



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 291 957**

(51) Int. Cl.:

C01B 31/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04798395 .2**

(86) Fecha de presentación : **04.11.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1682447**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

(54) Título: **Formación de nanohilos metálicos.**

(30) Prioridad: **07.11.2003 GB 0326134**
10.11.2003 EP 03257075

(73) Titular/es: **BAE Systems plc.**
6 Carlton Gardens
London SW1Y 5AD, GB

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

(72) Inventor/es: **Haq, Sajad Bae;**
Alexandrou, Ioannis;
Amaratunga, Gehan, Anil, Joseph y
Ang, Khai, Hwai

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

(74) Agente: **González Palmero, Fe**

ES 2 291 957 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

Formación de nanohilos metálicos.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a procedimientos de formación de nanoestructuras, particularmente a procedimientos de formación de nanohilos y nanotubos.

10 Antecedentes de la invención

La nanotecnología se define en Instituto de Nanotecnología del Reino Unido como “ciencia y tecnología en la que las dimensiones y tolerancias en el intervalo de 0,1 nanómetros (nm) a 100 nm desempeñan un papel crítico”.

15 La investigación en el campo de la nanotecnología es una industria en rápida expansión e incluye la producción de nanoestructuras - estructuras que tienen al menos una dimensión al menos aproximadamente en la escala de 0,1 a 100 nm (denominada “nano-escala”). Dos ejemplos de nanoestructuras son nanohilos y nanotubos, teniendo cada uno una sección transversal a nano-escala.

20 Los procedimientos para formar nanoestructuras incluyen procedimientos basados en la miniaturización de la tecnología desarrollada inicialmente a una escala mayor que la nano-escala y nuevos procedimientos para la formación de nanoestructuras a partir de elementos moleculares.

25 Los procedimientos actuales para formar nanohilos normalmente están basados en electroquímica e implican el uso de materiales porosos tales como alúmina. Los poros de dichos materiales son, por ejemplo, canales que tienen las dimensiones deseadas para los nanohilos que se van a formar. Los iones del metal a partir del que se van a formar los nanohilos están contenidos en un electrolito y entran en los canales aplicando una tensión a través de dos electrodos que están situados en cualquiera de los extremos de los canales. Una vez que se han formado los nanohilos, la extracción de los nanohilos del material poroso normalmente implica la retirada del material poroso.

30 Los nanohilos formados en este proceso a menudo se recogen como un polvo y la recogida y manipulación de nanohilos individuales es un proceso relativamente lento, que requiere experiencia e ineficaz con respecto a los costes. Hasta la fecha no hay un proceso automatizado para la manipulación fiable de nanohilos individuales. Esto hace que el uso en la industria de nanohilos producidos por este proceso no sea práctico. Adicionalmente, los poros del material poroso a menudo se mecanizan para satisfacer las dimensiones deseadas de los nanohilos que se van a formar. Esto resulta ser difícil si se requiere que las dimensiones de los poros satisfagan tolerancias estrictas.

40 El artículo científico “Synthesis and magnetic behavior of an array of nickel-filled carbon nanotubes”, Applied Physics Letters 81, 4592 (2002) describe un procedimiento para formar nanotubos de carbono llenos de níquel. En este procedimiento, se forman en primer lugar nanotubos de carbono huecos dentro de los poros de una membrana de alúmina. Para ello, se usa gas acetileno (C_2H_2) a una temperatura relativamente alta de 700°C. Después se deposita níquel (Ni) dentro de los nanotubos huecos mediante un procedimiento electroquímico similar al descrito anteriormente. Una vez que los nanohilos se han formado, la alúmina se retira y, en este procedimiento, los nanotubos llenos con níquel se obtienen como una serie ordenada en la que los nanohilos están alineados entre sí. A pesar de este orden y alineamiento, es difícil cualquier manipulación de los nanotubos individuales. Adicionalmente, la temperatura relativamente alta del procedimiento impide el uso de reactivos que son inestables a dichas temperaturas. El uso de gas acetileno es relativamente peligroso puesto que el gas es inflamable, especialmente a temperaturas relativamente altas.

50 Los nanotubos de carbono normalmente se forman sobre un sustrato que tiene una capa catalítica ferromagnética por ejemplo de níquel. En general, se forma un plasma de vapor de carbono por la descomposición de un gas, por ejemplo acetileno, debido al calentamiento y/o la aplicación de un campo eléctrico. El carbono del plasma reacciona con la capa catalítica para formar nanotubos que se forman en vertical desde el sustrato y están alineados aproximadamente entre sí. A menudo la capa catalítica forma partículas individuales tras el calentamiento, conduciendo cada partícula individual a la formación de un nanotubo. Los nanotubos alineados sólo se forman normalmente en presencia de un campo eléctrico aplicado externamente.

60 El artículo científico “Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon”, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, y D. Pribat, Applied Physics Letters 79, 1534 (2001) describe un procedimiento de crecimiento de nanotubos alineados verticalmente en localizaciones precisas sobre un sustrato. Una película catalítica de níquel sobre un sustrato forma nanopartículas de níquel a 700°C. Se introducen amoníaco y gases acetileno a esta temperatura y, usando una técnica de deposición química con vapor, mejorada con plasma (PECVD), los nanotubos crecen a partir de las nanopartículas de níquel, verticalmente respecto al sustrato. Un campo eléctrico inducido por el plasma hace que los nanotubos se alineen.

65 El artículo científico “Large-area synthesis of carbon nanofibres at room temperature”, B. O. Boskovic, V. Stojanjan, R. U. A. Khan, S. Haq, y S. R. P. Silva, Nature Materials, 165 (2002) describe un procedimiento de formación de nanofibras de carbono a temperatura ambiente, 100°C y 250°C. Puede considerarse que un nanotubo bien formado

comprende un tubo hueco que tiene paredes formadas por láminas curvadas formadas, por ejemplo, de grafito. Cada extremo del tubo hueco está terminado con un hemisferio de fulereno, típicamente formado de carbono. Una nanofibra puede considerarse un nanotubo en el que las estructuras de lámina y fulereno comprenden defectos. En este procedimiento, las nanofibras se forman a partir de partículas de níquel sobre un sustrato usando gas metano como fuente de carbono. Una tensión de radiofrecuencia aplicada a través del volumen del metano crea un plasma de hidrocarburo que proporciona el carbono requerido para la formación de la nanofibra en la superficie de las partículas de níquel. Una partícula de níquel permanece en la punta de cada nanofibra en crecimiento y, aunque este procedimiento puede realizarse a temperatura ambiente, la PECVD con radiofrecuencia provoca un supercalentamiento de esta punta a una temperatura de aproximadamente 450-1250°C para proporcionar una energía requerida para la reacción.

Las nanofibras formadas por este procedimiento no están alineadas pero tienen lo que se denomina "morfología de espaguetti".

En ambos procedimientos de la técnica anterior para la formación de nanotubos usando una técnica PECVD, se necesita una temperatura relativamente alta para que tenga lugar la reacción de formación, independientemente de la temperatura circundante. Dichas temperaturas relativamente altas evitan el uso de materiales que son inestables a dichas temperaturas. Adicionalmente, el uso de gas acetileno o metano, que se usa habitualmente en reacciones de formación de nanotubos similares, es relativamente peligroso puesto que el gas es inflamable, especialmente a temperaturas relativamente altas.

El artículo científico "One-dimensional positioning of carbon nanocapsules and spontaneous formation of carbon nanotubes by self-organization of gold nanoparticles", Takeo Oku, y Katsuaki Saganuma, describe un procedimiento de formación espontánea de nanopartículas de oro y nanohilos encapsulados en nanocápsulas de carbono y nanotubos formados a partir de nanopartículas de oro auto-organizadas de forma uni-dimensional sobre películas finas de carbono por recocido a bajas temperaturas de 200-400°C. Oku y col. descubrieron que la disposición uni-dimensional de las nanopartículas de oro era fuertemente dependiente de la fuerza adhesiva en los escalones atómicos de películas finas de carbono amorfo. Se descubrió que los cristales de oro dentro de los nanotubos se distorsionaban por el crecimiento cristalino de los nanohilos.

El artículo científico "A method for synthesizing large quantities of carbon nanotubes and encapsulated copper nanowires", A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai y R. P. H. Chang, Applied Physics Letters, Volumen 69, N° 3, pág. 345-347 (1996) describe un procedimiento que usa un arco de hidrógeno para sintetizar grandes cantidades de nanotubos de carbono, llenos con cobre puro. Setlur y col. demuestran que la interacción de pequeñas agrupaciones de cobre con hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) forma nanotubos de carbono y nanohilos de cobre encapsulados. La eficacia de este modelo se demuestra mostrando que no se forman nanotubos llenos con cobre en un arco de helio que no genera PAH. Se describe también el uso de pireno, una molécula PAH, para nanotubos de carbono desarrollados y nanohilos de cobre encapsulados.

Un objeto de la presente invención es proporcionar mejoras a los procedimientos de formación de nanohilos y nanotubos, particularmente a temperaturas relativamente bajas.

40

Resumen de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para formar un nanohilo que comprende:

- (a) proporcionar una disposición de nanopartículas que comprende un primer material;
- (b) proporcionar un fluido de moléculas;
- (c) depositar al menos un segundo material desde dicho fluido de moléculas sobre una superficie exterior de una de dichas nanopartículas para formar un depósito que rodee al menos parte del exterior de dicha nanopartícula; y
- (d) ensamblar más de dicho primer material de dichas nanoparticulas con dicha una nanopartícula para producir una configuración alargada de dicho primer material en forma de un nanohilo.

Preferiblemente, cada una de las moléculas es un producto de descomposición. Más preferiblemente, los productos de descomposición forman un vapor. Preferiblemente, el vapor se proporciona a partir de un polímero que es inicialmente sólido y se calienta para alcanzar una temperatura comprendida entre 100 y 600°C; esto provoca la descomposición del polímero para formar un vapor.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para formar un nanotubo que comprende:

- (a) proporcionar una disposición de nanopartículas que comprende un primer material;
- (b) proporcionar un fluido de moléculas halogenadas;

(c) depositar al menos parte del segundo material desde dichas moléculas halogenadas sobre una superficie exterior de una de dichas nanopartículas para formar un primer depósito de segundo material que rodea al menos a parte del exterior de dicha nanopartícula; y

5 (d) depositar al menos parte de otro segundo material desde dichas moléculas halogenadas para unir un segundo depósito de dicho segundo material sobre dicho primer depósito, para producir una disposición de depósitos en forma de un nanotubo.

10 La temperatura del procedimiento para formar los nanohilos o los nanotubos es relativamente baja y permite usar reactivos que son inestables por encima de estas temperaturas en la reacción de formación. Adicionalmente, el uso de un vapor a dicha temperatura relativamente baja es menos peligroso que usar un gas inflamable a temperaturas relativamente altas.

15 Los nanohilos y nanotubos formados a estas temperaturas relativamente bajas pueden formarse de manera que sean sustancialmente lineales sin necesidad de un campo magnético o eléctrico aplicado externamente. Adicionalmente, el procedimiento de la presente invención no requiere el uso de ninguna técnica basada en plasma. Esto proporciona un procedimiento relativamente sencillo y eficaz para formar nanohilos y nanotubos.

20 Con el uso de un vapor de las moléculas proporcionado por el polímero inicialmente sólido, en lugar de un precursor gaseoso que se proporciona para la formación de los nanohilos o nanotubos, se requiere menos energía de activación para que se produzca la reacción de formación.

25 El aparato para proporcionar el procedimiento para formar los nanohilos o nanotubos no incluye un sistema de entrada de gas y, en consecuencia, su instalación es relativamente sencilla y eficaz respecto a los costes.

30 Para la formación de nanohilos de la presente invención, las dimensiones de los nanohilos no están determinadas por el material de la plantilla, por ejemplo un material poroso tal como alúmina. Se forman nanohilos que tienen dimensiones consistentes eficazmente sin necesidad de producción de un material de plantilla que tenga especificaciones precisas.

35 Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas de la invención, dadas a modo de ejemplo únicamente, que se hace con referencia a los dibujos adjuntos.

35 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra esquemáticamente un aparato para producir nanopartículas de acuerdo con una realización de la presente invención.

40 La figura 2 muestra una imagen de las nanopartículas formadas de acuerdo con una realización de la presente invención.

45 La figura 3 muestra una imagen de una nanopartícula después de un proceso de recocido de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 4 muestra esquemáticamente un aparato para un procedimiento de formación de un nanohilo o un nanotubo de acuerdo con una realización de la presente invención.

50 La figura 5 muestra esquemáticamente una etapa de formación de un nanohilo de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 6 muestra esquemáticamente otra etapa de formación de un nanohilo de acuerdo con una realización de la presente invención.

55 La figura 7 muestra esquemáticamente, como una vista desde arriba, la formación de nanohilos de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 8 muestra una imagen, como una vista desde arriba, de la formación de los nanohilos de acuerdo con una realización de la presente invención.

60 La figura 9 muestra una imagen de los nanohilos a un mayor nivel de aumento de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 10 muestra una imagen de un nanohilo formado de acuerdo con una realización de la presente invención.

65 La figura 11 muestra una imagen de un nanohilo después de un proceso de recocido de acuerdo con una realización de la presente invención.

ES 2 291 957 T3

La figura 12 muestra una imagen de nanohilos formados de acuerdo con una realización diferente de la presente invención.

5 La figura 13 muestra esquemáticamente una etapa de formación de un nanotubo de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 14 muestra esquemáticamente otra etapa de formación del nanotubo de acuerdo con una realización de la presente invención.

10 La figura 15 muestra esquemáticamente, como una vista desde arriba, una formación de nanotubos de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 16 muestra una imagen, como una vista desde arriba, de la formación de nanotubos de acuerdo con una realización de la presente invención.

15 Descripción de las realizaciones preferidas

La Figura 1 muestra esquemáticamente un aparato para producir nanopartículas de acuerdo con una realización de la presente invención.

20 Las partículas son de un material metálico y se proporcionan para el procedimiento de formación de un nanohilo o un nanotubo de acuerdo con realizaciones de la presente invención. En el caso de las realizaciones que se van a describir en la siguiente memoria descriptiva, las partículas son nanopartículas, teniendo cada una de ellas al menos una dimensión a nano-escala. El material metálico en esta realización es carburo de cobalto (Co_3C), que es una aleación de un material ferromagnético que, en este caso, es el cobalto metálico (Co). El carburo de cobalto se forma usando una técnica de arco de carbono.

25 La técnica de arco de carbono implica un cátodo 2 formado de grafito y un ánodo 4 formado de una mezcla de polvos comprimidos de grafito y cobalto. La mezcla comprende aproximadamente el 30-50% en peso de cobalto. Se inicia un arco voltaico entre el cátodo 2 y el ánodo 4 usando una fuente de energía eléctrica CC 5, que produce una mancha de arco 6 sobre el cátodo 2. Se forma un plasma 8 entre el ánodo 4 y un sustrato 10. El plasma 8 ocupa un área que se expande en una dirección desde el cátodo 2 y el ánodo 4 hacia el sustrato 10. El nitrógeno gaseoso (N_2) fluye a través de una abertura 7 dentro el ánodo 4 hacia una región del plasma 8. El sustrato en este ejemplo está formado de una hoja de aluminio (Al). Las nanopartículas de carburo de cobalto 12 se forman mediante esta técnica de arco de carbono y se transportan por el plasma 8 en expansión y se depositan sobre el sustrato 10. La técnica de arco de carbono se realiza en un entorno de presión reducida, preferiblemente a un vacío sustancial. Por vacío sustancial quiere decirse una presión reducida que es al menos un orden de magnitud menor que la presión atmosférica. Este vacío sustancial se proporciona por la retirada 14 de moléculas atmosféricas en una cámara de reacción 13 usando una bomba de vacío.

30 40 La Figura 2 muestra una imagen de las nanopartículas de carburo de cobalto 12 formadas usando la técnica de arco de carbono descrita. Obsérvese que las imágenes mostradas en este documento se registran usando un microscopio electrónico de alta resolución (HREM). Como puede observarse, las nanopartículas 12 son aproximadamente esféricas y tienen una región de núcleo 16 y una región de perímetro 18. La barra de escala 20 indica que el diámetro medio de las nanopartículas 12 en este ejemplo es de aproximadamente 5 nm. La región de núcleo 16 comprende carburo de cobalto y, por lo tanto, una proporción relativamente alta de carbono.

45 La Figura 3 muestra una imagen de una nanopartícula 12 después de un proceso de recocido. En un proceso de recocido, la proporción relativamente alta de carbono de la región de núcleo 16 se mueve a la región de perímetro 18. El proceso de recocido implica calentar las nanopartículas 12 en un vacío sustancial a una temperatura de entre 300 y 600°C, en esta realización a aproximadamente 375°C durante un periodo seleccionado de entre 5 y 100 horas, en esta realización aproximadamente 72 horas. Las nanopartículas 12 después del proceso de recocido son nanopartículas recocidas 22 que tienen una región de núcleo 24 y una región de perímetro 26. La región de núcleo 24 de las nanopartículas recocidas comprende sustancialmente sólo cobalto y, por lo tanto, una proporción relativamente baja de carbono. La región de perímetro recocida 26 comprende una alta proporción de carbono que está dispuesta en capas de grafito. Después de la retirada del carbono de la región de núcleo 16, la región de núcleo recocida 24 ha aumentado su magnetización por un múltiplo de aproximadamente 100. La barra de escala 28 indica que el diámetro medio de esta nanopartícula recocida 22 es aproximadamente de 10 a 12 nm.

50 60 La Figura 4 muestra esquemáticamente un aparato para un procedimiento de formación de un nanohilo o un nanotubo de acuerdo con realizaciones de la presente invención. Un recipiente de reacción es un tubo 28 hecho de un metal, que en este caso es acero inoxidable, y que tiene una longitud de aproximadamente 20 cm y una anchura de aproximadamente 6 cm. Un primer extremo 30 del tubo 28 está sellado y un segundo extremo 32 del tubo 28 está perforado. Dentro del tubo 28 hay un primer recipiente de reactivo 34 y un segundo recipiente de reactivo 36, siendo ambos recipientes de reactivo vasos de precipitados con un volumen de aproximadamente 5 ml y estando formados por cuarzo. El primer y segundo recipientes de reactivo 34, 36 están tumbados sobre un lado y un extremo abierto de cada recipiente está orientado hacia el primer extremo sellado 32. El primer recipiente de reactivo 34 contiene una pluralidad de masas aglomeradas de nanopartículas 35 dispuestas sobre un sustrato. En las realizaciones de la presente

ES 2 291 957 T3

invención, a menos que se indique otra cosa, las nanopartículas 35 son las nanoparticulas 22 formadas usando la técnica de arco de carbono descrita anteriormente, sin haberlas recocido.

El sustrato en este ejemplo es una rejilla 38 formada de cobre para usar en un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Las masas aglomeradas de nanopartículas 35 descansan sobre una película de carbono que comprende capas de carbono amorfo que está soportado sobre una superficie de la rejilla de TEM 38. Las capas que comprenden carbono pueden incluir una capa de soporte de nitruro de carbono u óxido de carbono. El segundo recipiente de reactivo 36 contiene una pluralidad de moléculas 40 que están en forma de un polímero inicialmente sólido.

Las condiciones de formación de nanohilo o nanotubo se proporcionan por el aparato e incluyen aplicar calor para alcanzar una temperatura T que se dispone para fundir el polímero sólido 40 y para evitar la coalescencia de las nanopartículas 36. Para realizaciones que se van a describir, la temperatura T está por debajo de 600°C, y preferiblemente por encima de 100°C. Más preferiblemente, la temperatura T está por debajo de 500°C y por encima de 150°C. En esta realización, la temperatura usada era de aproximadamente 375°C. Una caldera 42 proporciona el calor para alcanzar esta temperatura T y un termopar 44 ayuda a la regulación de la temperatura T. Las condiciones de formación de nanohilo o nanotubo incluyen adicionalmente proporcionar un vacío sustancial, en esta realización aproximadamente 10⁻⁶ mbar antes de proporcionar la temperatura T. El tubo 28 se pone dentro de una cámara de vacío 46 a partir de la cual el gas atmosférico se retira 48 con una bomba, para proporcionar el vacío sustancial. Para las realizaciones que se van a describir, las condiciones de formación del nanohilo o nanotubo se proporcionan durante un periodo de entre 3 y 100 horas, en esta realización aproximadamente 72 horas.

Proporcionando las condiciones de formación de nanohilo o nanotubo, el polímero inicialmente sólido una vez fundido, se descompone para formar un vapor de productos de descomposición. Estos productos de descomposición incluyen moléculas que contienen carbono y que forman un fluido de moléculas.

La Figura 5 muestra esquemáticamente una etapa de formación de un nanohilo de acuerdo con una realización de la presente invención.

En esta realización de la presente invención, un procedimiento de formación de un nanohilo comprende proporcionar una aglomeración de nanopartículas de carburo de cobalto 50 sobre una película de carbono de la rejilla de cobre de TEM 52 de acuerdo con el aparato de formación de nanohilo ya descrito. Las moléculas del vapor contienen carbono y, en esta realización, son productos de descomposición de fluorocarburo R₁, que típicamente tienen una fórmula química C₂ClF₃. El polímero inicialmente sólido que proporciona estos productos de descomposición de fluorocarburo R₁ es poli(cloro-trifluoroeteno) que tiene una fórmula química (C₂ClF₃)_n, donde n es el número de unidades monoméricas en las moléculas de polímero. Este polímero tiene el nombre comercial Kel-F® y tiene un punto de fusión de aproximadamente 200°C.

Tras proporcionar las condiciones de formación de nanohilo, los productos de descomposición R₁ alcanzan el aglomerado de nanopartículas 50 que incluye una nanopartícula 54. Se cree que los productos de descomposición R₁ interaccionan con un exterior 55 de las nanopartículas 50 como se indica mediante las flechas en la Figura 5, y la descomposición adicional de los productos de descomposición R₁ se provoca mediante la acción catalítica de las nanopartículas 50. La descomposición adicional de los productos de descomposición R₁ produce carbono, flúor (F₂) y cloro (Cl₂). Al menos parte del carbono de los productos de descomposición R₁, producido en esta descomposición adicional, se deposita sobre el exterior de dicha una nanopartícula 54 para formar una capa de carbono que rodea al menos a parte del exterior 55. En este ejemplo, la capa de carbono comprende grafito y comprende una pluralidad de capas de grafito 56.

La Figura 6 muestra esquemáticamente otra etapa de formación de un nanohilo. Después de la descomposición del carbono sobre dicha una nanopartícula, la descomposición adicional de los productos de descomposición R₁ se proporciona mediante la acción catalítica de las nanopartículas 50 dentro de las proximidades de dicha una nanopartícula 54. Al menos parte del carbono de los productos de descomposición R₁, proporcionados por la descomposición adicional, se deposita sobre la capa de carbono que rodea al menos a parte del exterior 55 de dicha una nanopartícula 54 para formar un nanotubo que encierra un espacio alargado. Dicha una nanopartícula 54 se ensambla con otras nanopartículas 50 incluyendo la nanopartícula adicional 58 para formar una configuración alargada de nanopartículas que es un nanohilo 60, dentro de un nanotubo. En esta realización, el nanotubo comprende capas de grafito. Como alternativa o además, el nanotubo puede incluir grafito defectuoso, carbono amorfo y/o fibra de carbono.

La Figura 7 muestra esquemáticamente, como una vista desde arriba, una formación de una pluralidad de nanohilos de acuerdo con el procedimiento de formación de nanohilos de esta realización de la presente invención. Obsérvese que se forma una pluralidad de nanohilos 60 a partir de una única masa aglomerada de nanopartículas 50. Los nanohilos 60, una vez formados, son típicamente sustancialmente lineales.

La Figura 8 muestra una vista desde arriba de la formación de la pluralidad de nanohilos 60. La imagen, tomada usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) tiene una barra de escala 62 que indica que el diámetro medio de cada nanohilo 60 es de aproximadamente 15 a 25 nm. Dentro de esta imagen, se distingue fácilmente la masa aglomerada 64 a partir de la que se forma la pluralidad de nanohilos 60. La imagen de la Figura 8 se toma mirando hacia abajo hacia la superficie de la rejilla de TEM 52 sobre la que están montadas las nanopartículas 50. Se observa la formación de los nanohilos 60 en direcciones aproximadamente paralelas a un plano de la superficie de la

ES 2 291 957 T3

rejilla de TEM 52. Se observa que los nanohilos 60 también pueden formarse en direcciones adicionales, incluyendo una dirección perpendicular al plano mencionado anteriormente.

La Figura 9 muestra otra imagen TEM de los nanohilos 60 con mayor aumento. La barra de escala 66 indica que la anchura media de los nanohilos 60 es de aproximadamente 5 nm. El mayor aumento de esta imagen permite observar el detalle de los nanohilos 60. Los nanohilos 60 tienen una región de núcleo 67 que corresponde a las nanopartículas 50, incluyendo dicha una nanopartícula 54 y las nanopartículas adicionales 58, dentro de una capa de grafito 68 del nanohilo 60. En la Figura 9, puede observarse que la región de núcleo 67 de carburo de cobalto generalmente tiene una estructura cristalina aproximadamente regular.

La Figura 10 muestra una imagen TEM de otro nanohilo formado de acuerdo con esta realización. El nanohilo es similar a los descritos anteriormente e ilustrados en la Figura 9. La barra de escala 69 indica que el diámetro medio de los nanohilos es de aproximadamente 11 nm. Una región de núcleo 70 de este nanohilo y una capa de grafito 71 son similares a la región de núcleo 67 y la capa de grafito 68 del nanohilo 60 descrito usando la Figura 9, excepto porque la región de núcleo 70 tiene una estructura cristalina considerablemente menos regular y la capa de grafito 71 comprende defectos estructurales.

La Figura 11 muestra una imagen TEM de un nanohilo después de un proceso de recocido. El proceso de recocido para los nanohilos 60 usados implica aplicar calor para alcanzar una temperatura de entre 300 y 600°C, en esta realización aproximadamente 375°C. Los nanohilos 60 se recuecen a esta temperatura durante una cantidad apropiada de tiempo. El proceso de recocido hace que al menos la mayor parte del carbono en la región de núcleo 67 de los nanohilos se mueva a la capa de grafito 68. Adicionalmente, el proceso de recocido ayuda a empaquetar los átomos de la región de núcleo 67 de una forma más ceñida mediante un proceso de sinterización. Puede usarse gas nitrógeno para proporcionar un entorno no reactivo durante este proceso de recocido. Los nanohilos recocidos comprenden una región de núcleo recocida 73 que tiene una estructura cristalina sustancialmente continua que es sustancialmente consistente con una proyección de estructura cristalina de cobalto delta (δ -Co). Esta estructura cristalina es similar a la de la región de núcleo recocida 24 de las nanopartículas recocidas. Rodeando esto hay una capa de grafito recocida 74 que comprende una mayor pluralidad de capas de grafito que la capa de grafito del nanohilo 60 antes del proceso de recocido. La barra de escala 72 indica que el diámetro medio de los nanohilos recocidos es de aproximadamente 8 nm.

La Figura 12 muestra una imagen TEM de nanohilos formados de acuerdo con una realización diferente de la presente invención. En esta realización diferente, las nanopartículas proporcionadas sobre la rejilla de TEM son nanopartículas de carburo de cobalto formadas en la técnica de arco de carbono, que posteriormente se han recocido, como se ha descrito anteriormente e ilustrado en la Figura 3. Los nanohilos se forman usando las nanopartículas recocidas de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente para la realización previa. La Figura 11 muestra nanohilos 76 formados de acuerdo con el procedimiento de esta realización. La barra de escala indica que el diámetro medio de los nanohilos es de aproximadamente 15 a 25 nm. Adicionalmente, la longitud de los nanohilos 76 a menudo es mayor de 500 nm.

Habiendo recocido las nanopartículas, la etapa de ensamblaje de las nanopartículas de acuerdo con esta realización transcurre a una mayor velocidad que para las nanopartículas no recocidas de realizaciones descritas anteriormente. Esto se indica mediante la longitud relativamente grande de al menos parte de los nanohilos (aproximadamente 500 nm).

La Figura 13 muestra esquemáticamente una etapa de formación de un nanotubo de acuerdo con una realización de la presente invención. En esta realización, se proporciona un proceso similar al descrito anteriormente, excepto porque se forma una nanotubo sustancialmente hueco.

De acuerdo con el procedimiento de formación de nanohilos de carbono descrito anteriormente, se proporciona una aglomeración de partículas de carburo de cobalto 86 sobre una rejilla de cobre de TEM. Las nanopartículas 86 de esta realización son las nanopartículas formadas en la técnica de arco de carbono descrita anteriormente que no se han recocido posteriormente. La densidad de las nanopartículas en el aglomerado en esta realización, sin embargo, es menor que la densidad de las nanopartículas en el aglomerado usado en las realizaciones anteriores para formar nanohilos.

Las nanopartículas se exponen después a vapor en condiciones de formación de nanotubo. Las moléculas de vapor son moléculas de fluorocarburo que contienen carbono y productos de descomposición de fluorocarburo R_2 , que tienen típicamente una fórmula química C_2ClF_3 . El polímero inicialmente sólido que proporciona estos productos de descomposición R_2 es en esta realización Kel-F®, como se ha descrito con mayor detalle anteriormente.

Tras proporcionar las condiciones de formación de nanotubo, los productos de descomposición R_2 alcanzan las nanopartículas 86 incluyendo la nanopartícula 88 mostrada. Se cree que los productos de descomposición R_2 interaccionan con el exterior 89 de las nanopartículas 86 como se indica por medio de las flechas en la Figura 13, y la descomposición adicional de los productos de descomposición R_2 se provoca por la acción catalítica de las nanopartículas 86. La descomposición adicional de los productos de descomposición R_2 produce carbono, flúor y cloro. Al menos parte del carbono de los productos de descomposición R_2 , producido en esta descomposición adicional, se deposita sobre el exterior de dicha una nanopartícula 88 para formar un primer depósito de carbono 91 (indicado en

ES 2 291 957 T3

la Figura 14 usando líneas discontinuas) que comprende una pluralidad de capas de grafito 90 y que rodea al menos parte del exterior 89.

La Figura 14 muestra esquemáticamente otra etapa del proceso de formación de nanotubos. Después de la deposición del primer depósito de carbono 91, la descomposición adicional de los monómeros R₂ se proporciona por la acción catalítica de las nanopartículas 86 en las proximidades de dicha una nanopartícula 88. Al menos algo de carbono adicional de los productos de descomposición R₂, proporcionado por la descomposición, se deposita para unir un segundo depósito 92 de carbono (indicado en la Figura 14 usando líneas discontinuas) sobre el primer depósito 91 para formar un nanotubo 94. El segundo depósito 92 comprende capas de grafito 90. En esta realización, el nanotubo comprende capas de grafito. Alternativamente, o además, el nanotubo puede incluir grafito defectuoso, carbono amorfo y/o fibra de carbono.

La Figura 15 muestra esquemáticamente, como una vista desde arriba, la formación de una pluralidad de los nanotubos 94 de acuerdo con el procedimiento de formación de los nanotubos de esta realización. Obsérvese que se forma una pluralidad de nanotubos 94 a partir de una única masa aglomerada de nanopartículas 86.

Cada nanotubo 94 es sustancialmente lineal y generalmente una nanopartícula 88 está encapsulada dentro de una punta del nanotubo 94. Aparte de esta nanopartícula 88 en la punta, una región de núcleo de nanotubo 96 es sustancialmente hueca. El nanotubo comprende una pluralidad de capas de grafito 90.

La Figura 16 muestra una imagen de la formación de la pluralidad de nanotubos 94 en una vista desde arriba. La imagen, tomada usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM), tiene una barra de escala 97 que indica que el diámetro medio de los nanotubos 94 es de aproximadamente 15 a 25 nm. Dentro de esta imagen, las nanopartículas individuales 86 no son fácilmente aparentes pero se distingue fácilmente la masa aglomerada 98, a partir de la que se forma la pluralidad de nanotubos 94. La imagen de la Figura 16 se toma mirando hacia abajo hacia la superficie de la rejilla de TEM 52 sobre la que se dispersan las nanopartículas 86. Se observa la formación de los nanotubos 94 en direcciones aproximadamente paralelas a un plano de la superficie de la rejilla de TEM 52. Se observa que los nanotubos 94 se pueden formar también en otras direcciones, incluyendo una dirección hacia el observador de la figura 16. La Figura 16 ilustra dicha una nanopartícula 88 en la punta de cada nanotubo 94 y la región de núcleo de nanotubo 96 que es sustancialmente hueca.

Las realizaciones descritas anteriormente son realizaciones ejemplares de la presente invención. Se prevén realizaciones adicionales.

El material metálico de las nanopartículas de las realizaciones descritas es carburo de cobalto. Alternativamente, se prevé que el material metálico sea cobalto metálico sustancialmente puro o un metal ferromagnético sustancialmente puro o una aleación de carbono de un metal ferromagnético seleccionado entre el grupo de metales de níquel, hierro, platino y paladio. Como alternativa, el material metálico puede ser un metal ferromagnético o no ferromagnético diferente. Adicionalmente, el material que forma el nanohilo puede ser un material no metálico, tal como un semiconductor.

Para la formación de los nanohilos en las realizaciones descritas, las moléculas son productos de descomposición de fluorocarburo. Alternativamente se prevé que las moléculas puedan ser moléculas halogenadas diferentes o moléculas diferentes que contienen carbono.

La formación de los nanotubos como se ha descrito usa moléculas que son productos de descomposición de fluorocarburo. Se prevé que puedan usarse moléculas halogenadas alternativas.

Las moléculas de las realizaciones descritas son productos de descomposición que se proporcionan a partir de un polímero. Se prevé alternativamente que las moléculas no sean productos de descomposición de un polímero, sino que sean y se proporcionen de una forma diferente, por ejemplo como un gas o incluso un líquido. Se prevé que puedan usarse procedimientos adicionales de formación de nanopartículas, por ejemplo el uso de una técnica de arco eléctrico en un líquido.

El material depositado sobre las superficies de las nanopartículas es, en las realizaciones descritas, alguna forma de carbono. Sin embargo, se prevé que pueden usarse otros materiales para proporcionar el material que rodea a los nanohilos o el material que forma los nanotubos.

Se prevén realizaciones alternativas del aparato para el procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, el sustrato de rejilla de TEM puede ser un sustrato diferente y el recipiente de reacción y/o los recipientes de reactivo pueden ser diferentes en la memoria descriptiva.

Se prevé que el proceso de recocido de las nanopartículas de carburo de cobalto y de los nanohilos sea diferente al descrito. Se prevé que la temperatura, la presión reducida, el periodo de tiempo durante el que se proporciona el proceso y, para el nanohilo, cualquier gas que se use para ayudar al proceso, sean diferentes. La temperatura puede ser mayor, por ejemplo aproximadamente 700°C.

ES 2 291 957 T3

Se prevé que el procedimiento de la presente invención puede adaptarse para formar nanohilos o nanotubos mediante procedimientos de auto-ensamblaje usando, por ejemplo, técnicas de litografía electrónica. Disponiendo las nanopartículas sobre un sustrato de acuerdo con localizaciones precisas de una configuración deseada del nanohilo o nanotubo a formar, se prevé que puede formarse un nanohilo o un nanotubo que tiene la configuración deseada 5 fácilmente sobre el sustrato. Una aplicación prevista de este procedimiento es la formación de nanohilos que tienen configuraciones deseadas sobre sustratos, para formar nanocircuitos eléctricos integrados o sistemas microelectromecánicos (MEMS).

Una aplicación diferente prevista del procedimiento de la presente invención es en la producción de nanohilos o 10 nanotubos semiconductores. El polímero que proporciona los productos de descomposición puede estar dopado con un material dopante, por ejemplo boro o hierro, de manera que la capa de carbono del nanohilo o el nanotubo comprenda también el material dopante y tenga propiedades semiconductoras. Los nanohilos semiconductores pueden usarse para formar nanointerruptores incluyendo, por ejemplo, un transistor con efecto de campo de espín o un interruptor espintrónico, que permite o impide un flujo de electrones entre nanohilos dependiendo de la orientación del espín de 15 los electrones.

Otra aplicación prevista del procedimiento de la presente invención es en la producción de componentes nanomagnéticos basados en los nanohilos que tienen una magnetización permanente a lo largo de la dirección longitudinal. Esto puede permitir producir agrupaciones de medios de registro verticales.

20 Debe entenderse que cualquier característica descrita en relación con una cualquiera de las realizaciones puede usarse sola o en combinación con otras características descritas, y puede usarse también en combinación con una o más características de cualquier otra de las realizaciones, o cualquier combinación de cualquier otra de las realizaciones. Adicionalmente, también pueden emplearse equivalentes y modificaciones no descritas anteriormente sin alejarse del 25 alcance de la invención, que está definida por las reivindicaciones adjuntas.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de un nanohilo que comprende:

5 (a) proporcionar una disposición de nanopartículas que comprende un primer material;

(b) proporcionar un vapor de moléculas;

10 (c) depositar al menos parte de un segundo material desde dicho fluido de moléculas sobre una superficie exterior de una de dichas nanopartículas para formar un depósito que rodea al menos a parte del exterior de dicha nanopartícula; y

15 (d) ensamblar más de dicho primer material de dichas nanopartículas con dicha una nanopartícula para producir una configuración alargada de dicho primer material en forma de un nanohilo.

2. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho primer material es un material ferromagnético.

20 3. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el material ferromagnético se selecciona entre el grupo compuesto por los metales cobalto, níquel, platino, paladio y hierro y las aleaciones que contienen al menos uno de dichos metales.

25 4. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el segundo material comprende carbono.

5. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho fluido de moléculas comprende moléculas de fluorocarburo.

30 6. Un procedimiento para formar un nanohilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho fluido de moléculas comprende productos de descomposición producidos a partir de un polímero.

35 7. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el procedimiento comprende aplicar una temperatura suficiente para descomponer el polímero para formar un vapor e insuficiente para provocar la coalescencia de las nanopartículas.

8. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la temperatura está por debajo de 600°C.

40 9. Un procedimiento para formar un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la temperatura está por encima de 100°C.

10. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 8 y 9, en el que la temperatura es de aproximadamente 375°C.

45 11. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichas nanopartículas ayudan catalíticamente al proceso de descomposición, proporcionando dicho proceso de descomposición el material para formar el depósito del segundo material alrededor de dicha partícula.

50 12. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende depositar al menos parte del segundo material para formar un depósito que rodea a los lados de dicho nanohilo.

55 13. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 12, en el que las nanopartículas comprenden carbono y el procedimiento comprende adicionalmente un proceso de recocido que provoca que el carbono de las nanopartículas en el nanohilo migre al interior del segundo material que rodea al nanohilo.

14. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el depósito del segundo material comprende grafito, grafito defectuoso, carbono amorfo y/o fibra de carbono.

60 15. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el depósito del segundo material comprende una pluralidad de capas de grafito y/o grafito defectuoso.

65 16. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el nanohilo es sustancialmente lineal.

17. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las nanopartículas se proporcionan en forma de una masa aglomerada de nanopartículas.

ES 2 291 957 T3

18. Un procedimiento de formación de un nanohilo de acuerdo con la reivindicación 17, en el que se forma una pluralidad de nanohilos diferentes a partir de una única masa aglomerada de nanopartículas.

19. Un procedimiento de formación de un nanotubo que comprende:

5

(a) proporcionar una disposición de nanopartículas que comprende un primer material;

(b) proporcionar un fluido de moléculas halogenadas;

10 (c) depositar al menos parte del segundo material desde dichas moléculas halogenadas sobre una superficie exterior de una de dichas nanopartículas para formar un primer depósito de segundo material que rodea al menos a parte del exterior de dicha una nanopartícula; y

15 (d) depositar al menos una parte del segundo material adicional desde dichas moléculas halogenadas para unir un segundo depósito de dicho segundo material sobre dicho primer depósito, para producir una disposición de depósitos en forma de un nanotubo.

20 20. Un procedimiento de formación de un nanotubo de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el fluido de moléculas halogenadas comprende productos de descomposición producidos a partir de un polímero.

20

21. Un procedimiento de formación de un nanohilo, sustancialmente como se ha descrito anteriormente en este documento.

25

22. Un procedimiento de formación de un nanotubo, sustancialmente como se ha descrito anteriormente en este documento.

30

35

40

45

50

55

60

65

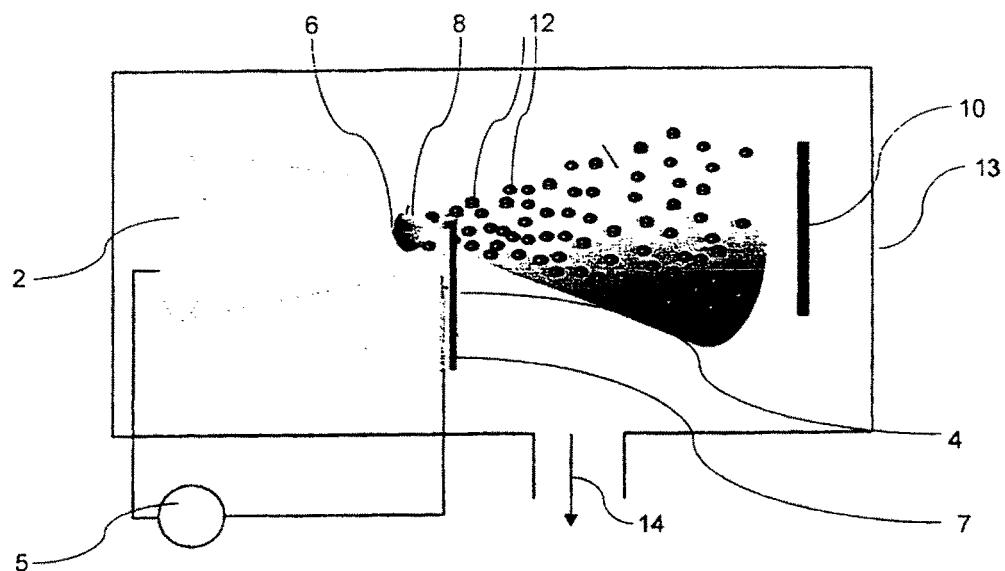


Figura 1

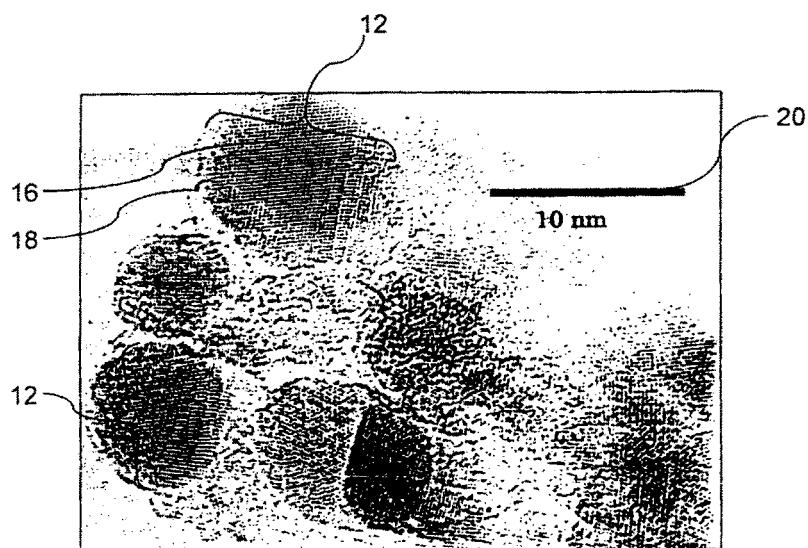


Figura 2

Fig.3.

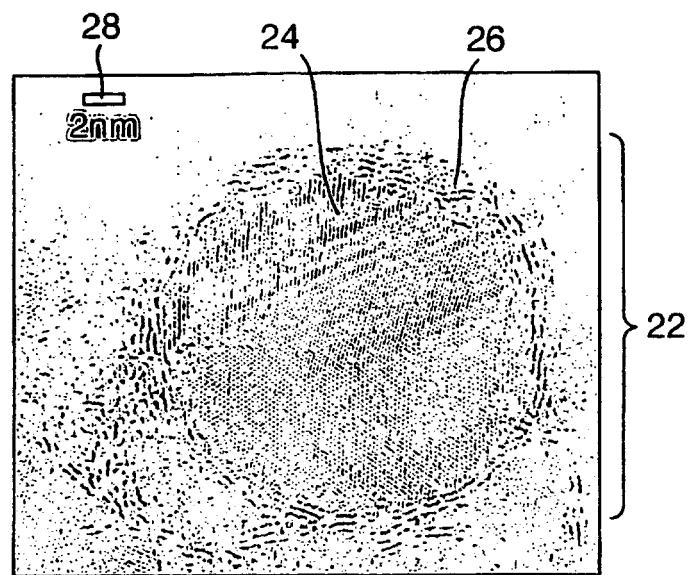


Fig.4.

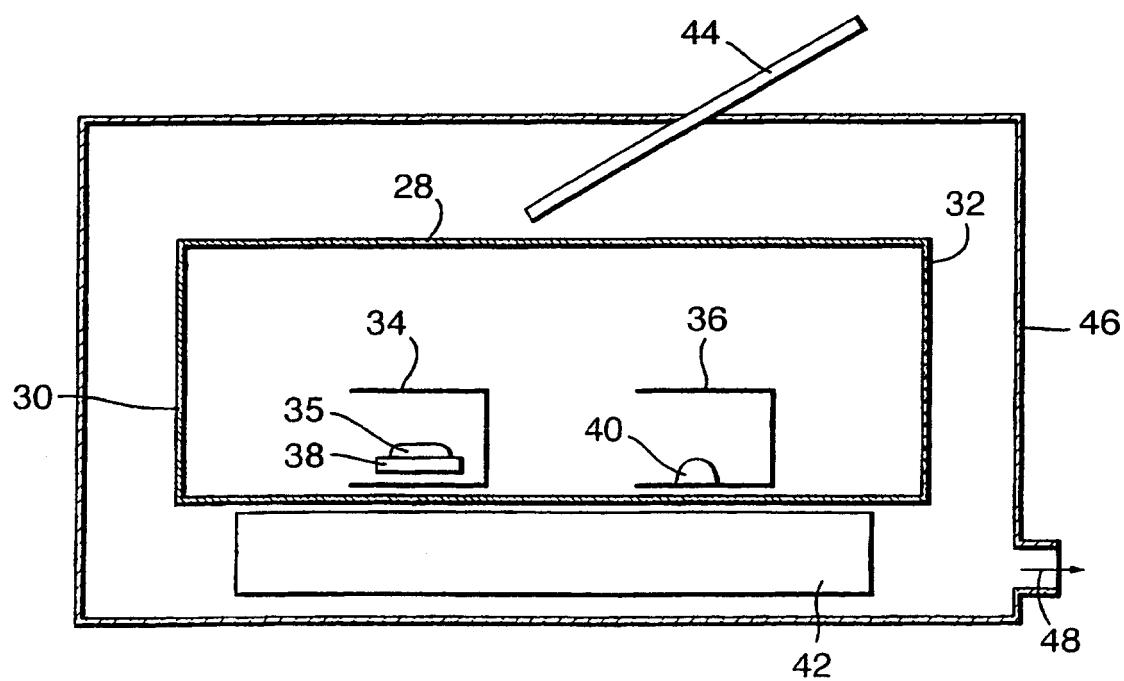


Fig.5.

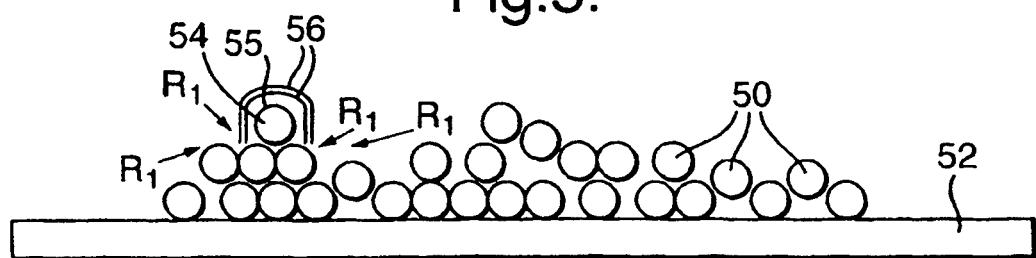


Fig.6.

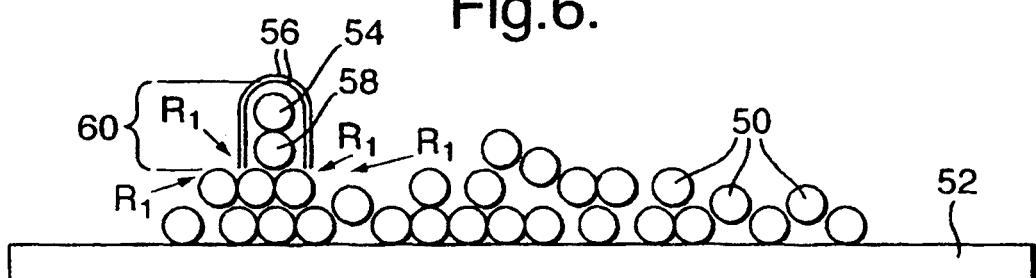
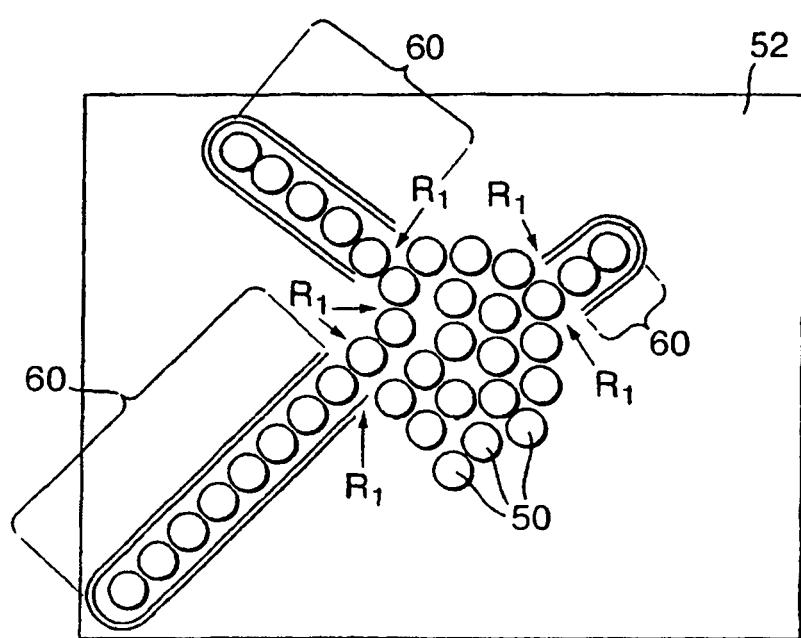


Fig.7.



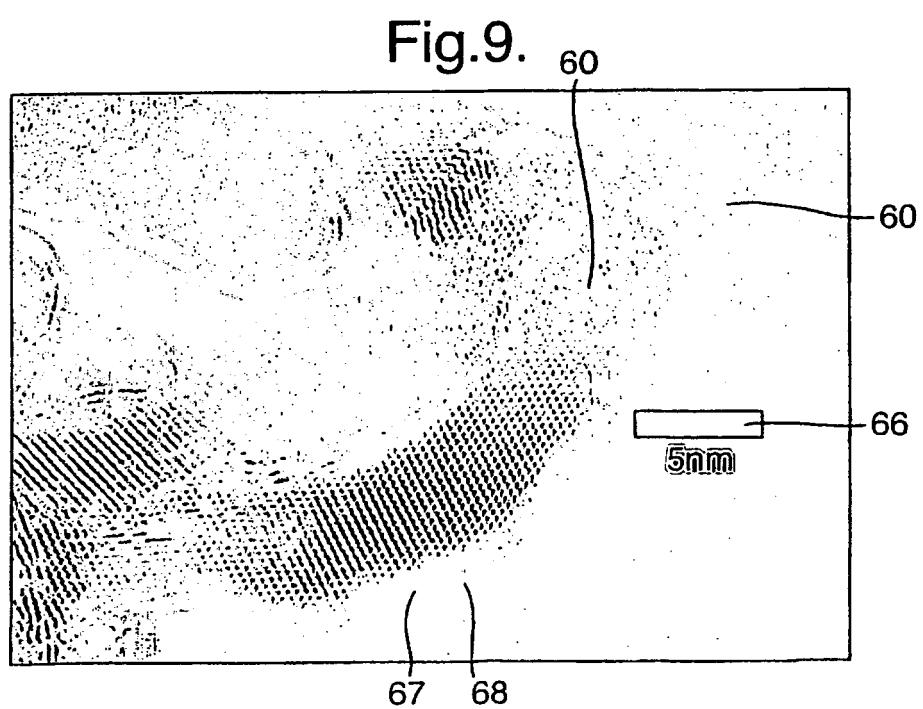
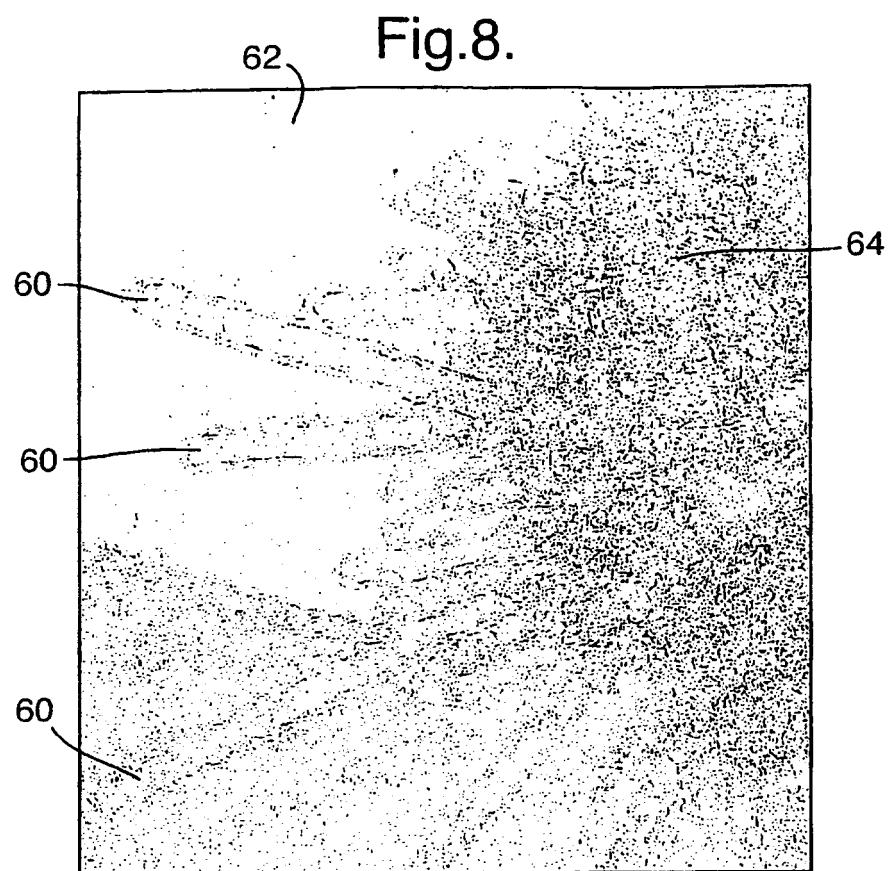


Fig.10.

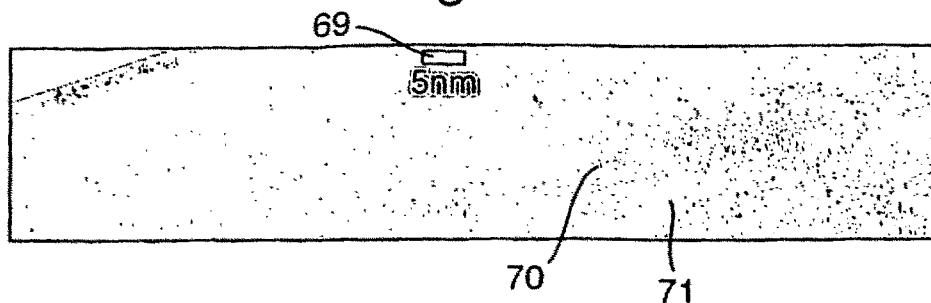


Fig.11.

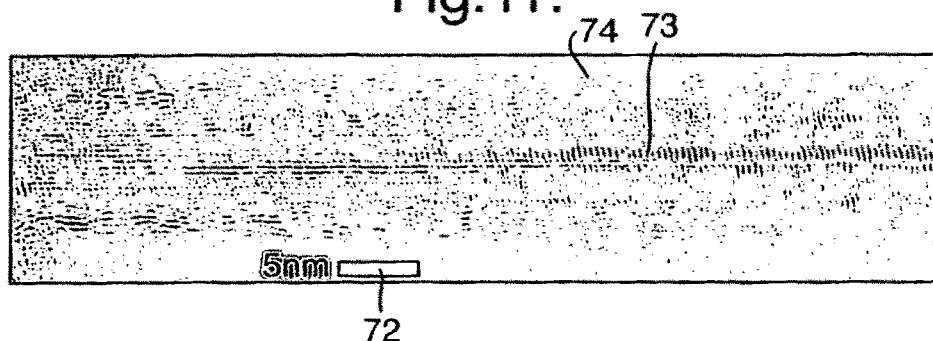


Fig.12.

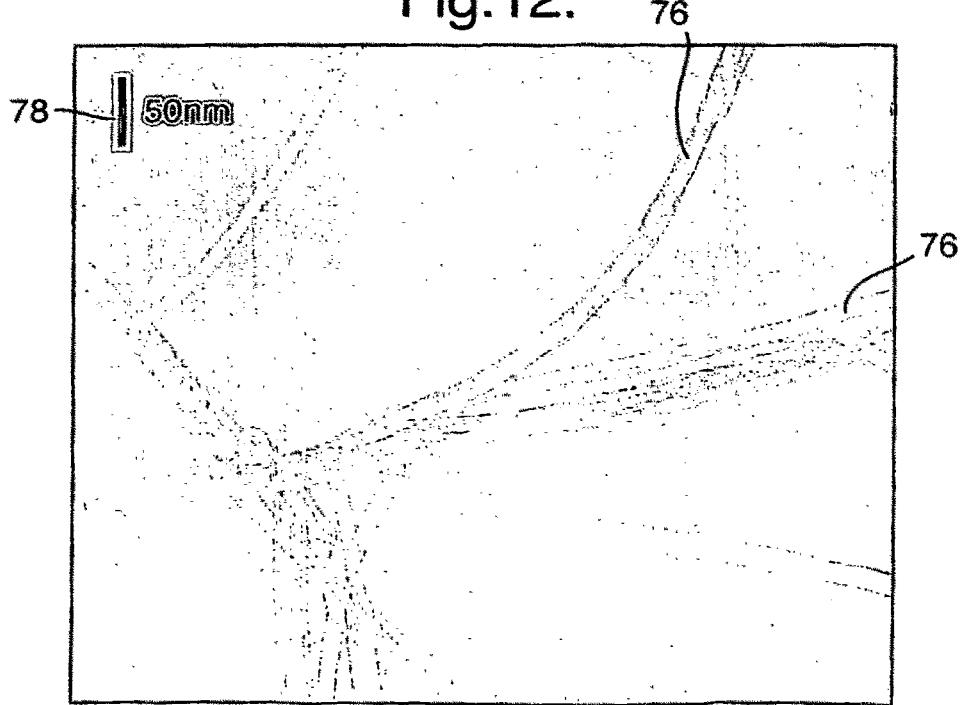


Fig.13.

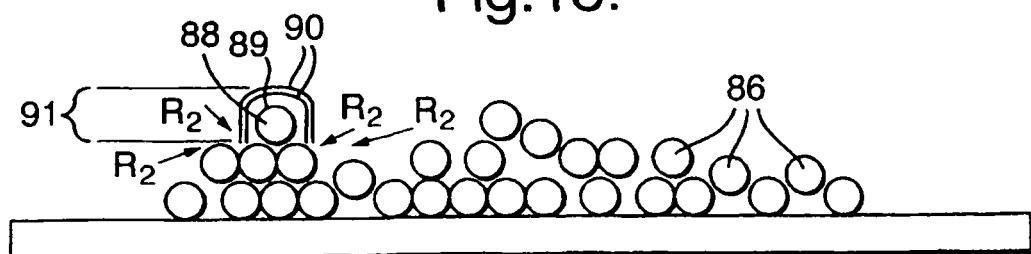


Fig.14.

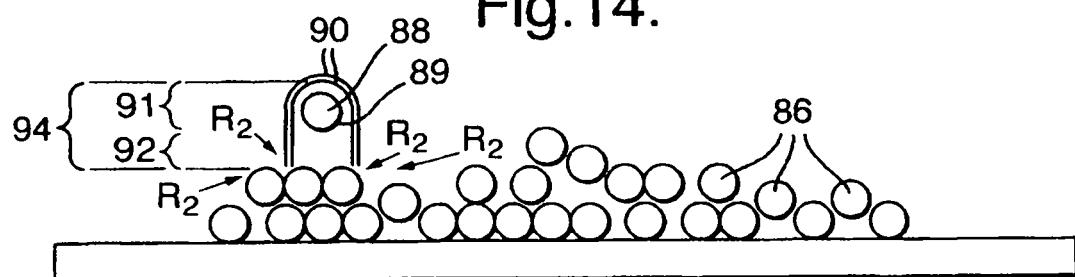


Fig.15.

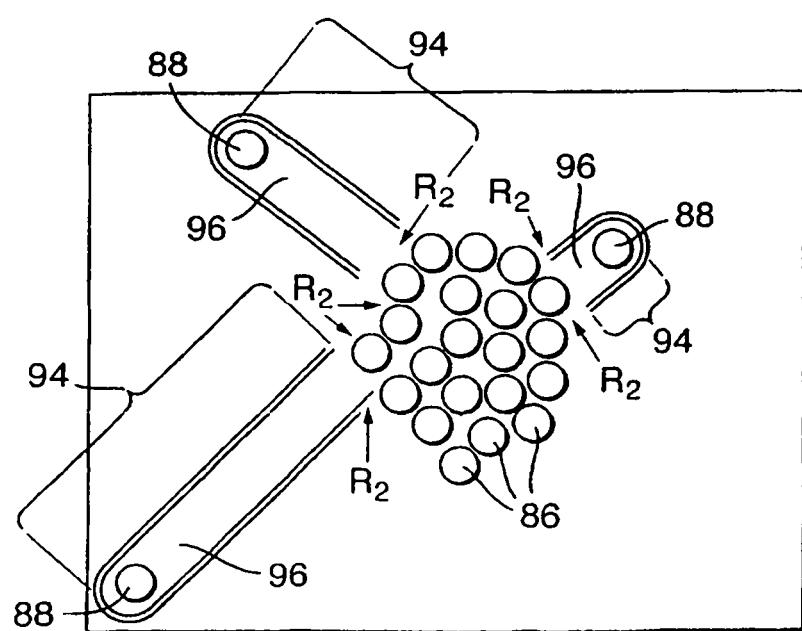


Fig.16.

