficie del sustrato se modifica con un tratamiento de plasma con un gas de oxígeno, hidrógeno, NO<sub>2</sub>, y sus combinaciones; y/o en donde  
 25 la superficie del sustrato se modifica mediante dopaje químico usando una solución de FeCl<sub>3</sub>, AuCl<sub>3</sub> o GaCl<sub>3</sub>.
7. Una composición como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde dicho nanocable no tiene más de 200 nm de diámetro y tiene una longitud hasta 5 micrómetros.
- 30 8. Una composición como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde dicho sustrato comprende una pluralidad de nanocables en donde dichos nanocables son sustancialmente paralelos.
9. Una composición como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en donde dichos nanocables se hacen crecer en presencia de un catalizador.
- 35 10. Un proceso para preparar al menos un nanocable que crece epitaxialmente sobre un sustrato grafito que comprende las etapas de:
- 40 (I) proporcionar al menos uno de Al, Ga o In y al menos uno de N, P, As y Sb a la superficie de dicho sustrato grafitico; y  
 (II) hacer crecer epitaxialmente al menos un nanocable desde la superficie del sustrato grafitico;
- en donde dicho nanocable tiene una falta de coincidencia reticular de hasta el 10 % con el sustrato grafitico;  
 45 y en donde el sustrato grafitico comprende grafeno, grafano, u óxido de grafeno.
11. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 10 en donde un catalizador se deposita sobre el sustrato.
12. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 11 en donde dicho catalizador es Au o el metal del nanocable que se va a hacer crecer.
- 50 13. Un proceso como se reivindica en las reivindicaciones 11 a 12 en donde el sustrato está revestido con una máscara con patrón de orificios, dicho catalizador siendo introducido sobre la superficie del sustrato grafitico expuesto a través del patrón de orificios.
- 55 14. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 13 en donde la máscara con patrón de orificios comprende SiO<sub>2</sub> o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, por ejemplo, depositado mediante evaporación por haz electrónico, CVD, PE-CVD, o pulverización catódica.
- 60 15. Un proceso como se reivindica en las reivindicaciones 13 a 14 en donde la superficie del sustrato grafitico expuesta a través del patrón de orificios se modifica con un tratamiento de plasma con un gas de oxígeno, hidrógeno, NO<sub>2</sub>, y sus combinaciones.
16. Un dispositivo que comprende una composición como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 9.
- 65 17. Uso de epitaxia de haz molecular en el proceso de la reivindicación 10.

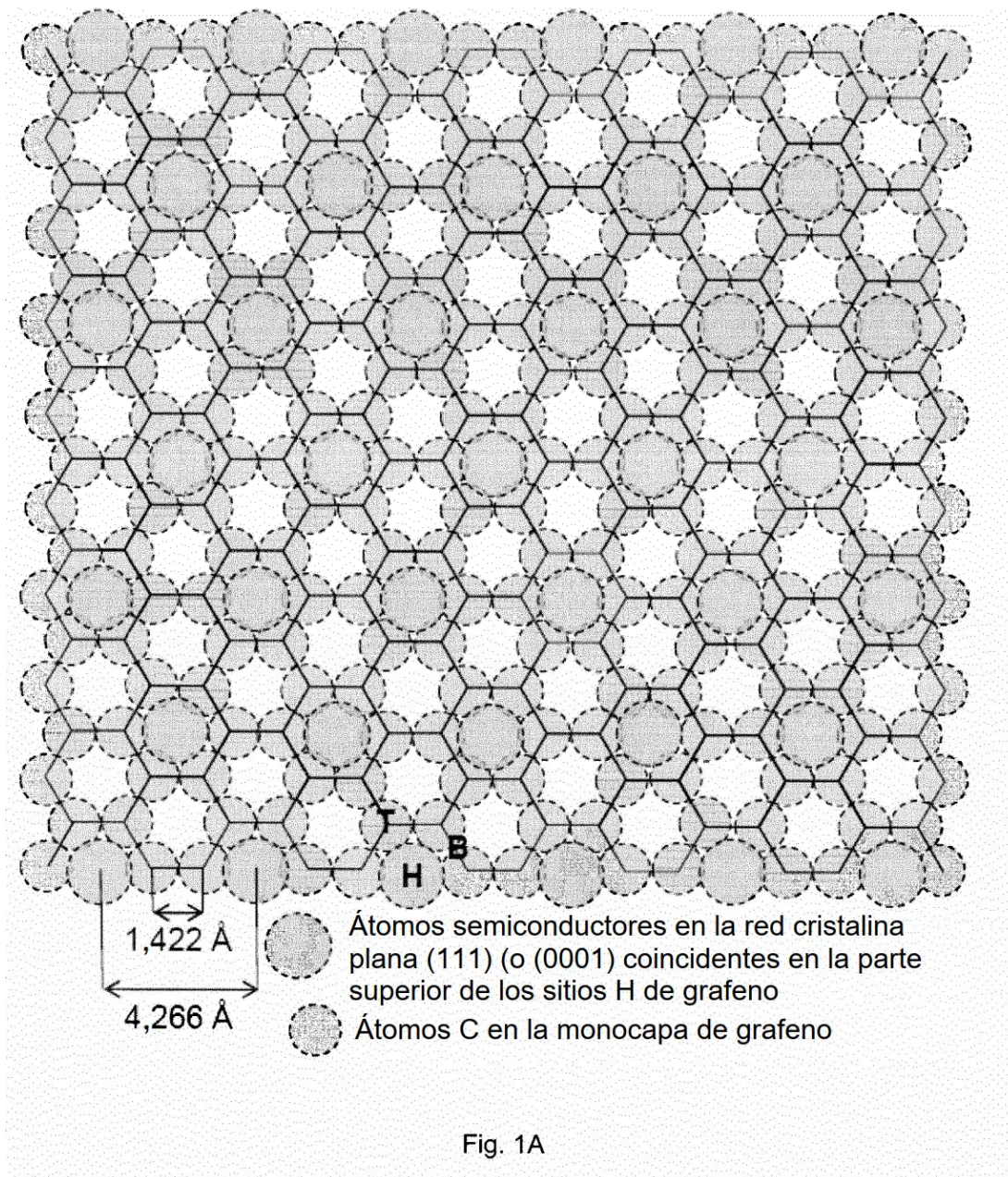
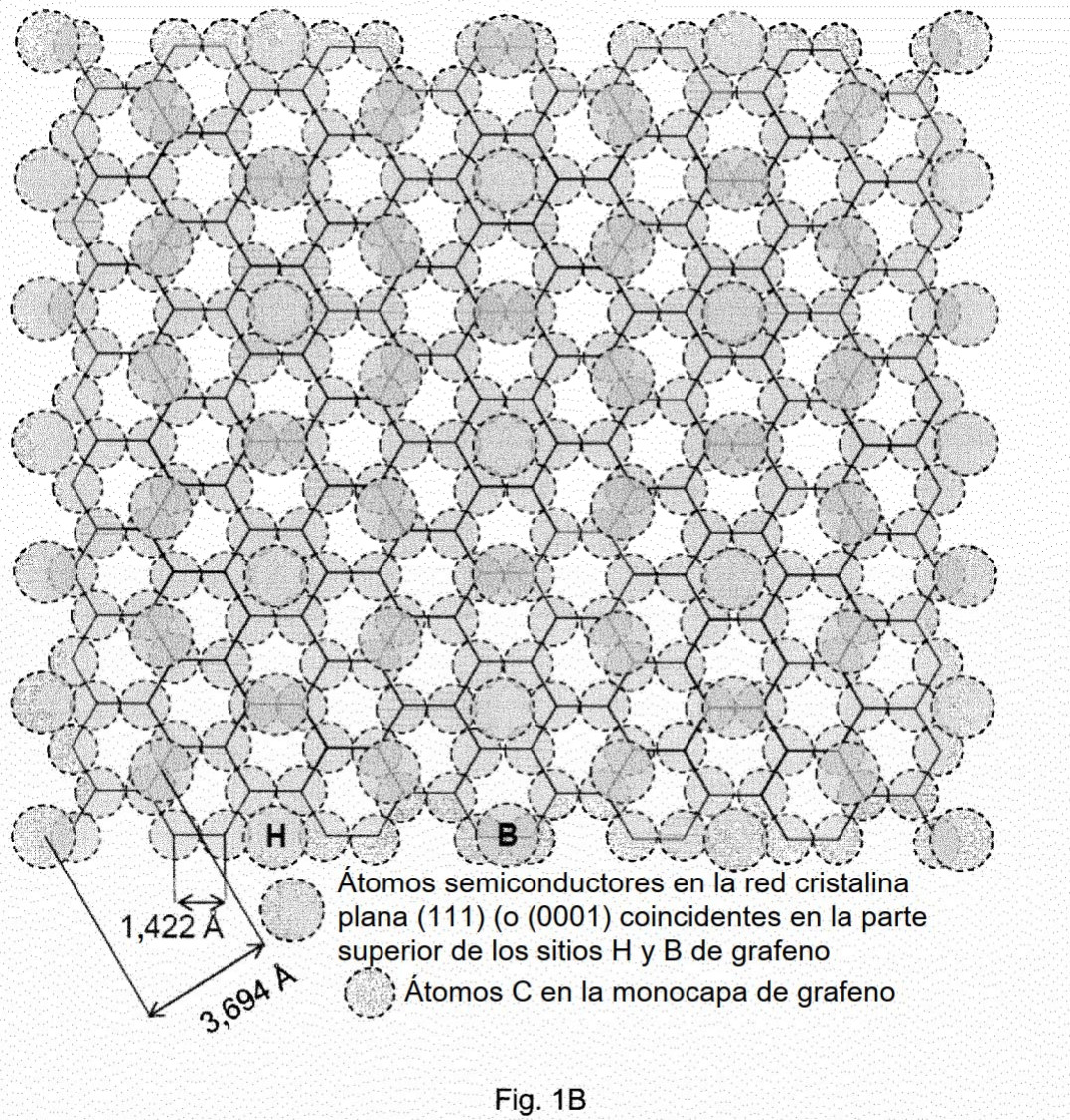
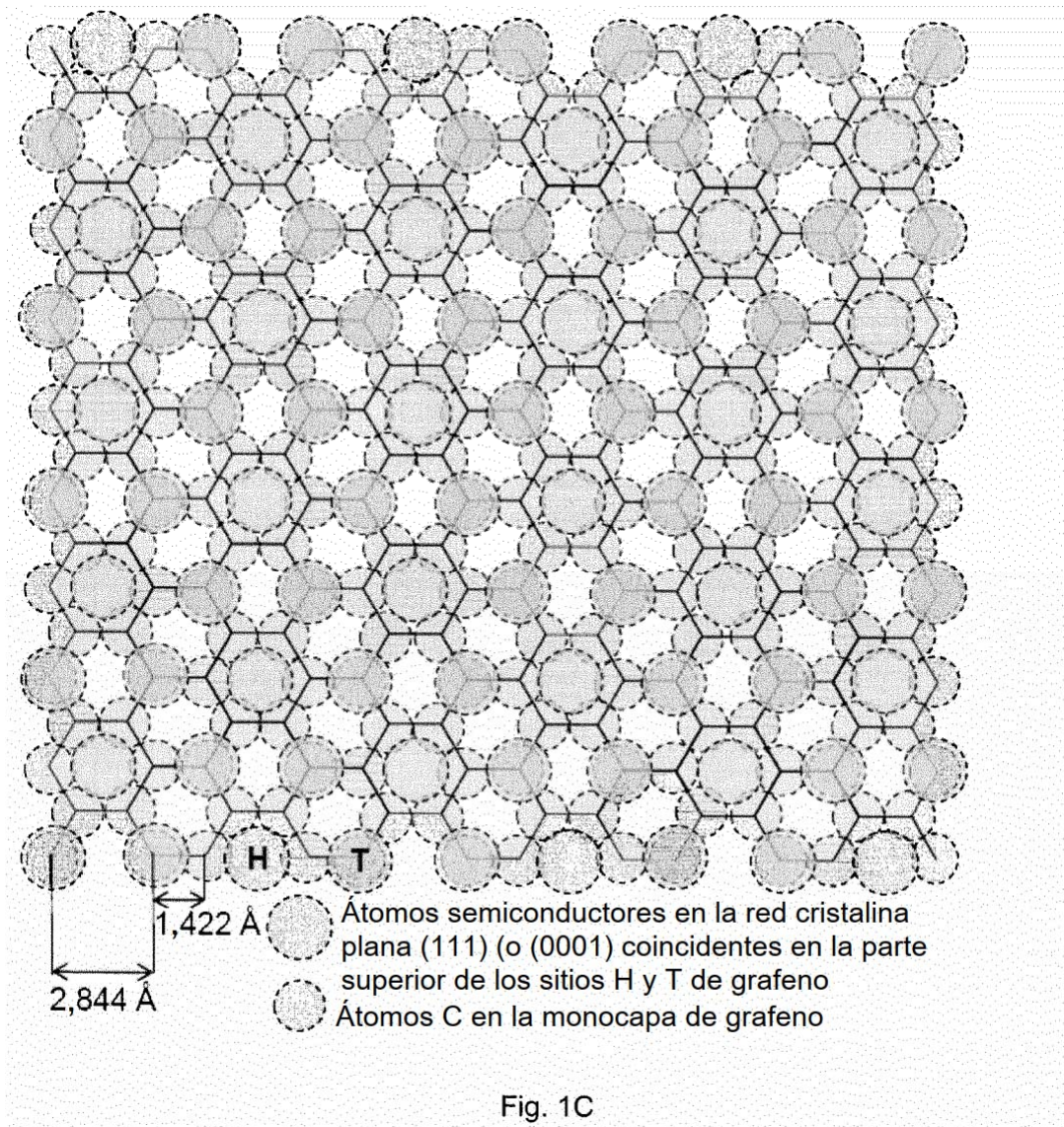


Fig. 1A







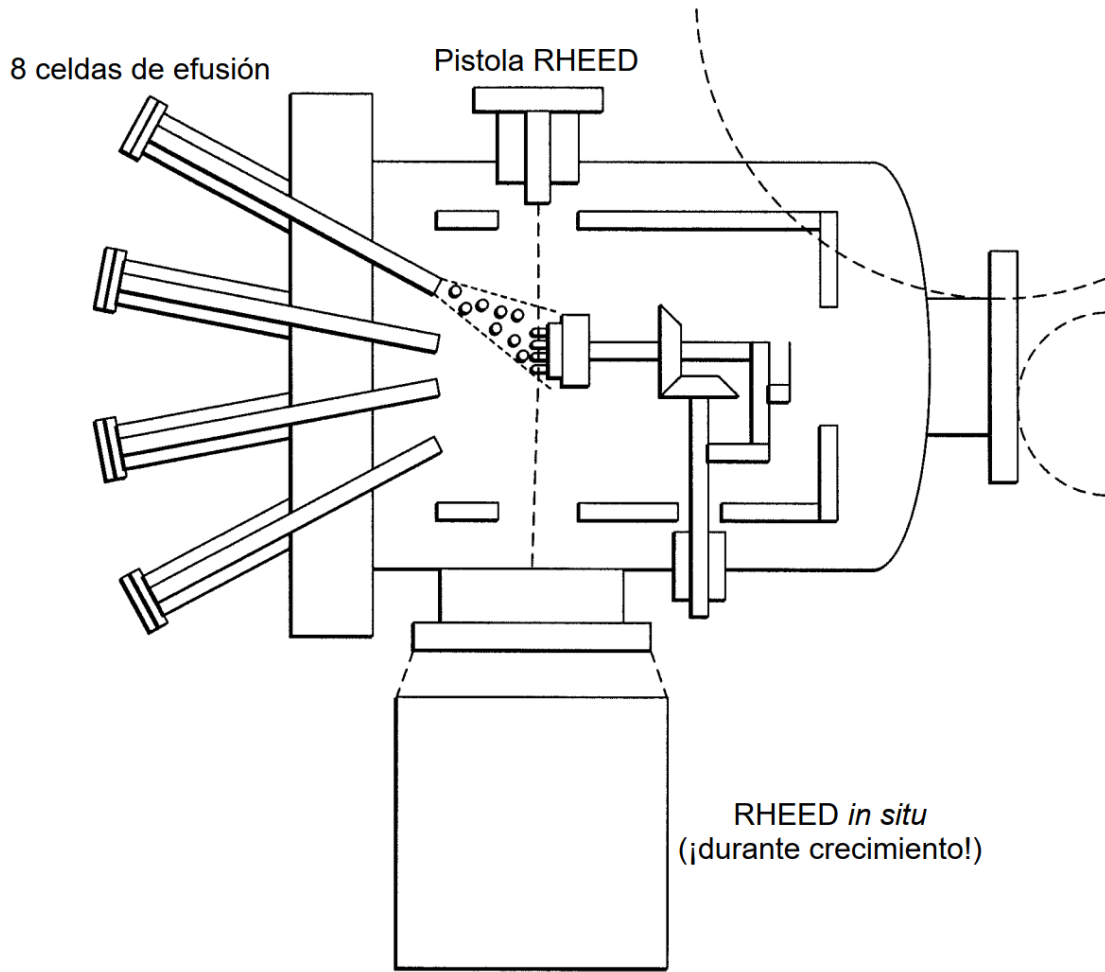


Fig. 2

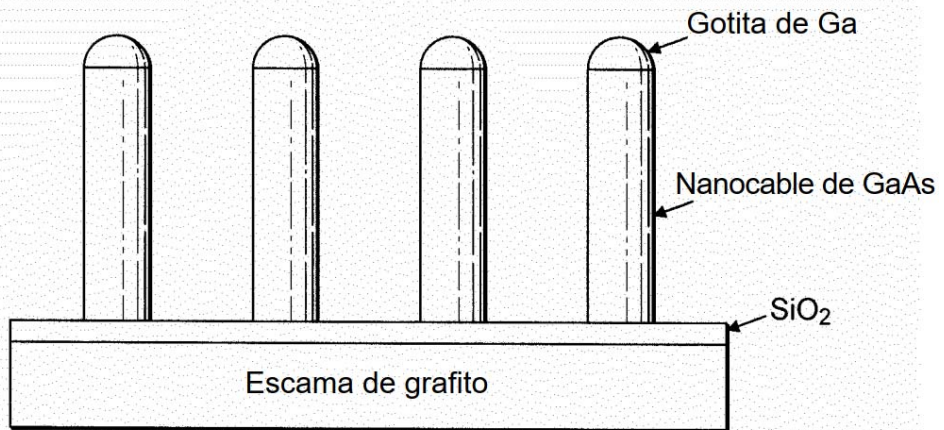


Fig. 3A

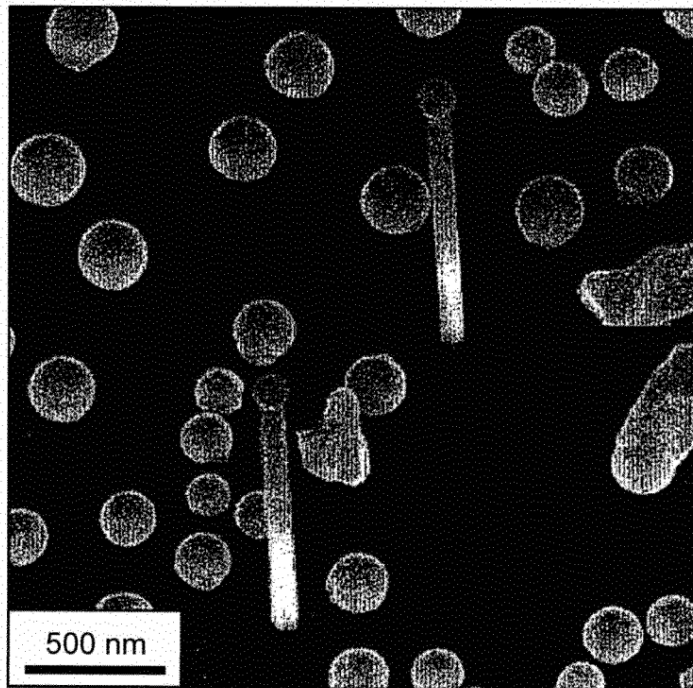


Fig. 3B

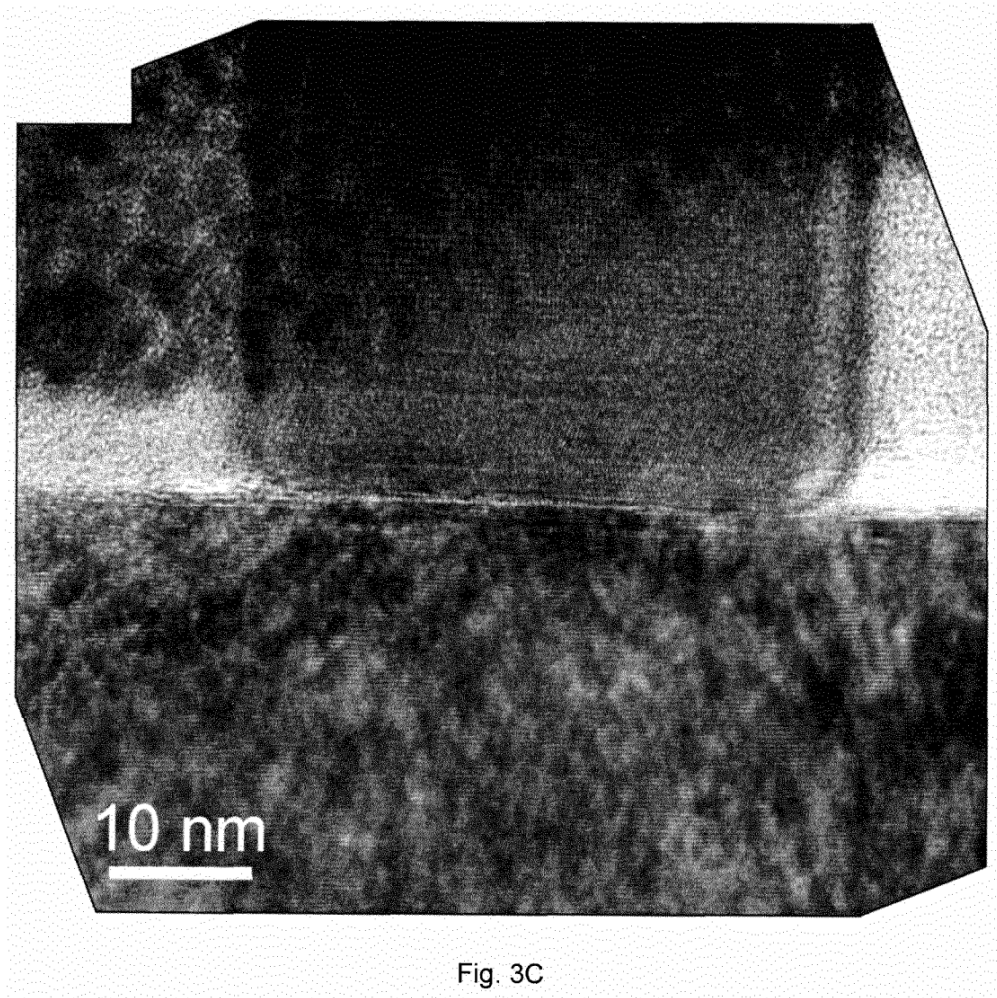


Fig. 3C

Colocación de los NW sobre grafeno

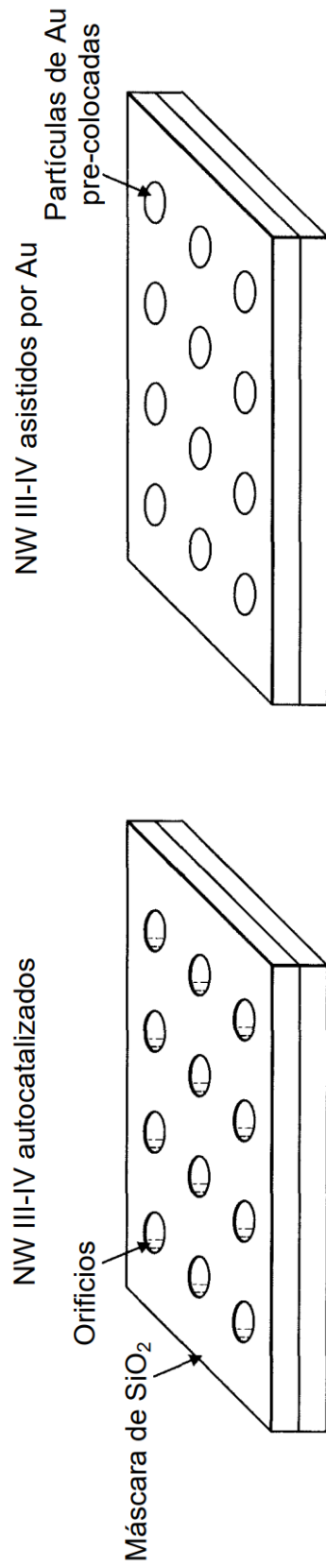


Fig. 4