

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 868 359**

51 Int. Cl.:

C01B 32/16

(2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2014** **PCT/EP2014/053406**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014** **WO14128250**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2014** **E 14706024 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.03.2021** **EP 2958854**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un nanotubo de carbono de paredes múltiples; nanotubo, fuente de electrones y dispositivo asociado**

30 Prioridad:

22.02.2013 FR 1300416

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

21.10.2021

73 Titular/es:

THALES (50.0%)
Tour Carpe Diem, Place des Corolles, Esplanade Nord
92400 Courbevoie, FR y
ECOLE POLYTECHNIQUE (50.0%)

72 Inventor/es:

LEGAGNEUX, PIERRE;
GANGLOFF, LAURENT;
MAZELLIER, JEAN-PAUL;
ANDRIANIAZY, FLORIAN;
COJOCARU, COSTEL - SORIN y
MAURICE, JEAN-LUC

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 868 359 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

Procedimiento de fabricación de un nanotubo de carbono de paredes múltiples; nanotubo, fuente de electrones y dispositivo asociado

5 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un nanotubo de carbono de paredes múltiples, que comprende los pasos que consisten en:

- depositar una nano-yema de un material catalizador en un sustrato;
- hacer crecer un nanotubo a partir de dicha nano-yema.

El crecimiento de una pluralidad de nanotubos sobre un sustrato conduce a la formación de una red de nanotubos individuales.

10 El vértice de un nanotubo de carbono utilizado como punta emisora de corriente eléctrica está sometido a temperaturas extremas. Esquemáticamente, la energía disipada por efecto Joule en el nanotubo depende de la conductancia eléctrica total del nanotubo, mientras que la eficiencia de enfriamiento del vértice del nanotubo por el sustrato depende de la conductancia térmica total del nanotubo. Sin embargo, dado que los nanotubos tienen una elevada relación longitud/diámetro (es decir, una relación de aspecto de aproximadamente 100), sus conductancias
15 eléctricas y térmicas totales siguen siendo relativamente bajas.

Algunos estudios detallados de la emisión de un conjunto de nanotubos individuales tienden a mostrar que la corriente máxima que puede emitir un nanotubo de carbono se alcanza cuando la temperatura de su vértice es de unos 2000 K (Purcell et al., Phys. Rev. Lett. 2002, 88, 105502).

20 Estos estudios muestran, por tanto, que la conductividad eléctrica y la conductividad térmica de los nanotubos son dos parámetros esenciales, que determinan la corriente máxima que puede emitir un nanotubo.

Sin embargo, las conductividades eléctrica y térmica dependen en gran medida de la calidad cristalina del nanotubo. Por lo tanto, es esencial el desarrollo de un procedimiento de crecimiento que permita la producción de nanotubos con una excelente calidad cristalina.

25 Un nanotubo de carbono de pared simple consiste en un plano de grafeno enrollado sobre sí mismo (su diámetro es del orden de un nanómetro). Un nanotubo de carbono de paredes múltiples está formado por varios planos concéntricos de grafeno. La distancia entre los planos es de unos 0,34 nm. El diámetro de un nanotubo de paredes múltiples varía de unos pocos nanómetros a varias decenas de nanómetros.

30 Debido a su estructura, las propiedades físicas de un cristal de grafito (es decir, una pila de planos de grafeno) son anisótropas: la conductividad eléctrica de un cristal de grafito es muy alta en una dirección paralela a los planos de grafeno, pero relativamente baja en una dirección perpendicular a estos planos.

Debido a estas propiedades de conducción térmica y eléctrica, los nanotubos de carbono de paredes múltiples son buenos candidatos para constituir las puntas emisoras de corriente de buena calidad.

35 Un primer procedimiento conocido para fabricar un nanotubo de carbono de paredes múltiples orientado verticalmente consiste en depositar una nano-yema de níquel en un sustrato y luego hacer crecer un nanotubo a partir de la nano-yema utilizando un procedimiento de crecimiento de deposición de vapor de carbono mejorado por plasma (PECVD). La pared lateral de grafito del nanotubo obtenido mediante este procedimiento de fabricación tiene muchos defectos cristalinos. Se desvía significativamente de un cristal único. Además, la pared lateral tiene una estructura denominada "de bambú" en la que el nanotubo está subdividido, según su altura, en varias secciones por la presencia de planos de grafeno dispuestos transversalmente al eje del nanotubo. Por último, la pared lateral de
40 cada sección del nanotubo tiene una forma cónica que se desvía de la forma cilíndrica teórica. Esta forma cónica obliga a los electrones a que se desplacen axialmente desde el sustrato hasta el vértice del nanotubo, a pasar de un plano de grafeno a otro. Esto da lugar a un descenso de la conductividad eléctrica y, en consecuencia, de la conductividad térmica del nanotubo resultante.

45 Durante la implementación de este procedimiento de fabricación, durante la etapa de crecimiento, el vértice de un nanotubo se cubre con una capa de carbono amorfo. A continuación se puede realizar un recocido térmico posterior al crecimiento, en vacío y a una temperatura de unos 900°C, para obtener planos de grafeno en la parte superior del nanotubo (Minoux et al., Nano Letters 5, 2135 - 2005). Un vértice de este tipo es capaz de emitir una fuerte corriente con buena estabilidad en el tiempo.

50 Un segundo procedimiento de fabricación conocido ha sido desarrollado recientemente por los inventores. Incluye una etapa de crecimiento de nanotubos de carbono de paredes múltiples mediante la aplicación de un procedimiento de crecimiento PECVD a partir de una nano-yema de hierro.

La pared lateral del nanotubo obtenido mediante la aplicación de este procedimiento tiene una excelente calidad cristalina. En particular, los distintos planos de grafeno que constituyen la pared del nanotubo están perfectamente alineados con el eje del mismo. Además, cada plano está formado por un solo cristal de grafeno. En consecuencia, el nanotubo obtenido se caracteriza por sus elevadas conductividades eléctricas y térmicas (es decir, por sus reducidas resistencias eléctricas y térmicas).

Sin embargo, el vértice de este nanotubo está constituido por una partícula de hierro, que constituye la nano-yema inicial. El hierro tiene una superficie inestable y está sujeto a la oxidación. Como resultado, los nanotubos obtenidos mediante la aplicación de este segundo procedimiento conocido no tienen buenas propiedades de emisión, en particular, en términos de estabilidad de la corriente emitida. Además, la posibilidad de realizar un recocido a 900°C para cubrir la superficie superior de la nano-yema con un plano de grafeno no es posible aquí, ya que, dadas las condiciones experimentales, el hierro de la nano-yema cambia de estado a 750°C.

El propósito de la invención es, por lo tanto, aliviar los problemas antes mencionados proponiendo un procedimiento para fabricar un nanotubo de carbono de paredes múltiples que tenga muy buenas propiedades de conductividad eléctrica y térmica, y por lo tanto propiedades de emisión de corriente de primer orden.

Con este fin, es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento de fabricación de un nanotubo de carbono de paredes múltiples, que comprende los pasos de:

- depositar una nano-yema de un material catalizador en un sustrato;
- hacer crecer un nanotubo a partir de dicha nano-yema,

caracterizado porque comprende una etapa que consiste en hacer crecer al menos un plano de grafeno en el vértice de dicho nanotubo por deposición de carbono en fase vapor.

Según otras realizaciones, el procedimiento comprende una o más de las siguientes características, tomadas solas o en cualquier combinación técnicamente posible:

- dicha deposición de vapor de carbono es asistida por filamentos calientes;
- la etapa de crecimiento de un nanotubo se realiza por deposición de vapor de carbono, siendo los gases precursores de átomos de carbono previamente disociados por un plasma;
- la etapa de crecimiento de un nanotubo de carbono se realiza en presencia de vapor de agua;
- cuando la etapa de crecimiento de un nanotubo de carbono se lleva a cabo sin la presencia de vapor de agua, el procedimiento comprende, tras la etapa de crecimiento del nanotubo, una etapa adicional de decapado de una superficie exterior del catalizador mediante un oxidante ligero, que preferentemente es vapor de agua;
- las condiciones experimentales para la etapa de crecimiento del nanotubo son las siguientes
 - una temperatura: entre 500 y 700 °C, preferentemente entre 550 y 650 °C, en particular 600 °C,
 - una presión: entre 0,1 kPa y 1 kPa, preferentemente entre 0,3 y 0,7 kPa, especialmente 0,5 kPa;
 - un gas precursor de átomos de carbono seleccionado de la familia de C₂H₂, CH₄, C₂H₆, etanol e isopropanol;
- las condiciones experimentales de la etapa de crecimiento de al menos un plano de grafeno en el vértice del nanotubo son las siguientes
 - una temperatura: entre 200 y 800 °C, preferentemente entre 300 y 600 °C, en particular 350 °C;
 - una temperatura de los filamentos: entre 1400 y 2000 °C, preferentemente entre 1600 y 1800 °C, en particular 1750 °C;
 - una presión entre: 0,5 kPa y 10 kPa;
 - un gas precursor de átomos de carbono seleccionado de la familia de C₂H₂, CH₄, C₂H₆, etanol e isopropanol;
- la etapa de crecimiento de un nanotubo se continúa hasta que se obtiene un nanotubo con una altura entre 1 y 50 µm, preferentemente 5 µm;

- en la etapa de crecimiento de un nanotubo, el nanotubo crece sustancialmente perpendicular a una superficie del sustrato, estando el sustrato preferentemente dispuesto horizontalmente, el nanotubo crece entonces sustancialmente en vertical;
- las dos etapas que consisten en hacer crecer un nanotubo y luego al menos un plano de grafeno en el vértice del nanotubo obtenido se realizan sucesivamente en la misma cámara;
- dicho material catalizador comprende predominantemente un metal seleccionado entre níquel, cobalto y hierro;
- dicho material catalizador comprende predominantemente hierro.

La invención se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción de una realización particular, dada sólo a modo de ejemplo y hecha con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

- La figura 1 es una representación esquemática del resultado de una primera etapa del procedimiento de fabricación según la invención;
- La figura 2 es una representación esquemática del resultado de una segunda etapa del procedimiento de fabricación según la invención; y,
- La figura 3 es una representación esquemática del resultado de una tercera etapa del procedimiento de fabricación según la invención que consiste en una fuente de electrones constituida por una red de nanotubos de carbono de múltiples planos.

El procedimiento de fabricación de una red que comprende al menos un nanotubo de carbono de paredes múltiples comprende los tres pasos sucesivos siguientes.

El primer paso se ilustra en la Figura 1.

Sobre un sustrato 10 se depositan nano-yemas 12 de un material catalizador. Preferiblemente, cada nano-yema 12 tiene forma de disco.

El sustrato 10, está, por ejemplo y preferentemente, constituido por una placa de silicio dispuesta horizontalmente en una cámara adecuada. La superficie superior 14 del sustrato 10 está ventajosamente pasivada por la deposición de una barrera de difusión 16 para evitar cualquier reacción química y reducir la adherencia entre el catalizador de una nano-yema 12 y el silicio del sustrato. Ventajosamente, el material que constituye la barrera de difusión 16 se elige de manera que la nano-yema 12 pueda deshumedecerse.

Las nano-yemas 12 se disponen en el sustrato 10 en el lugar donde los nanotubos crecerán en el sustrato 10. Así, la disposición de las nano-yemas 12 repite el patrón de la red de nanotubos que se desea obtener.

Al formar una red de nanotubos individuales que constituyen una fuente de electrones, las nano-yemas 12 están separadas por una distancia d aproximadamente igual a la altura de los nanotubos, por ejemplo 5 micrómetros.

El material catalizador del que están hechas las nano-yemas 12 se selecciona para permitir la difusión de átomos de carbono a través del volumen de la nano-yema, hacia el punto de nucleación de los planos de grafeno que constituyen la pared del nanotubo.

El material del catalizador consiste predominantemente en un metal de transición. Por ejemplo, se utiliza hierro, cobalto o níquel. Se utiliza preferentemente el hierro.

El segundo paso del procedimiento de fabricación, ilustrado en la Figura 2, consiste en el crecimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple 20 de forma sustancialmente vertical desde el sustrato 10.

El procedimiento de crecimiento implementado en este paso es la deposición de vapor de carbono asistida por plasma (PECVD).

Las condiciones experimentales son las siguientes:

- temperatura de la cámara: entre 500 y 700°C, preferentemente entre 550 y 650°C, en particular 600°C;
- presión: entre 0,1 y 1 kPa, preferentemente entre 0,3 y 0,7 kPa, especialmente 0,5 kPa;
- gas precursor del átomo de carbono: C_2H_2 .

Pueden seleccionarse otros tipos de precursores de átomos de carbono. Algunos ejemplos de compuestos de carbono utilizables son CH_4 , C_2H_6 , etc.

El tiempo de crecimiento se sitúa entonces entre 1 y 60 minutos en función de la altura h del nanotubo 20 que se desea obtener y de la calidad cristalina buscada para los planos de grafeno.

- 5 Durante este segundo paso, bajo los efectos de la temperatura y la presión reinantes en la cámara, el gas precursor se disocia para producir átomos de carbono adecuados para ser disueltos en la superficie o en el volumen de las nano-yemas 12.

Los átomos de carbono se difunden hacia los puntos de nucleación de los planos de grafeno que constituyen la pared lateral del nanotubo 20 en crecimiento.

- 10 Como se representa en la figura 2, los planos de grafeno se nuclean primero en el contorno de la interfaz entre la nano-yema 12 y el sustrato 10, y luego en la interfaz entre la sección transversal de la pared lateral del nanotubo 20 y la nano-yema 12.

El crecimiento del nanotubo 20 se produce entonces sustancialmente perpendicular al sustrato 10. A medida que el nanotubo 20 crece, la nano-yema 12 se levanta alejándose del sustrato 10 y es llevada por el extremo libre 22 del nanotubo 20, cuyo otro extremo entra en contacto con el sustrato 10.

- 15 Esta etapa de crecimiento de nanotubos se detiene cuando el nanotubo 20 ha alcanzado una altura deseada h , típicamente entre 1 y 10 μm , por ejemplo igual a 5 μm .

A continuación, el procedimiento de fabricación termina con un tercer paso, mostrado en la Figura 3. Se trata de un paso de crecimiento de planos de grafeno en la superficie superior libre 22 del nanotubo 20 para formar el vértice 24 del nanotubo 20.

- 20

Preferiblemente, este paso se lleva a cabo en la misma cámara en la que tuvo lugar el paso de crecimiento de los nanotubos.

En este tercer paso, se implementa un procedimiento de deposición en fase vapor asistido por filamentos calientes (HWCVD).

- 25 Las condiciones experimentales son las siguientes:

- temperatura de la cámara: entre 200 y 800°C, preferentemente entre 300 y 600°C, en particular 350°C;
- temperatura del filamento: entre 1400 y 2000°C, preferentemente entre 1600 y 1800°C, en particular 1750°C;
- presión en el interior de la caja: entre 0,5 y 10 kPa;
- gas precursor del átomo de carbono: C_2H_2 .

- 30

Alternativamente, se utilizan otros precursores de átomos de carbono, como CH_4 , C_2H_6 , isopropanol o componentes pertenecientes a las familias de los mismos.

Los filamentos calientes disocian el gas precursor para producir un gas de átomos de carbono.

- 35 El tiempo de crecimiento está entonces entre 1 y 10 minutos dependiendo de la calidad cristalina deseada de los planos de grafeno en el vértice del nanotubo.

Los átomos de carbono vienen a continuar la nucleación de los planos de grafeno de la pared lateral del nanotubo 20 de manera que hay continuidad entre los planos de grafeno que constituyen la pared lateral 21 del nanotubo y los planos de grafeno sustancialmente transversales que constituyen el vértice 24 del nanotubo 20.

- 40 El crecimiento de los planos de grafeno en el vértice 24 del nanotubo se lleva a cabo para cubrir externamente la nano-yema 12. Como resultado, el nanotubo 20 finalmente obtenido contiene una partícula de hierro 26, que es residuo de la nano-yema 12.

El crecimiento de los planos de grafeno en el vértice 24 del nanotubo 20 se produce por adsorción disociativa de moléculas y radicales activos procedentes de la descomposición por los filamentos calientes del gas precursor, que libera catalíticamente átomos de carbono en la superficie de la partícula metálica 26. Los átomos de carbono liberados pueden organizarse en la superficie para crear los planos gráficos deseados para cerrar el vértice del nanotubo. Algunos de estos átomos de carbono, dependiendo de la temperatura del procedimiento, también pueden difundirse a través de la partícula 26, este fenómeno puede limitarse reduciendo la temperatura del procedimiento. Se entiende que este mecanismo de crecimiento supone que la superficie de la partícula 26, tras el crecimiento del

- 45

nanotubo, es catalíticamente activa y, por tanto, está libre de depósitos parásitos, como el carbono amorfo o parcialmente grafitizado.

5 Por lo tanto, el segundo paso (crecimiento PECVD) se realiza en presencia de vapor de agua. De hecho, se ha comprobado que esto permite que la nano-yema del catalizador, en particular la nano-yema de hierro, esté libre de depósitos parásitos. Esto facilita, en el tercer paso, el crecimiento de planos de grafeno libres de defectos cristalinos.

10 Alternativamente, cuando la segunda etapa de crecimiento no se realiza en presencia de vapor de agua, el procedimiento incluye una etapa adicional inmediatamente después de la segunda etapa de crecimiento. Este paso adicional consiste en decapar la superficie superior de la nano-yema catalizadora sobre la que se desea hacer crecer planos de grafeno de buena calidad cristalina. El decapado se realiza con un oxidante ligero para no dañar la pared lateral del nanotubo. Para ello se utiliza el vapor de agua. El decapado tiene el efecto de vaporizar los depósitos de carbono amorfo presentes en la superficie de la nano-yema.

15 Preferiblemente, en el procedimiento de fabricación, el catalizador es hierro. En efecto, como se ha indicado en la introducción, la estructura cristalina de la pared lateral del nanotubo obtenida utilizando hierro se aproxima a la de un nanotubo perfecto.

20 Implementando el procedimiento de fabricación que se acaba de presentar, se obtiene un nanotubo que tiene a la vez una excelente calidad cristalina, que da lugar a una buena conductividad térmica y eléctrica a lo largo de la pared lateral del nanotubo, y un vértice constituido por planos grafiticos monocristalinos o débilmente policristalinos, que tiene una excelente estabilidad química y térmica y, en consecuencia, excelentes propiedades de emisión (emisión de una fuerte corriente con muy buena estabilidad en el tiempo).

25 Un nanotubo de carbono de paredes múltiples se utiliza como fuente de electrones (cátodo) en diversos dispositivos, como microscopios electrónicos, tubos de electrones para amplificación (en particular, tubos de microondas), tubos de ondas progresivas, tubos de rayos X para la obtención de imágenes (en particular, en los campos de la medicina, la seguridad o los ensayos industriales no destructivos) y, más generalmente, como fuente de electrones en instrumentación.

La mayoría de los dispositivos que incorporan fuentes de electrones requieren altas corrientes. En consecuencia, es particularmente adecuada para tales aplicaciones una fuente de electrones que consiste en una red que comprende una pluralidad de nanotubos de carbono de paredes múltiples individuales.

30 Otra posible aplicación de un nanotubo obtenido mediante la implementación del procedimiento aquí presentado, consiste en utilizarlo como medio de conexión eléctrica, por ejemplo vertical, entre dos componentes de un circuito electrónico.

Los nanotubos obtenidos por la implementación del procedimiento anterior tienen una muy buena calidad cristalina tanto a lo largo del nanotubo, es decir, una muy baja resistencia eléctrica, como en su vértice, es decir, una baja resistencia de contacto.

35 En otra aplicación, la punta conductora de una nano-sonda para el análisis de superficies está constituida por un nanotubo de carbono de paredes múltiples. Estas nano-sondas se encuentran, por ejemplo, en dispositivos del tipo de los microscopios de fuerza atómica para la electroquímica o la biología.

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un nanotubo de carbono de paredes múltiples, que comprende los pasos que consisten en:
 - depositar, sobre un sustrato (10), una nano-yema (12) de un material catalizador;
 - hacer crecer un nanotubo (20) a partir de dicha nano-yema,
- 5
- caracterizado porque** comprende una etapa que consiste en hacer crecer al menos un plano de grafeno en el vértice (24) de dicho nanotubo por deposición de carbono en fase vapor.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha deposición de carbono en fase vapor es asistida por filamentos calientes.
- 10
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la etapa que consiste en hacer crecer un nanotubo (20) se realiza por deposición de carbono en fase vapor, siendo los gases precursores de átomos de carbono previamente disociados por un plasma.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la etapa que consiste en hacer crecer un nanotubo de carbono se realiza en presencia de vapor de agua.
- 15
5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque**, cuando la etapa que consiste en hacer crecer un nanotubo de carbono se lleva a cabo sin la presencia de vapor, el procedimiento comprende, después de la etapa de crecimiento del nanotubo, una etapa adicional de decapado de una superficie exterior del catalizador mediante un oxidante ligero, que preferentemente es vapor de agua.
- 20
6. Procedimiento según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que las condiciones experimentales de la etapa que consiste en hacer crecer el nanotubo (20) son las siguientes:
 - una temperatura: entre 500 y 700 °C, preferentemente entre 550 y 650 °C, en particular 600 °C,
 - una presión: entre 0,1 kPa y 1 kPa, preferentemente entre 0,3 kPa y 0,7 kPa, especialmente 0,5 kPa;
 - un gas precursor de átomos de carbono seleccionado de la familia de C₂H₂, CH₄, C₂H₆, etanol e isopropanol.
- 25
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que las condiciones experimentales de la etapa que consiste en hacer crecer al menos un plano de grafeno en el vértice (24) del nanotubo son las siguientes:
 - una temperatura: entre 200 y 800 °C, preferentemente entre 300 y 600 °C, en particular 350 °C;
 - una temperatura de los filamentos: entre 1400 y 2000 °C, preferentemente entre 1600 y 1800 °C, en particular 1750 °C;
 - una presión entre: 0,5 kPa y 10 kPa;
 - un gas precursor de átomos de carbono seleccionado de la familia de C₂H₂, CH₄, C₂H₆, etanol e isopropanol.
- 30
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa que consiste en hacer crecer un nanotubo (20), el nanotubo crece sustancialmente perpendicular a una superficie (14) del sustrato, estando el sustrato preferentemente dispuesto horizontalmente, el nanotubo crece entonces sustancialmente en vertical.
- 35
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las dos etapas que consisten en hacer crecer un nanotubo (20) y luego de al menos un plano de grafeno en el vértice del nanotubo obtenido, se realizan sucesivamente en la misma cámara.
- 40
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho material catalizador comprende predominantemente un metal seleccionado entre níquel, cobalto y hierro.

