

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 765**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/14** (2006.01)  
**C23C 18/16** (2006.01)  
**C23C 18/34** (2006.01)  
**C23C 18/40** (2006.01)  
**C23C 18/44** (2006.01)  
**C23C 18/48** (2006.01)  
**H05K 3/18** (2006.01)  
**H05K 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2009 E 09787552 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2331727**

54 Título: **Películas finas de nanohilos metálicos**

30 Prioridad:

**02.09.2008 US 190712 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.03.2014**

73 Titular/es:

**RAMOT AT TEL-AVIV UNIVERSITY LTD. (100.0%)  
Tel Aviv University Campus, The Senate Building,  
Floor-1, P.O. Box 39296  
61392 Tel Aviv, IL**

72 Inventor/es:

**MARKOVICH, GIL;  
AZULAI, DANIEL y  
KRICHEVSKI, OLGA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 448 765 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

Películas finas de nanohilos metálicos

**Campo de la invención**

La invención se refiere a la formación de películas finas de nanohilos metálicos conductores.

**5 Antecedentes de la invención**

Las aplicaciones de películas finas, transparentes y eléctricamente conductoras son numerosas. La aplicación más atractiva es como electrodo transparente para aplicaciones fotovoltaicas de bajo coste y otras aplicaciones optoelectrónicas. Los dispositivos emisores de luz requieren a menudo dichos electrodos, en particular, pantallas de gran superficie. Actualmente, la tecnología existente usa películas de óxido metálico conductoras, principalmente de 10 óxido de estaño e indio (ITO) y óxido de cinc dopado para estas aplicaciones. Estas películas tienen una relación transparencia/conductividad limitada y se producen mediante técnicas de deposición al vacío caras. Dichas películas también son duras y quebradizas y pueden ser, por lo tanto, inadecuadas para recubrimientos flexibles tales como productos electrónicos de plástico. Una alternativa flexible que se ha considerado es una película de un polímero conductor, pero dichas películas son mucho menos conductoras y más sensibles a la radiación y al ataque químico 15 y, por lo tanto, no serían buenos candidatos para reemplazar al ITO.

En los últimos años hay un interés creciente en el hallazgo de alternativas para estos electrodos de óxido transparentes. Los candidatos principales han sido los electrodos basados en nanotubos de carbono. Sin embargo, dichas películas no podrían superar el rendimiento de películas de ITO en términos de conductividad frente a 20 transmitancia de luz visible. Existen diversos problemas en la producción de películas muy conductoras, transparentes, de malla de nanotubos de carbono. La solubilidad limitada de los tubos dificulta dispersarlos en diversos disolventes para aplicaciones de recubrimiento eficaces. Para producir dichas dispersiones, se requieren tensioactivos de polímeros de peso molecular alto que producen una capa aislante o semiconductora [1] alrededor de los nanotubos y, por lo tanto, aumentan significativamente la resistencia de contacto entre tubos.

Otra alternativa es usar mallas o tejidos de nanotubos de carbono puro para este fin, pero en este caso la densidad de los nanotubos es demasiado alta y la transmisión óptica se reduce, y es difícil, por lo tanto, integrar dichas mallas en dispositivos de película fina. Estas mismas dificultades se mantienen para otros tipos de nanohilos prefabricados compuestos por diversos óxidos y semiconductores. 25

Recientemente, se han sugerido películas conductoras finas que consisten en nanoestructuras con una relación de aspecto alta como sustitutas de electrodos transparentes basados en óxido metálico, en particular en combinación con dispositivos basados en polímeros conductores [2, 3, 4]. Dichas películas, compuestas por nanohilos metálicos tienen una conductividad alta, a la vez que mantienen una fracción de volumen de metal que no supera ~1 % y, por lo tanto, son muy transparentes. 30

En los últimos 15 años se han desarrollado muchos esquemas de síntesis de nanohilos conductores y semiconductores. Se ha logrado un nivel de control muy alto de la geometría y la composición de los nanohilos, incluida la modulación de composiciones a lo largo o a través de los nanohilos. Se ha logrado un control sobre la posición y la orientación del crecimiento de nanohilos en el crecimiento catalítico de nanotubos de carbono y nanohilos semiconductores ubicando las partículas de catalizador en sitios seleccionados. No obstante, el cometido de producir películas finas uniformes de dichos nanoobjetos alargados para obtener mallas muy conductoras en grandes superficies ha sido más difícil de lograr. Se requieren tensioactivos de polímeros de alto peso molecular para dispersar los nanohilos/nanotubos en diversos disolventes. Estos polímeros forman habitualmente barreras aislantes sobre los nanotubos, lo que requeriría después un recocido para reducir la resistencia eléctrica entre alambres [2], a menos que el polímero mismo sea (semi)conductor [1, 4]. 35 40

Peumans y col., han publicado recientemente un primer cálculo y demostración de un electrodo de malla de nanotubos de plata aleatorios como sustituto de una película de óxido metálico en una célula solar basada en polímero [2]. Peumans y col. usaron nanotubos de plata prefabricados con una relación de aspecto promedio de ~84, recubiertos con un polímero de peso molecular alto y dispersados en un disolvente para preparar la película fina conductora. La película requería un recocido sustancial para reducir la resistencia de contacto entre los nanotubos, lo que probablemente fue el factor primario limitante del rendimiento de esta película. La película, con una transmitancia y una conductividad comparables a una película de ITO, mostró una fotocorriente un 19 % superior cuando se usó en la célula solar de polímero en comparación con la análoga de ITO. 45 50

También se han preparado nanohilos de oro en oleilamina, usando una diversidad de procedimientos.

Krichevski, O., Tirosh, E., Markovich, G. en Formation of Gold-Silver Nanowires in Thin Surfactant Solution Films, Langmuir 22, 867-870 (2006) divulgan la formación de nanohilos de Au-Ag usando precursores de Au y Ag, un agente reductor, un tensioactivo y una base.

55 Mortier T. en An experimental study on the preparation of gold nanoparticles and their properties, Katholieke

Universiteit Leuven (Universidad Católica de Lovaina), mayo de 1996 ([https://lirias.keleuven.be/bitstream/1979/254/2/thesis\\_finaal.pdf](https://lirias.keleuven.be/bitstream/1979/254/2/thesis_finaal.pdf)) divulga la formación de nanotubos de oro por medio de una solución que contenía semillas preparadas previamente.

## Referencias

- 5 [1] Solicitud de patente de Estados Unidos Nº 20080088219, *Transparent carbon nanotube electrode using conductive dispersant*, Yoon, S. M. y col., 13/4/2007.
- [2] Lee, J-Y., Connor, S., T. Cui, Y., Peumans, P., *Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes*, *Nano Lett.* 8, 689-692 (2008).
- 10 [3] Kang, M. G., Kim, M. S., Kim, J., Guo, L. J., *Organic Solar Cells Using Nanoimprinted Transparent Metal Electrodes*, *Adv. Mater.* 20, 4408-4413 (2008).
- [4] Hellstrom, S. L., Lee, H. W., Bao, Z., *Polymer- Assisted Direct Deposition of Uniform carbon nano-tube bundle networks for high performance transparent Electrodes*, *ACS Nano*, 3, 1423-1430 (2009).
- 15 [5] Lu, X., Yavuz, M. S., Tuan, H-Y., Korgel, B. A., Xia, Y., *Ultrathin Gold Nanowires Can Be Obtained by Reducing Polymeric Strands of Oleylamin-AuCl Complexes Formed via Auophilic Interaction*, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 8900-8901 (2008).
- [6] Wang, C., Hu, Y., Lieber, C. M., Sun, S., *Ultrathin Au Nanowires and Their Transport Properties*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 8902-8903 (2008).
- [7] Huo, Z., Tsung, C-K., Huang, W., Zhang, X., *Sub-Two Nanometer Single Crystal Au Nanowires*, *Nano Lett.*, 8, 2041-2044 (2008).
- 20 [8] Pazos-Perez, N., Baranov, D., Irsen, S., Hilgendorff, M., Liz-Marazan, L. M., Giersing, M., *Synthesis of Flexible, Ultrathin Gold Nanowires in Organic Media*, *Langmuir*, 24, 9855-9860 (2008).
- [9] Krichevski, O., Tirosh, E., Markovich, G., *Formation of Gold-Silver Nanowires in Thin Surfactant Solution Films*, *Langmuir* 22, 867-870 (2006).
- 25 [10] Krichevski, O., Levi-Kalisman, Y., Szwarcman, D., Lereah, Y., Markovich, G., *Growth of Au/Ag nanowires in thin surfactant solution films: an electron microscopy study*, *J. Colloid Interface Sci.* 314, 304 (2007).
- [11] Krichevski, O., Markovich, G., *Growth of Colloidal Gold Nanostars and Nanowires Induced by Palladium Doping*, *Langmuir* 23, 1496-1499 (2007).
- [12] Jana, N. R., Gearheart, L., Murphy, C. J., *Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio*, *J. Phys. Chem. B* 105, 4065 (2001).
- 30 [13] Jana, N. R., Gearheart, L. A., Obare, S. O., Johnson, C. J., Edler, K. J., Mann, S., Murphy, C. J., *Liquid crystalline assemblies of ordered gold nanorods*, *J. Mater. Chem.* 12, 2909-2912 (2002).

## Sumario de la invención

Los presentes inventores, con objeto de mejorar las deficiencias de la técnica han desarrollado una malla muy conductora, homogénea, más fina, con una relación de aspecto más elevada (superior a 1000) de nanohilos metálicos. La fabricación de estos nanohilos usa un procedimiento en solución con el que se forman nanohilos metálicos a partir de una solución de precursores metálicos, que se seca lentamente dando una malla de nanohilos con una cobertura de superficie controlable. Estos nanohilos metálicos compuestos por un metal tal como oro, plata, cobre, níquel, paladio y combinaciones de los mismos obtiene resultados significativamente mejoras que muchos de los nanotubos conocidos por la literatura, incluidos nanotubos de plata y películas de ITO de la técnica, teniendo una conductividad mejor en al menos un orden de magnitud, para niveles de transmisión de luz visible del 80-90 % logrados de forma regular en dichas películas, por ejemplo películas de ITO.

35

40

La presente invención, por lo tanto, se refiere, en general, a un procedimiento de preparación de una película de nanohilos conductora (denominada en el presente documento **película de nanohilos**) basada en un metal con una relación de aspecto alta, por ejemplo, nanohilos de oro. La película de nanohilos se produce induciendo la reducción del metal en una solución de tensioactivo concentrada que contiene iones del precursor metálico, al menos un tensioactivo y al menos un agente reductor, formando una película fina de los mismos en una superficie de un sustrato y permitiendo que la película se seque. Las nanoestructuras metálicas comienzan formándose en la solución de tensioactivo concentrada, que progresivamente se vuelve más concentrada al secarse la película.

45

La película de nanohilos así obtenida tiene una conductividad metálica y una transparencia alta a la luz debido al relleno de bajo volumen del metal en la película. Estas películas de nanohilos se usan como electrodos transparentes para dispositivos fotovoltaicos y otros dispositivos optoelectrónicos (por ejemplo, dispositivos

50

fotovoltaicos y de diodos emisores de luz), tal como se divulgará posteriormente más adelante en el presente documento. Los procedimientos de la invención para fabricar películas de nanohilos son adecuados para la impresión de patrones conductores en diversas superficies usando una gran diversidad de técnicas tales como impresión por chorro de tinta.

5 Por lo tanto, en un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación de una película de nanohilos conductora en una superficie de un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento:

(a) obtener una solución de precursor acuosa que comprende al menos un precursor metálico, al menos un tensioactivo y al menos un agente reductor de metales, siendo la concentración del al menos un tensioactivo en dicha solución de al menos el 5 % (p/p);

10 (b) formar una película fina de la solución de precursor en al menos una porción de una superficie de un sustrato;  
y

(c) permitir que se formen nanohilos en dicha película fina;

obteniendo, de este modo, una película de nanohilos conductora en al menos una porción de dicha superficie.

15 En determinadas realizaciones, el procedimiento de la invención comprende una etapa de pretratamiento de la superficie del sustrato para prepararlo para que reciba mejor la deposición de la solución.

20 El pretratamiento puede incluir, de un modo no limitante, lavado con disolvente o producto químico (por ejemplo, con un medio no líquido tal como un gas), grabado, calentamiento, deposición de una capa intermedia opcionalmente configurada para que presente un estado químico o iónico apropiado para la formación de nanotubos, así como otros tratamientos de superficie adicionales tales como tratamiento con plasma, tratamiento con UV-ozono o descarga de corona.

En determinadas realizaciones, el procedimiento comprende además la etapa de postratamiento de la película de nanohilos conductora resultante. En algunas realizaciones, el postratamiento implica al menos uno de entre lavado de la película de nanohilos conductora con un líquido o solución acuosa u orgánica para, por ejemplo, eliminar el tensioactivo en exceso y tratamiento térmico de la película, por ejemplo, a una temperatura que no supere 100 °C.

25 La solución acuosa que comprende el al menos un precursor metálico, al menos un tensioactivo y al menos un agente reductor de metales, denominada en el presente documento **solución de precursor**, puede prepararse formando una solución o una mezcla (mediante mezclado) de los componentes conjuntamente a una temperatura que permita la disolución completa de los componentes, uno en otro o en un medio inerte (tal como agua), permitiendo la formación de una solución sustancialmente homogénea. Debe indicarse que el término "solución" debería proporcionarse en su definición más amplia para que abarque un estado líquido en el que un componente  
30 está totalmente disuelto en otro o en un medio líquido, un estado líquido de emulsión (nanoemulsión o microemulsión) de uno o más componentes de la solución de precursor en otro o en un medio y un estado de dispersión (nanodispersión o microdispersión) de uno o más componentes de la solución de precursor en otro o en un medio. En algunas realizaciones, la solución de precursor es una nanoemulsión o microemulsión homogénea.

35 La solución de precursor se prepara, en algunas realizaciones, combinando (mezclando) los componentes a temperatura ambiente. En otras realizaciones, el mezclado se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, en diferentes realizaciones la temperatura se encuentra entre 25-100 °C, entre 25-75 °C, entre 30-50 °C, entre 30-40 °C, entre 40-75 °C o entre 50-75 °C.

40 En algunas realizaciones, la solución de precursor se prepara formando en primer lugar una solución de al menos dos de los componentes, por ejemplo, el al menos un primer precursor metálico y al menos un tensioactivo a una temperatura que permita la disolución de un componente en el otro, o de ambos componentes en un medio inerte como agua (u otro medio que permita su disolución o emulsión) y añadiendo después (por ejemplo, mediante mezclado) el al menos otro componente, por ejemplo, un agente reductor y/o al menos un segundo precursor metálico, manteniendo mientras la temperatura de modo que se preserve una solución sustancialmente homogénea.

45 En algunas realizaciones, la solución de precursor acuosa se prepara formando en primer lugar una solución de al menos un primer precursor metálico, al menos un tensioactivo y al menos un segundo precursor metálico a una temperatura que permita la disolución y añadiendo después al menos un agente reductor.

50 En algunas realizaciones, la solución de precursor acuosa se prepara formando en primer lugar una solución de al menos un primer precursor metálico, al menos un tensioactivo, al menos un agente reductor y al menos un segundo precursor metálico a una temperatura que permita la disolución y añadiendo después al menos un segundo agente reductor.

El procedimiento de la invención es adecuado para la preparación de una gran diversidad de nanohilos metálicos conductores. Los nanohilos metálicos pueden ser de oro, plata, cobre, níquel, paladio, platino o combinaciones de los mismos. El al menos un precursor metálico es, por lo tanto, un precursor metálico que contiene el elemento (en

- 5 cualquier forma, por ejemplo, iónica o no iónica) que forma el nanoalambre. Típicamente, el precursor metálico está en forma de iones metálicos o en una forma que se disocia dando iones metálicos en las condiciones de reacción. Ejemplos no limitantes de precursores metálicos son ácido cloroáurico,  $\text{HAuCl}_4$ , como fuente de oro;  $\text{AgNO}_3$  como fuente de plata;  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  como fuente de paladio;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  como fuente de cobre;  $\text{NiCl}_2$  como fuente de níquel; y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  como fuente de platino.
- En algunas realizaciones, el al menos un precursor metálico es un único precursor metálico. En otras realizaciones, el al menos un precursor metálico es una combinación de dos o más precursores metálicos del mismo metal o de diferentes metales.
- 10 En algunas realizaciones, el precursor metálico es un precursor de oro, tal como ácido cloroáurico. En otras realizaciones, el precursor metálico es una combinación de precursores metálicos de oro y plata. En otras realizaciones más, el precursor metálico es una combinación de precursores metálicos de paladio, plata y oro.
- La concentración del precursor metálico es aproximadamente al menos 1 mM. En otras realizaciones, la concentración se encuentra entre 1 y 15 mM. En otras realizaciones, la concentración se encuentra entre 1 y 10 mM.
- 15 El al menos un tensioactivo puede ser un único tensioactivo o una mezcla de dos o más tensioactivos. El al menos un tensioactivo se selecciona típicamente de entre tensioactivos de tipo catiónico, típicamente moléculas basadas en amonio cuaternario, tales como las que tienen al menos una cadena de alquilo de 10 o más átomos de carbono; en algunas realizaciones de al menos 14 átomos de carbono, por ejemplo, 14, 16 o 18 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el al menos un tensioactivo tiene una cadena de alquilo de entre 14 y 16 átomos de carbono. En otras realizaciones, el al menos un tensioactivo es un tensioactivo de múltiples cadenas que tiene dos o más cadenas de alquilo, cada una con entre 10 y 16 átomos de carbono.
- 20 Ejemplos no limitantes de dicho tensioactivo son bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), bromuro de didodecildimetilamonio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio, bromuro de didecildimetilam, en los que el contraión bromuro, alternativamente, puede ser un cloruro o un yoduro.
- 25 En algunas realizaciones, la concentración del al menos un tensioactivo es superior al 5 %, en algunas realizaciones superior al 10 %, en otras realizaciones más superior al 15 % y en otras realizaciones la concentración es superior al 20 %. En algunas realizaciones adicionales, la concentración de tensioactivo es como máximo el 30 %. En realizaciones adicionales, la concentración de tensioactivo se encuentra entre el 7,5 y el 21 %. En otras realizaciones más, la concentración de tensioactivo se encuentra entre el 5 y el 21 %.
- 30 Debe indicarse que cuando se describen diversas realizaciones usando un intervalo dado, el intervalo se da como tal solamente por conveniencia y brevedad y no debería tomarse como una limitación inflexible del alcance de la invención. En consecuencia, con la descripción de un intervalo debería considerarse que se han divulgado todos los subintervalos posibles, así como los valores numéricamente individuales dentro de ese intervalo. Por ejemplo, mediante una cadena de alquilo que tiene entre 10 y 16 átomos de carbono debería considerarse que se han divulgado específicamente subintervalos tales como de 10 a 13, de 10 a 14, de 10 a 15, de 11 a 13, de 11 a 14, de 11 a 15, de 11 a 16, de 12 a 14, de 12 a 15, etc., así como los números individuales dentro de ese intervalo, por ejemplo, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16.
- 35 El al menos un agente reductor usado en la solución de precursor es un agente capaz de reducir los al menos un primer y/o segundo precursores metálicos. En algunas realizaciones el agente reductor de metales es inorgánico y en otras realizaciones el agente reductor de metales es un agente orgánico. Ejemplos no limitantes de dichos agentes reductores son borohidruro metálico, por ejemplo, como borohidruro de sodio y otros derivados de hidruro, como cianoborohidruro, ascorbato de sodio, hidroquinona y derivados de hidroquinona, hidrazina y derivados de hidrazina, como metilhidrazina y cualquier combinación de los mismos.
- 40 En algunas realizaciones, el al menos un agente reductor es dos o más agentes introducidos en la mezcla de reacción en el mismo momento o en momentos diferentes. En algunas realizaciones, los dos o más agentes reductores tienen una capacidad reductora diferente, el primero puede ser un agente reductor débil tal como ascorbato de sodio y el segundo puede ser un agente reductor fuerte tal como borohidruro metálico.
- 45 Como indica el proceso del procedimiento, después de la formación de la solución de precursor, la solución o una parte alícuota de la misma se dispone en al menos una porción de la superficie que se desea recubrir (que, opcionalmente, se ha pretratado) y se permite que se forme una película fina en la misma. Para permitir la deposición de la solución de precursor con un espesor controlado y uniforme en la superficie pueden usarse distintas técnicas dependiendo del tamaño de la superficie, su estructura, viscosidad de la solución (derivada, por ejemplo, mediante la concentración de tensioactivo específico), la temperatura de la solución de precursor y otros parámetros, tal como debe saber un experto en la técnica. En general, para soluciones de tensioactivo inferiores (baja viscosidad) que contienen el 5-15 % de tensioactivo (p/p) puede usarse recubrimiento mediante pulverización, usando, por ejemplo, un sistema de recubrimiento por pulverización que tenga un nebulizador a alta presión y un soporte de sustrato controlado por temperatura. Dichas soluciones de precursor también pueden aplicarse en la superficie usando la tecnología de impresión por chorro de tinta y la técnica de impresión por rodillo conocidas en la técnica. Para concentraciones de tensioactivo superiores de más del 15 % (p/p), son también adecuadas las
- 50
- 55

técnicas de depósito por goteo, recubrimiento por inmersión y por rotación y técnicas de impresión con rodillo para cubrir superficies grandes.

5 El espesor de la película fina depende de la viscosidad, determinada mediante la concentración de tensioactivo y la temperatura, de la solución de precursor. No obstante, el espesor aplicado que se usa típicamente es de entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ .

10 La superficie de un sustrato o un objeto en la que se forma la película fina según el procedimiento de la presente invención puede ser de cualquier sustrato u objeto rígido o flexible. El sustrato puede ser claro (transparente, cualquier grado de transparencia) u opaco. La superficie puede ser de naturaleza hidrófoba o hidrófila (o de cualquier grado de hidrofobicidad/hidrofilicidad o una superficie que puede cambiarse entre los dos estados). La superficie puede ser una superficie orgánica o inorgánica tal como una superficie de silicio (tal como una oblea estándar de silicio pulida), una superficie de sílice fundida (tal como una ventana de sílice fundida estándar pulida hasta calidad óptica), una superficie de carbono (tal como un grafito pirolítico muy orientado), una superficie de una lámina de polímero relativamente lisa (tal como una película de transparencia de fotocopiadora de policarbonato y una capa de polímero semiconductor que comprende la capa activa de un diodo emisor de luz orgánico compuesto por, por ejemplo, MEH-PPV o poliacetileno dopado) y cualquier otra superficie.

15 La superficie puede ser la totalidad de la superficie o una porción de la misma. La porción (región) de la superficie del sustrato que se desea recubrir puede ser de cualquier tamaño y estructura, la porción puede ser continua o estar compuesta por subregiones no continuas en la superficie. En algunas realizaciones, la superficie del sustrato es sustancialmente bidimensional. En otras realizaciones, la superficie es la de un objeto tridimensional. En otras realizaciones, la al menos una porción de la superficie del sustrato (u objeto) es la totalidad de su superficie.

20 Una vez se ha cubierto la superficie, parcial o totalmente, con una película fina de la solución de precursor, se deja que se seque. A diferencia de procedimientos de la técnica, el secado de la película fina producida mediante el procedimiento de la presente invención no requiere una temperatura alta. En algunas realizaciones, la película fina de la invención se deja secar a temperatura ambiente, es decir, entre 25-27  $^{\circ}\text{C}$ . En otras realizaciones, el secado se realiza a una temperatura que no supera 40  $^{\circ}\text{C}$ . En otras realizaciones, el secado se realiza a una temperatura de entre 27-40  $^{\circ}\text{C}$ . En otras realizaciones más, el secado se realiza a una temperatura de entre 35-40  $^{\circ}\text{C}$ .

25 El periodo de secado no supera, típicamente, 60 minutos. En algunas realizaciones, la película fina se seca en un periodo de entre 30-60 minutos, en otras realizaciones, entre 30-45 minutos y en otras realizaciones en un periodo de hasta 30 minutos (por ejemplo, 1, 5, 7, 10, 15, 17, 20, 22, 25, 27 minutos o cualquier periodo entre dichos valores).

30 En algunas realizaciones, la formación de nanohilos puede inducirse (iniciarse), acelerarse o, en general, controlarse (controlando la morfología de los nanohilos, su formación, su longitud, relación de aspecto, formación de haces, acelerando su formación, deteniendo su formación, etc.) irradiando la película de la solución de precursor (en al menos una porción de la superficie del sustrato) con luz ultravioleta (UV). En algunas realizaciones, la película se irradia con una luz UV a 254 nm (por ejemplo, lámpara de mercurio). La duración de la exposición puede ser de unos pocos segundos a unas pocas horas, dependiendo del espesor de la película, la concentración del tensioactivo, la temperatura de la película, el tamaño del sustrato y otros factores.

35 En algunas realizaciones, la película se expone a una lámpara de mercurio de 100 W, en algunas realizaciones, durante 1-30 minutos.

40 El procedimiento de la invención puede ser compatible con técnicas de deposición a gran escala, tales como impresión rodillo a rodillo. El procedimiento puede permitir un mejor control de las dimensiones y las densidades del nanoalambre, así como la reducción de la población residual de nanopartículas esféricas que es perjudicial para las propiedades de transmisión óptica de las películas. Debido a la direccionalidad de los haces de nanohilos de la invención, como se divulgará más adelante en el presente documento, estos pueden alinearse usando diversas técnicas de alineamiento que se usan para cristales líquidos, tales como el uso de campos externos o fuerzas de cizallamiento. Dichos haces de nanohilos alineados pueden usarse para futuros circuitos nanoelectrónicos.

45 La solución acuosa (por ejemplo, la solución, emulsión o dispersión acuosa de precursor homogénea) que se usa en el procedimiento de la invención comprende al menos un precursor metálico (por ejemplo, al menos una sal de un metal seleccionado de entre oro, plata, cobre, paladio, platino o una mezcla de los mismos), al menos un tensioactivo y al menos un agente reductor, en la que la concentración del al menos un tensioactivo en dicha solución es al menos el 5 % (p/p) y en la que cada uno de los componentes es como se ha definido anteriormente en el presente documento.

50 En algunas realizaciones, la concentración del al menos un tensioactivo es superior al 5 %, en algunas realizaciones superior al 10 %, en otras realizaciones más superior al 15 % y en otras realizaciones más la concentración es superior al 20 %. En algunas realizaciones adicionales, la concentración de tensioactivo es como máximo el 30 %. En realizaciones adicionales, la concentración de tensioactivo se encuentra entre el 7,5 y el 21 %.

55 En algunas realizaciones, el medio es agua, preferentemente agua pura, por ejemplo bidestilada, tridestilada o

ultrapura. En algunas realizaciones, el al menos un precursor metálico es oro y/o plata.

En otras realizaciones más, la solución (por ejemplo, la solución de precursor) que se usa en el procedimiento de la invención está a una temperatura a la que la solución es sustancialmente homogénea. Dicha temperatura, como se ha divulgado anteriormente, puede ser temperatura ambiente o una temperatura superior.

- 5 Tal como se usa en el presente documento, el procedimiento de la invención puede incluir etapas o ingredientes o partes adicionales, solo si las etapas, ingredientes o partes adicionales no modifican las características básicas y novedosas del procedimiento reivindicado.

10 Como se usan en el presente documento, las formas del singular "un", "uno" y "el/la" incluyen referencia al plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, la expresión "un precursor metálico" o "al menos un precursor metálico" puede incluir independientemente una pluralidad de precursores metálicos, incluidas mezclas de los mismos.

15 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "**nanoalambre metálico**" se refiere a un alambre metálico continuo que comprende uno o más metales elementales, una aleación metálica de los mismos y, en algunas realizaciones, un compuesto metálico, por ejemplo, un óxido metálico de los mismos. El diámetro transversal del nanoalambre metálico es inferior a 100 nm. En algunas realizaciones, el diámetro transversal es inferior a 50 nm, en otras realizaciones inferior a 10 nm y en otras realizaciones el diámetro se encuentra entre 2-10 nm, o 2-9 nm, o 2-8 nm, o 2-7 nm, o 2-6 nm, o 2-5 nm, o 2-4 nm, o 3-5 nm.

20 El nanoalambre metálico tiene una relación de aspecto (la relación entre la longitud del nanoalambre y su anchura) superior a 100, en algunas realizaciones superior a 500 y en otras realizaciones superior a 1000. Tal como se usa en el presente documento, "relación de aspecto alta" se refiere a una relación de aspecto superior a 100.

En algunas realizaciones, los nanohilos metálicos son de un metal seleccionado de entre oro, plata, cobre, níquel, paladio o combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, los nanohilos metálicos son de oro y plata.

25 Como se ha expuesto anteriormente, el procedimiento de la invención proporciona la preparación de una **película de nanohilos** conductora que comprende una pluralidad de dichos nanohilos metálicos. En algunas realizaciones, la película de nanohilos comprende una pluralidad, es decir, al menos dos, nanohilos metálicos dispuestos en la película como nanohilos separados distribuidos aleatoriamente y que tienen una disposición espacial aleatoria, y/o en grupos o haces de dos o más nanohilos, teniendo todos los nanohilos del haz sustancialmente la misma disposición espacial y dirección. Los nanohilos independientes o haces de los mismos también pueden adquirir la forma de una malla, es decir, una formación de nanohilos metálicos poco espaciados y que se cruzan aleatoriamente, siendo dicha malla conductora en su totalidad, es decir, en cualesquiera dos puntos arbitrarios de la misma.

30

Debido a que la película de nanohilos comprende un número suficiente de nanohilos metálicos, la conductividad eléctrica se observa con percolación de carga eléctrica de un nanoalambre metálico a otro. La película de nanohilos tiene, por lo tanto, conductividad eléctrica.

35 Como reconocerá un versado en la técnica, la conductividad indicada es una conductividad eléctrica metálica o conductividad eléctrica ohmica, es decir, que muestra curvas de corriente/voltaje lineales. En algunas realizaciones, la conductividad de la película no supera 1000 Ohm cuadrado.

40 La película de nanohilos tiene adicionalmente una transparencia alta a la luz debido al relleno de bajo volumen del metal en la película, es decir, la ocupación de, en general, solo un área superficial pequeña por parte de los nanohilos. La película de nanohilos es transparente entre 400-800 nm. En algunas realizaciones, la transmisión de la luz de la película de nanohilos es al menos el 75 % y puede ser de hasta el 98 %. En algunas realizaciones adicionales, la transmisión se encuentra entre el 75-85 %.

La invención también proporciona un dispositivo que comprende una película preparada según el procedimiento de la invención.

45 Los alambres metálicos y las películas de nanohilos conductoras preparadas según la invención pueden fabricarse en, sustancialmente, cualquier dispositivo que pueda usar dichas nanoestructuras o artículos asociados con las mismas. Dichas nanoestructuras y artículos de la invención pueden usarse en una diversidad de aplicaciones, tales como sensores (como sensores electroquímicos, sensores mecánicos, sensores electromecánicos), etiquetas o sondas, electrodos (como electrodos transparentes), conmutaciones, transistores, pantallas, células fotovoltaicas y otros dispositivos optoelectrónicos.

50

Las propiedades estructurales, químicas y electrónicas del nanoalambre metálico o película especificados pueden usarse en el diseño y la fabricación de una diversidad de dichos dispositivos. Para algunas aplicaciones, los nanohilos metálicos o películas están integrados en un componente funcional de un dispositivo para usar, en algunos ejemplos no limitantes, en dispersión Raman potenciada en superficie, guía de ondas, biomarcado y biodetección óptica a escala de sublongitud de onda, particularmente cuando los nanohilos están compuestos por

55

metales oro y/o plata.

5 Para otras aplicaciones, los nanohilos metálicos y la película que comprende los mismos preparada según la invención, pueden funcionalizarse adicionalmente para impartir a la película determinadas propiedades de superficie. La funcionalización de la película de nanohilos conductora preparada según la invención puede realizarse mediante la funcionalización de los nanohilos metálicos o mediante la funcionalización de las superficies exteriores de la película.

10 Por lo tanto, la invención proporciona una estructura de electrodo que comprende una película eléctricamente conductora preparada según la invención que comprende una pluralidad de nanohilos eléctricamente conductores sobre un sustrato, que puede ser, o no, ópticamente transparente. En algunas realizaciones, la estructura de electrodo está configurada como un fotocátodo. En otras realizaciones, el sustrato es ópticamente transparente. La película que comprende dicha pluralidad de nanohilos eléctricamente conductores preparada según la invención puede ser una porción de un sustrato.

La invención también proporciona una estructura de fotocátodo que comprende un sustrato ópticamente transparente que tiene una capa formada por una disposición (por ejemplo, una malla) de los nanohilos conductores.

15 También se proporciona un electrodo ópticamente transparente, electrodo que comprende una capa conductora, según la invención, formada por una disposición de los nanohilos conductores sobre un sustrato ópticamente transparente.

20 La invención también proporciona un dispositivo electrónico que comprende un conjunto de electrodos en el que al menos uno de los electrodos comprende una capa conductora compuesta por una disposición de nanohilos conductores preparada según la invención sobre el sustrato. En algunas realizaciones, el dispositivo electrónico está configurado y puede operar como un marcador (por ejemplo, patrón aleatorio único de alambres que tienen una distribución/un perfil único de campo eléctrico y/o magnético a lo largo del sustrato), un sensor (fotodetector), un conmutador (transistor) y otros dispositivos relacionados. El conjunto de electrodos puede seleccionarse de entre un diodo, triodo, transistor, etc.

25 Por lo tanto, se proporciona un dispositivo transistor en el que al menos uno de los electrodos de fuente, de drenaje y de puerta comprende la capa eléctricamente conductora de los nanohilos conductores preparada según la invención, sobre un sustrato.

30 También se proporciona un dispositivo transistor, dispositivo que comprende una puerta en una estructura aislante que tiene un sustrato eléctricamente aislante que porta una capa conductora de nanohilos eléctricamente conductores preparada según la invención.

La presente invención también proporciona un dispositivo de pantalla electroluminiscente que comprende una estructura de sustrato luminiscente que tiene una capa de nanohilos conductora preparada según la invención.

35 Para algunas aplicaciones puede ser necesario embeber la película de nanohilos en una matriz sólida, extendiendo porciones de los nanohilos desde la matriz para permitir el acceso a una red conductora. Dicha matriz puede proporcionar protección a los nanohilos frente a factores adversos tales como corrosión y abrasión. La matriz también puede ofrecer propiedades mecánicas a la capa de nanohilos conductora.

40 Adicionalmente, pueden usarse capas potenciadoras del rendimiento para mejorar adicionalmente las características de la película de nanohilos. Esto, por ejemplo, puede lograrse introduciendo capas adicionales en la estructura conductora transparente de la invención. Por lo tanto, en otras realizaciones, la invención también proporciona un conductor transparente de múltiples capas que comprende la película de nanohilos conductora preparada según la invención y al menos una capa adicional seleccionada de entre una capa antirreflectante, una capa antideslumbrante, una capa adhesiva, una capa de barrera y un recubrimiento protector.

45 Por lo tanto, la invención proporciona un conductor transparente que comprende un sustrato y una película conductora en al menos una porción de una superficie de dicho sustrato, comprendiendo la película conductora una pluralidad de nanohilos metálicos tal como se divulgan en el presente documento, y opcionalmente al menos una capa mejoradora del rendimiento, tal como se divulga.

En algunas realizaciones, la película conductora de nanohilos se usa para múltiples conductores en un chip de circuito integrado.

50 Para determinadas aplicaciones, la película de nanohilos puede tratarse, durante la fabricación o después de que se haya formado, con un tensioactivo polimérico tal como un tensioactivo polimérico catiónico, para conferir a los nanohilos o a la película como un todo una estabilidad física aumentada. En algunas realizaciones, el tensioactivo polimérico es poli(cloruro de dialilmetilamonio). Alternativamente, pueden usarse monómeros polimerizables, tales como estireno, que pueden polimerizarse después del secado de la película y la formación de nanohilos usando una solución iniciadora de la polimerización



Se apreciará que determinadas características de la invención, que se describen como realizaciones diferentes por claridad, también pueden proporcionarse en combinación en una única realización. A la inversa, diversas características de la invención que se describen, por brevedad, en el contexto de una única realización, también pueden proporcionarse por separado o en cualquier combinación adecuada o, si es adecuado, en cualquier otra realización de la invención descrita.

### Breve descripción de las figuras

Con el fin de entender la invención y ver cómo puede llevarse a cabo en la práctica, se describirán ahora realizaciones, solo a modo de ejemplo no limitante, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

Las **Fig. 1A-1B** son imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM) de una solución de crecimiento seca que contiene el 7,5 % de CTAB depositada sobre una rejilla de cobre recubierta con carbono después de lavado de la mayor parte del CTAB con agua y etanol.

Las **Fig. 2A-2B** son imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de películas finas preparadas a partir de una solución de crecimiento al 7,5 % depositada sobre sustratos (**Fig. 2A**) de sílice fundida y (**Fig. 2B**) de Si con óxido nativo de 10 x 10 mm.

La **Fig. 3** presenta una curva de transmisión de luz visible de una película depositada a partir de una solución de CTAB al 7,5 % sobre un sustrato de sílice fundida. La película tiene una resistencia de  $\sim 500 \Omega$  cuadrado.

La **Fig. 4** representa una película preparada según un procedimiento de la técnica.

Las **Fig. 5A-5D** son imágenes TEM de películas de nanohilos depositadas sobre rejillas recubiertas con carbono:

Las **Fig. 5A-5B** muestran TEM obtenidas a partir de una solución 0,25 M de CTAB. La inserción de la **Fig. 5A** muestra la uniformidad de la película de nanohilos sobre un área microscópica ( $>100 \mu\text{m}^2$  de área).

Las **Fig. 5C-5D** muestran TEM obtenidas a partir de una solución 0,6 M de CTAB. La inserción de la **Fig. 5C** muestra un caso en el que la concentración de iones plata era demasiado baja con respecto a la concentración de CTAB 0,6 M y los segmentos nucleados pequeños no pudieron conectarse.

La **Fig. 6** muestra una imagen SEM de una parte típica de  $3 \times 4 \mu\text{m}^2$  de una película de nanohilos preparada sobre un sustrato de silicio de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  y lavada con etanol al 70 %.

Las **Fig. 7A-7D** muestran una imagen SEM de haces de nanohilos, una configuración de medición típica y curvas de corriente-voltaje:

La **Fig. 7A** muestra la medición de corriente-voltaje para la imagen SEM mostrada.

La **Fig. 7B** de medición de conductancia del haz de nanohilos usando nanosondas de wolframio limpio en el sistema Zyvx S100.

La **Fig. 7C** muestra una configuración de medición típica con la película de nanohilos depositada sobre un sustrato de silicio prediseñado con electrodos de oro.

La **Fig. 7D** muestra curvas de corriente-voltaje medidas con diversos espaciamientos entre electrodos como se indica en la leyenda.

Las **Fig. 8A-8C** muestran la curva de transmisión de luz visible de una película de nanohilos, flexión del sustrato PET recubierto con una película de nanohilos y la tabla periódica tal como se observa a través de una película de PET.

La **Fig. 8A** muestra una curva de transmisión de luz visible de una película de nanohilos depositada sobre un sustrato de sílice fundida con una resistencia laminar de  $200 \Omega/\text{cuadrado}$ .

La **Fig. 8B** demuestra que la flexión de un sustrato de PET de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  recubierto con una película de nanohilos a un radio de curvatura de  $\sim 1,5 \text{ cm}$  mantiene una resistencia laminar de  $\sim 100 \Omega/\text{cuadrado}$ .

La **Fig. 8C** representa una tabla periódica tal como se observa a través de la misma película de PET que tiene  $\sim 80-85 \%$  de transmisión óptica en el intervalo visible. Las tiras brillantes son líneas de pintura de plata usadas para estimar la resistencia laminar. La esquina superior derecha está exenta de película.

### Descripción detallada de realizaciones

#### Procedimientos experimentales generales

La preparación de películas de malla de nanohilos metálicos de relación de aspecto alta con alta conductividad, flexibilidad y transparencia se basó en la formación in situ de los nanohilos que tiene lugar después de la deposición de una película fina de solución de precursor sobre la parte superior de un sustrato de elección.

5 Los nanohilos de oro-plata se hicieron crecer en una película fina secante que contenía una concentración de tensioactivo catiónico alta que formó una fase de plantilla cristalina líquida para la formación de una red de nanohilos. Las películas de red de nanohilos eran uniformes en áreas macroscópicas (escala de  $\text{cm}^2$ ) y en una diversidad de sustratos. Estas películas, que miden solo pocos nanómetros de espesor se caracterizaron por resistividades laminares bajas, en el intervalo de 60-300  $\Omega/\text{cuadrado}$ , al formarse, y una transparencia alta, comparable a películas de óxido de estaño e indio (ITO).

10 Un procedimiento de preparación de las películas de malla de nanohilos metálicos comienza con la preparación de una solución de tensioactivo relativamente concentrada que tiene al menos el 5 %, o al menos el 7,5 %, o del 5 % al 30 %, o del 5 % al 21 %, o del 7,5 % al 21 % (p/p) de un tensioactivo tal como bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en agua ultrapura. El procedimiento publicado anteriormente [9, 10] tiene solo el 1,6 % de CTAB. Dichas altas concentraciones requieren el calentamiento de la solución para producir una fase de microemulsión uniforme de la mezcla de tensioactivo/agua.

15 Se añadió una solución de ácido cloroáurico a esta emulsión para proporcionar una concentración de precursor de Au final de entre 1 y 4 mM y se añadió una concentración más elevada de ascorbato de sodio a una concentración de 40 a 60 veces superior a la concentración de oro. La iniciación del procedimiento de deposición de metal tiene lugar añadiendo una solución de  $\text{AgNO}_3$  concentrada a la solución preparada a 30-40  $^\circ\text{C}$ , con agitación, hasta una  
20 concentración final de plata 2 veces superior a la de oro. Los iones plata añadidos se redujeron mediante los iones ascorbato y cuando se formaron semillas metálicas de plata pequeñas, la reducción de iones oro por el ascorbato se catalizó y comenzaron a crecer las nanoestructuras metálicas. Inmediatamente después de la adición de plata se extiende sobre el sustrato de elección una película fina de la solución mediante deposición por goteo, recubrimiento por inmersión o recubrimiento por rotación. El espesor de dicha película depende de la viscosidad (determinada mediante la concentración de tensioactivo y la temperatura) y las condiciones de aplicación y se midió para que  
25 fuera de entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ . Después, la película se secó, en algunos casos disponiendo el sustrato bajo un calentamiento suave con una lámpara a 35-40  $^\circ\text{C}$  hasta que la película estuvo totalmente seca, después de aproximadamente 10 minutos.

30 Para los estudios de microscopía de las películas secadas, la mayor parte del tensioactivo se retiró por lavado con diversos disolventes. Para las mediciones de la conductancia, fue suficiente un lavado rápido con etanol para permitir un contacto eléctrico bueno, bien a electrodos prefabricados modelados sobre el sustrato o a electrodos modelados por deposición de película posterior, bien mediante evaporación del metal o bien aplicando pintura de plata sobre la película.

35 En otro procedimiento según la invención, la solución acuosa se formó en primer lugar preparando una solución de tensioactivo relativamente concentrada que tiene al menos el 5 %, o al menos el 7,5 %, o del 5 % al 30 %, o del 5 % al 21 %, o del 7,5 % al 21 % (p/p) de un tensioactivo tal como bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en agua ultrapura. Se añadió una solución de ácido cloroáurico a esta emulsión conjuntamente con una solución de  $\text{AgNO}_3$  concentrada, con agitación, hasta una concentración final de plata dos veces superior a la del oro. Después de unos pocos minutos, se añadió una solución de borohidruro de sodio, seguida por una solución de ascorbato de sodio.  
40 Los iones plata y oro en presencia del agente fuertemente reductor comenzó a sufrir una reducción, formando semillas metálicas de plata/oro; la reducción de iones oro y plata por el ascorbato se catalizó y las nanoestructuras metálicas comenzaron a crecer.

#### Ejemplo 1:

45 Se preparó una solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) al 8,3 % (p/p) calentando y agitando la mezcla de CTAB/agua a 50  $^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. A esta solución, a 40  $^\circ\text{C}$ , se añadieron 500  $\mu\text{l}$  de solución 25 mM de  $\text{HAuCl}_4$  y 425  $\mu\text{l}$  de solución de ascorbato de sodio 1,8 M recién preparada y se agitaron conjuntamente. Después, se añadieron con agitación 250  $\mu\text{l}$  de solución 100 mM de  $\text{AgNO}_3$ . La concentración final de CTAB en la solución de crecimiento de nanohilos era  $\sim 7,5\%$  30 segundos después de la adición de la solución de Ag, se detuvo la agitación y la solución se depositó sobre un sustrato y se dejó secar durante 15-45 minutos a 35-40  $^\circ\text{C}$ .

50 Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) revelaron redes de nanohilos metálicos de diferentes densidades de alambre y alambrada, dependiendo de la solución exacta y las condiciones de deposición, aplicadas uniformemente sobre los sustratos (Fig. 1 y 2). Los nanohilos tenían típicamente una anchura de 3-5 nm y una longitud de varios micrómetros y en este caso estaban compuestos por el 85-90 % de oro y el 15-10 % de plata. También se observó una cantidad variable de estructuras metálicas no alargadas. La minimización de la concentración de dichas estructuras en las películas fue un factor clave para mejorar su transmisión óptica.  
55

Se obtuvieron películas de nanohilos a partir de soluciones que tenían concentraciones de hasta el 21 % de CTAB,  $\text{HAuCl}_4$  5 mM, ascorbato de sodio 0,2 M y  $\text{AgNO}_3$  10 mM. Estas soluciones de CTAB concentradas eran muy

viscosas y requirieron periodos de mezclado y calentamiento más largos para preparar una solución homogénea de las mismas. Con dichas soluciones de crecimiento fue fácil recubrir los sustratos mediante un sencillo recubrimiento por inmersión.

La composición del sustrato no tuvo influencia en los resultados finales ya que la concentración de tensioactivo alta aseguraba una humectación apropiada de superficies, bien hidrófobas o bien hidrófilas. Hasta ahora, el procedimiento produjo resultados similares en sustratos de silicio, sílice fundida, policarbonato y carbono. Las diferencias entre diversos sustratos se debieron principalmente a efectos colaterales de la película de secado que fueron más sustanciales en casos de sustratos pequeños tales como rejillas TEM. El alto nivel de uniformidad y, por lo tanto, percolación de nanohilos, como se observa en las **Fig. 1** y **2**, pudo obtenerse usando el procedimiento descrito en la técnica [por ejemplo, en las **ref. 9** y **10**].

Las mediciones eléctricas, realizadas en varias escalas de longitud en diversas posiciones arbitrarias de los sustratos usando diversos tipos de contactos han mostrado una conductancia óhmica del orden de 100-500  $\Omega$ /cuadrado y el 75-85 % de transmitancia en el intervalo visible (**Fig. 3**), que es comparable a la de películas de óxido de estaño e indio (ITO). La conductividad estimada para alambres de Au/Ag fue del orden de la conductividad de oro en masa. Debe indicarse que una parte significativa de ~20 % de extinción observada en estos experimentos provino de la dispersión de la luz que el espectrofotómetro sencillo usado para estas mediciones podría no captar, mientras que en un dispositivo fotovoltaico de película fina se captaría la mayor parte de la luz dispersada. Por lo tanto, la luz transmitida total fue probablemente significativamente superior que la media observada de ~80 %.

Contrariamente a las películas de nanohilos metálicos preparadas mediante el procedimiento de la invención, las películas preparadas mediante los procedimientos de la técnica, particularmente los descritos en las referencias [9 y 10], no dan como resultado la formación de disposiciones de película de malla del tipo observado en la **Fig. 1** y divulgado en el presente documento. De hecho, y como se demuestra en la **Fig. 4**, el procedimiento publicado previamente produce típicamente una película de nanopartículas esféricas en vez de una película de nanohilos a concentraciones de tensioactivo y reactivo aumentadas. El procedimiento de la invención proporciona de forma reproducible películas de nanohilos metálicos.

#### Ejemplo 2:

Se preparó una solución que comprende tensioactivo bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), ácido cloroáurico, como precursor de oro con una proporción molar de 1:200 con respecto a la concentración de CTAB y ascorbato de sodio con una relación molar de 60:1 con respecto a la concentración de oro. Las soluciones de crecimiento de nanohilos tuvieron concentraciones de CTAB de 0,25 M y 0,6 M, significativamente superiores a la de 0,1 M usada por Murphy [12]. Además, la solución de crecimiento contenía una concentración relativamente alta de nitrato de plata, dos veces la concentración de los iones Au(III). Cuando se mezclaron conjuntamente los cuatro componentes a 35 °C, los iones oro se redujeron al estado Au(I), incoloro, formando un complejo  $[AuX_2]^-CTA^+$  (X=Cl, Br), pero la reducción adicional al estado metálico requirió la adición de partículas de semillas metálicas catalíticas. De forma similar, los iones plata formaron un complejo AgBr-CTAB.

Como alternativa, se disolvió una pequeña cantidad de borohidruro de sodio en agua (por ejemplo, el 0,001-0.0001 %) a la solución de precursor con el fin de iniciar la reducción en esta solución. La cantidad de borohidruro fue suficiente para reducir hasta el 0,02 % de los iones metálicos en forma de partículas de semillas metálicas pequeñas que catalizaron la reducción del resto de los iones metálicos por el ascorbato. Inmediatamente después de la adición del borohidruro, la solución se depositó como una película fina, ~100  $\mu$ m de espesor, sobre el sustrato de elección, que se mantuvo a ~35 °C y a una humedad relativa de ~50 % para el secado. La viscosidad de la solución depositada a 35 °C fue ~2 cP para la solución 0,25 M de CTAB y ~100 cP para la solución 0,6 M de CTAB.

La **Fig. 5** mostró los resultados de secado de las películas de solución de crecimiento sobre rejillas recubiertas de carbono de microcopía de transmisión electrónica (TEM) para muestras preparadas con dos concentraciones de CTAB: 0,25 M y 0,6 M. Debe indicarse que aparece un recubrimiento de nanohilos muy uniforme a través de la rejilla de 3 mm de diámetro para la muestra de CTAB 0,25 M. La mayor parte de los nanohilos surgió en forma de haces ondulados con un tamaño de haz característico de ~20 alambres, en el caso de la muestra de CTAB 0,25 M y dominios de nanohilos más gruesos para la muestra de CTAB 0,6 M (**Fig. 5C**). La imagen de alta magnificación (**Fig. 5D**) proporciona más información cuantitativa sobre la estructura de los haces de nanohilos; el diámetro medio de los nanohilos se encuentra en el intervalo de 2-2,5 nm, y el espaciado entre alambres es de ~2,5 nm, que es significativamente inferior a los 3,9 nm estimados para la bicapa de CTAB que cubre nanotubos de oro más espesos [13]. Esta diferencia puede deberse a un radio de curvatura más grande alrededor de los nanoalambres ultrafinos de la invención, lo que conduce a un empaquetamiento de bicapa diferente. Por lo tanto, parece que el metal se depositó en dominios de mesoestructura de tensioactivo ordenados localmente que se encontró previamente que tenían características cristalinas líquidas, probablemente cercanas a una fase hexagonal inversa. La densidad y la morfología de los haces de nanohilos varió con el espesor de la solución depositada, la temperatura de secado y la velocidad de secado (mediante control de la humedad relativa). Uno de los parámetros más importantes fue la concentración inicial de tensioactivo; cuando se aumentó a aproximadamente 0,6 M los dominios cristalinos líquidos fueron más gruesos que los formados a concentraciones más bajas (**Fig. 5C**), pero también con un número más grande de partículas esféricas que se formaron aparentemente a partir de las mesoestructuras tubulares. En el caso

de la concentración de CTAB más elevada, las mesoestructuras metálicas formadas tenían un parecido estrecho con los materiales mesoporosos basados en óxido.

Una inspección más profunda de una muestra con concentración de tensioactivo alta (0,6 M) y concentración de plata relativamente baja (4 mM, con respecto a la habitual de 6 mM) reveló regiones con nanohilos segmentados discontinuos (insertadas en la **Fig. 5C**) con un tamaño de segmento típico y separaciones del orden de unos pocos nm hasta ~30 nm. En consecuencia y sin desear adherirse a ninguna teoría, el proceso de formación de nanohilos comenzó con un número elevado de agrupamientos metálicos pequeños activados por la adición de borohidruro. Estas partículas metálicas pequeñas se atraparon aparentemente dentro de la estructura de plantilla de tensioactivo cuando la película se volvió progresivamente más concentrada con el secado. Durante el secado, los átomos metálicos adicionales se depositaron sobre las semillas mediante reducción catalítica de los iones metálicos por iones ascorbato. Se ha mostrado previamente para sílice mesoestructurada que se indujeron regiones de la mesofase ordenadas paralelamente a la superficie de contacto por proximidad a la superficie de contacto, como también parece ser el caso en la presente invención.

El procedimiento de la invención puede realizarse usando diversos sustratos diferentes tales como silicio, cuarzo y poli(tereftalato de etileno) (PET). La **Fig. 6** representa una imagen del microcopio electrónico de barrido (SEM) de la película como se ha divulgado anteriormente en el presente documento depositada sobre un sustrato de silicio de 10 x 10 mm<sup>2</sup> después de un lavado suave con una solución de etanol/agua al 70 %/30 %. En este caso no es posible resolver los nanohilos individuales y solo son observables la totalidad de los haces de los nanohilos recubiertos con CTAB.

Las mediciones de la conductancia de las películas de nanohilos se realizaron en diversas escalas de longitud (**Fig. 7**). En la escala más pequeña, se usaron sondas de wolframio agudas (500 nm de diámetro) en un sistema nanomanipulador Zyvex S100 para analizar haces de nanohilos individuales in situ, mientras se hacían imágenes con el SEM, tal como se muestra en la **Fig. 7A**. Con el fin de evitar una resistencia de contacto grande, las sondas de tungsteno se limpiaron químicamente en un solución de KOH y después se realizó un proceso de eliminación de la oxidación in situ en el SEM, lo que dio como resultado una resistencia sonda a sonda del orden de 10 Ω. Además, el sustrato con los nanohilos depositados se lavó concienzudamente con etanol/agua al 70 %/30 % y se expuso un periodo corto a plasma de oxígeno de poder reducido, lo que eliminó parte de la película de nanohilos además de recubrimiento de tensioactivo. Las curvas de corriente-voltaje de los haces de nanohilos eran óhmicas con unos valores de resistencia típicos en el orden de 1 kΩ/μm. Se realizaron diversas modificaciones sobre los haces de nanohilos aislados tal como se muestra en la inserción de la **Fig. 7A**. Asumiendo un haz promedio de 20 nanohilos y un diámetro de 2,5 nm, se obtuvo una resistividad de nanohilos estimada del orden de 10<sup>-7</sup> Ωm, que es aproximadamente 4 veces la resistividad de oro en masa. Considerando la desigualdad de la resistencia de contacto de alambre de sonda estimada y posible, este resultado es bastante consecuente con la resistividad de nanoalambre similar al oro en masa.

Además, las películas se depositaron sobre obleas de Si con una capa de óxido de 100 nm de espesor y electrodos de oro diseñados en la parte superior con espacios entre electrodos de 2-20 μm (**Fig. 7B**). Las resistencias de haces medidas en estos espacios, junto con las densidades de haz aparentes en la imágenes SEM, se usaron para estimar las resistencias laminares eficaces, que estaban en el intervalo de 100-300 Ω/cuadrado. También muestran un comportamiento óhmico inferior a 4 K. Las estimaciones aproximadas de nanohilos, anchura y longitud, que conectan los microelectrodos proporcionó resistividades de alambre que son del mismo orden que el oro en masa (~10<sup>-8</sup> Ω m). Esto indica que al menos parte de los nanohilos que crecieron dentro de las mesoestructuras CTAB se formaron en la parte inferior de la película de CTAB secada, formando un contacto eléctrico bueno con los electrodos de oro preformados. La microscopía óptica de campo oscuro confirmó que los haces de nanohilos estaban ubicados en la parte inferior de películas de CTAB secadas de ~5-10 μm de espesor.

Además, las películas de nanohilos se depositaron sobre sustratos de sílice fundida de 1 cm<sup>2</sup> (también de CTAB 0,6 M), se aplicó pintura de plata en dos líneas paralelas en los lados del sustrato y se midieron resistencias laminares del orden de 100 Ω/cuadrado después de lavado con etanol templado. En particular, se demostró la alta flexibilidad de la película (**Fig. 8B**) cuando tuvo lugar solo un aumento de hasta el 10 % en la resistencia laminar de ~100 Ω/cuadrado para una película depositada en un sustrato de PET de 20 x 20 mm<sup>2</sup> que se dobló con un radio de curvatura de ~1,5 cm. Después de relajar la flexión de la película, la resistencia laminar volvió a su valor original exacto, demostrando la alta flexibilidad de la película de nanohilos. Las películas depositadas sobre PET mostraron los resultados de resistividad más bajos, inferiores a ~60 Ω/cuadrado.

La extinción óptica de las películas se midió usando un espectrofotómetro estándar. En la **Fig. 8A** se presenta una curva de transmisión para una película con una transparencia relativamente alta y una resistencia laminar de 200 Ω/cuadrado. La transmisión de campo lejano típica de todas las muestra estuvo en el intervalo de 80-90 %. La extinción contenía un componente de dispersión grande que, en el caso de dispositivos fotovoltaicos, puede captarse con el dispositivo. Sin desear vincularse a ninguna teoría, las cantidades variables de partículas esféricas residuales, que tenían unos diámetros relativamente grandes con respecto a los nanohilos, pueden ser responsable de una parte sustancial de la extinción.

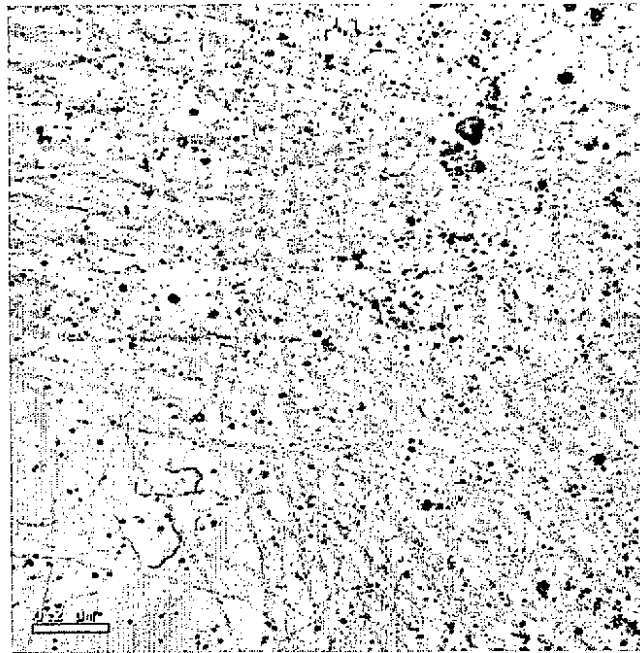
### 60 Ejemplo 3:

5 Como se ha indicado anteriormente, en algunos experimentos, antes de la adición del agente reductor (por ejemplo, ascorbato de sodio) a la solución de precursor de Au, se añade la solución de plata a la solución de precursor de Au y solo después se añade el agente reductor débil, por ejemplo, ascorbato de sodio. En dichas condiciones, no se induce la reducción del metal. Subsiguientemente, se añadió a la solución una concentración baja (por ejemplo, 1/100 de la del ascorbato de sodio o inferior) de un agente reductor más fuerte con respecto al ascorbato. Dicho agente reductor más fuerte debería tener un potencial de reducción ( $E_0$ ) de -0,5 V o más negativo. Ejemplos no limitantes son borohidruro de sodio, cianoborohidruro de sodio e hidrazina. La adición del agente reductor fuerte inició la reducción del metal en esta solución y la subsiguiente deposición de metal sobre el sustrato.

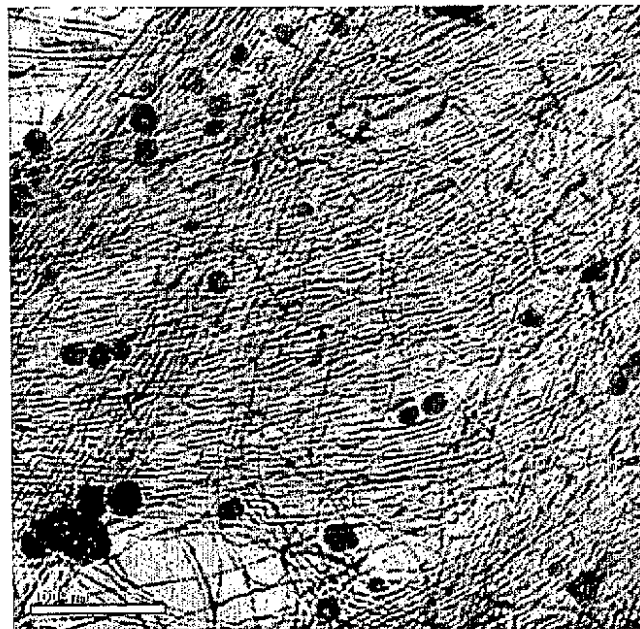
## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una película de nanohilos conductora en una superficie de un sustrato, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 (a) obtener una solución de precursor acuosa que comprende al menos un precursor metálico, al menos un tensioactivo y al menos un agente reductor de metales en la que la concentración del al menos un tensioactivo en dicha solución es al menos el 5 % (p/p);
- (b) formar una película fina de la solución de precursor en al menos una porción de una superficie de un sustrato; y
- 10 (c) permitir que dichos nanohilos se formen en dicha película fina, obteniendo de este modo una película de nanohilos conductora en al menos una porción de dicha superficie.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende la irradiación de la película fina de la solución de precursor en al menos una porción de una superficie de un sustrato con radiación ultravioleta.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha solución de precursor acuosa se prepara formando en primer lugar una solución de al menos un primer precursor metálico y al menos un tensioactivo a una temperatura que permite la disolución y añadiendo después al menos un agente reductor de metales y/o al menos un segundo precursor metálico.
- 20 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha solución de precursor acuosa se prepara formando en primer lugar una solución de al menos un primer precursor metálico, al menos un tensioactivo y al menos un agente reductor de metales a una temperatura que permita la disolución, y añadiendo después al menos un segundo precursor metálico.
- 25 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha solución de precursor acuosa se prepara formando en primer lugar una solución de al menos un primer precursor metálico, al menos un tensioactivo y al menos un segundo precursor metálico y al menos un agente reductor a una temperatura que permite la disolución y añadiendo después al menos un segundo agente reductor.
- 30 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho al menos un precursor metálico está en forma de un ión metálico o en una forma que se disocia dando un ión metálico en las condiciones de reacción.
7. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho al menos un precursor metálico se selecciona de entre precursores metálicos de oro, precursores metálicos de plata, precursores metálicos de paladio, precursores metálicos de cobre, precursores metálicos de níquel y precursores metálicos de platino.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho al menos un precursor metálico se selecciona de entre  $\text{HAuCl}_4$ ;  $\text{AgNO}_3$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .
- 35 9. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho al menos un precursor metálico es al menos un precursor metálico de oro.
10. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho al menos un precursor metálico es al menos un precursor metálico de plata.
- 40 11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un tensioactivo es al menos un tensioactivo catiónico, que comprende preferentemente al menos un grupo de amonio cuaternario.
12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicho al menos un tensioactivo se selecciona de entre bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), bromuro de didodecildimetilamonio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio, bromuro de didecildimetilamonio, en el que el contraión bromuro, como alternativa, puede ser un cloruro o un yoduro.
- 45 13. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho al menos un agente reductor de metales se selecciona de entre agentes reductores inorgánicos y orgánicos.
14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicho al menos un agente reductor se selecciona de entre borohidruro metálico, ascorbato metálico, hidroquinona y derivados de hidroquinona, hidracina y derivados de hidracina y cualquier combinación de los mismos.
- 50 15. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración del al menos un tensioactivo en dicha solución se encuentra entre el 5 % y el 21 % (p/p).
16. Un dispositivo que comprende una película preparada según el procedimiento de una cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 15.

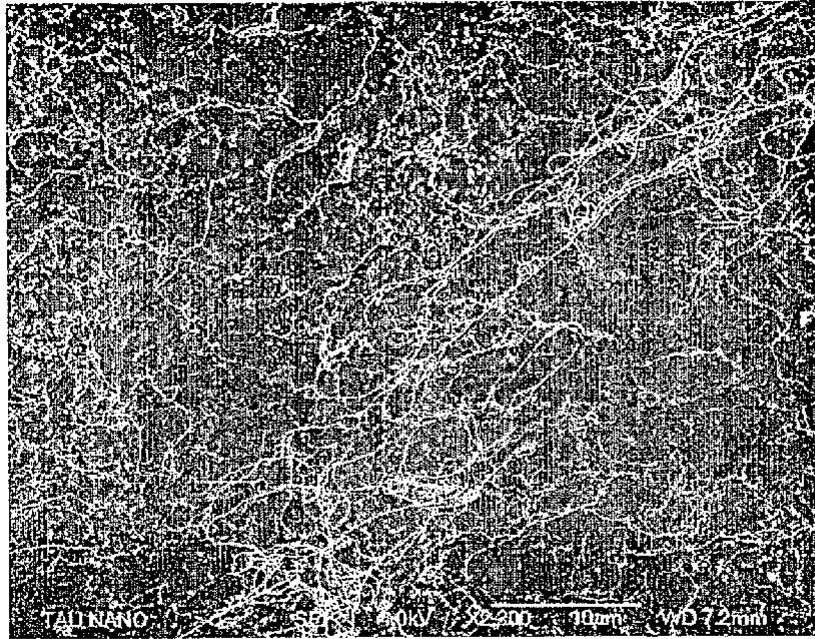


**Fig. 1A**

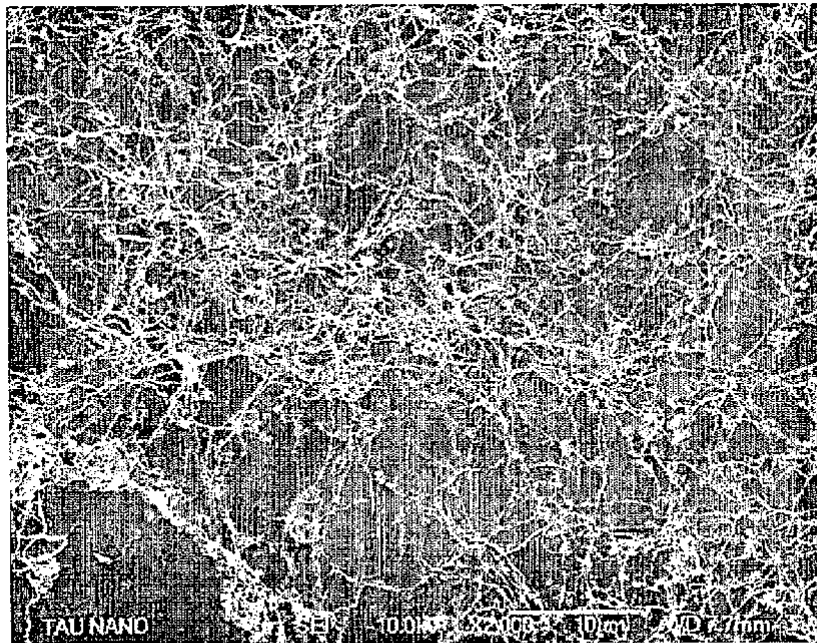


**Fig. 1B**





**Fig. 2A**



**Fig. 2B**

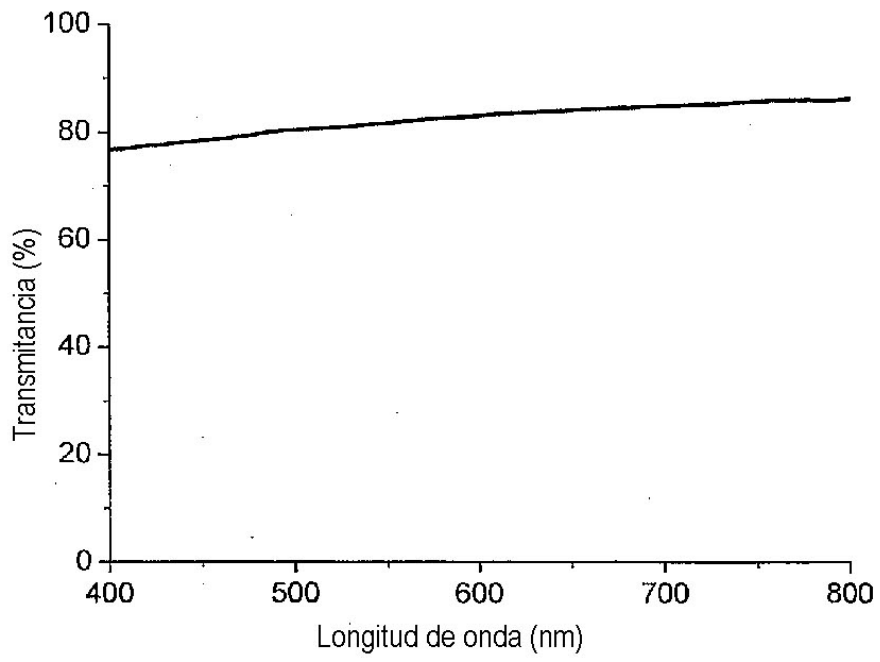


Fig. 3

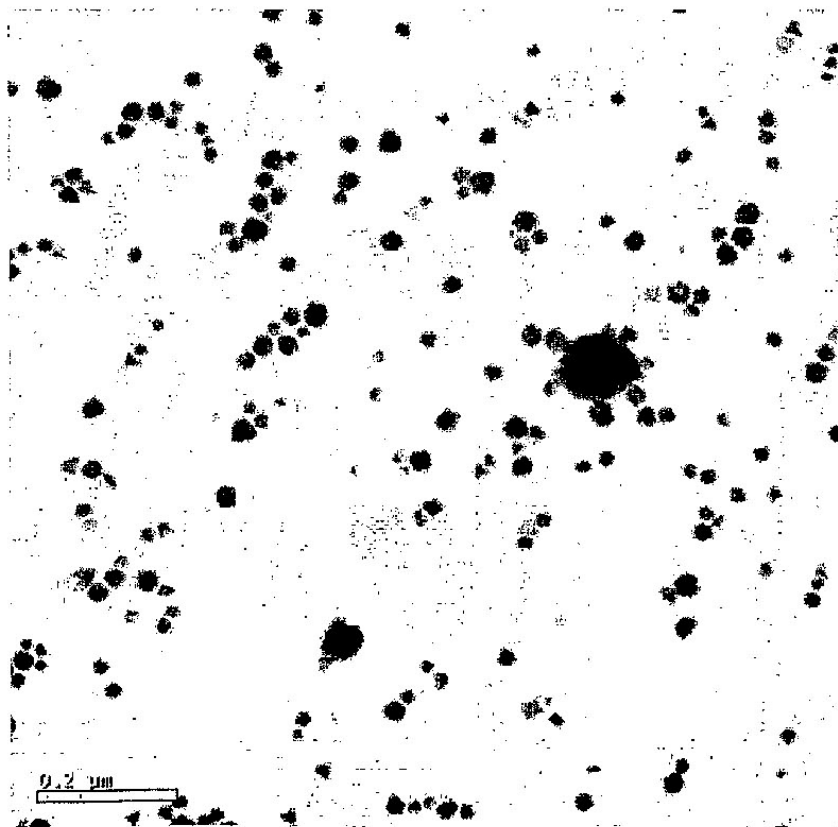
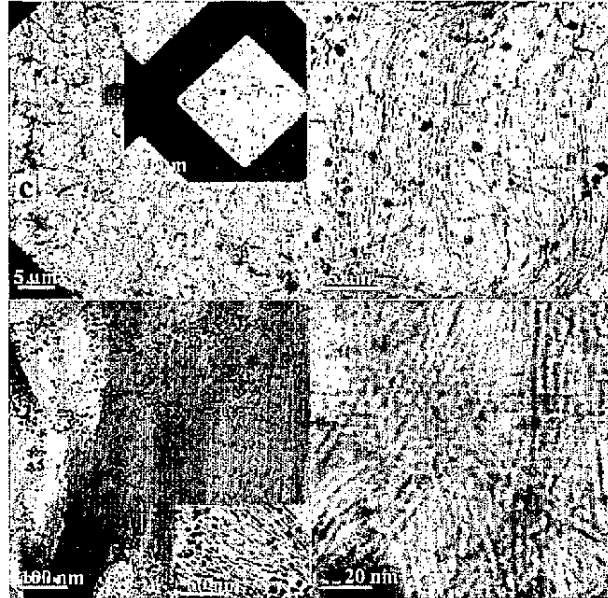


Fig. 4

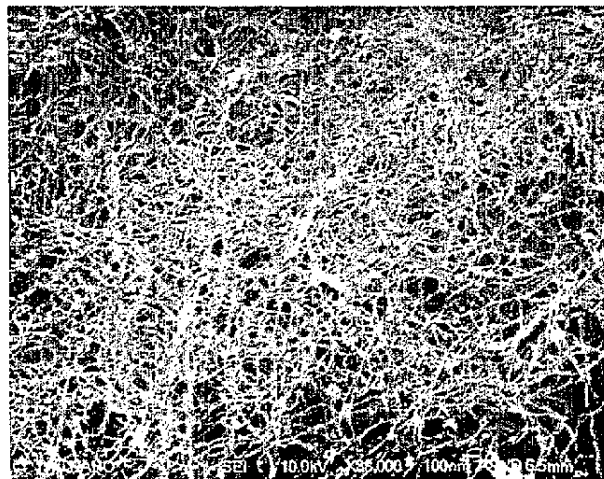
**Fig. 5A**

**Fig. 5B**



**Fig. 5C**

**Fig. 5D**



**Fig. 6**

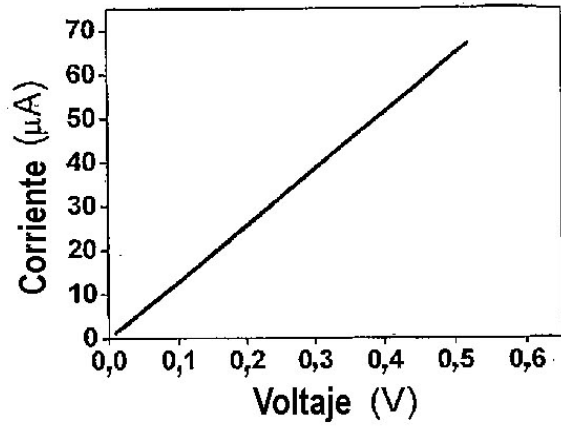


Fig. 7A

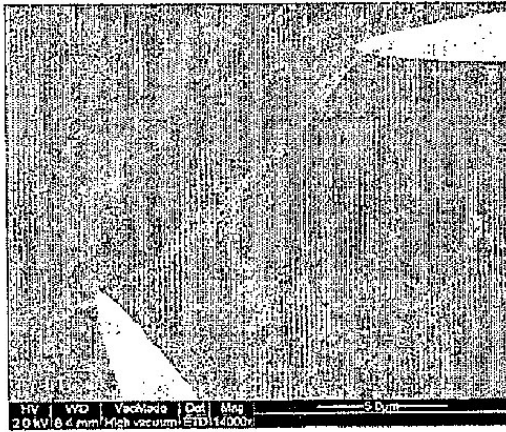


Fig. 7B

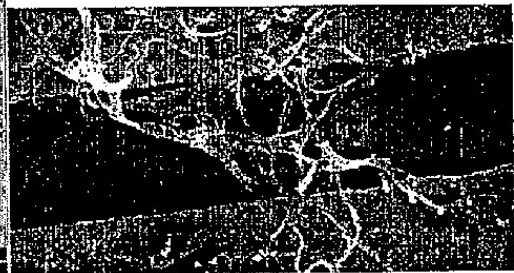


Fig. 7C

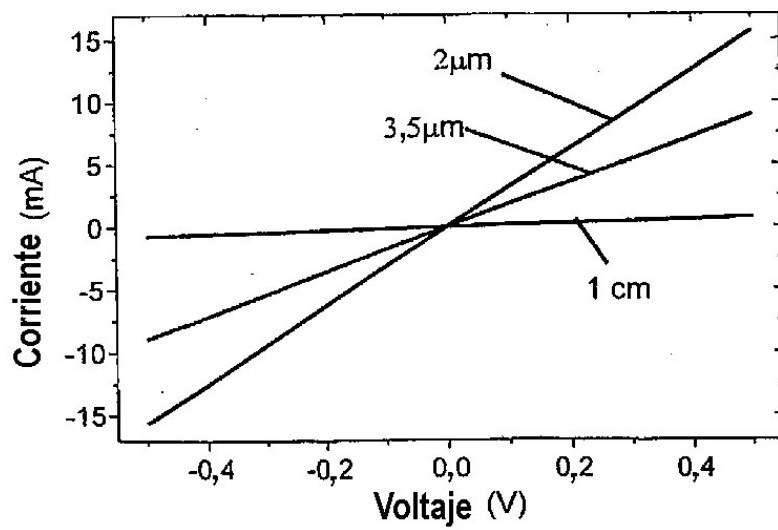


Fig. 7D

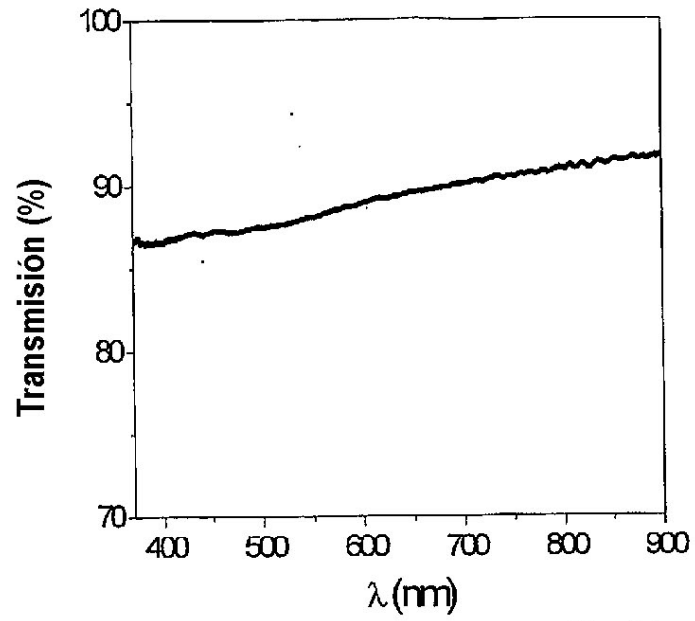


Fig. 8A



Fig. 8B



Fig. 8C