

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 854 982**

51 Int. Cl.:

H01J 37/32 (2006.01)

C23C 16/06 (2006.01)

H05H 1/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2017 PCT/EP2017/073165**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2018 WO18050758**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2017 E 17768110 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2020 EP 3513423**

54 Título: **Dispositivo y método para realizar una deposición química en fase vapor asistida por plasma a presión atmosférica a baja temperatura**

30 Prioridad:

15.09.2016 LU 93221

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

23.09.2021

73 Titular/es:

**LUXEMBOURG INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (LIST) (100.0%)
5, avenue des Hauts-Fourneaux
4362 Esch-sur-Alzette, LU**

72 Inventor/es:

**BABA, KAMAL;
BOSCHER, NICOLAS;
BULO, SIMON;
CHOQUET, PATRICK;
GERARD, MATHIEU y
QUESADA GONZALEZ, MIGUEL**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 854 982 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

Dispositivo y método para realizar una deposición química en fase vapor asistida por plasma a presión atmosférica a baja temperatura

Campo técnico

- 5 [0001] La presente invención se ubica en el campo del tratamiento de superficies y la deposición de recubrimientos funcionales de óxido de metales de transición. Más particularmente, la invención se refiere al campo de la deposición química en fase vapor asistida por plasma a presión atmosférica en un sustrato termosensible a baja temperatura. Se describe un dispositivo de plasma posdescarga, así como el método que emplea dicho dispositivo.

Estado de la técnica

- 10 [0002] La deposición química en fase vapor asistida por plasma a presión atmosférica de un óxido metálico sobre un sustrato se realiza normalmente a altas temperaturas para obtener recubrimientos cristalinos.

- 15 [0003] La solicitud de patente de EE.UU. publicada US 2007/0212486 A1 divulga un método de deposición química en fase vapor asistida por plasma de óxido metálico, sobre todo de óxido de zinc, sobre un sustrato de plástico. El plástico se mantiene a una temperatura próxima a su temperatura de transición vítrea (T_g), preferiblemente a una temperatura no superior a 50°C. El método se realiza a o cerca de la presión atmosférica (760 Torr), típicamente en el rango de 700-800 Torr. Sin embargo, la deposición química en fase vapor se realiza gracias a una descarga en corona o gracias a una descarga de barrera dieléctrica.

- 20 [0004] Además, la GB 2 245 600 A divulga un dispositivo de deposición posdescarga de plasma y la JP 2006 324146 A divulga un dispositivo de reacción de plasma de microondas a presión atmosférica para tratar fibras o tejidos.

- 25 [0005] En el trabajo de Davis M. J. et al., titulado "Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapour deposition (AP-PECVD) for growth of thin films at low temperature", se usó un reactor de plasma de descarga luminiscente de audiofrecuencia para depositar una película fina de dióxido de titanio sobre vidrio y plástico. Han obtenido una película granulosa con tamaños de grano que varían aproximadamente de 50 a 300 nm. Sin embargo, el análisis de DRX (difracción por rayos X) muestra que las películas depositadas son amorfas.

Resumen de la invención

Problema técnico

- [0006] La invención tiene como problema técnico aliviar al menos uno de los inconvenientes presentes en el estado de la técnica.
- 30 [0007] En particular, la invención propone una solución para depositar un recubrimiento cristalino sobre un sustrato termosensible.

Solución técnica

- 35 [0008] El primer objeto de la invención se refiere a un dispositivo de deposición posdescarga de plasma para depositar un derivado cristalino de óxido metálico sobre un sustrato según la reivindicación 1. Dicho dispositivo de deposición posdescarga de plasma destaca porque dicha zona central está localizada a una distancia comprendida entre 1 mm y 2,5 mm de la superficie interna de dicho tubo dieléctrico.

[0009] Según una forma de realización preferida, dicha zona central tiene una temperatura inferior o igual a 150°C configurada para activar la superficie de un sustrato que se va a recubrir, preferiblemente una temperatura inferior a 100°C.

- 40 [0010] Según una forma de realización preferida, dicho tubo dieléctrico es un tubo de descarga en cuarzo, Pyrex™, alúmina, sílice o cualquier material dieléctrico, preferentemente en cuarzo.

[0011] Según una forma de realización preferida, dicho generador de ondas de superficie es un generador de ondas de microondas de superficie con una frecuencia comprendida entre 300 MHz y 300 GHz, preferentemente con una frecuencia de 2,45 GHz.

5 [0012] Según una forma de realización preferida, dicha cámara de deposición posdescarga está localizada a una distancia comprendida entre 0,5 cm y 20 cm de dicho generador de ondas de superficie, preferentemente a una distancia de 6 cm.

[0013] Según una forma de realización preferida, dicha fuente de gas está configurada para inyectar un gas en dicho generador de ondas de superficie, donde dicho gas es preferentemente argón, helio, kriptón, xenón, nitrógeno, hidrógeno, oxígeno y/o cualquier combinación de los mismos.

10 [0014] Según una forma de realización preferida, dicho dispositivo comprende además una fuente de precursor químico colocada en la región posdescarga del dispositivo y configurada para suministrar un precursor químico sobre la superficie activada por plasma de un sustrato, donde dicho precursor químico es preferentemente un precursor de derivado cristalino de óxido metálico, más preferentemente un precursor de derivado cristalino de óxido metálico mezclado con nanopartículas metálicas preformadas y/o mezclado con un precursor químico para el dopaje.
15

[0015] Según una forma de realización preferida, dicha fuente de precursor químico se conecta a una disposición de atomización configurada para suministrar un precursor químico en forma de una niebla y/o un aerosol, donde dicha disposición de atomización es preferentemente un sistema ultrasónico.

20 [0016] Según una forma de realización preferida, dicha fuente de gas comprende además un sistema de suministro de precursor de nanopartículas metálicas configurado para suministrar un precursor de nanopartículas metálicas en dicho gas, donde dicho precursor de nanopartículas metálicas es más preferentemente un precursor de nanopartículas de plata, paladio, platino u oro.

25 [0017] El segundo objeto de la invención se refiere a un método de deposición química en fase vapor asistida por plasma, que incluye los pasos de (a) activación de un sustrato en un dispositivo de deposición posdescarga de plasma para producir un sustrato activado por plasma; y (b) funcionalización de dicho sustrato activado por plasma mediante un reactivo en la zona posdescarga de dicho dispositivo de deposición posdescarga de plasma. Dicho método destaca porque dicho dispositivo de deposición posdescarga de plasma es un dispositivo de deposición posdescarga de plasma conforme al primer objeto de la invención.

30 [0018] Según una forma de realización preferida, dicha deposición química en fase vapor asistida por plasma se realiza a presión atmosférica y/o a una temperatura que es inferior o igual a 150°C, preferiblemente una temperatura inferior a 100°C.

[0019] Según una forma de realización preferida, dicho sustrato es un sustrato termosensible.

[0020] Según una forma de realización preferida, dicho sustrato es un sustrato unidimensional o un sustrato bidimensional.

35 [0021] Según una forma de realización preferida, dicho reactivo es un derivado cristalino de óxido metálico, preferentemente TiO₂, ZnO, WO₃, o un derivado cristalino de óxido metálico dopado, preferentemente TiO₂ dopado con boro, o una mezcla de nanopartículas metálicas con un derivado cristalino de óxido metálico.

40 [0022] En general, las formas de realización particulares de cada objeto de la invención son también aplicables a otros objetos de la invención. Cada objeto de la invención puede también combinarse con otros objetos de la invención en la medida en que sea posible.

Ventajas de la invención

45 [0023] La invención es particularmente interesante porque la deposición del derivado de óxido metálico se puede conseguir sobre sustratos termosensibles, como polímeros, plásticos y/o vidrio, sin deteriorar esos sustratos. Las capas de óxido metálico depositadas son cristalinas y el recubrimiento por sí mismo puede conseguirse a una temperatura inferior a 150°C, incluso inferior a 100°C. La cristalinidad de las capas recubiertas permite el uso de esas superficies recubiertas en aplicaciones fotocatalíticas, fotovoltaicas o de detección.

[0024] Además, debido a la configuración tubular del reactor, se permite el recubrimiento de los sustratos unidimensionales, como, por ejemplo, fibras ópticas, con capas de derivados cristalinos de óxido metálico.

Breve descripción de los dibujos

[0025]

- 5 Figura 1: Configuración experimental conforme a la primera forma de realización de la presente invención.
 Figura 2: representación esquemática de la generación de plasma en una descarga de microondas a presión atmosférica.
 Figura 3: sección transversal del esquema de la figura 2 en la salida del generador de ondas electromagnéticas de superficie.
- 10 Figura 4: configuración experimental conforme a la segunda forma de realización de la presente invención.
 Figura 5: imágenes de SEM de una película de TiO_2 depositada sobre fibra óptica usando etóxido de titanio. (a) Vista superior y (b) sección transversal.
 Figura 6: espectro Raman de películas finas de TiO_2 sobre un sustrato de Si como función de la proporción de O_2/Ar .
- 15 Figura 7: espectro Raman de películas finas de TiO_2 sobre fibra óptica de PMMA usando TEOT. El espectro Raman de la fibra de PMMA sin recubrimiento se proporciona también como referencia.
 Figura 8: espectros de XPS de B 1s en la película de B/ TiO_2 . (a) Espectro de superficie y (b) espectro de volumen obtenido por perfilado en profundidad.
- 20 Figura 9: espectro Raman de una película de B/ TiO_2 sobre un sustrato de oblea de silicio.
 Figura 10: imagen de SEM de una película de B/ TiO_2 sobre un sustrato de oblea de silicio.
 Figura 11: imágenes de SEM de retrodispersión sobre un recubrimiento de compuesto de Ag- TiO_2 depositado sobre un sustrato de silicio (a) y el espectro de EDS y la composición química correspondientes.
 Figura 12: espectros de absorción UV-visible de los recubrimientos de TiO_2 y Ag- TiO_2 depositados sobre un sustrato de vidrio.
- 25 Figura 13: nanopartículas de Ag individuales sintetizadas por el proceso de la invención.
 Figura 14: representación esquemática de la configuración usada para sintetizar simultáneamente NPs de Au embebidas en el recubrimiento de TiO_2 anatasa usando dos precursores líquidos diferentes inyectados por dos sistemas de nebulización diferentes.
- 30 Figura 15: patrón DRX de las NPs de Au@ TiO_2 anatasa. Las NPs metálicas de Au tienen aproximadamente 15 nm de diámetro y los granos de anatasa de TiO_2 tienen aproximadamente 25 nm de diámetro según la fórmula de Scherrer.
 Figura 16: picos de XPS de Au 4f y Ti 2p. Los resultados muestran solo Au metálico y TiO_2 estequiométrico (solo unión de Ti^{4+} , no de Ti^{3+}).
- 35 Figura 17: espectros de absorción UV-visible de las NPs de Au@ TiO_2 anatasa que presentan el pico de absorción de resonancia de plasmón característico (500-600 nm).
 Figura 18: fotografía de un sustrato de vidrio recubierto con NPs de Au@ TiO_2 anatasa que presenta el característico color rosa debido a la resonancia de plasmón de las NPs de Au.

Descripción de una forma de realización

40 [0026] La figura 1 representa el dispositivo experimental 100 conforme a la primera forma de realización de la presente invención.

[0027] El dispositivo 100 comprende una entrada de sustrato 102, que está configurada para introducir un sustrato 112. Dicho sustrato 112 pasa a través del sistema compuesto por un generador de ondas de superficie 106, o un generador de ondas electromagnéticas de superficie, y un tubo dieléctrico 108. Una vez dicho sustrato 112 ha sido activado por el plasma, o activado por plasma, pasa a través de la cámara de deposición, o cámara de posdescarga 110, donde las especies excitadas por el plasma, el precursor químico y la superficie de sustrato reaccionan para producir un recubrimiento sobre la superficie de sustrato. Una vez la reacción se ha realizado, el sustrato recubierto 112 se recoge en la salida de sustrato 104.

45

[0028] La zona posdescarga del dispositivo 100 está localizada más allá del espacio de generación 140 del generador de ondas electromagnéticas de superficie 106 en el lado de la cámara de deposición 110.

50 [0029] Como es evidente en la figura 1, la entrada de sustrato 102 y la salida de sustrato 104 definen un eje central longitudinal que tiene la dirección general del sustrato 112. El tubo dieléctrico 108 está insertado entre la entrada de sustrato 102 y la cámara de deposición 110 sobre dicho eje central longitudinal por las razones que serán evidentes a continuación, y pasa a través del generador de ondas de microondas de superficie.

- [0030] El generador de ondas de superficie 106 es preferentemente un generador de ondas electromagnéticas de superficie del tipo Surfatron.
- 5 [0031] Sin embargo, cabe entender que puede emplearse cualquier sistema de microondas capaz de encender y sostener un plasma a presión atmosférica. Por ejemplo, pueden emplearse un resonador de Beenakker, Surfaguide, antorchas de plasma de microondas metálico o antorchas de plasma de microondas semimetálico.
- [0032] La frecuencia del generador de ondas de microondas de superficie está comprendida entre 300 MHz y 300 GHz.
- 10 [0033] El tubo 108 es un tubo dieléctrico que está diseñado para confinar la descarga de plasma generada por el generador de ondas electromagnéticas de superficie 106. Este tubo dieléctrico 108 también se denomina tubo de descarga y es dieléctrico de baja pérdida y resistente a las temperaturas altas, como sílice fundida, cuarzo, Pyrex™, cerámica, alúmina o sílice, preferentemente en cuarzo. El extremo distal del tubo de descarga 108 termina dentro de una cámara de deposición 110. Por lo tanto, dicha cámara de deposición posdescarga 110 está situada en la región posdescarga del dispositivo 100 a una distancia de entre 0,5 cm y 20 cm del dicho generador de ondas electromagnéticas de superficie (106; 206), preferentemente a una distancia de 6 cm.
- 15 [0034] El diámetro interno del tubo de descarga 108 está comprendido entre 1 y 100 mm, preferiblemente 5 mm.
- [0035] El diámetro exterior del tubo de descarga 108 está comprendido entre 3 mm y 103 mm, preferiblemente 7 mm.
- 20 [0036] El generador de ondas electromagnéticas de superficie 106 funciona gracias a su conexión con una fuente de alimentación 114. Cuando se usa Surfatron, la frecuencia de la fuente de alimentación 114 está comprendida entre 2,43 GHz y 2,47 GHz, preferiblemente igual a 2,45 GHz. Funciona en el modo continuo con una potencia comprendida entre 20 y 300 W, preferiblemente 200 W.
- [0037] El generador de ondas electromagnéticas de superficie 106 se utiliza para producir la descarga de ondas de superficie por aplicación de un campo eléctrico de alta frecuencia. La descarga se genera a presión atmosférica dentro del tubo de descarga 108.
- 25 [0038] Para generar el plasma, el generador de ondas electromagnéticas de superficie 106 debe estar conectado a una fuente de gas 116. La flecha en la entrada 122 de la fuente de gas 116 en la figura 1 indica meramente la dirección del flujo del gas. Cualquier gas o mezcla no condensable como Ar, He, Kr, Xe, N₂, H₂, O₂ o cualquier combinación de los gases anteriormente mencionados, preferentemente Ar, se inyecta en el generador de ondas electromagnéticas de superficie 106 para ser ionizado y generar así un chorro de plasma dentro del dicho tubo de
30 descarga (108; 208) que activará el sustrato 112 y/o reacciona con un precursor químico.
- [0039] El flujo de gas en la fuente de gas 116 está comprendido entre 1 y 100 litros estándar por minuto (slm), más preferentemente 10 slm por un controlador de flujo (no mostrado).
- [0040] La parte siguiente de la descripción describirá la disposición diseñada para suministrar el precursor químico sobre el sustrato activado por plasma 112.
- 35 [0041] La cámara de deposición 110 en la región posdescarga del dispositivo 100 está configurada para recibir el extremo distal del tubo de descarga 108.
- [0042] Adicionalmente a la salida de sustrato 104, la cámara de deposición (posdescarga) 110 comprende una entrada 124 y una salida 126.
- [0043] La salida 126 se usa como un escape de la cámara de deposición 110.
- 40 [0044] Una fuente de precursor químico 118 presente en forma de fuente sólida, líquida o gaseosa, preferentemente líquida, se inyecta en la región posdescarga del dispositivo 100 y reacciona con especies de gas excitadas por plasma para sintetizar un recubrimiento sobre la superficie de sustrato.
- [0045] Dicho precursor químico, preferentemente en una forma líquida, puede estar en forma de una niebla y/o un aerosol. Para esto, puede pasar a través de una disposición de atomización 120 que está situada entre la fuente
45 de precursor químico 118 y la cámara de deposición (posdescarga) 110.

- [0046] La disposición de atomización 120 es preferentemente un sistema ultrasónico.
- [0047] El sistema ultrasónico comprende una boquilla ultrasónica 132 adaptada para pulverizar el precursor químico en una niebla y/o un aerosol que será llevado a la cámara de deposición (posdescarga) 110 y sobre el sustrato activado por plasma 112 con gases portadores, como argón y/u oxígeno. El flujo del gas portador está comprendido entre 0,1 y 10 slm, preferiblemente 1 slm y se indica en la figura 1 mediante las flechas 128.
- [0048] El sistema ultrasónico 120 funciona gracias a un generador ultrasónico 130, preferentemente un generador ultrasónico de Sono-Tek que funciona a una frecuencia de 120 kHz.
- [0049] La niebla y/o el aerosol están generalmente compuestos por gotitas con diámetros que varían entre 1 μm y 100 μm , preferiblemente entre 10 μm y 20 μm .
- [0050] El precursor químico puede ser un precursor metálico.
- [0051] El precursor metálico puede ser cualquier precursor metálico, preferentemente un haluro metálico, un nitrato metálico o cualquier compuesto organometálico.
- [0052] El precursor metálico puede ser cualquier precursor metálico, preferentemente un precursor de titanio, un precursor de tungsteno, un precursor de circonio, un precursor de zinc, un precursor de vanadio, un precursor de hafnio, un precursor de tantalio, un precursor de molibdeno o un precursor de niobio.
- [0053] Un ejemplo de precursor de titanio comúnmente usado es el etóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).
- [0054] Se puede usar isopropóxido de titanio (IV) (TTIP), ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$), cloruro de titanio (IV) (TiCl_4), butóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), bis(acetilacetonato) de diisopropóxido de titanio ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) o etóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) para depositar una capa cristalina de TiO_2 para aplicaciones de fotocatalisis, superficies de autolimpieza o detección de gases.
- [0055] Se puede usar hexafenóxido de tungsteno ($\text{W}(\text{OPh})_6$), hexacarbonilo de tungsteno ($\text{W}(\text{CO})_6$) o cloruro de tungsteno (VI) (WCl_6) para depositar una capa cristalina de WO_3 para aplicaciones de disociación de agua o detección de gases.
- [0056] Se puede usar acetilacetonato de circonio ($\text{Zr}(\text{acac})_4$), acetato de circonio (IV) o cloruro de circonio (IV) (ZrCl_4) para depositar una capa cristalina de ZrO_2 para aplicaciones de células de combustible, detección de gases, catálisis o recubrimientos antimicrobianos.
- [0057] Se puede usar acetato de zinc ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$), acetilacetonato de zinc ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) o cloruro de zinc (ZnCl_2) para depositar una capa cristalina de ZnO para detección de gases, fotocatalisis, transductores piezoeléctricos o dispositivos luminiscentes.
- [0058] Se puede usar oxitripropóxido de vanadio (V) ($\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), acetilacetonato de vanadio (III) ($\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), vanadio (IV)-oxiacetilacetonato ($\text{OV}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) o cloruro de vanadio (III) (VCl_3) para depositar una capa cristalina de V_2O_5 como condensadores electroquímicos o cátodo para baterías de ion de litio recargables.
- [0059] Se puede usar cloruro de hafnio (IV) (HfCl_4) u oxicluro de hafnio (IV) (HfOCl_2) para depositar una capa cristalina de HfO_2 para aplicaciones de detección de gases, recubrimientos protectores, recubrimientos antirreflectantes y materiales dieléctricos.
- [0060] El etóxido de tantalio (V) ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) se puede usar para depositar una capa cristalina de Ta_2O_5 para detección de gases, recubrimientos antirreflectantes o materiales piezoeléctricos.
- [0061] El hexacarbonilo de molibdeno ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) se puede usar para depositar una capa cristalina de MOO_3 para aplicaciones de fotocatalisis, detección de gases o condensadores.
- [0062] El cloruro de niobio (V) (NbCl_5) se puede usar para depositar una capa cristalina de Nb_2O_5 para aplicaciones de detección de gases, recubrimientos antirreflectantes o piezoeléctricas.
- [0063] Alternativamente, el precursor metálico se puede dopar, por ejemplo con boro para el TiO_2 , molibdeno para el WO_3 , manganeso para el ZrO_2 y aluminio para el ZnO .

[0064] Se pueden usar precursores químicos adecuados para el dopaje de TiO_2 con boro. Su objetivo es mejorar las propiedades fotocatalíticas y expandir la respuesta de la anatasa de TiO_2 a la región de luz visible del espectro. Tales derivados de boro podrían ser borato de trietilo $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B})$ y/o borato de trimetilo $(\text{B}(\text{OCH}_3)_3)$. El borato de trimetilo puede usarse ventajosamente para reducir la formación de polvo debido a su baja reactividad.

- 5 [0065] Se ha descrito previamente al ácido bórico (H_3BO_3) como un precursor de boro conveniente para la deposición de películas finas de TiO_2 dopado, estimulando el crecimiento de aglomeraciones más grandes de cristales de TiO_2 generando un pH más ácido cuando tiene lugar la reacción.

[0066] Se puede usar borato de trietilo $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B})$ y TTIP, que se puede usar para hacer crecer películas finas de TiO_2 dopado con boro con una conductividad mejorada.

- 10 [0067] Se puede usar TiCl_4 y borato de trimetilo $(\text{B}(\text{OCH}_3)_3)$, que se puede emplear para hacer crecer TiO_2 dopado con boro para una actividad fotocatalítica mejorada.

[0068] Se puede usar ácido bórico (H_3BO_3) y tetraetóxido de titanio, que se puede emplear para la deposición de películas finas de TiO_2 dopado con boro en cuanto a aumentar la fotoactividad y la respuesta a la luz visible del TiO_2 .

- 15 [0069] Se ha probado que el nitrógeno es un dopante eficaz para las películas finas de TiO_2 . El dopaje con nitrógeno por AP-PECVD en el reactor podría realizarse inyectando un pequeño flujo de gas nitrógeno a través del gas generador de plasma (Ar, en este caso) y cambiando la cantidad de gas N_2 que se inyecta, diferentes concentraciones del dopante se pueden conseguir para la síntesis de películas finas de N- TiO_2 .

- 20 [0070] Se puede usar TTIP y NH_3 como gas de dopaje reactivo para el crecimiento de películas finas de TiO_2 dopado con N para la actividad fotocatalítica de luz visible.

[0071] Se puede usar etóxido de tungsteno $[\text{W}(\text{OEt})_6]$ y TTIP para la deposición de recubrimientos de TiO_2 dopado con tungsteno con propiedades fotocatalíticas y optoelectrónicas mejoradas.

[0072] Se puede usar tetracloruro de vanadio (VCl_4) o acetilacetonato de vanadilo $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}]$ y butóxido de titanio (TBOT) para la síntesis de TiO_2 dopado con vanadio para la fotocatalisis de luz visible.

- 25 [0073] Se pueden hacer crecer TiO_2 dopado con iones de Cr o de Fe para rendimientos mejorados de disociación de agua mediante butóxido de titanio $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ y nitrato de cromo $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]$ o nitrato ferroso $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$.

[0074] Se puede usar nitrato de plata (AgNO_3) y TIP, que se emplean para la deposición de películas finas de Ag- TiO_2 con propiedades antibacterianas mejoradas.

- 30 [0075] Se puede usar tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) y TTIP para la síntesis de S- TiO_2 con respuesta a la luz visible y una fotoactividad mejorada.

[0076] Se puede usar TBOT $[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]$ y etanol para hacer crecer C- TiO_2 para mejorar las tasas de degradación de NO_x en aguas residuales.

[0077] Se puede usar sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) y TiCl_4 para la síntesis de C- TiO_2 dopado con altos rendimientos electroquímicos para baterías de ion de sodio.

- 35 [0078] Se puede hacer crecer TiO_2 dopado con P multifuncional (conductor y fotoactivo simultáneamente) mediante fosfato de trietilo $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}]$ y TiCl_4 .

[0079] Nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ y TiCl_4 , que se pueden emplear para la síntesis de Ni- TiO_2 para aplicaciones de fotocorriente y fotocatalíticas.

- 40 [0080] Alternativamente, el precursor metálico puede contener nanopartículas metálicas de otro metal para recubrir una capa de nanocompuesto sobre el sustrato 112.

[0081] Más específicamente, las nanopartículas metálicas pueden ser nanopartículas de plata, platino u oro.

- [0082] El caudal de precursor metálico, controlado por una bomba de jeringa (118, 218), está comprendido entre 0,1 y 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, preferentemente fijo a 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ para limitar la formación excesiva de polvos en la fase gaseosa, que es perjudicial para la deposición de películas finas.
- 5 [0083] El generador de ondas electromagnéticas de superficie 106 está adaptado particularmente para realizar una deposición química en fase vapor asistida por plasma a presión atmosférica (AP-PECVD) a baja temperatura de sustrato para la deposición de anatasa (TiO_2) sobre sustratos 112, donde dichos sustratos 112 son sustratos unidimensionales o sustratos bidimensionales.
- [0084] Ventajosamente, los sustratos 112 pueden ser sustratos termosensibles.
- 10 [0085] Sustratos unidimensionales son alambres, tubos, fibras, fibras ópticas, tuberías, cables, cordones, cadenas, cuerdas, filamentos, hilos o cintas.
- [0086] Sustratos bidimensionales son obleas, por ejemplo, obleas de silicio.
- [0087] Los sustratos 112 están hechos de materiales no metálicos y no conductores, como polímeros y/o vidrio.
- [0088] La figura 2 es una ampliación del tubo de descarga 108. La figura 3 es una sección transversal de la imagen de ampliación del tubo de descarga 108.
- 15 [0089] Sobre la superficie interna del tubo de descarga 108, se forman descargas filamentosas 134. Así se forman zonas de descarga filamentosa 136 sobre la superficie interna del tubo de descarga 108. Este fenómeno se conoce bien de la literatura (véase Schlüter H. et al., Physics Reports, 2007, 443, 121-255).
- 20 [0090] La parte activa del plasma próxima a la pared interna de las zonas dieléctricas del tubo 136 tiene una alta densidad de electrones y una alta densidad iónica. Esto proporciona una alta capacidad de producción de especies gaseosas excitadas/activas. Sin embargo, la parte activa del plasma en el centro del tubo de descarga, o zona central 138, es menos reactiva debido a la caída de la densidad de electrones y una temperatura inferior.
- 25 [0091] El sustrato 112 se introduce, dirige, guía, sujeta y/o mantiene en la zona central 138 del plasma gracias a medios de retención que componen la entrada de sustrato 102 y la salida de sustrato 104. Los medios de retención están configurados para retener el sustrato 112 en una zona que se corresponde con una región localizada en el centro del tubo de descarga 108, en particular en el centro de la zona central 138. De esta manera, la entrada de sustrato 102 y la salida de sustrato 104, en particular los medios de retención presentes en dicha entrada 102 y dicha salida 104, evitan que el sustrato 112 acabe en las zonas de descarga filamentosa 136. Esto protege los sustratos de la alta temperatura de estas zonas. Este aspecto es muy valioso cuando se van a recubrir sustratos termosensibles 112, como polímeros y/o plásticos.
- 30 [0092] La zona central (138) donde debe introducirse, dirigirse, guiarse, sujetarse y/o mantenerse el sustrato (termosensible) 112 está localizada a una distancia mínima de 1 mm de la superficie interna de dicho tubo dieléctrico (108; 208). La distancia máxima de la superficie interna de dicho tubo dieléctrico (108; 208) es de 2,5 mm.
- 35 [0093] Para asegurar la adhesión del derivado de óxido metálico sobre el sustrato 112, la inyección de la niebla del precursor metálico se realiza en la región posdescarga del generador de ondas electromagnéticas de superficie 106 que está a una distancia comprendida entre 0,5 cm y 20 cm del espacio de generación 140, preferentemente a una distancia de 6 cm del espacio de generación 140.
- 40 [0094] Introduciendo la niebla del precursor metálico en la región posdescarga, no solo se mejora la adhesión del recubrimiento de óxido metálico sobre el sustrato 112, sino que también se mejora la densidad y la cristalinidad de la capa.
- [0095] La figura 4 ilustra la segunda forma de realización de la presente invención. Esta figura 4 muestra la numeración de la figura 1 precedente para elementos idénticos o similares, pero se incrementa la cuenta en 100. Se usan números específicos para los artículos específicos para esta segunda forma de realización.
- 45 [0096] El dispositivo 200 ilustrado en la figura 4 se complementa por el hecho de que es ahora posible generar nanopartículas metálicas sobre la superficie de los sustratos 212 antes del recubrimiento con un derivado de óxido metálico en la zona posdescarga del dispositivo 200.

[0097] La fuente de gas 216 está conectada, a través de la entrada 222, al sistema de suministro de precursor de nanopartículas 248, configurado preferentemente en una bomba de jeringa, y similar a la fuente de precursor químico 218. El sistema de suministro de precursor de nanopartículas 248 está configurado para suministrar un precursor de nanopartículas sobre la superficie aún no activada del sustrato 212 a través de la entrada 222 de la fuente de gas 216.

[0098] Dicho precursor de nanopartículas puede estar en forma de una niebla y/o un aerosol y/o vapor. Para esto, puede pasar a través de una disposición de atomización 242, preferentemente un sistema ultrasónico, que está situado entre el sistema de suministro de precursor de nanopartículas 248 y la fuente de gas de plasma 216.

[0099] El sistema ultrasónico 242 comprende una boquilla ultrasónica 246 adaptada para pulverizar el precursor de nanopartículas en una niebla y/o un aerosol que será llevado a la fuente de gas de plasma 216 y sobre la superficie aún no activada por plasma del sustrato 212 con gases portadores, como argón y/o oxígeno. El flujo del gas portador está comprendido entre 1 y 100 slm, en general de 10 slm y se indica mediante las flechas 244.

[0100] El sistema ultrasónico 242 funciona gracias a un generador ultrasónico 250, preferentemente un generador ultrasónico de Sono-Tek que funciona a 120 kHz.

[0101] En esta configuración específica, primero se forman nanopartículas metálicas en la fase gaseosa antes para cubrir parte del sustrato 212, que se recubre así con una capa de derivados de óxidos metálicos de una manera idéntica a la descrita en la primera forma de realización de la presente invención. Con esta configuración específica, el dispositivo 200 tiene posteriormente dos funciones: la generación de nanopartículas metálicas y la formación de nanocompuestos por la deposición posterior y/o simultánea de derivados de óxidos metálicos. La disposición descrita puede multiplicarse para la imbibición de diferentes nanopartículas.

[0102] Cabe notar que las diferentes formas de realización de la presente invención pueden combinarse entre sí.

Experimentos

Deposición química en fase vapor asistida por plasma a presión atmosférica de una película fina de anatasa sobre fibras ópticas de PMMA a baja temperatura.

[0103] Se usó etóxido de titanio (Sigma-Aldrich, 80 %) como precursor de titanio. Es viscoso y poco volátil a temperatura ambiente y para controlar su caudal con el sistema de alimentación 10, se diluyó en hexano (Sigma-Aldrich, ≥ 97 %) a 0,4 M.

[0104] Se realizaron mediciones de SEM (microscopía electrónica secundaria) sobre fibras ópticas recubiertas con TiO_2 . La figura 5 muestra las imágenes de SEM. La imagen de vista superior (figura 5a) revela una película homogénea con partícula de forma esférica de un diámetro que varía entre 30 y 150 nm. El grosor de la película es aproximadamente 200 nm. La imagen de sección transversal (figura 5b) revela la película homogénea de TiO_2 sobre el revestimiento de poliimida del núcleo de sílice de las fibras ópticas.

[0105] La figura 6 muestra los espectros Raman de películas finas de TiO_2 crecidas sobre un sustrato de Si como función de la proporción de oxígeno/argón. Se observan tres picos Raman bien definidos a 146 cm^{-1} , 397 cm^{-1} y 637 cm^{-1} para todas las películas. Estos picos corresponden a los modos de vibración óptica $E_g (\nu_6)$, $B_{1g} (\nu_4)$ y $E_g (\nu_1)$ y son característicos de la fase de anatasa del TiO_2 . El modo E_g más fuerte a 146 cm^{-1} se atribuye a la vibración externa de la estructura de anatasa. Los espectros Raman para todas las muestras confirman claramente que los recubrimientos de TiO_2 están en fase de anatasa pura.

[0106] Se observa un desplazamiento en la posición del pico Raman a 146 cm^{-1} hacia números de onda inferiores a la posición de pico estándar en los espectros Raman de la TiO_2 anatasa crecida con O_2 . El desplazamiento hacia el azul y/o el ensanchamiento del modo Raman E_g de frecuencia más baja se atribuye normalmente al confinamiento de fonones y los efectos no estequiométricos en las películas.

[0107] La figura 7 muestra los espectros Raman de las películas finas de TiO_2 crecidas sobre fibra óptica de polímero PMMA. Los picos bien definidos a 146 cm^{-1} , 397 cm^{-1} y 637 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración óptica $E_g (\nu_6)$, $B_{1g} (\nu_4)$ y $E_g (\nu_1)$ y son característicos de la fase de anatasa del TiO_2 . El modo E_g más fuerte a 146 cm^{-1} se atribuye a la vibración externa de la estructura de anatasa. Los espectros Raman confirman claramente que los recubrimientos de TiO_2 están en fase de anatasa pura. Los picos observados a 290, 385, 732 y 749 cm^{-1} se atribuyen todos al sustrato de fibra óptica de PMMA.

Deposición química en fase vapor asistida por plasma a presión atmosférica de películas finas de anatasa dopada con boro sobre un sustrato de oblea de silicio a baja temperatura.

[0108] Se diluyó etóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 80 %) en hexano ($\geq 97\%$) a 0,4 M. Para facilitar la inyección del precursor de titanio para la deposición de película fina, el caudal de precursor de titanio se fijó a $10\ \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ y se llevó hacia una boquilla de nebulización ultrasónica que funciona a 120 kHz (Sono-Tek). La aspersión formada en la salida de la boquilla está compuesta por gotitas con diámetros que varían entre $10\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$ y que son llevadas por una mezcla de gases, argón/oxígeno, con un caudal de 0,9 y $1\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente. El precursor de boro, es decir, el isopropóxido de boro ($\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3$, $\geq 98\%$) se colocó en un burbujeador separado, conectado a la boquilla de nebulización, uniéndose simultáneamente el flujo de Ar (gas portador). La solución fue burbujeada usando un flujo constante de $0,1\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de Ar, haciendo que el flujo total de gas portador de Ar sea igual a $1\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0,9 + 0,1\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$). La distancia posdescarga desde el espacio de generación fue igual a 6 cm después de la iniciación de la descarga de plasma, la deposición se llevó a cabo durante 10 minutos, manteniendo constantes todos los parámetros previamente descritos. Las películas se hicieron crecer sobre sustratos de obleas de silicio pulidas por los dos lados ($2 \times 2\ \text{cm}$). Los sustratos de silicio se limpiaron usando etanol absoluto (97 %) y se secaron en aire antes del uso. El sustrato se colocó en un tubo de cuarzo, junto con un soporte metálico, para evitar que el sustrato se mueva durante la deposición.

[0109] Para demostrar la presencia del boro en las películas y dilucidar su posición en la película o en la red de TiO_2 , se realizaron análisis de XPS tanto sobre la superficie (figura 8a) de la película como en profundidad (figura 8b). Primero, el boro (el dopante) se puede embeber como un dopante sustitutivo o intersticial en la red de TiO_2 . Generalmente, los picos B 1s a 190-191 eV se atribuyen al boro en una posición sustitutiva de oxígeno y los picos en el rango de 191-192 eV al boro intersticial. El boro también puede encontrarse en varias otras formas, incluyendo B^{3+} catiónico en el B_2O_3 y B^{2-} aniónico en el TiB_2 , con un pico característico B 1s localizado a 193,1 y 187,5 eV, respectivamente. El pico para B 1s en nuestras muestras se encontró a una energía de banda entre 191 y 192 eV (191,35 eV), lo que significa que el dopante, es decir, el boro, fue incorporado en una posición intersticial, es decir, la película depositada es TiO_2 anatasa dopada con boro.

[0110] Para determinar la fase cristalina del TiO_2 depositado por AP-PECVD sobre el sustrato de silicio, se realizó una espectroscopia Raman. El espectro Raman de la muestra de B- TiO_2 (figura 9) indica la formación de TiO_2 anatasa.

[0111] Además, el análisis de SEM de la muestra de B- TiO_2 confirmó la deposición de la película (figura 10) sobre el sustrato de oblea de silicio.

Deposición química en fase vapor asistida por plasma a presión atmosférica a baja temperatura de películas finas de nanocompuesto compuestas por anatasa y nanopartículas de plata preformadas

[0112] Se usaron una suspensión/solución compuesta por etóxido de titanio (Sigma-Aldrich, $\geq 80\%$) y nanopartículas de Ag comerciales (NPs de Ag) para depositar películas de nanocompuesto de Ag- TiO_2 .

[0113] Se dispersaron 120 mg de NPs de Ag comerciales con un diámetro de 6-7 nm (PlasmaChem GmbH) en 10 mL de hexano (Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$) en un baño ultrasónico durante 5 min. Luego se añadieron 500 μL de esta suspensión de NPs de Ag a 20 mL de una solución de etóxido de titanio con una concentración de 0,5 M (el solvente es hexano) y se dispersó nuevamente durante 5 min. Se usó una solución de suspensión de NPs de Ag-etóxido titanio como un precursor de titanio para el recubrimiento de compuestos de Ag- TiO_2 . El caudal de precursor de titanio, controlado por una bomba de jeringa, se fija a $10\ \mu\text{L}/\text{min}$ y se lleva hacia una boquilla de nebulización ultrasónica que funciona a 120 kHz. La niebla formada en la salida de la boquilla está compuesta por gotitas con diámetros que varían entre 10 y $20\ \mu\text{m}$. Se introduce con un flujo de argón/oxígeno de 2 slm ($\text{Ar}:\text{O}_2 = 1:1\ \text{slm}$) en la posdescarga a una distancia de 6 cm del espacio de generación. La descarga se generó a presión atmosférica dentro del tubo de descarga de cuarzo con una potencia de microondas de 200 W y un flujo de gas Ar de trabajo de 10 slm.

[0114] La figura 11a muestra las imágenes de SEM de retrodispersión y el espectro de EDS del recubrimiento de compuesto de Ag- TiO_2 tal y como se ha depositado. La imagen superior revela una película homogénea con una presencia de partículas de forma esférica de Ag y/o agregaciones de nanopartículas. La presencia de nanopartículas de Ag en las películas de TiO_2 se confirmó en espectros de EDS (figura 11b) con una proporción atómica del 0,07 % at.

[0115] Se usó la espectrofotometría UV-Vis para comparar la propiedad óptica del recubrimiento de compuesto de Ag- TiO_2 depositado con películas de TiO_2 . Como se observa en los espectros de la figura 12, el TiO_2 mostró una absorción amplia y fuerte esperada en la región UV debido a su espacio de banda óptica. Sin embargo, se puede observar una banda de absorción amplia alrededor de 450 nm en el recubrimiento de compuesto de Ag- TiO_2 . Este

cambio significativo está fuertemente reconocido para localizar la resonancia de plasmón de superficie suministrada por las NPs de Ag [K. Awazu et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 1676-1680].

Deposición química en fase vapor asistida por plasma a presión atmosférica a baja temperatura de películas finas de nanocompuesto compuestas por anatasa y nanopartículas de plata sintetizadas *in situ*.

5 [0116] Películas finas de TiO₂ anatasa que contienen nanopartículas de plata se han depositado usando la configuración descrita en la figura 4. Un precursor de plata líquido se inyecta como una niebla fina en la corriente de gas antes de la zona de descarga de microondas vía una boquilla ultrasónica Sono-Tek. La tasa de alimentación del precursor de plata se fija a 5 microlitros/min usando una bomba de jeringa. La potencia suministrada al Sono-Tek se fija a P = 1,6 W. El precursor de plata líquido, nebulizado en gotitas finas de tamaño micrométrico, se lleva
10 posteriormente a la descarga de microondas por medio de un flujo de 10 slm de gas portador Ar. La potencia de microondas se fija a 200 W. A consecuencia de la alta densidad de potencia de plasma de la descarga de plasma de microondas, se forman nanopartículas de plata en la fase gaseosa y son llevadas más lejos por la corriente de gas de plasma. El precursor de titanio se inyecta a un caudal de 10 µL·min⁻¹ usando una bomba de jeringa y se atomiza gracias a una boquilla ultrasónica Sono-Tek. Las gotitas de precursor de titanio se envían a la zona
15 posdescarga por medio de una mezcla gaseosa portadora compuesta por Ar a 1 slm y O₂ a 1 slm. La potencia del Sono-Tek se fija a P = 4 W. Las películas finas cristalinas de TiO₂ que atraparon las nanopartículas de plata se hacen crecer sobre el sustrato. Tal procedimiento permite el crecimiento de películas finas de TiO₂ anatasa de un solo paso, a presión atmosférica y temperatura baja cargadas con nanopartículas de Ag (figura 13).

20 [0117] Mediante el recubrimiento de superficies con derivado cristalino de óxido metálico, es posible la elaboración de superficies fotocatalíticas. Además, también es posible la elaboración de superficies fotocatalíticas sobre material termosensible, como vidrio, polímero y/o plásticos. Además, las películas finas cristalinas depositadas pueden ser útiles para aplicaciones fotocatalíticas, fotovoltaicas o de detección.

Crecimiento a presión atmosférica y temperatura baja de películas finas de anatasa cargadas con nanopartículas de Au.

25 [0118] Películas finas de TiO₂ anatasa que contienen nanopartículas de oro también han sido depositadas usando la configuración descrita en la figura 14. Esta configuración se basa en la representada en la figura 1, excepto que hay dos sistemas de inyecciones simultáneas en el área posdescarga. Uno proporciona un primer precursor químico, por ejemplo una niebla de precursor de TiO₂ (por ejemplo, TEOT, etóxido de titanio (IV)), mientras que el otro proporciona un segundo precursor químico, por ejemplo una niebla de precursor de Au (por ejemplo HAuCl₄·3H₂O). La potencia de microondas se fija a 200 W y el flujo de gas de plasma Ar a 10 slm.
30

[0119] El precursor de oro líquido (solución de trihidroclorato de oro solubilizado en agua o etanol) se inyecta como una niebla fina en la corriente de gas después de la zona de descarga de microondas vía una boquilla ultrasónica Sono-Tek. La tasa de alimentación del precursor de oro se fija a 10 microlitros/min usando una bomba de jeringa. La potencia suministrada al Sono-Tek se fija a P = 2 W. El precursor de oro líquido, nebulizado en gotitas finas de
35 tamaño micrométrico, se lleva posteriormente a la posdescarga de microondas por medio de un flujo de 1 slm de gas portador Ar.

[0120] El precursor de titanio (TEOT) se inyecta a un caudal de 10 µL·min⁻¹ usando una bomba de jeringa y se atomiza gracias a una boquilla ultrasónica Sono-Tek. Las gotitas de precursor de titanio se envían a la zona posdescarga por medio de una mezcla gaseosa portadora compuesta por Ar a 1 slm y O₂ a 1 slm. La potencia del Sono-Tek se fija a P = 4 W. Películas finas cristalinas de TiO₂ que atraparon las nanopartículas de oro se hacen
40 crecer sobre el sustrato.

[0121] Tal procedimiento permite el crecimiento de películas finas de TiO₂ anatasa de un solo paso, a presión atmosférica y temperatura baja cargadas con NPs de Au metálico como se muestra mediante patrón DRX (difracción por rayos X) que presenta ambos picos de difracción del Au metálico y la TiO₂ anatasa (véase la figura
45 15).

[0122] Las mediciones de XPS confirman que los recubrimientos están solo compuestos por Au metálico y TiO₂ estequiométrico (solo Ti⁴⁺, no Ti³⁺) (véase la figura 16).

[0123] Se observa un efecto plasmónico debido a las NPs de Au con una absorción fuerte en el rango de 500-600 nm (figura 17). Este efecto se observa también a simple vista, ya que la muestra presenta un color rosa que es característico del efecto plasmónico de las NPs de Au (figura 18). El color rosa está representado por el
50 área sombreada mostrada por la flecha en la figura 18.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) para depositar un derivado cristalino de óxido metálico sobre un sustrato (112; 212), donde dicho dispositivo comprende:

- 5 a) una fuente de gas (116; 216) con una entrada de sustrato (102; 202),
 b) una cámara de deposición posdescarga (110; 210) con una salida de sustrato (104; 204),
 donde dicha entrada de sustrato (102; 202) y dicha salida de sustrato (104; 204) definen un eje central longitudinal,
 c) un tubo dieléctrico (108; 208) colocado entre dicha fuente de gas (116; 216) y dicha cámara de deposición
 10 (110; 210) sobre dicho eje central longitudinal; donde dicho tubo dieléctrico (108; 208) está configurado para confinar una descarga de plasma;

15 donde dicho tubo dieléctrico (108; 208) comprende una zona de descarga (136) que está situada sobre la superficie interna de dicho tubo dieléctrico (108; 208) y una zona central (138) centrada sobre dicho eje central longitudinal, donde dicha zona central (138) está localizada a una distancia comprendida entre 1 mm y 2,5 mm de la superficie interna de dicho tubo dieléctrico (108; 208) y donde dicho tubo dieléctrico (108; 208) está rodeado por un generador de ondas de superficie (106; 206) configurado para generar la descarga de plasma.

2. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) según la reivindicación 1, donde dicho generador de ondas de superficie (106; 206) está configurado para proporcionar una temperatura inferior o igual a 150°C en dicha zona central (138), preferiblemente una temperatura inferior a 100°C.

20 3. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde dicho tubo dieléctrico (108; 208) es un tubo de descarga en cuarzo, Pyrex™, alúmina, sílice o cualquier material dieléctrico, preferentemente en cuarzo.

4. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) según la reivindicación 1, donde dicho generador de ondas de superficie (106; 206) es un generador de ondas de microondas de superficie con una frecuencia comprendida entre 300 MHz y 300 GHz, preferentemente con una frecuencia de 2,45 GHz.

25 5. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde dicha cámara de deposición posdescarga (110; 210) está situada a una distancia comprendida entre 0,5 cm y 20 cm de dicho generador de ondas de superficie (106; 206), preferentemente a una distancia de 6 cm.

30 6. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde dicha fuente de gas (116; 216) está configurada para inyectar un gas en dicho generador de ondas de superficie (106; 206), donde dicho gas es preferentemente argón, helio, kriptón, xenón, nitrógeno, hidrógeno, oxígeno y/o cualquier combinación de los mismos.

35 7. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde dicho dispositivo (100; 200) comprende además una fuente de precursor químico (118; 218) colocada en la región posdescarga del dispositivo (100; 200) y configurada para suministrar un precursor químico sobre la superficie activada por plasma de un sustrato (112; 122), donde dicho precursor químico es preferentemente un precursor de derivado cristalino de óxido metálico, más preferentemente un precursor de derivado cristalino de óxido metálico mezclado con nanopartículas metálicas preformadas y/o mezclado con un precursor químico para el dopaje.

40 8. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) según la reivindicación 7, donde dicha fuente de precursor químico (118; 218) está conectada a una disposición de atomización (120; 220) configurada para suministrar un precursor químico en forma de una niebla y/o un aerosol, donde dicha disposición de atomización (120; 220) es preferentemente un sistema ultrasónico.

45 9. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde dicha fuente de gas (116; 216) comprende además un sistema de suministro de precursor de nanopartículas metálicas (248) configurado para suministrar un precursor de nanopartículas metálicas en dicho gas, donde dicho precursor de nanopartículas metálicas es más preferentemente un precursor de nanopartículas de plata, paladio, platino u oro.

50 10. Dispositivo de deposición posdescarga de plasma según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde dicho dispositivo comprende dos fuentes de precursor químico colocadas en la región posdescarga del dispositivo y configuradas para suministrar un primer precursor químico y un segundo precursor químico sobre la superficie

activada por plasma de un sustrato, donde dichos precursores químicos son preferentemente etóxido de titanio (IV) y trihidroclorato de oro.

11. Método de deposición química en fase vapor asistida por plasma, que comprende los pasos de

- 5
- a) activación de un sustrato (112; 212) en un dispositivo de deposición posdescarga de plasma para producir un sustrato activado por plasma;
 - b) funcionalización de dicho sustrato activado por plasma mediante un reactivo en la zona posdescarga de dicho dispositivo de deposición posdescarga de plasma,

caracterizado por el hecho de que dicho dispositivo de deposición posdescarga de plasma es un dispositivo de deposición posdescarga de plasma (100; 200) conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

10 12. Método según la reivindicación 11, donde dicha deposición química en fase vapor asistida por plasma se realiza a presión atmosférica y/o a una temperatura que es inferior o igual a 150°C, preferiblemente una temperatura inferior a 100°C.

13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11-12, donde dicho sustrato (112; 212) es un sustrato termosensible.

15 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, donde dicho sustrato (112; 212) es un sustrato unidimensional o un sustrato bidimensional.

15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 11-14, donde dicho reactivo es un derivado cristalino de óxido metálico, preferentemente TiO₂, ZnO, WO₃, o un derivado cristalino de óxido metálico dopado, preferentemente TiO₂ dopado con boro, o una mezcla de nanopartículas metálicas con un derivado cristalino de óxido metálico.

20

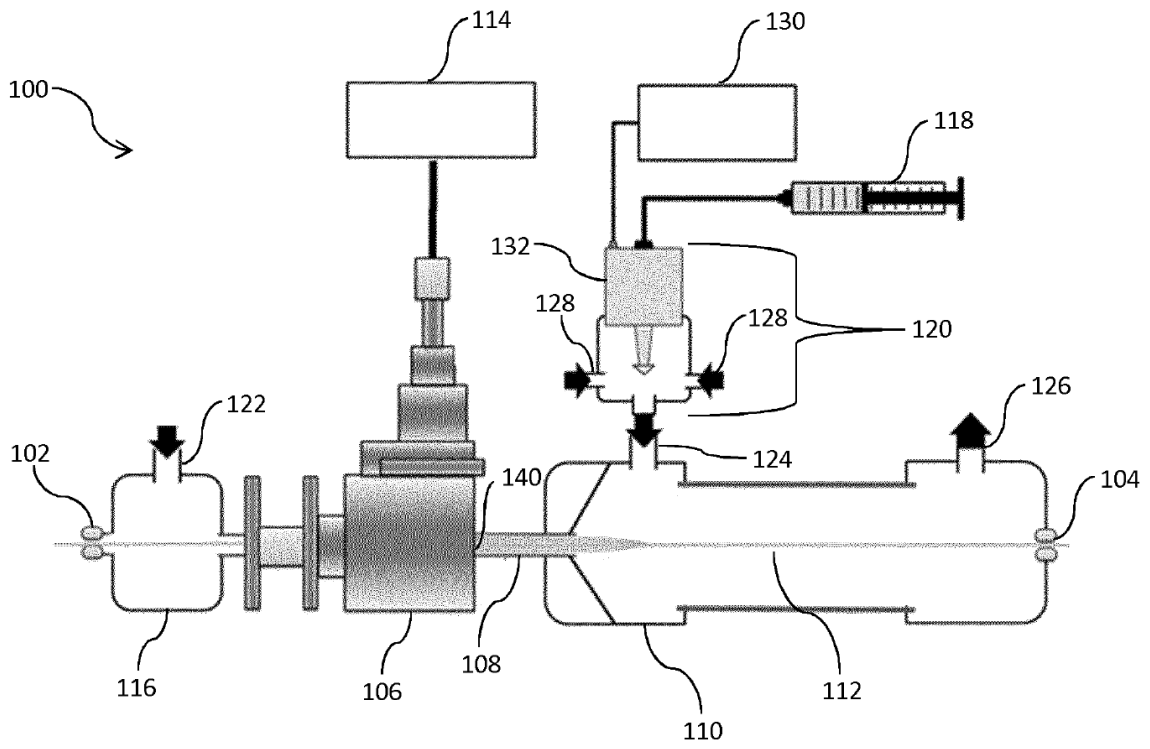


Fig. 1

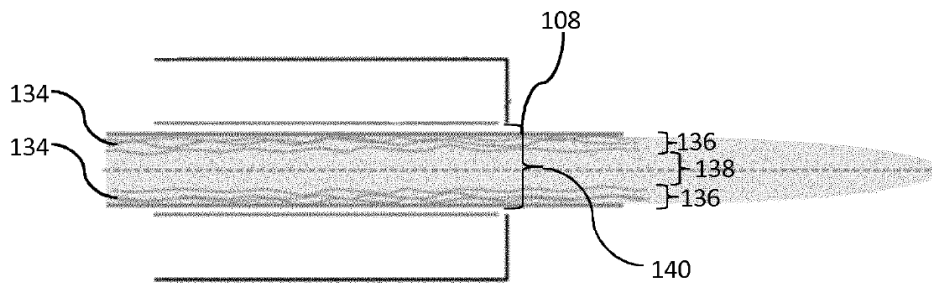


Fig. 2

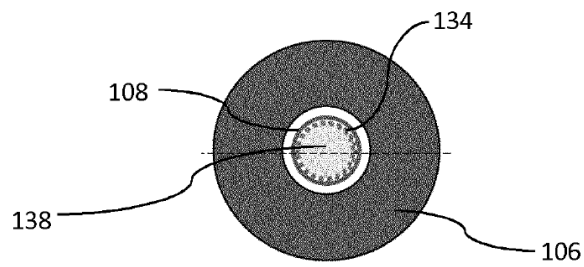


Fig. 3

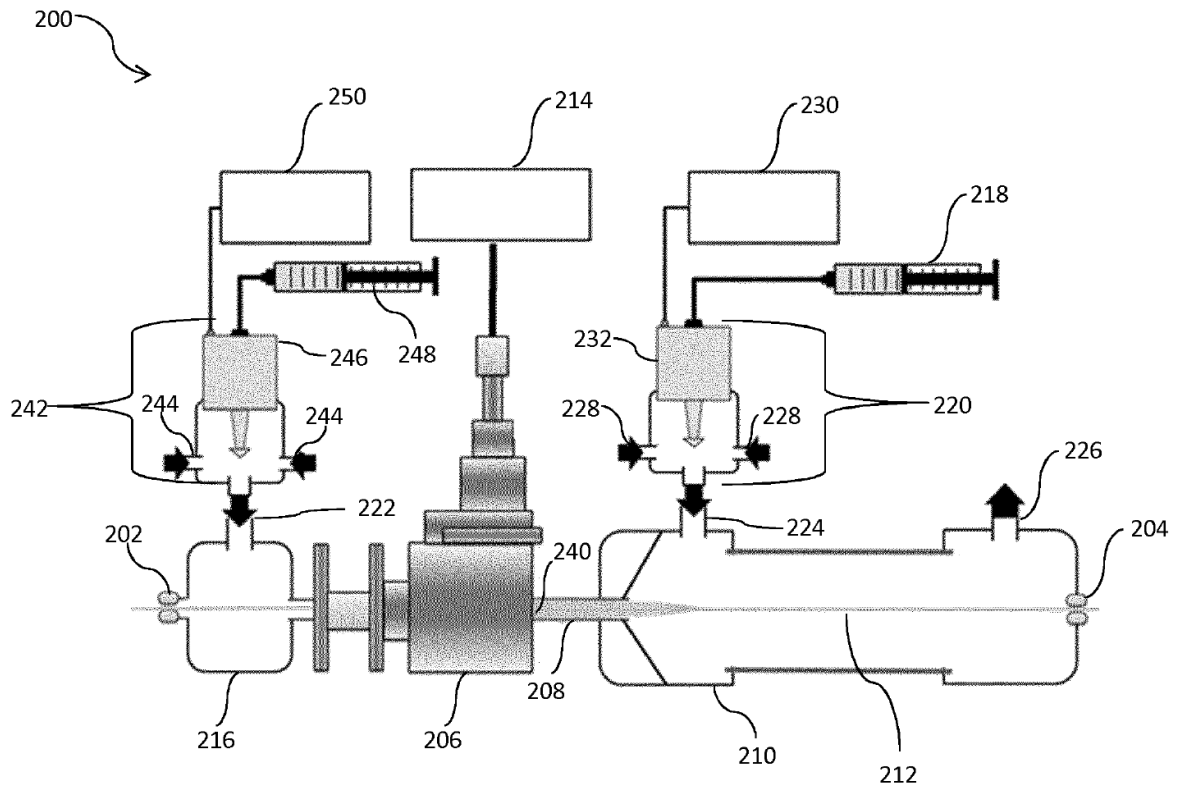


Fig. 4

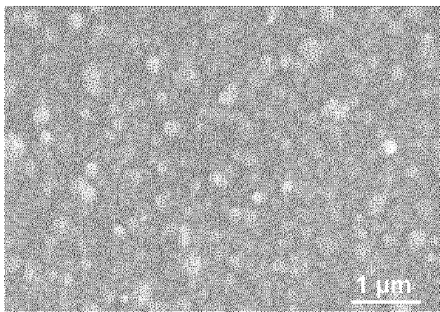


Fig. 5a

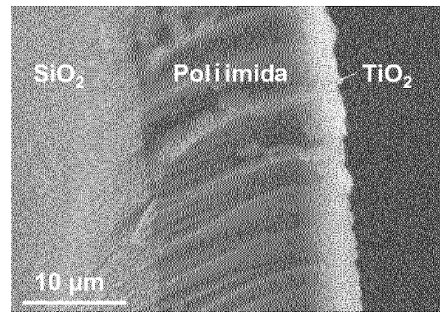


Fig. 5b

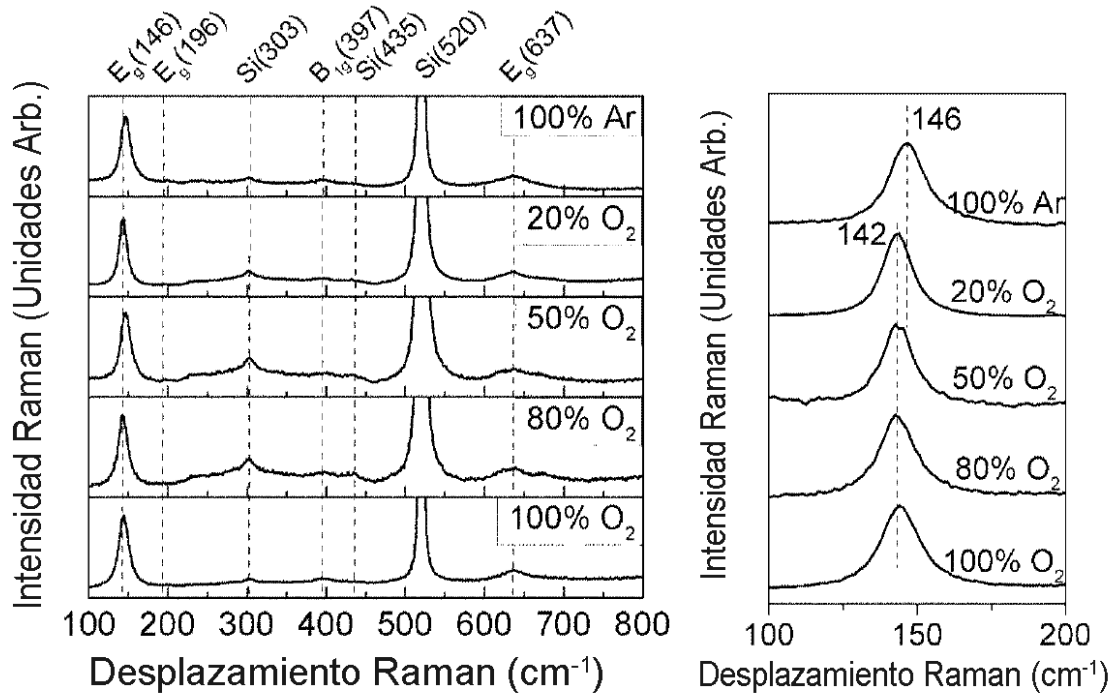


Fig. 6

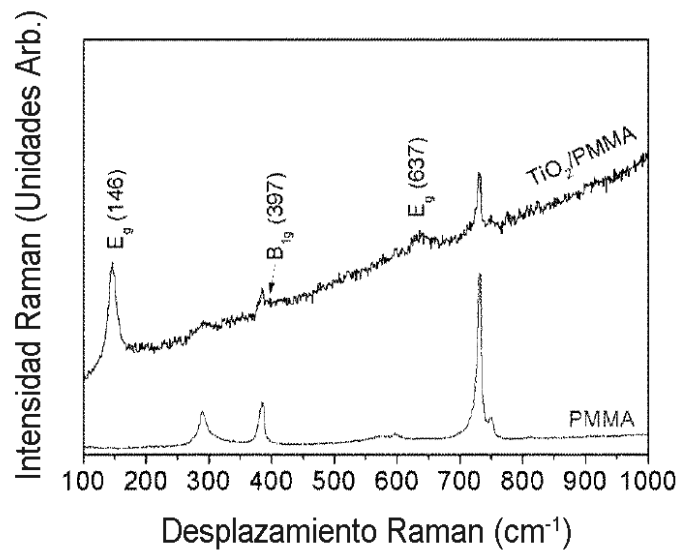


Fig. 7

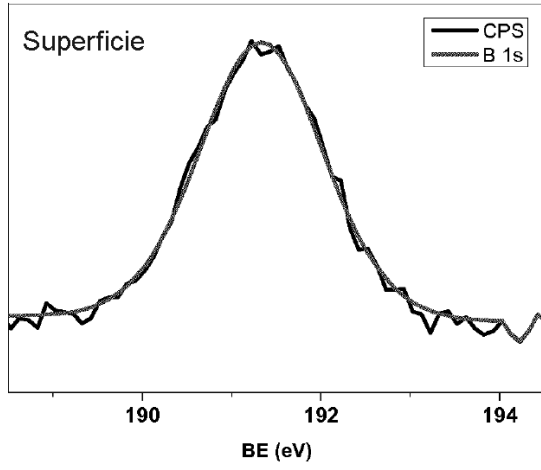


Fig. 8a

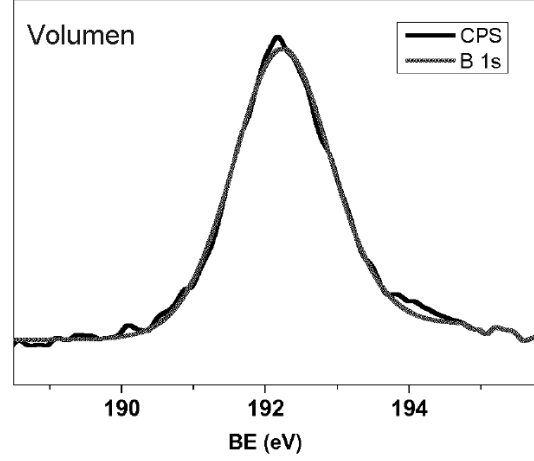


Fig. 8b

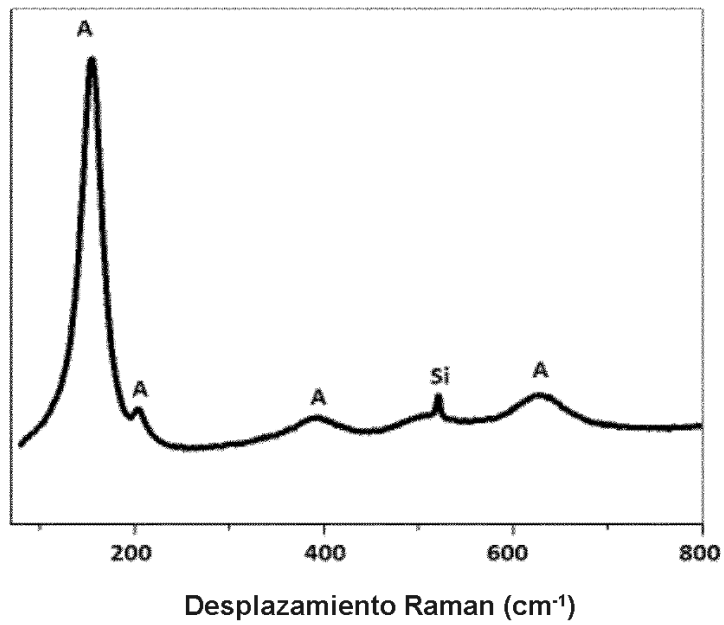


Fig. 9

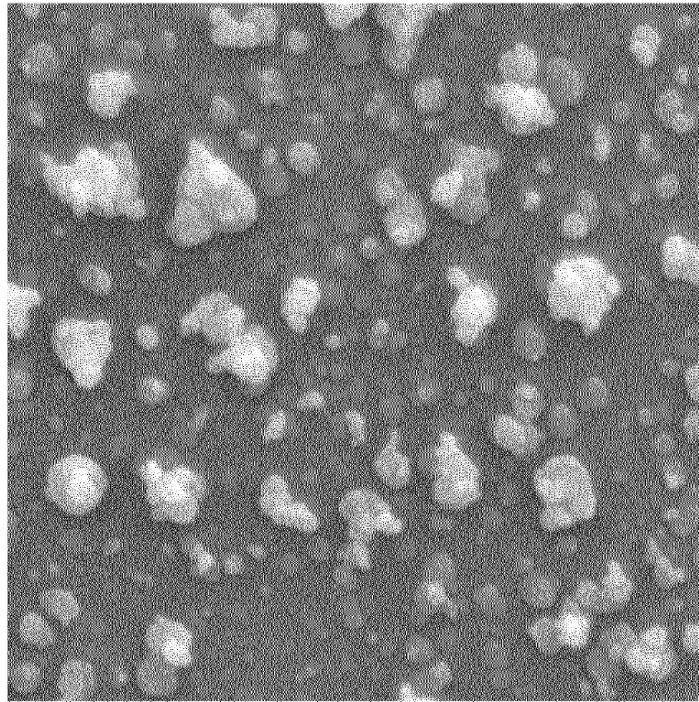


Fig. 10

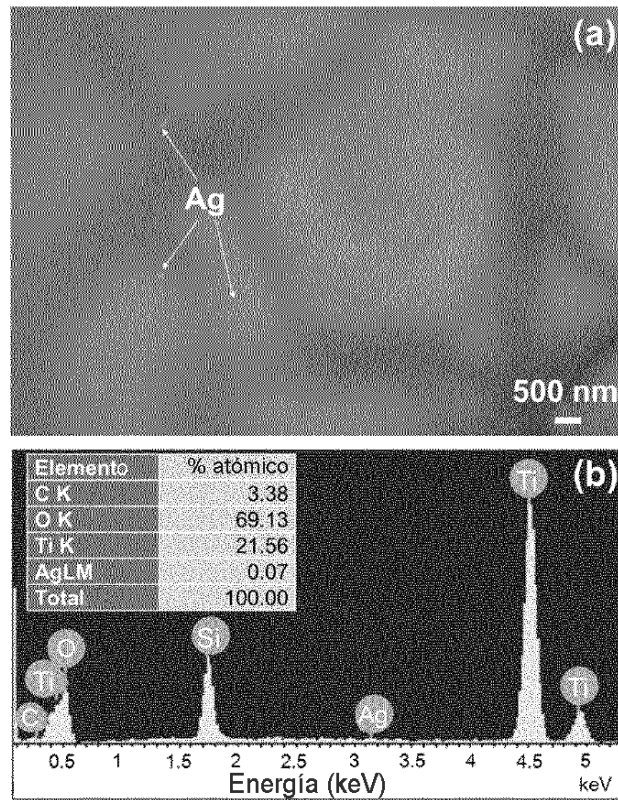


Fig. 11

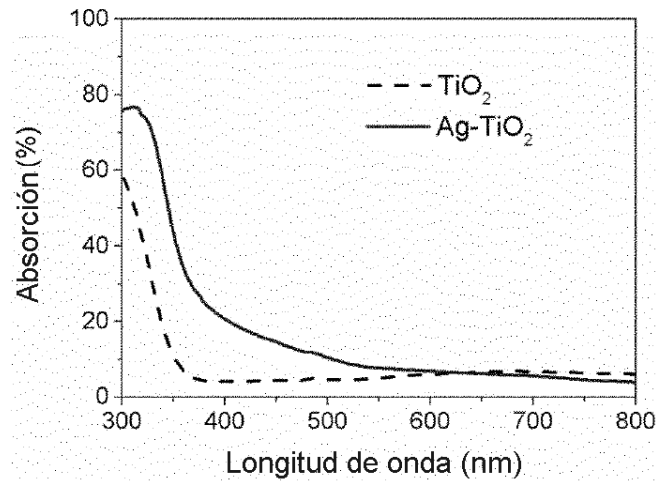


Fig. 12

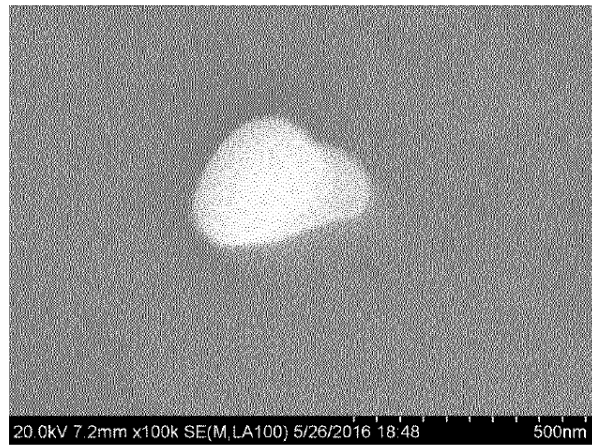


Fig. 13

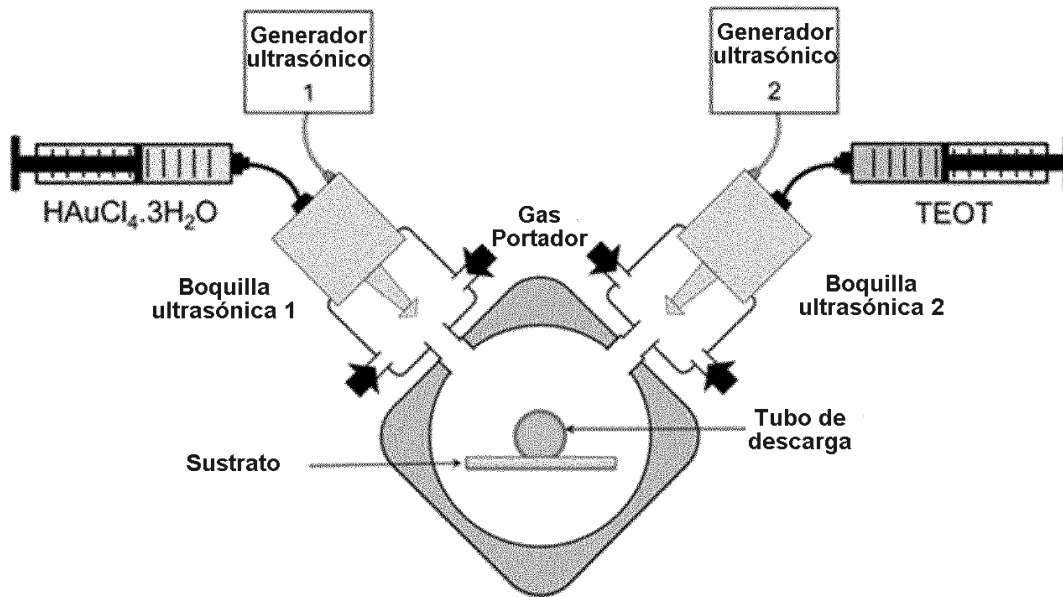


Fig. 14

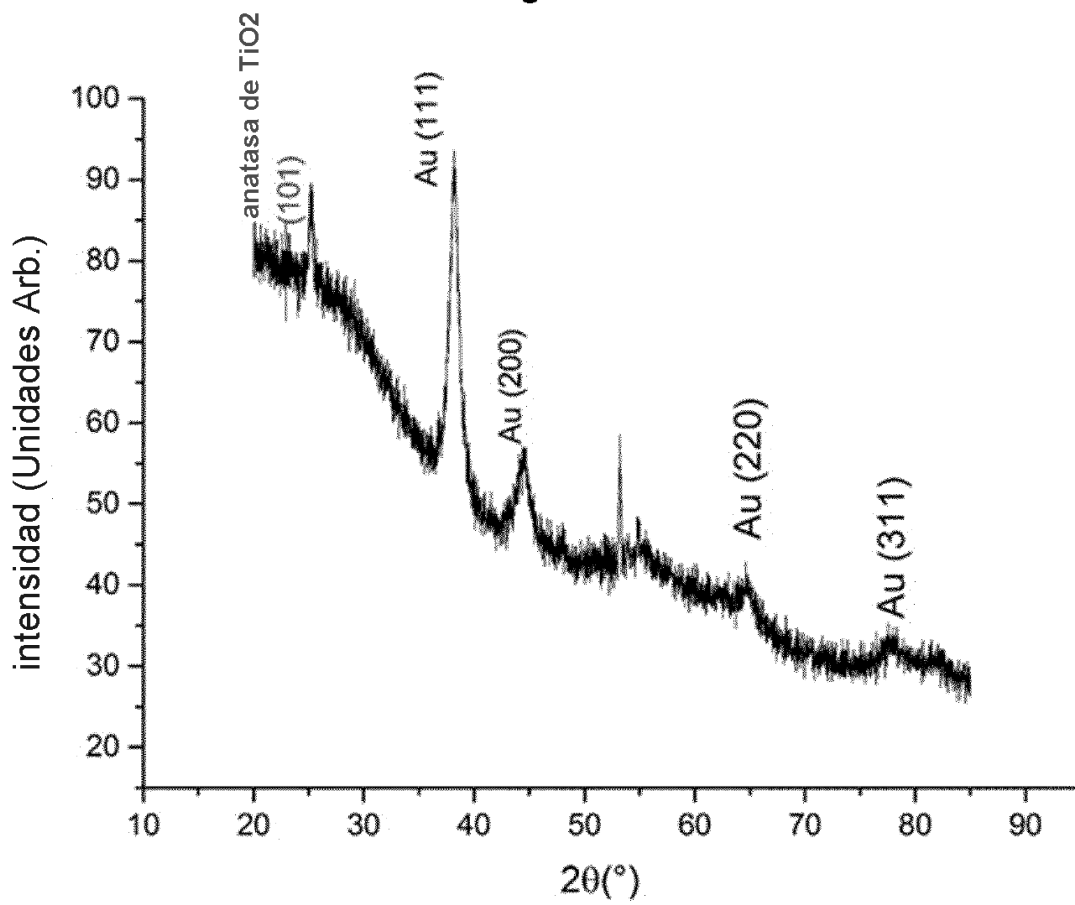


Fig. 15

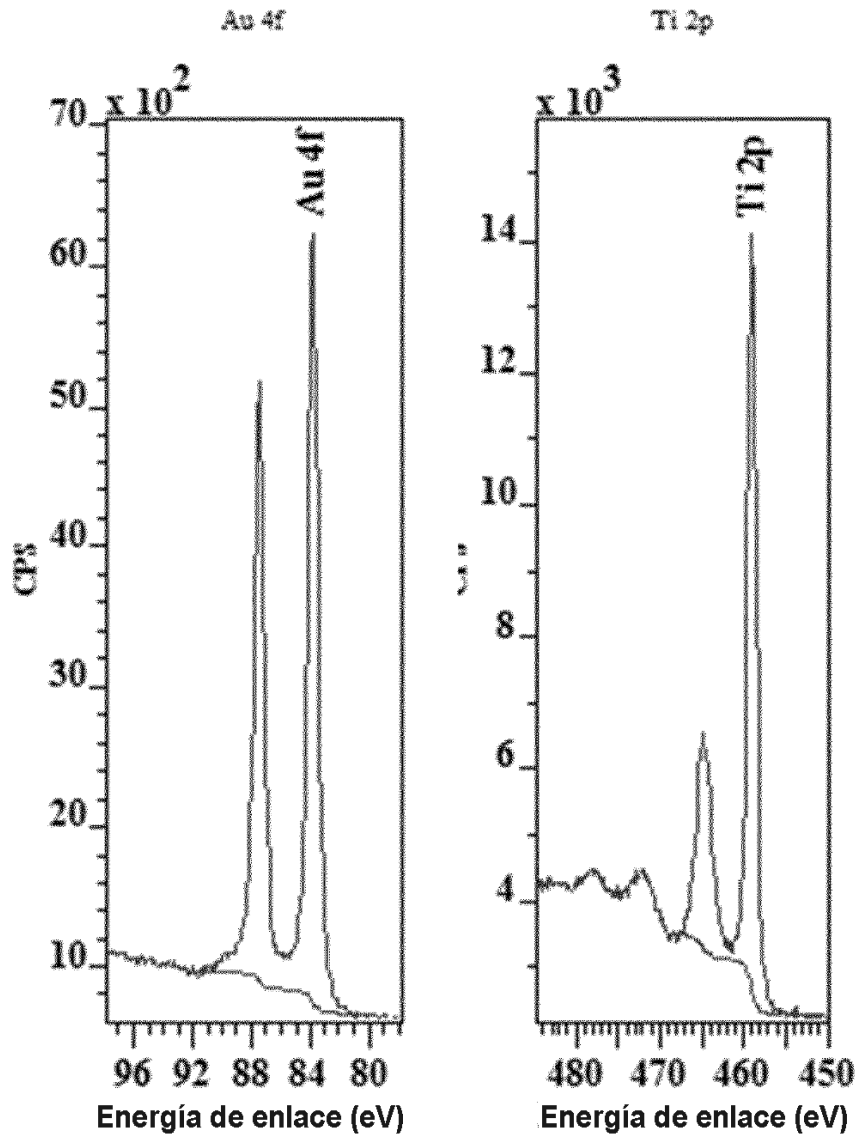


Fig. 16

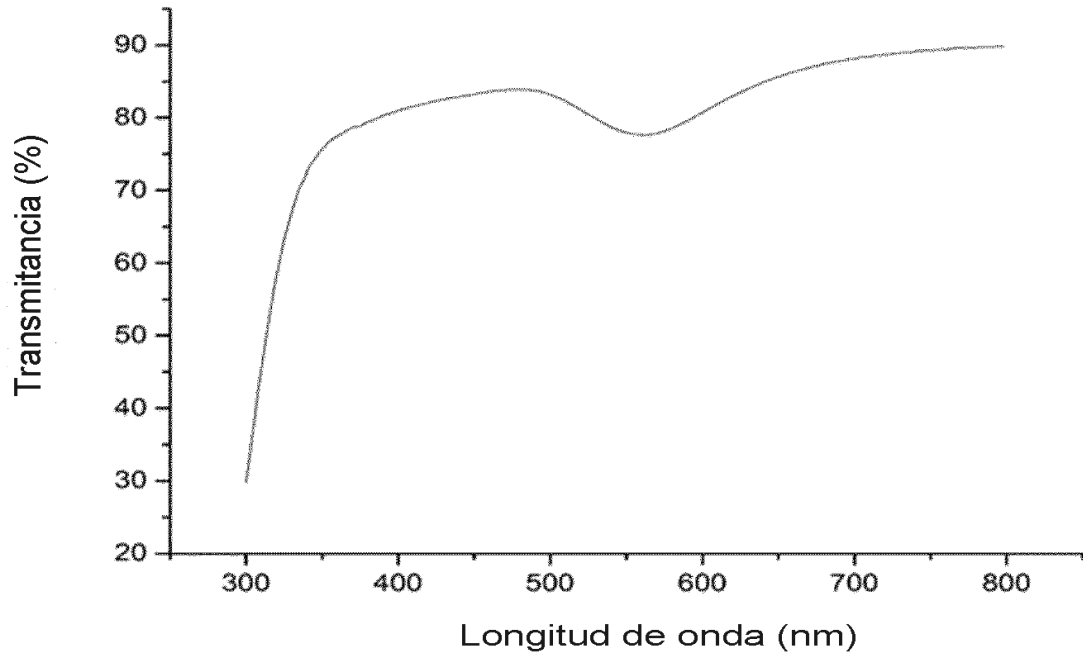


Fig. 17

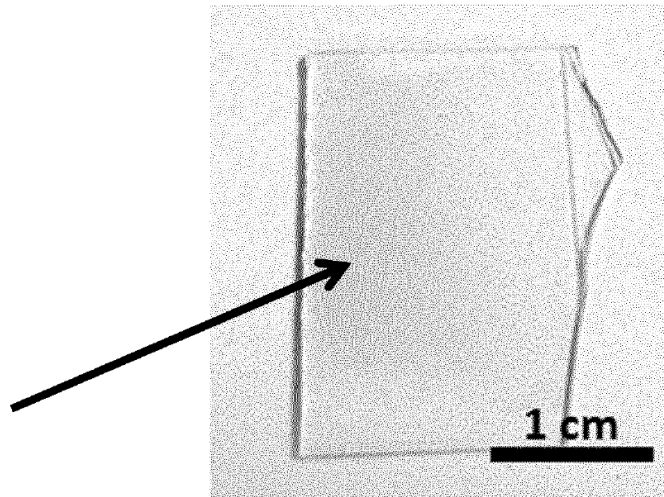


Fig. 18