

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 857 740**

51 Int. Cl.:

**H01L 35/22** (2006.01)

**H01L 35/32** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**C23C 16/04** (2006.01)

**H01M 4/134** (2010.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2016 PCT/ES2016/070421**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016 WO16198712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2016 E 16744433 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2020 EP 3306685**

54 Título: **Nanoestructuras de láminas concéntricas**

30 Prioridad:

**08.06.2015 ES 201530798**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.09.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORATA GARCÍA, ALEJANDRO;  
TARANCÓN RUBIO, ALBERTO y  
GADEA DÍEZ, GERARD**

74 Agente/Representante:

**PONTI & PARTNERS, S.L.P.**

### Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 857 740 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

Nanoestructuras de láminas concéntricas

5 **Campo de la invención**

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

10 **Antecedentes de la invención**

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

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

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

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

donde T es la temperatura,  $\sigma$  es la conductividad eléctrica y k es la conductividad térmica. Cuanto mayor es ZT, mayor es la eficiencia de conversión  $\varepsilon$ :

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

Donde  $T_H$ ,  $T_C$  y  $T_M$  son, respectivamente, la temperatura de la zona caliente, la de la zona fría y la temperatura promedio definida como  $T_M = (T_H + T_C)/2$

De las ecuaciones 1 y 2 se deduce el conjunto de características que un material termoeléctrico eficaz debe cumplir: un coeficiente Seebeck alto, una elevada conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica. Además, debe ser capaz de tolerar elevados gradientes de temperatura. Esta combinación de propiedades ha llevado a los investigadores a enfrentarse a un complejo rompecabezas. Por ejemplo, un material con alto ZT debe ostentar dos cualidades que difícilmente se dan simultáneamente en la naturaleza: una mala conductividad térmica junto con una alta conductividad eléctrica. Una de las estrategias es la búsqueda de combinaciones de elementos que puedan dar lugar al material con mejores atributos. Hasta el momento, las primeras posiciones son ocupadas por materiales muy poco abundantes y contaminantes ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  etc.). Por este motivo no se ha logrado una aplicación a gran escala de dispositivos termoeléctricos.

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

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

oxidación parcial de los hilos haría imposible el uso de las estructuras presentadas en aplicaciones termoeléctricas, o cualquier otra que implique el transporte electrónico.

Satishkumar B C et al. "Oxide nanotubes prepared using carbon nanotubes as templates", Journal of Materials Research, Materials Research Society, Warrendale, Pa, estados Unidos, vol. 12, no. 3, 1 marzo 1997, páginas 1-3, describe una nanoestructura que está compuesta de una lámina alrededor de un núcleo de carbono o vacío, comprendiendo dicha lámina al menos óxido de silicio. Este documento describe además un procedimiento para la fabricación de una nanoestructura que comprende óxido de silicio.

#### **Breve descripción de los dibujos**

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

Figura 2. Nanofibras de carbono recubiertas de una lámina de silicio. (a) Imagen después del proceso de recubrimiento en la cámara reactiva. (b) Sección en detalle obtenida mediante microscopía electrónica de barrido. La barra de escala corresponde a 2  $\mu\text{m}$ .

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

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

Figura 5. Corte transversal de fibras de nanotubos de silicio dopado. Se puede observar que los nanotubos están formados por nanopartículas de silicio, formando una superficie continua de silicio policristalino.

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

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

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

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

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

#### **Descripción resumida de la invención**

La presente invención se refiere a una nanoestructura tal como se define en las reivindicaciones.

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

Adicionalmente la presente invención se refiere a la utilización de las variantes de la nanoestructura, tal como se define en el juego de reivindicaciones, en termoelectricidad, como células solares, en la fabricación de baterías de litio, como sensor de gases o como diodos para producir luz.

#### **Descripción detallada de la invención**

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una nanoestructura compuesta por una o múltiples láminas concéntricas alrededor de un núcleo de carbono o vacío, comprendiendo dicha una o múltiples láminas concéntricas al menos uno entre los siguientes componentes en forma cristalina o policristalina: silicio intrínseco, germanio intrínseco, silicio dopado p o n, germanio dopado p o n, aleaciones de silicio y germanio intrínsecos, aleaciones de silicio y germanio dopados p o n, óxido de silicio, óxido de germanio, nitruro de silicio y nitruro de germanio, o una combinación de los mismos, caracterizada por que dicha nanoestructura comprende partículas metálicas unidas mediante nanohilos a al menos una de dichas láminas concéntricas, o por que dicha nanoestructura comprende

huecos en al menos una de dichas láminas concéntricas, cuyos huecos corresponden a partículas metálicas previamente depositadas que han sido extraídas.

5 La figura 1 representa este aspecto de la invención con más detalle donde se muestran tres capas o láminas concéntricas alrededor de vacío o núcleo de carbono. La composición de estas capas o láminas concéntricas es la indicada anteriormente, pero la composición de una capa o lámina puede ser igual o diferente de otra capa o lámina dentro de una misma estructura.

10 En la presente invención se utilizan los términos “capa” o “lámina” indistintamente para hacer referencia a la superficie que concéntricamente va rodeando al núcleo de la nanoestructura descrita en el presente documento. En una visión más amplia tridimensional estas láminas o capas que rodean al núcleo tienen forma de fibras. Debe estar claro que las estructuras presentadas en el presente documento no son estructuras core-shell donde se utilizan esferas concéntricas.

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

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

20 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una nanoestructura, tal como se define en la reivindicación 5, que comprende las etapas de:

- (a) suministrar una o más láminas formadas por fibras de carbono formando un sustrato;
- (b) introducir el sustrato en un equipo de depósito en fase vapor (CVD) para depositar silicio o germanio o aleaciones de los mismos, opcionalmente dopados en grado p o n, y opcionalmente en forma de nitruros;
- (c) realizar una de las siguientes subetapas después de extraer el sustrato del equipo de CVD:
  - (c2) añadir, hacer reaccionar o fundir partículas metálicas sobre al menos una de las láminas concéntricas;
  - (c3) extraer el núcleo;
  - (c4) oxidar la superficie de al menos una de las láminas concéntricas;
  - (c5) crear huecos a partir de partículas añadidas previamente sobre al menos una de las láminas concéntricas;
  - (c6) una combinación de dos o más de (c2) a (c5);
- (d) en el caso de (c2) a (c6), volver a introducir la nanoestructura en el equipo de CVD para la creación de una o más láminas mediante deposición de silicio o germanio o aleaciones de los mismos, opcionalmente dopados en grado p o n, y opcionalmente en forma de nitruros o para crear nanohilos a partir de las partículas;
- (e) extraer la nanoestructura final o repetir una o más de las subetapas (c2)-(c6) y la etapa (d) hasta obtener la nanoestructura deseada.

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

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

Con respecto a la etapa (b), el proceso se realiza en el interior de una cámara estanca, en la que se somete el sustrato a atmósferas libres de oxígeno y a gases reactivos que dan lugar a un depósito de una lámina de silicio y/o germanio sobre la superficie del sustrato. Los reactivos que dan lugar al depósito pueden proceder de diversas fuentes, típicamente silano ( $\text{SiH}_4$ ), germano ( $\text{GeH}_4$ ), disilano ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ ) etc. Se puede conseguir un dopado adicional de la lámina depositada mediante la introducción de elementos que generen estados próximos a la capa de valencia o de conducción del silicio, germanio o aleación de silicio y germanio. Ejemplos de estos elementos son el boro, que se puede introducir mediante la incorporación de diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) durante o después del crecimiento de las láminas de silicio y/o germanio y el fósforo, que puede ser introducido de forma similar usando un gas, tal como la fosfina ( $\text{PH}_3$ ). El proceso de crecimiento depende de los precursores elegidos, pero en cualquier caso, requiere la incorporación de energía, ya sea en forma de calor mediante elevadas temperaturas, ya sea mediante la asistencia de un plasma. La reducción de la presión en la cámara mejora el control del proceso. La temperatura de depósito depende del precursor elegido. Si tomamos como ejemplo el caso del depósito de silicio mediante gas silano, se pueden generar láminas usando una temperatura de entre 580 y 750, presiones totales de entre 0,5 torr y 200 Torr y un flujo de silano de entre 2 y 100 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) y un flujo de entre 100 y 5000 sccm

de gas portador (hidrógeno o argón). La incorporación de dopante de boro en la lámina depositada se puede conseguir utilizando presiones parciales de diborano muy reducidas en el flujo del gas, en el intervalo de 1 a 100 partes por millón con respecto a la presión total. La selección de los parámetros dentro del amplio intervalo de condiciones propuestas permite ajustar propiedades, tales como el tamaño de las partículas cristalinas que conforman la lámina, así como el grosor o la conductividad de la misma.

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

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

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

En este caso, se aprovecha la baja conductividad térmica del silicio y/o germanio nanoestructurado y su conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck elevados. Se pone en contacto una parte de la estructura con un medio a una determinada temperatura y simultáneamente otra parte de la estructura se pone en contacto con un medio con temperatura distinta. La diferencia de temperatura da lugar a una corriente que puede ser aprovechada si se colocan los contactos eléctricos adecuados. La flexibilidad de las fibras y la capacidad de adecuarlas a la forma de superficies curvas o irregulares es una ventaja añadida.

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

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

El crecimiento de nanohilos que contactan distintas superficies permite el aprovechamiento de las propiedades termoelectricas bien conocidas con estas estructuras, particularmente cuando se desee explotar la diferencia de temperatura entre las dos superficies de fibras planas.

En segundo lugar, las nanoestructuras se pueden utilizar como células solares.

Es conocido que en la región de unión entre láminas semiconductoras de diferentes metales o semiconductores, se genera la llamada zona de depleción, con un campo eléctrico local. Cuando los fotones inciden en esta región generando pares electrón-hueco, el campo eléctrico de la zona de depleción separa estos portadores generando una corriente y una diferencia de potencial capaz de generar potencia. Este es el mecanismo usado en las células solares. Una nanoestructura como la descrita en la presente descripción con distinto grado de dopaje en cada una de las láminas concéntricas da lugar a un diodo como el descrito, que generaría corriente al ser expuesto a la luz.

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

El silicio es un buen electrodo para baterías de litio. Un problema principal para su comercialización es la generación de una capa aislante de distinto volumen que tiende a destruir la superficie y a desactivar los electrodos en pocos ciclos de carga-descarga. Una posibilidad para aumentar su durabilidad es generar estructuras que soporten el silicio, dejando expuesta la superficie de silicio, pero no permitiendo su expansión. Mediante el uso de óxido de silicio como estructura de soporte en las nanoestructuras propuestas, podría incrementarse la durabilidad del silicio como electrodo.

Una variante útil podría ser una nanoestructura como las descritas en el presente documento con partículas de oro que cruzan la primera capa de silicio y llegan hasta el núcleo de carbono eléctricamente conductor. Para este objetivo, se pueden depositar nanopartículas de Au sobre la capa de silicio y se pueden recocer hasta temperaturas por encima del punto eutéctico Au-Si (363 °C). Las gotas líquidas del eutéctico generadas de este modo solidifican de nuevo a nanopartículas de oro que atraviesan la capa de silicio, tal como se describe. Estas partículas representan un contacto eléctrico sin perder resistencia estructural. La introducción de las partículas en primer lugar podría generarse mediante

la exposición de las fibras a una suspensión coloidal de oro o mediante técnicas de desplazamiento selectivo, tales como la deposición de oro por galvanizado o no electrolítico, seguido de recocido térmico.

Otra variante consiste en la extracción de las nanopartículas de oro que atraviesan mencionadas anteriormente mediante métodos químicos, lo que conduciría a la generación de conductos que facilitarían el flujo de electrolito líquido al núcleo de carbono con mínima pérdida de resistencia estructural.

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

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

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

## EJEMPLOS

### Fabricación de las láminas de nanofibras de carbono

El material de partida para la fabricación de las fibras son polvos de poliacrilonitrilo (PAN) de peso molecular 150.000 g mol (Sigma Aldrich) y N,N-dimetilformamida (DMF) como disolvente (Panreac). Se preparó una disolución en concentración en masa del 10 % de PAN en DMF mediante agitación constante a 80°C durante 2 horas hasta su completa disolución. Dicha disolución se introdujo en una jeringuilla terminada en una aguja de acero inoxidable de 0,6 mm de diámetro interior que se colocó en un equipo de electrohilado comercial (Nanotechnology Solutions, Yflow®). La solución se inyectó a través de la aguja a un ritmo de 2,2 ml/h sobre un sustrato rotatorio en el que se aplicó un potencial de 1,5 kV/cm. De este modo, se fabricaron telas o superficies de nanofibras de PAN con áreas que alcanzan los 2000 cm<sup>2</sup>.

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

### Fabricación de capas de silicio dopado

Las fibras fabricadas mediante electrohilado y calcinadas se introdujeron en un reactor de deposición química en fase vapor a baja presión comercial (FirstNano EasyTube® 3000). La deposición se produjo a una temperatura de 600°C a una presión de 5 Torr mediante la introducción simultánea de un flujo de 50 ml/min de silano (SiH<sub>4</sub>) y 50 sccm de diborano (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) diluido en hidrógeno. La eliminación del flujo de gas dopante generó una capa de silicio intrínseco. Si se desea sustituir el silicio por germanio (Ge), se puede utilizar el mismo procedimiento que para el silicio con germanio (GeH<sub>4</sub>), pero reduciendo la temperatura de deposición a 300°C.

#### *Variante 1: núcleo de carbono con multicapas.*

En este punto, se puede generar una segunda capa de, por ejemplo, silicio dopado tipo n cambiando el flujo de dioborano por un flujo equivalente de fosfina (PH<sub>3</sub>). Sucesivos ciclos equivalentes al anterior dieron lugar a una sucesión de capas concéntricas que pueden estar compuestas de silicio intrínseco o dopado o germanio intrínseco o dopado dependiendo de los gases precursores y dopantes.

#### *Variante 2. Multicapas con núcleo hueco.*

Una variante habitualmente utilizada en la fabricación de dispositivos termoelectrónicos implica la extracción del núcleo de carbono de una fibra de núcleo de carbono con una capa de silicio. Estas muestras se sometieron a un proceso de combustión en aire a temperaturas superiores a 600°C para eliminar el núcleo de fibras de carbono, produciendo simultáneamente la oxidación del silicio. De este modo, se obtienen nanotubos de óxido de silicio. Se utilizaron posteriormente como sustrato en un nuevo depósito de silicio o germanio dopado, que hizo que la fibra fuera conductora y adecuada, de nuevo, para aplicaciones electrónicas.

#### *Variante 3. Capa de óxido de silicio intermedia.*

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

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

La funcionalización de las superficies mediante partículas metálicas es deseable para determinadas aplicaciones. Por tanto, es posible introducirlas mediante impregnación de las fibras en suspensiones de nanopartículas de oro o utilizando una técnica de deposición controlada, tal como el desplazamiento galvánico de oro. En el primer caso, se empleó una disolución comercial de nanopartículas de oro estabilizadas, con diámetros entre 10 y 150 nm y concentraciones de entre  $10^9$  y  $10^{11}$  partículas/ml. Se impregnaron las fibras con 1-5 ml de dicha solución y se dejaron secar. De este modo, se aseguró que las nanopartículas acabarán depositadas en las paredes de los nanotubos de silicio. La cantidad de partículas depositadas se puede controlar mediante la realización de diversas etapas de impregnación-secado (para aumentar la cantidad) o la dilución de la solución coloidal (para disminuir la cantidad). En el caso del desplazamiento galvánico de oro se usó una solución acuosa de mayor volumen de sal de oro ( $\text{NaAuCl}_4$  habitualmente) con ácido fluorhídrico, de manera que la fibra de silicio pueda ser totalmente sumergida. Durante la inmersión se da una reacción de oxidación-reducción entre el silicio de la fibra, que se oxida y disuelve a  $\text{SiF}_6^{2-}$ , y el catión de oro  $\text{Au}^{3+}$ , que se reduce y deposita como oro sólido en la superficie de los nanotubos. Tras un determinado tiempo de inmersión las fibras se aclararon en agua para detener la reacción y eliminar el exceso de reactivos. El tiempo de inmersión y la concentración de oro en la solución determinan la cantidad de oro depositado.

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

Si se desea, se pueden crecer nanohilos de silicio o germanio en las muestras que presentan nanopartículas metálicas sobre la superficie, como se ha explicado anteriormente. Para ello se introducen en el equipo de deposición química en fase vapor previamente citado. Se les somete a una temperatura de 630 °C y una presión de 5 torr. Se introducen flujos de 200 sccm de silano o germano y de 5 a 50 sccm de precursores dopantes, junto con 10-1000 sccm. Simultáneamente, se introduce entre 10 y 100 sccm de cloruro de hidrógeno para prevenir la formación de polisilicio.

#### 30 Aplicación como material de ánodo de una batería de ión litio.

Se utilizaron fibras nanométricas de carbono recubiertas con silicio intrínseco como electrodo de una batería de ión litio. A nivel microscópico, estas fibras presentaron un grado importante de alineamiento, gracias al uso de un sustrato rotatorio durante la deposición. Presentaban un diámetro promedio de 200 nm y un grosor de capa de polisilicio de 50 nm. Macroscópicamente, las estructuras se fabricaron en forma de lámina fina de 30 micras de grosor y cinco centímetros cuadrados. Esta lámina se cortó en forma de círculo de 1 cm de diámetro y se introdujo en una cámara de medida en la que se añade un electrolito líquido (1EC (etilencarbonato):3DMC (dimetilcarbonato). Se fuerza la introducción y extracción del litio en el material mediante la aplicación de un potencial. En la figura 7 se muestran los ciclos de inserción-extracción, demostrando la aplicabilidad real de este material como ánodo de una batería de ión litio.

#### 40 Aplicación como material termoeléctrico

Se utilizó una lámina de fibras de nanotubos de silicio como dispositivo termoeléctrico, aprovechando su capacidad para obtener corriente eléctrica de una superficie caliente. El material consiste, a nivel microscópico, en tubos huecos con dos capas concéntricas. Una capa delgada interior de óxido de silicio y una exterior de silicio dopado tipo p. Macroscópicamente, las dimensiones de la lámina son de 20 mm de largo, 3 mm de ancho y 0,01 mm de grueso. Un extremo del dispositivo se colocó en una superficie caliente, mientras que el extremo opuesto se colocó sobre una superficie a temperatura inferior. Se ha medido la potencia obtenida a distintas temperaturas (ver la figura 8).

## REIVINDICACIONES

1. Nanoestructura compuesta por una o múltiples láminas concéntricas alrededor de un núcleo de carbono o vacío, comprendiendo dicha una o múltiples láminas concéntricas al menos uno entre los siguientes componentes en forma cristalina o policristalina: silicio intrínseco, germanio intrínseco, silicio dopado p o n, germanio dopado p o n, aleaciones de silicio y germanio intrínsecos, aleaciones de silicio y germanio dopados p o n, óxido de silicio, óxido de germanio, nitruro de silicio, nitruro de germanio, o una combinación de los mismos, **caracterizada por que** dicha nanoestructura comprende partículas metálicas unidas mediante nanohilos a al menos una de dichas láminas concéntricas **o por que** dicha nanoestructura comprende huecos en al menos una de dichas láminas concéntricas, cuyos huecos corresponden a partículas metálicas previamente depositadas que han sido extraídas.
2. Nanoestructura, según la reivindicación 1, que se encuentra unida a través de un nanohilo a otra nanoestructura, tal como se define en la reivindicación 1.
3. Nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que dichas partículas metálicas corresponden a partículas de oro, plata y/o estaño.
4. Nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los nanohilos están formados de silicio o germanio, opcionalmente dopados tipo p o tipo n.
5. Procedimiento de fabricación de una nanoestructura, según la reivindicación 1, compuesta por una o múltiples láminas concéntricas alrededor de un núcleo de carbono o vacío, comprendiendo dicha una o múltiples láminas concéntricas al menos uno entre los siguientes componentes en forma cristalina o policristalina: silicio intrínseco, germanio intrínseco, silicio dopado p o n, germanio dopado p o n, aleaciones de silicio y germanio intrínsecos, aleaciones de silicio y germanio dopados p o n, óxido de silicio, óxido de germanio, nitruro de silicio, nitruro de germanio, o una combinación de los mismos, en el que
  - dicha nanoestructura comprende huecos en al menos una de dichas láminas concéntricas, cuyos huecos corresponden a partículas metálicas previamente depositadas que han sido extraídas; o
  - dicha nanoestructura comprende partículas metálicas unidas mediante nanohilos a al menos una de dichas láminas concéntricas; opcionalmente en el que dicha estructura comprende partículas metálicas sobre al menos una de dichas láminas concéntricas o bien dichas partículas reaccionan o se funden parcialmente con las láminas; o en la que dicha nanoestructura se encuentra opcionalmente unida a través de un nanohilo a otra de dicha nanoestructura, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
    - (a) suministrar una o más láminas formadas por fibras de carbono formando un sustrato;
    - (b) introducir el sustrato en un equipo de deposición química en fase vapor (CVD) para depositar silicio o germanio o aleaciones de ambos, dopados en grado p o n, y opcionalmente en forma de nitruros;
    - (c) realizar una de las siguientes subetapas después de extraer el sustrato del equipo de CVD:
      - (c2) añadir, hacer reaccionar o fundir partículas metálicas sobre al menos una de las láminas concéntricas;
      - (c3) extraer el núcleo;
      - (c4) oxidar la superficie de al menos una de las láminas concéntricas;
      - (c5) crear huecos a partir de partículas añadidas previamente sobre al menos una de las láminas concéntricas;
      - (c6) una combinación de dos o más de (c2) a (c5);
    - (d) en el caso de (c2) a (c6), volver a introducir la nanoestructura en un equipo de CVD para la creación de una o más láminas con deposición de silicio o germanio o aleaciones de ambos, dopados en grado p o n, y opcionalmente en forma de nitruros o para crear nanohilos a partir de las partículas;
    - (e) extraer la nanoestructura final o repetir una o más de las subetapas (c2)-(c6) y la etapa (d) hasta obtener la nanoestructura deseada.
6. Utilización de una nanoestructura, según la reivindicación 1, como dispositivo termoeléctrico, en la que las láminas concéntricas rodean a un núcleo vacío y el silicio o germanio que forman las láminas está en forma dopada.
7. Utilización de una nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, como células solares.
8. Utilización de una nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la fabricación de baterías de litio.
9. Utilización de una nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, como sensor de gases.
10. Utilización de una nanoestructura, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, como diodos para producir luz.

Figura 1

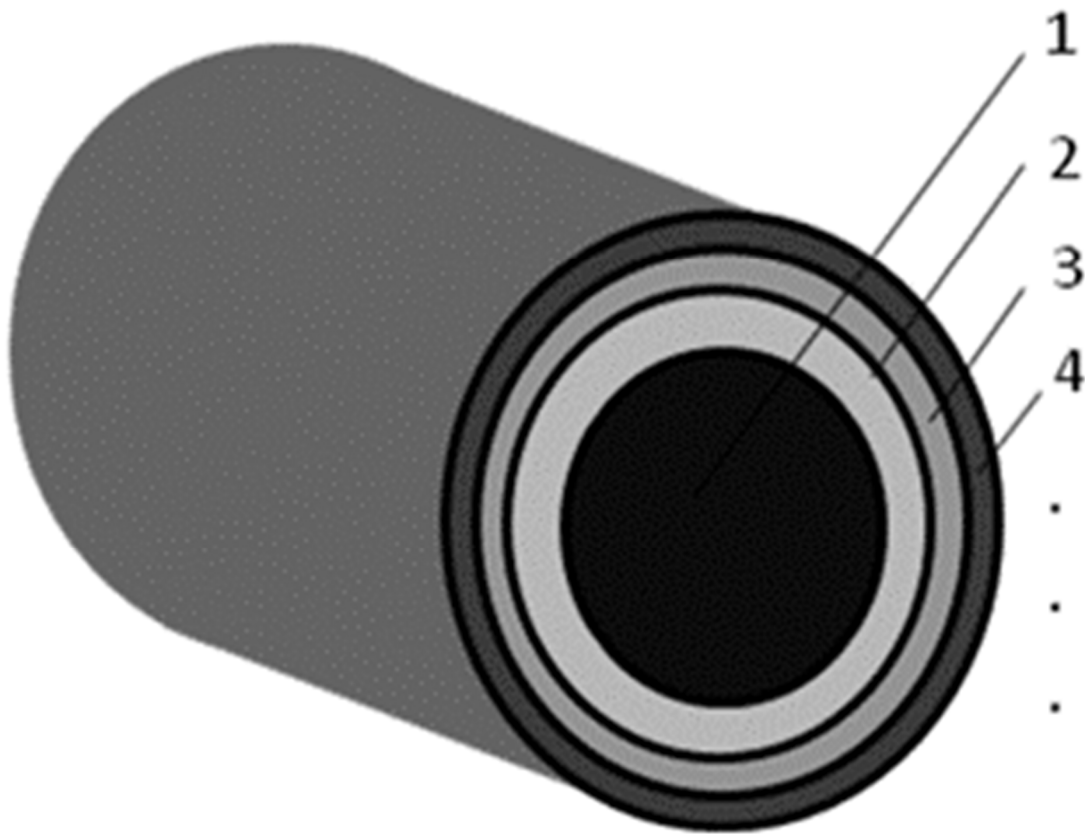


Figura 2

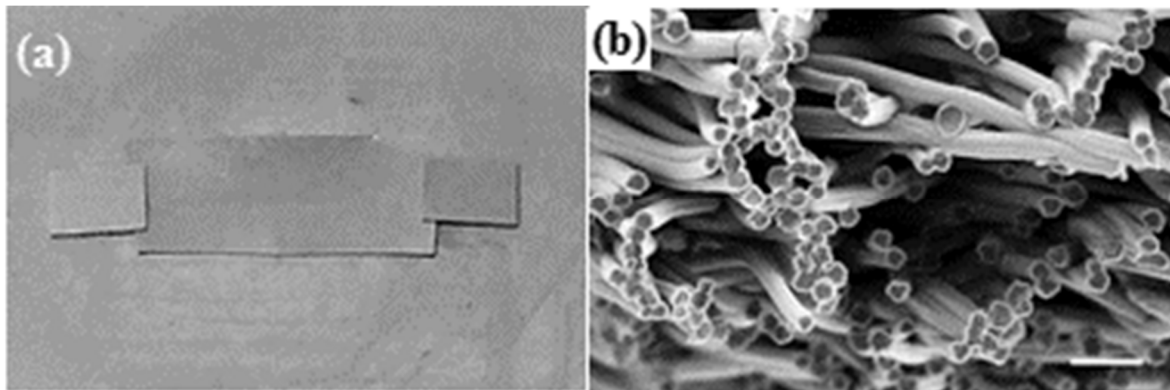


Figura 3

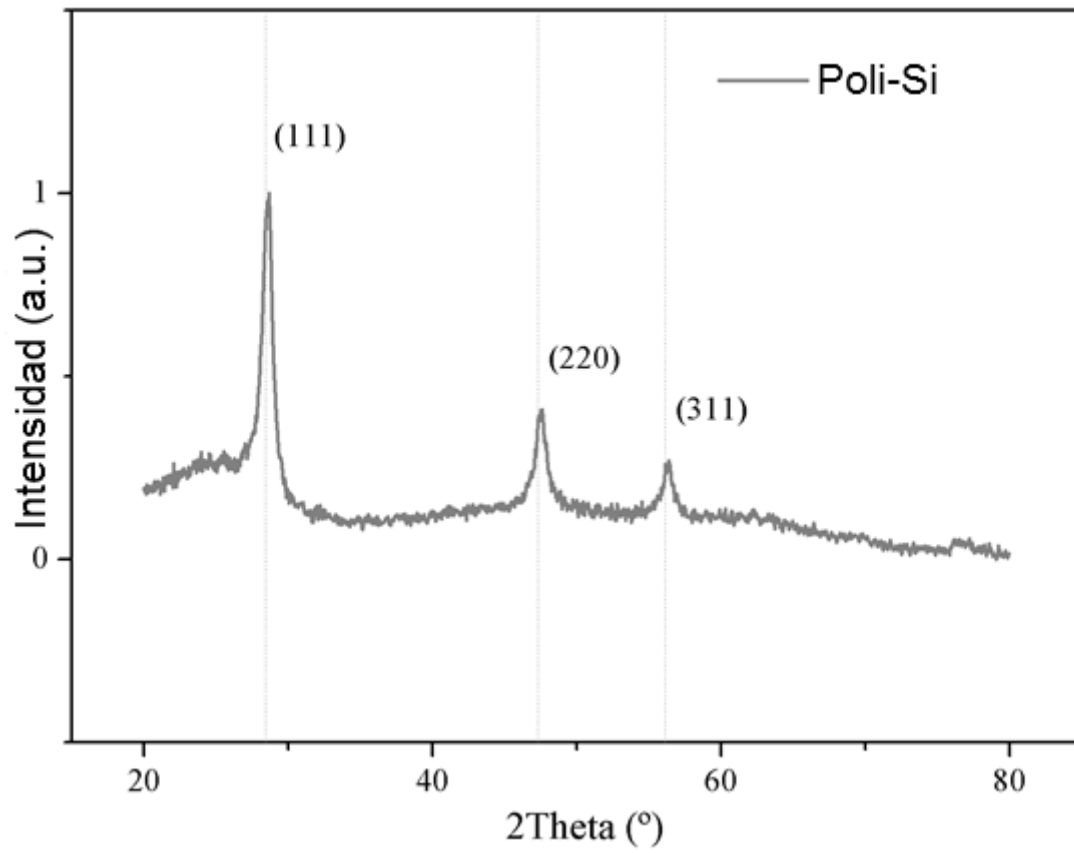


Figura 4

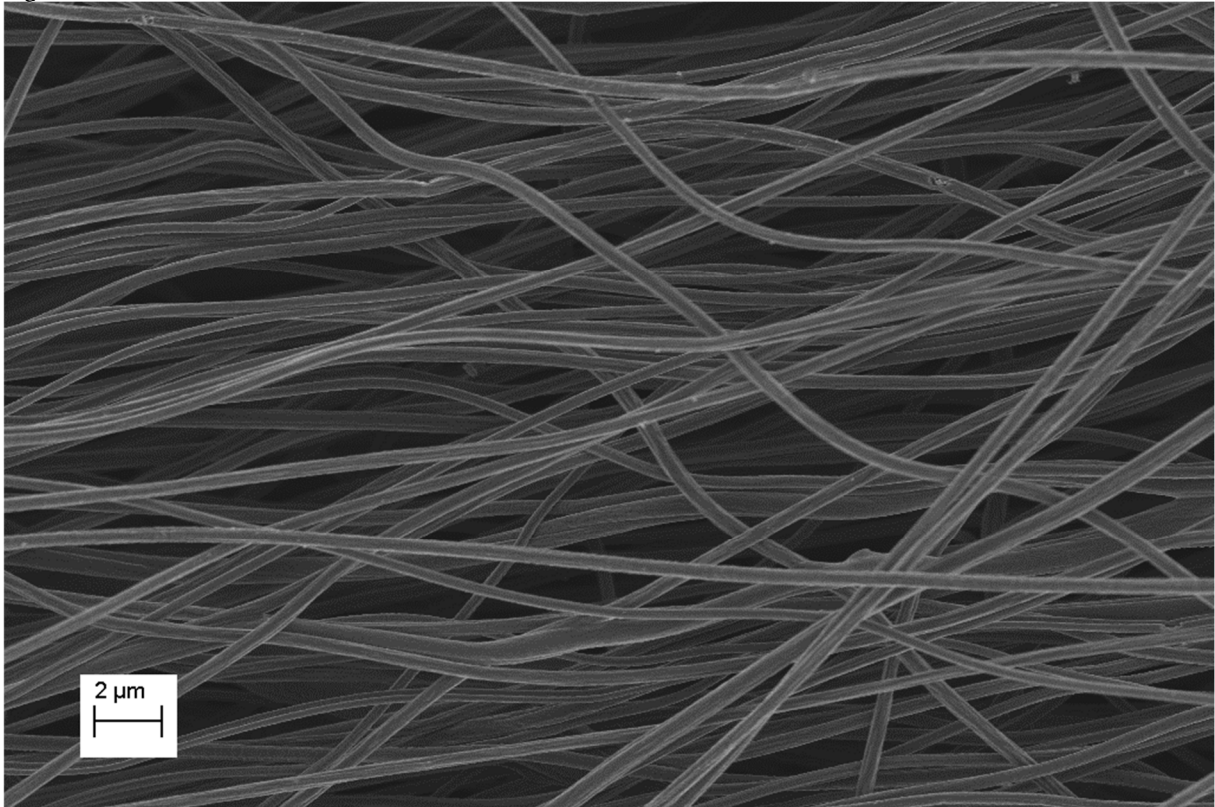


Figura 5

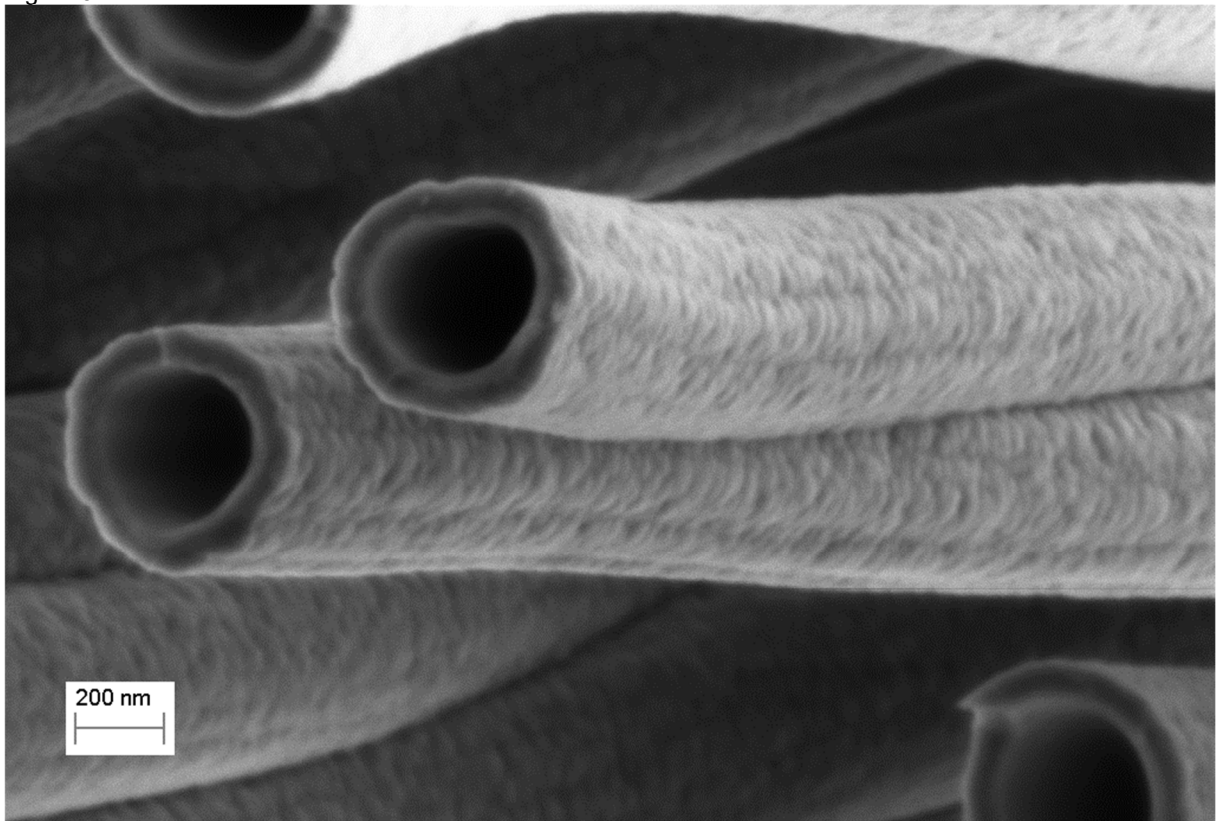


Figura 6

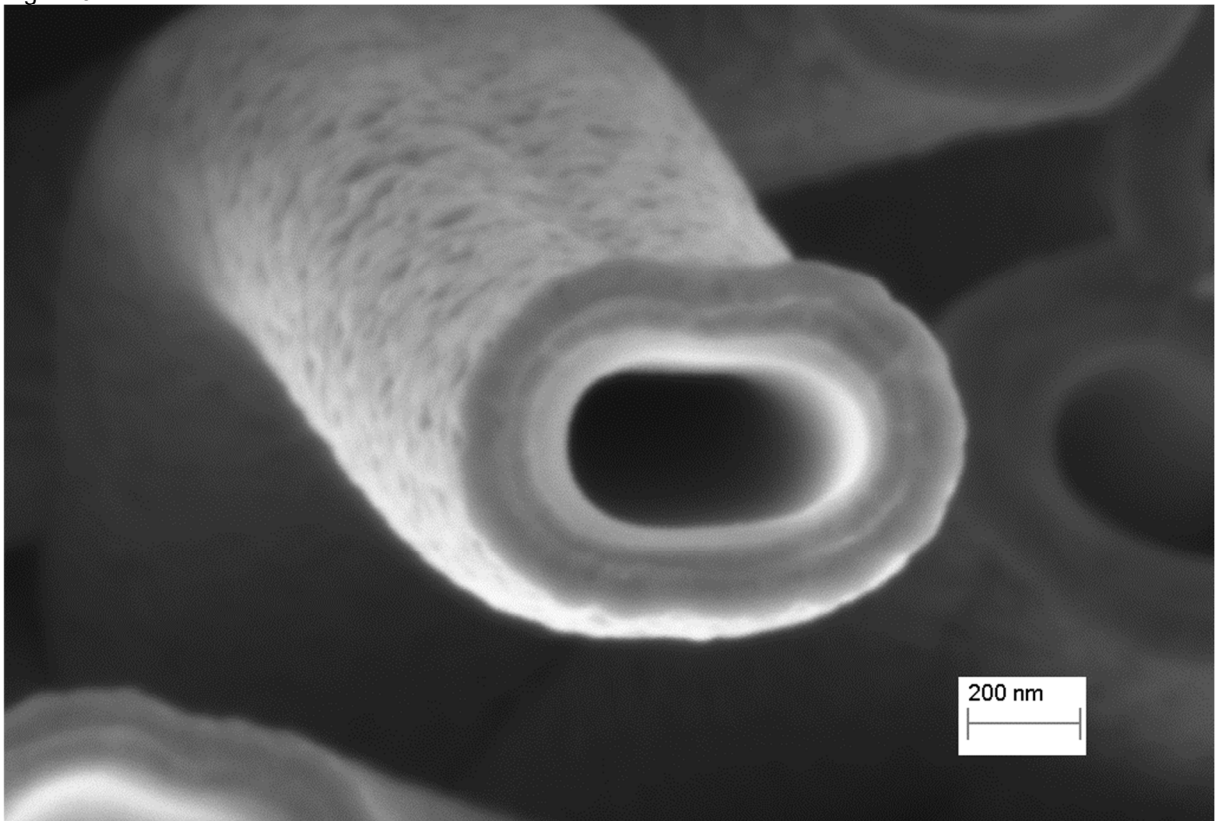


Figura 7A

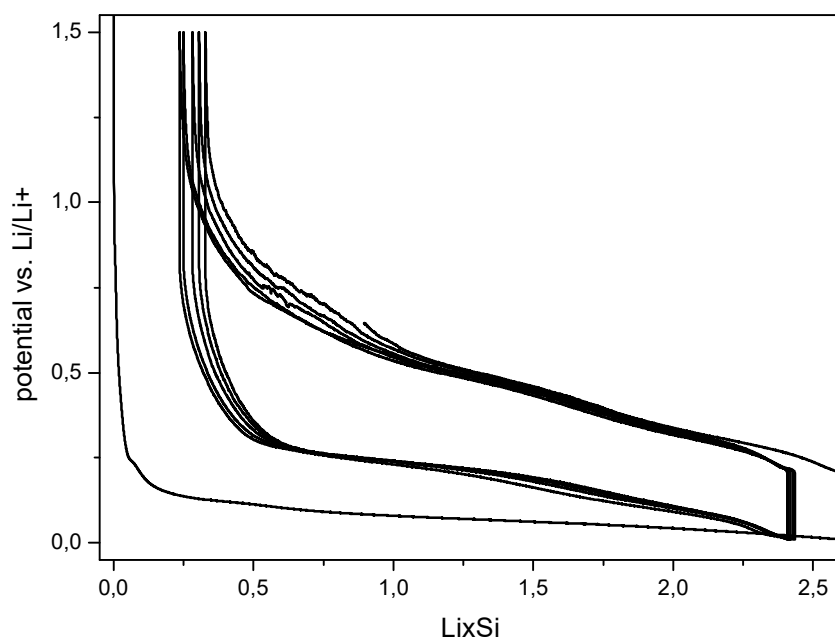


Figura 7B

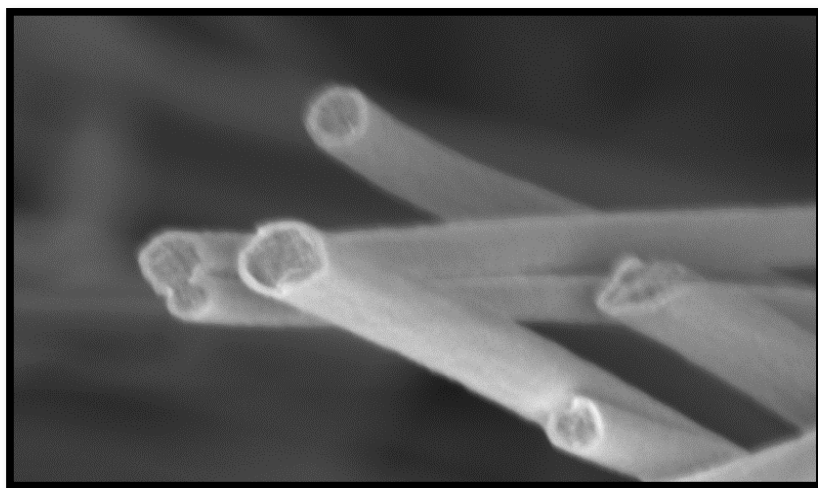


Figura 8A

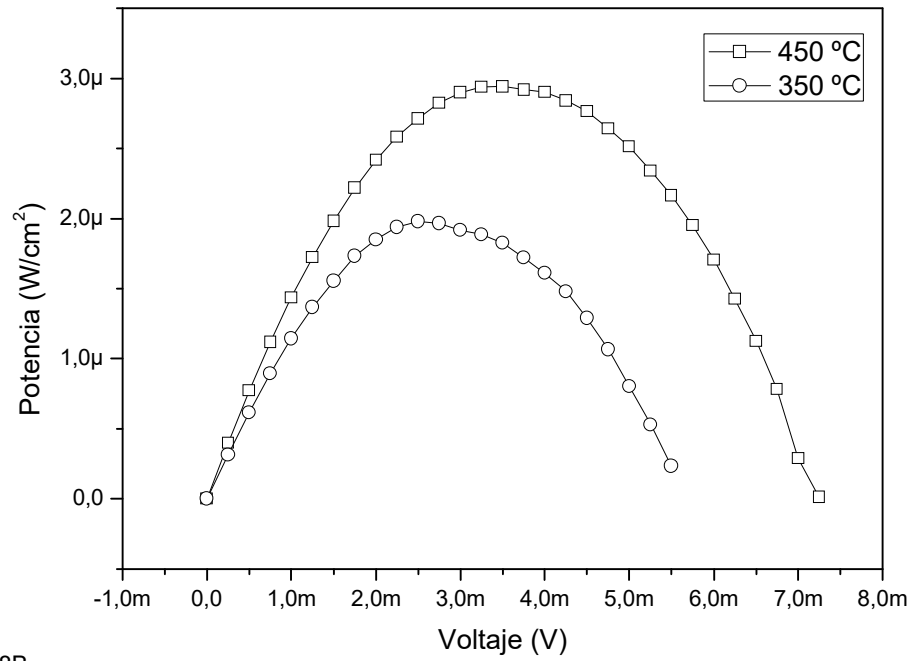


Figura 8B

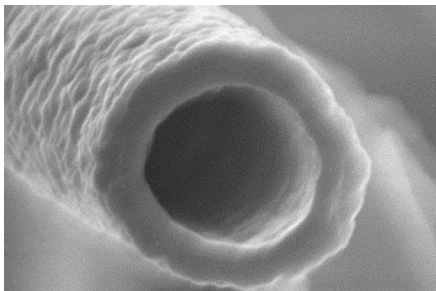
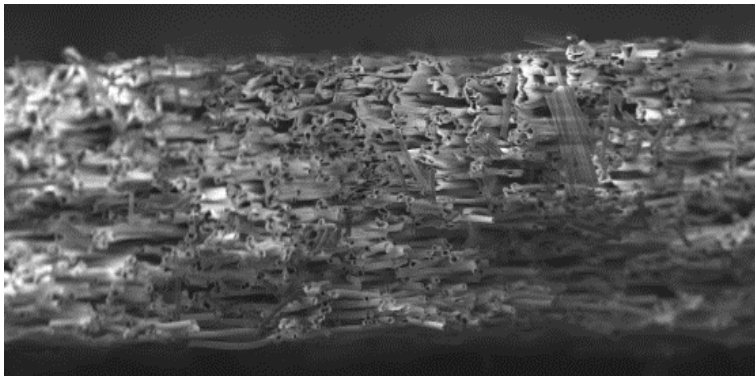


Figura 9

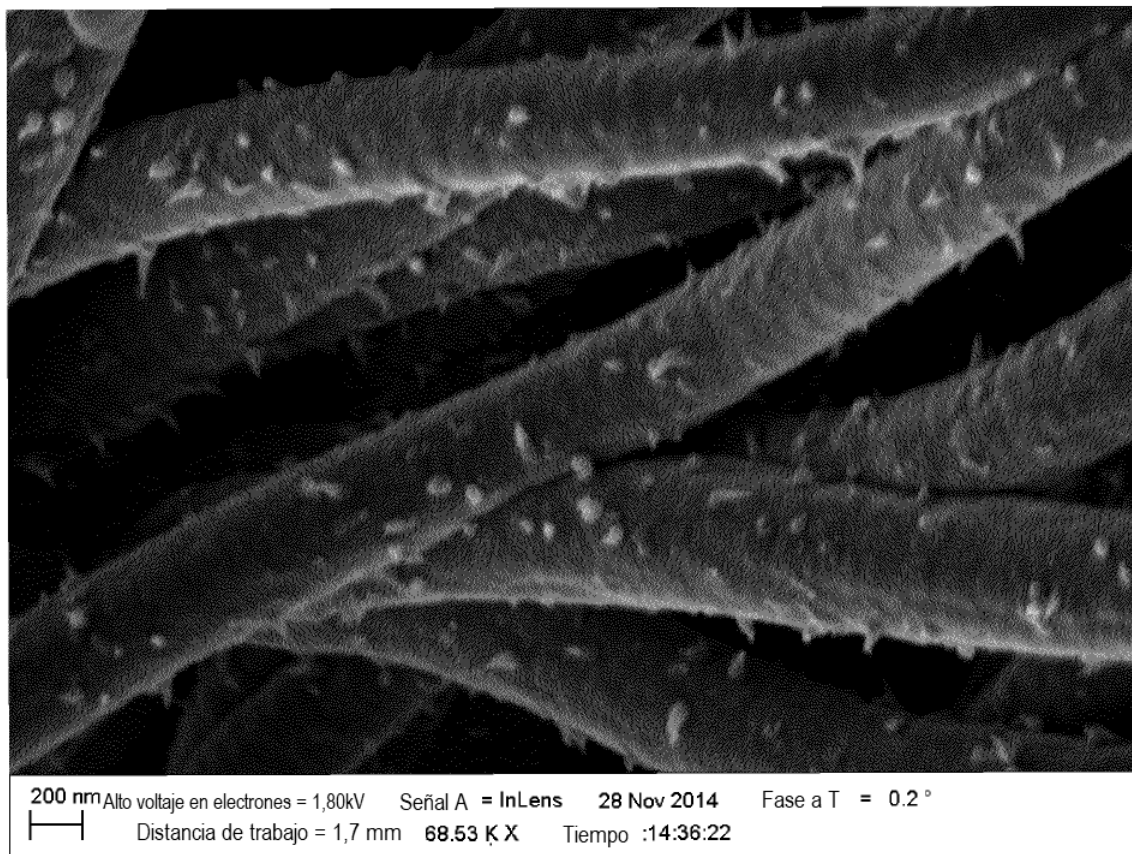


Figura 10

