

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 446**

21 Número de solicitud: 201130228

51 Int. Cl.:

B82Y 20/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

C09K 11/63 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

22.02.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.10.2013

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

21.10.2013

Fecha de la concesión:

30.04.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.05.2014

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO - EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (100.0%)
B° Sarriena, s/n
48940 LEIOA (Bizkaia) ES**

72 Inventor/es:

**RUBIO SECADES, Angel y
ATTACCALITE, Claudio**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **FUENTE EMISORA DE LUZ BASADA EN NANOTUBOS DE NITRURO DE BORO Y TRANSISTOR QUE INCORPORA DICHA FUENTE.**

57 Resumen:

Fuente emisora de luz y método de emisión de luz basado en nanotubos de nitruro de boro.

Fuente de emisión de luz de frecuencia controlable y amplio espectro que comprende nanotubos de nitruro de boro con defectos producidos por la vacante de un átomo de boro en la estructura tubular y donde la fuente además está provista de medios para producir un campo eléctrico perpendicular al tubo. La invención puede usarse como transistor de efecto campo (añadiendo electrodos) o como fuente de conversión de energía de un haz incidente.

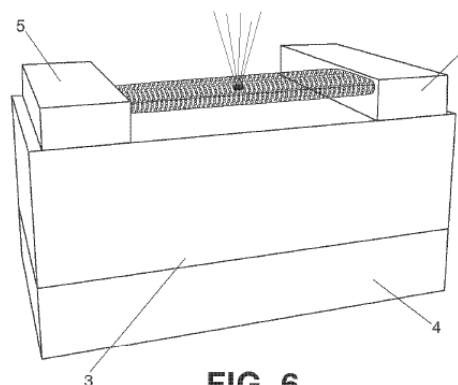


FIG. 6

ES 2 425 446 B1

FUENTE EMISORA DE LUZ BASADA EN NANOTUBOS DE NITRURO DE BORO Y TRANSISTOR QUE INCORPORA DICHA FUENTE.

5

D E S C R I P C I Ó N

CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere a una nueva fuente
emisora de luz que permite variar la frecuencia de
emisión, desde el infrarrojo al ultravioleta lejano,
gracias a la aplicación de potenciales y campos externos
pequeños. La invención se refiere asimismo a un
15 transistor que incorpora dicha fuente.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La mayoría de los dispositivos sólidos que se usan en la
actualidad como emisores de luz trabajan normalmente en
20 una única frecuencia y utilizan técnicas de óptica no
lineal para duplicar triplicar, etc. dicha frecuencia.
De esta manera se barre de forma discreta el espectro ya
sea visible, infrarrojo u otra región espectral. En las
grandes instalaciones de luz como el sincrotrón se puede
25 obtener de forma continua luz en un amplio rango de
energías. Ahora bien, para aplicaciones normales en
laboratorios industriales y en el desarrollo de nuevos
dispositivos optoelectrónicos como aplicaciones en
comunicaciones, computación, almacenamiento de datos,
30 etc. , se necesita una fuente de luz que además de
emitir en un amplio espectro sea segura, eficiente y
portátil.

Experimentos de catodoluminiscencia han demostrado la gran eficiencia de emisión de luz en el ultravioleta lejano (~5.7-5.9 eV) del nitruro de boro hexagonal (Watanabe, K. et al, Nat. Mat. 3, 404 (2004)). Estos materiales se caracterizan por su alta conductividad 5 térmica, dureza y elasticidad, alta resistencia al ataque químico y a los daños producidos por irradiación con partículas. Estas propiedades del nitruro de boro son muy superiores a las de otros metales y 10 semiconductores usados en la actualidad como emisores de luz, por ejemplo en aplicaciones ligadas con el almacenamiento óptico (DVD) o comunicaciones. Sin embargo, la emisión de estos nanotubos es en una frecuencia limitada, por lo que no pueden ser usados en 15 aplicaciones en las que, como se ha comentado más arriba, es necesario que la emisión se produzca en un rango más amplio de frecuencias y de forma controlada.

OBJETO DE LA INVENCION

20

La invención tiene por objeto paliar los problemas técnicos citados en el apartado anterior. Para ello, propone una fuente de emisión de luz de frecuencia controlable y amplio espectro que comprende nanotubos de 25 nitruro de boro con defectos producidos por la vacante de un átomo de B en la estructura tubular y donde la fuente además está provista de medios para producir un campo eléctrico perpendicular al tubo. Por vacante se entenderá en el contexto de esta descripción, la 30 ausencia de un átomo de boro o su sustitución por uno de carbono. La fuente de emisión comprende, preferiblemente, un soporte aislante donde se sitúan los nanotubos y una capa conductora por debajo de dicho

soporte, de manera puede recibir una corriente eléctrica y actuar como un condensador, produciendo el campo perpendicular. El aislante puede ser un sustrato de óxido de silicio y la capa conductora de silicio dopado. La invención se puede utilizar como transistor de efecto campo cuando se le incorporan dos electrodos a cada lado de los nanotubos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10

Con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña la siguiente descripción de un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo se ha representado lo siguiente:

15

Figura 1.- es un esquema de funcionamiento del dispositivo propuesto.

20

Figura 2.- es una gráfica que representa la evolución del gap electrónico en función del campo eléctrico aplicado para tubos de diferentes dimensiones.

Figura 3.- muestra la red de nitruro de boro y defectos en dicha red.

25

Figura 4.- es una gráfica en la que se puede apreciar cómo la frecuencia de la emisión se puede controlar con pequeñas variaciones del campo eléctrico.

Figura 5.- muestra la dependencia de la emisión con la posición del defecto en el nanotubo para un campo eléctrico aplicado perpendicular a dicho nanotubo.

30

Figura 6.- muestra un FET que incorpora la invención

Figura 7.- muestra un dispositivo conversor de la energía de fotones aplicados que incorpora la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

5

El funcionamiento de la nueva fuente emisora de la invención se basa en el uso de los defectos naturales o inducidos en los nanotubos de nitruro de boro para controlar, mediante la aplicación de un campo eléctrico perpendicular al tubo, el color de la luz emitida (figura 1). Esta facilidad de control se presenta solo en los nanotubos dada su geometría cilíndrica y está ausente en estructuras macroscópicas de BN (ya sean planas o tridimensionales).

10 La configuración genérica del dispositivo comprende nanotubos de BN depositados en una superficie aislante (por ejemplo óxido de silicio) que actúa de dieléctrico para poder aplicar el campo eléctrico de control a través de un conductor (normalmente silicio dopado).

15 En el dispositivo de la presente invención la emisión de luz es controlable en todo el espectro que va desde el infrarrojo al ultravioleta lejano. En particular, los defectos que posibilitan la emisión controlada son aquellos huecos producidos en la pared del nanotubo debidos a la falta de un átomo de boro (Fig. 2).

Se proponen dos formas de llevar a cabo la invención:

i) como FET ("field-effect transistor") transistor normal y ambipolar (Fig. 6).

20 La fabricación de un dispositivo con estas características comenzaría con el depósito de los nanotubos con defectos en una superficie aislante (3) después se proporcionarían contactos litográficos (5,

6) para realizar dos electrodos opuestos y por último se inyectarían cargas positivas (huecos) a través de un electrodo y electrones a través del otro. La emisión de luz se producirá al encontrarse los
5 electrones y huecos en los defectos y se controla mediante el campo eléctrico perpendicular mediante el conductor(4). Este ejemplo particular de puesta en práctica de la invención se aplicaría a dispositivos optoelectrónicos integrados (elementos de
10 comunicación de información en ordenadores o dispositivos de telefonía móvil, láseres de estado sólido, LEDES(rango variable)).

ii) Como convertor de la energía de los fotones y/o
15 electrones que inciden en el dispositivo en luz con una longitud de onda determinada por el potencial aplicado al nanotubo de BN (Fig. 7).

20 Para que un material aislante como el BN actúe como fuente emisora de luz eficiente y controlada se deben introducir algunos niveles electrónicos en la banda prohibida desde los cuales se produce la emisión de luz al exterior. Estos niveles se activan mediante la
25 inyección de electrones/huecos en la aplicación i) y la irradiación con luz para el uso en ii) . La emisión se puede controlar con un potencial externo tanto mayor cuanto mayor es la diferencia de energías entre el nivel inducido y la banda de conducción del aislante. Para el
30 caso del BN, potenciales de unos pocos voltios sirven para controlar la emisión de luz (Fig. 4).

El nuevo dispositivo no necesita de ningún tipo de dopado atómico ni precisa crecimientos complicados sobre

substratos especiales. La estructura óptima de los nanotubos de nitruro de boro (estructuras tubulares con longitudes del orden de los micrómetros y diámetros del orden del nanómetro) posee de forma natural estados electrónicos en la banda prohibida (ligados con las vacantes de átomos de B, que además es el defecto más común). Al añadir el efecto del campo eléctrico externo, la posición de estos niveles se puede controlar (ver Fig. 2 donde se muestra el cambio del gap en función del campo eléctrico aplicado para un tubo).

Los defectos (vacante de boro o su ausencia y sustitución por un átomo de carbono, por ejemplo) son los responsables directos de la presencia de estados electrónicos localizados dentro de la banda prohibida del nitruro de boro muy cercanos al borde inferior de la banda de conducción (unas pocas décimas de eV por debajo y cercanos al nivel de Fermi). Cuando se aplica un campo eléctrico externo perpendicular al tubo, su posición relativa al borde de la banda de conducción se mueve al mismo tiempo que ésta se mueve para cerrar el gap (a pesar que el excitón intrínseco que da la absorción no modifica apenas su energía). El proceso se basa en el diferente carácter de las funciones de onda de los estados del defecto y los estados de valencia y conducción del nanotubo con y sin campo eléctrico aplicado. Por lo tanto la probabilidad de emisión de luz depende de la posición del defecto respecto al campo eléctrico aplicado siendo máxima cuanto están paralelos (Fig. 5)

La variación del gap es lineal con el campo aplicado y con la frecuencia de la luz emitida, sin perjuicio de la eficiencia.

La emisión se produce a temperatura ambiente, lo que es muy beneficioso para muchas aplicaciones.

En cuanto a la fabricación del dispositivo, los
5 nanotubos de nitruro de boro se pueden sintetizar mediante los métodos que son estándar en la comunidad científica para la producción de nanotubos inorgánicos (véase por ejemplo *P. Ayala, R. Arenal, A. Loisea, A. Rubio and T. Pichler*, *Reviews of Modern Physics* 82,
10 1843 - 1885 (2010) para detalles sobre los diferentes procesos de síntesis). Estas técnicas permiten la síntesis de nanotubos de nitruro de boro tanto mono-capa como multicapa. Los nanotubos así sintetizados tienen diámetros de unos pocos nanómetros y son los que se
15 usarán para ser integrados en el dispositivo de la invención. Las estructuras así sintetizadas tienen efectos naturales, ahora bien se pueden introducir más defectos mediante irradiación para mejorar la eficiencia y el número de centros emisores de luz. Este proceso es
20 sencillo y es post-síntesis.

Las conexiones eléctricas se pueden realizar mediante técnicas litográficas y de electro-deposición también estándar.

25 El nuevo dispositivo se integra fácilmente en la tecnología microelectrónica actual (e.g. transistores de efecto campo) y encuentra aplicaciones en el almacenamiento y lectura de datos, comunicaciones y componentes para la computación óptica y tratamientos
30 biomédicos, entre otras.

REIVINDICACIONES

1. Fuente de emisión de luz de frecuencia controlable y amplio espectro que comprende nanotubos de nitruro de boro caracterizada porque los nanotubos de nitruro de boro comprenden defectos producidos por la vacante de un átomo de boro en la estructura tubular y donde la fuente además está provista de medios para producir un campo eléctrico perpendicular al tubo.
5
2. Fuente de emisión de luz según la reivindicación 1 caracterizada porque comprende un soporte aislante donde se sitúan los nanotubos y una capa conductora por debajo de dicho soporte de manera que la capa puede recibir una corriente eléctrica y actuar como un condensador, produciendo el campo perpendicular.
15
3. Fuente de emisión de luz según la reivindicación 2 caracterizada porque el aislante es un sustrato de óxido de silicio.
20
4. Fuente de emisión de luz según las reivindicaciones 2 o 3 caracterizada porque el conductor es silicio dopado.
25
5. Transistor de efecto campo que incorpora la fuente de cualquiera de las reivindicaciones 2-4 y dos electrodos (5, 6) a cada lado de los nanotubos.
30

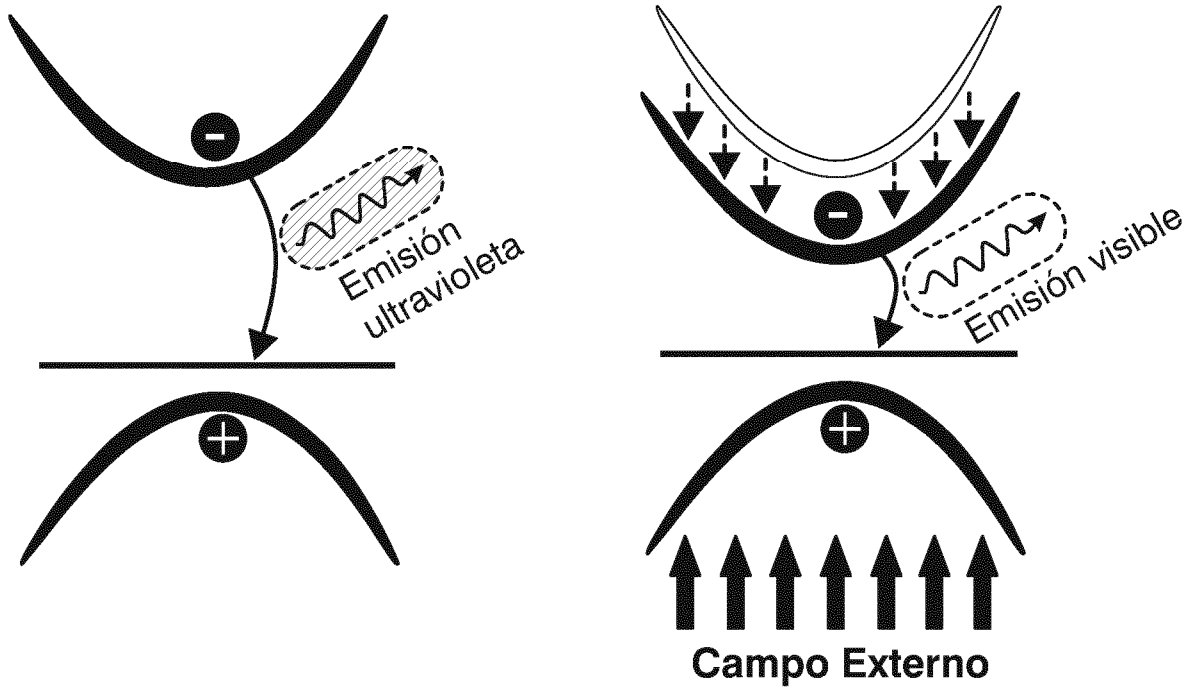


FIG. 1

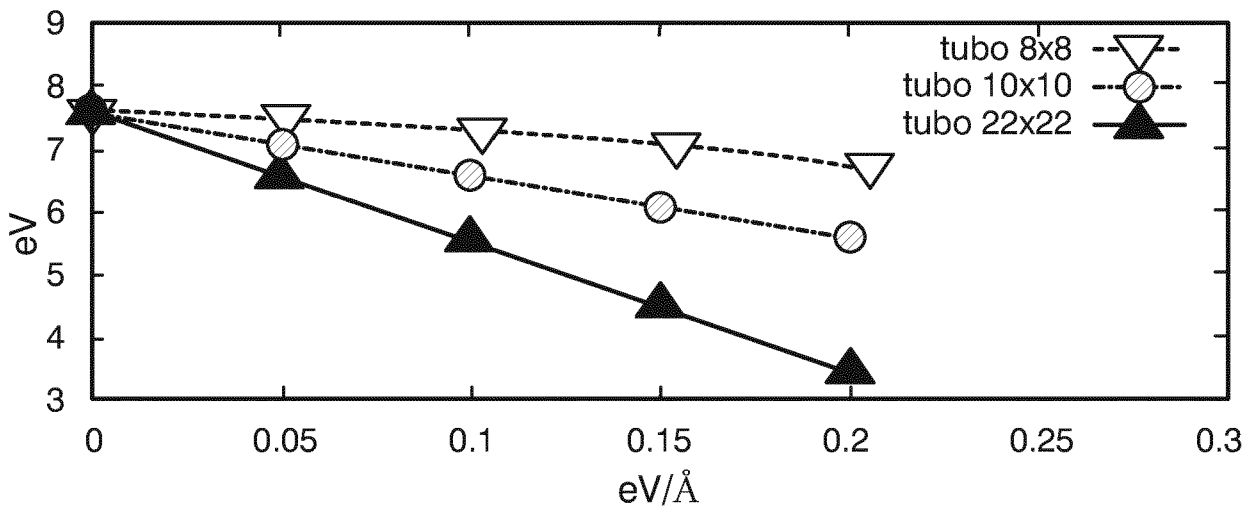


FIG. 2

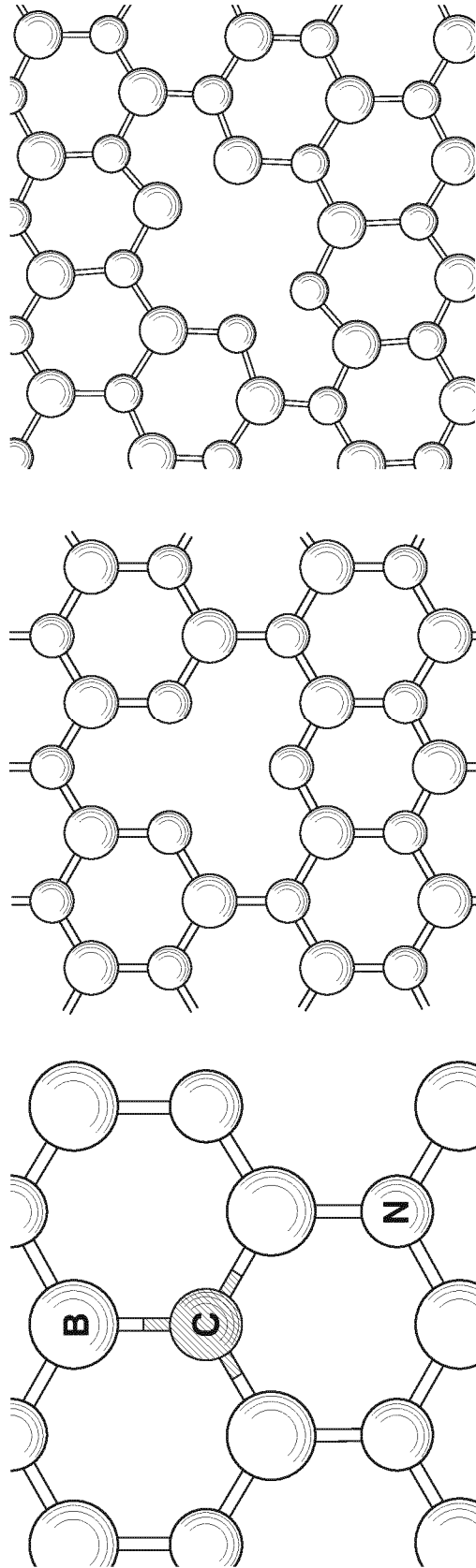


FIG. 3

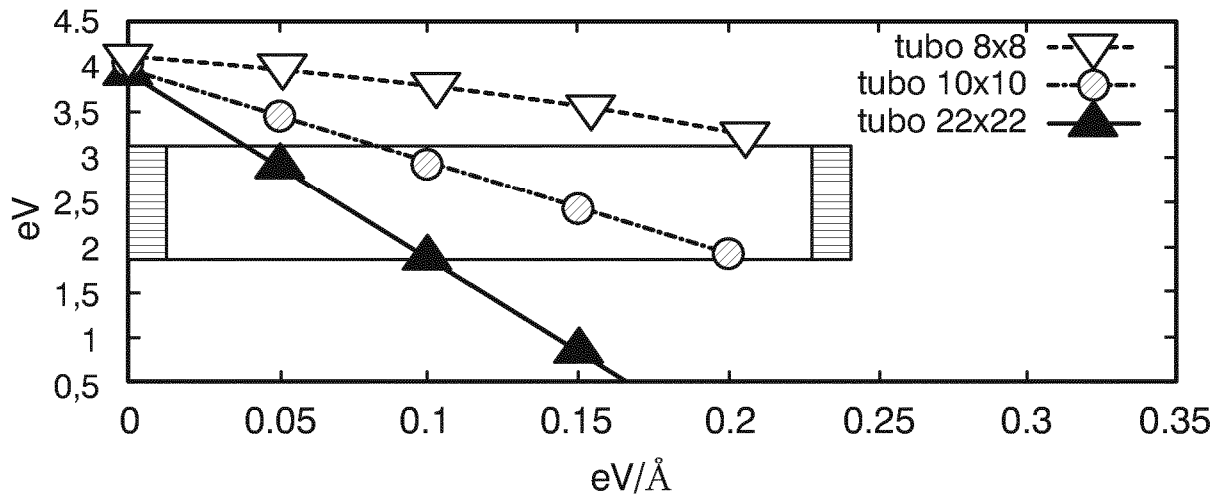


FIG. 4

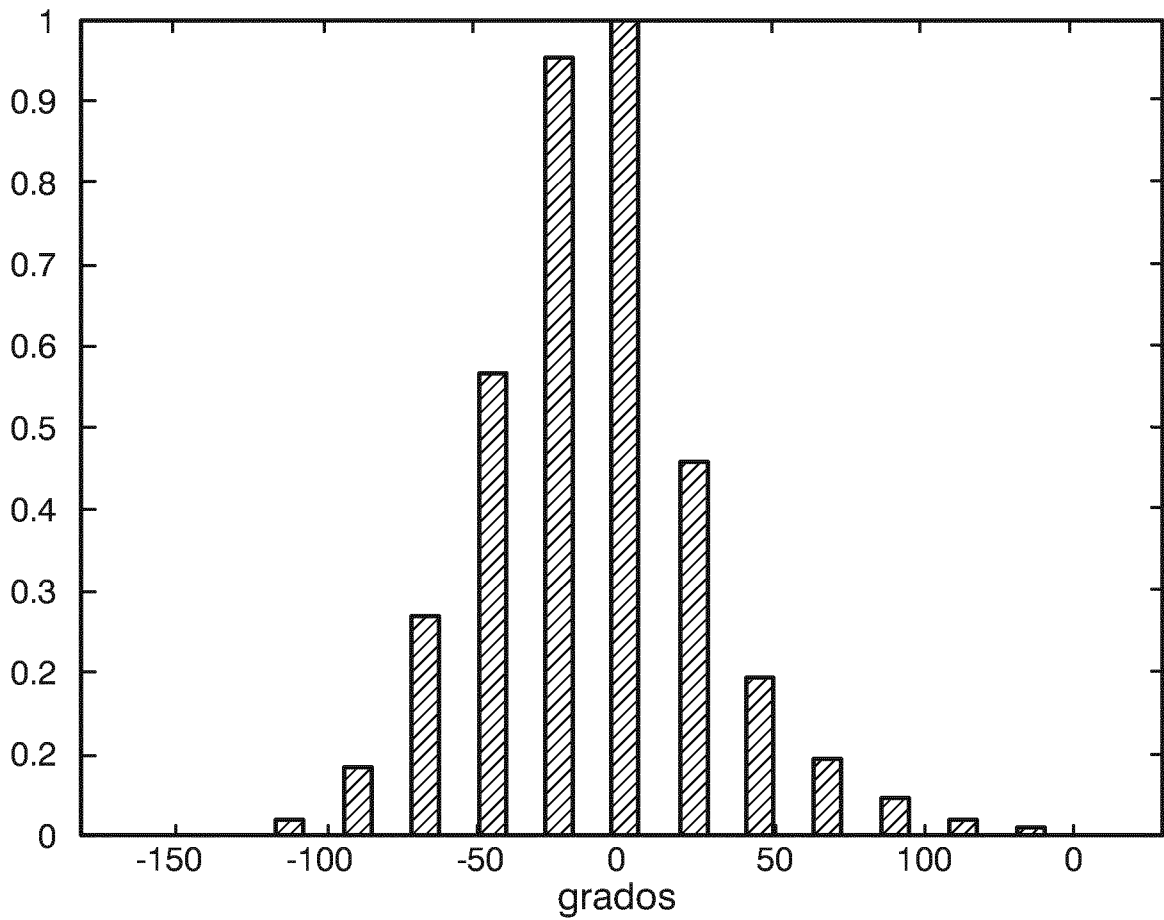


FIG. 5

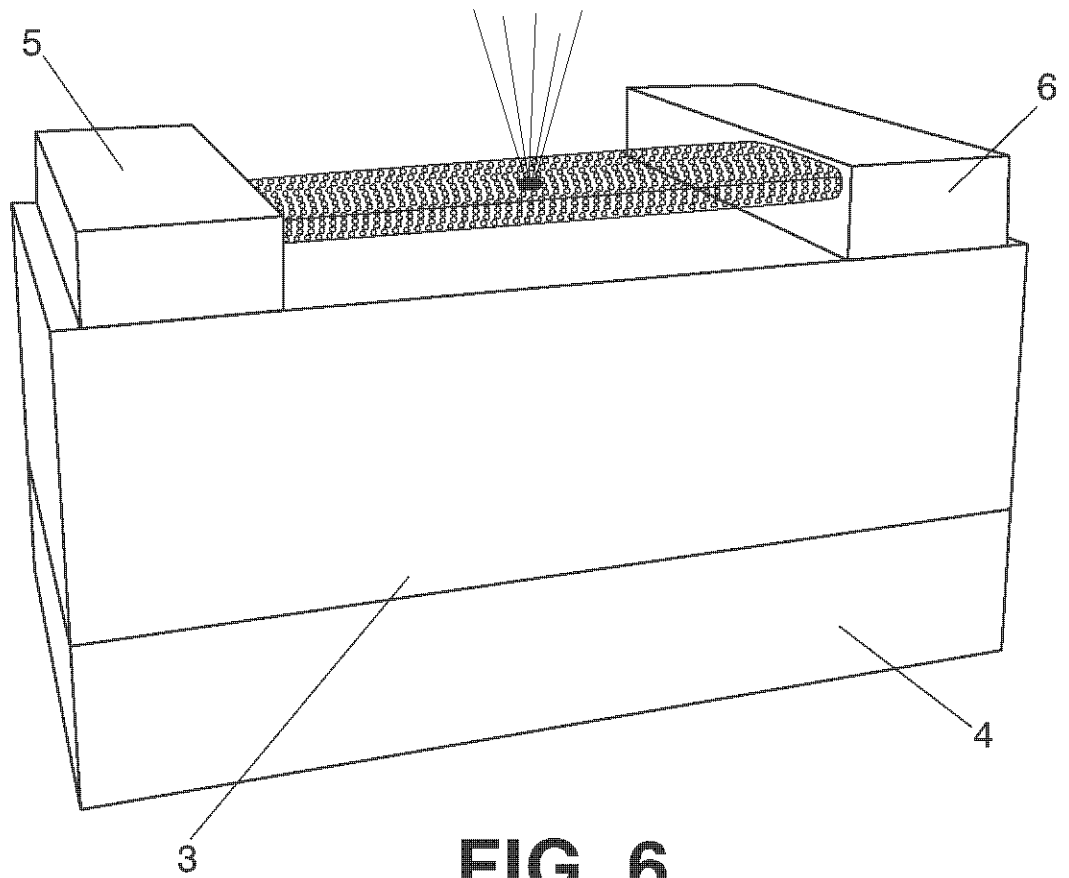


FIG. 6

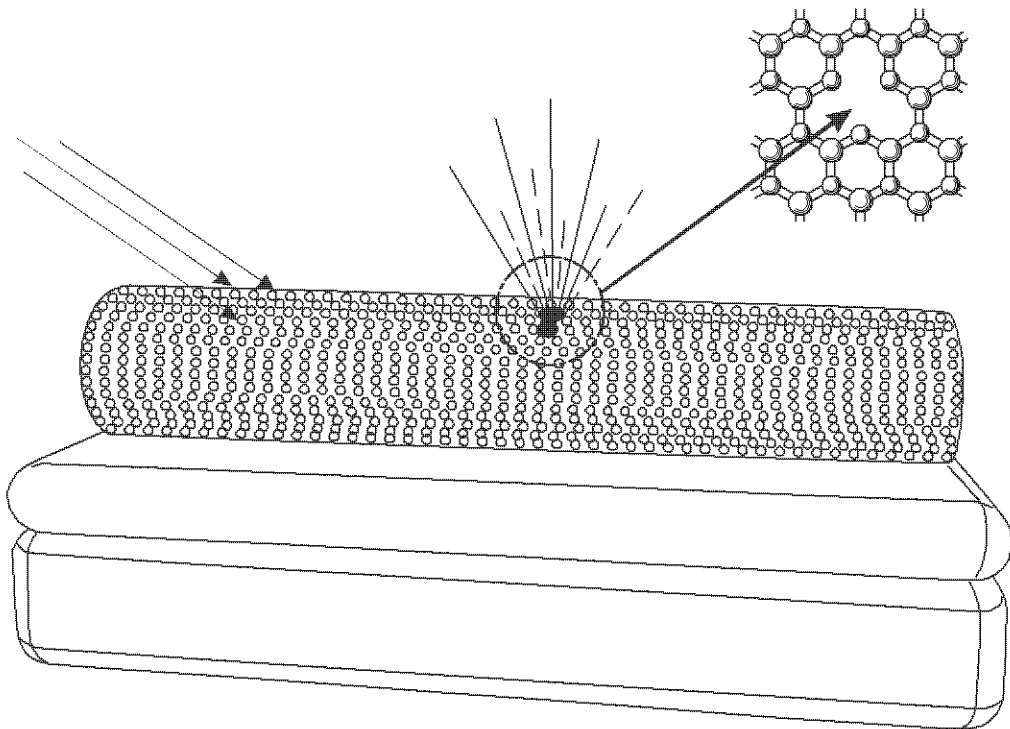


FIG. 7



- ②① N.º solicitud: 201130228
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.02.2011
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	HU, s. et al. Electronic structures of defective boron nitride nanotubes under transverse Electric fields. Journal of Physical Chemistry Part C, Vol. 116, No. 22, 08.05.2008, páginas 8424-8428, [en línea], [recuperado el 04.10.2013]. Recuperado de Internet <URL: http://arxiv.org/abs/0804.2171 > <DOI:10.1021/JP800096S>	1-5
Y	ATTACCALITE, C. et al. Absorption of BN nanotubes under the influence of a perpendicular electric field. Physica Status Solidi B, Vol. 244, No.11, 08.11.2007, páginas: 4289-4292, ISSN 0370-1972, <DOI:10.1002/PSSB.200776199>	1-5
Y	CHEN, ZG. et al. Long wavelength emissions of periodic yard-glass shaped boron nitride nanotubes. Applied Physics Letters, Vol. 94, N° 2, 13.01.2009, páginas 23105-1 a 23105-3, ISSN 0003-6951, <DOI:10.1063/1.3069278>	1-5
Y	AYALA, P. et al. The physical and chemical properties of heteronanotubes. Reviews of Modern Physics, Vol. 82, N° 2, 09.06.2010, páginas 1843-1885, ISSN 0034-6861, <DOI:10.1103/REVMODPHYS.82.1843>	1-5
Y	WO 2004094308 A1 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.) 04.11.2004, página 6, líneas 6-10; figura 1.	2-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
03.10.2013

Examinador
A. Figuera González

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B82Y20/00 (2011.01)

B82Y30/00 (2011.01)

C09K11/63 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B82Y, C09K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, NPL, Internet

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.10.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-5	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	HU, s. et al. Electronic structures of defective boron nitride nanotubes under transverse electric fields. Journal of Physical Chemistry Part C, Vol. 116, No. 22	08.05.2008
D02	ATTACCALITE, C. et al. Absorption of BN nanotubes under the influence of a perpendicular electric field. Physica Status Solidi B, Vol. 244, No.11	08.11.2007
D03	CHEN, ZG. et al. Long wavelength emissions of periodic yard-glass shaped boron nitride nanotubes. Applied Physics Letters, Vol. 94, Nº 2	13.01.2009
D04	AYALA, P. et al. The physical and chemical properties of heteronanotubes. Reviews of Modern Physics, Vol. 82, Nº 2	09.06.2010
D05	WO 2004094308 A1 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.)	04.11.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

REIVINDICACIONES 1 A 5

Se considera que el documento D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En el documento D01 los autores se proponen estudiar el efecto de campos eléctricos transversales en la estructura electrónica de nanotubos de nitruro de boro (BNNTs) con diferentes defectos entre los que se incluye la existencia de una vacante de un átomo de boro. Se indica que los campos eléctricos transversales permiten manipular la estructura electrónica y las propiedades ópticas de los BNNTs y que por lo tanto los BNNTs con defectos pueden como dispositivos nano-ópticos o nano-electrónicos controlados por el campo eléctrico. Véase D01, pág. 2, apartado I. *INTRODUCTION*, página 4, líneas 5 a 7 y página 7, apartado IV. *CONCLUSION* y figura 1)

Así pues en el documento D01 se divulga la siguiente materia de la reivindicación 1:

Dispositivo óptico "que comprende nanotubos de nitruro de boro caracterizada porque los nanotubos de nitruro de boro comprenden defectos producidos por la vacante de un átomo de boro en la estructura tubular y donde la fuente además está provista de medios para producir un campo eléctrico perpendicular al tubo."

Por lo tanto la diferencia entre el objeto de la reivindicación 1 y el dispositivo óptico divulgado en el documento D01 es que en el documento D01 no se indica que el dispositivo óptico sea una "Fuente de emisión de luz de frecuencia controlable y amplio espectro"

Sin embargo para el experto en la materia hubiera resultado evidente que la propiedad de ajuste del ancho de banda prohibida de los nanotubos de nitruro de boro descrita en el documento D01 se puede utilizar para producir un dispositivo óptico consistente en una fuente de emisión de luz de frecuencia controlable y alto espectro de acuerdo con las enseñanzas del documento D02.

En efecto, en el documento D02 se indica que el siguiente paso lógico es intentar construir dispositivos láser u opto-electrónicos con nanotubos de nitruro de boro. Por ello es interesante saber si las propiedades ópticas se pueden ajustar de forma controlada teniendo en cuenta que se ha demostrado teóricamente que el ancho de la banda prohibida de los nanotubos de nitruro de boro se puede reducir aplicando un campo eléctrico transversal al eje del tubo. En D02 se investiga entonces cómo un campo eléctrico transversal cambia la naturaleza de la excitación del espectro de absorción y se discute la influencia del campo eléctrico en los niveles de impurezas lo que puede conducir a luminiscencia dependiente de los defectos. Véase D02, página 4288, apartado 1. *Introduction*.

En conclusión, considerando las enseñanzas divulgadas en los documentos D01 y D02, la reivindicación 1 carece de actividad inventiva de acuerdo con el artículo 6 de la Ley 11/1986 de Patentes.

De forma alternativa, también hubiera sido posible combinar las enseñanzas del documento D01, con las del documento D04 en el que se indica que los espectros luminiscentes afectados por defectos son más sensibles a la influencia de un campo eléctrico que los espectros de los nanotubos de nitruro de boro puros llegándose a la misma conclusión de falta de actividad inventiva (véase D04, página 1879 última frase antes del apartado IX.)

Otro posible análisis de la falta de actividad inventiva puede partir de considerar que el documento más próximo del estado de la técnica es el documento D03 en el que se indica que es posible conseguir, mediante la manipulación de la banda prohibida de nanoestructuras de nitruro de boro, emisiones en el rojo, el verde y el azul (véase D03, página 023105-1, columna izquierda, líneas 15 a 17). En este caso la diferencia con respecto al objeto de la reivindicación 1 es que en D03 no hay medios para producir un campo eléctrico perpendicular al tubo. El problema técnico planteado es cómo manipular el ancho de la banda prohibida de los nanotubos de nitruro de boro y la solución se encuentra, por ejemplo, en el documento D01 o en el documento D02.

REIVINDICACIONES 2 A 5

Las características técnicas adicionales de las reivindicaciones 2 a 5 resuelven el problema técnico de crear el campo eléctrico transversal.

Pero dichas características técnicas ya han sido divulgadas en el documento D05 con el mismo fin (véase D05, página 6, líneas 6 a 10 y figura 1). En efecto, en D01 se describe un transistor FET con la misma estructura y composición que la estructura objeto de las reivindicaciones 2 a 5 y se puede establecer la siguiente correspondencia:

- soporte aislante sobre el que se sitúan los nanotubos <-> capa dieléctrica 2 de SiO₂
- capa conductora debajo <-> sustrato 10 de silicio altamente dopado
- electrodos (5, 6) a cada lado de los nanotubos <-> electrodos D y S

Por lo tanto las reivindicaciones 2 a 5, dependientes de la reivindicación 1 que carece de actividad inventiva, no aportan ninguna característica técnica que pueda conferirles actividad inventiva.