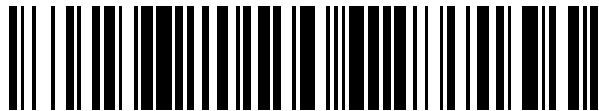


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 625**

21 Número de solicitud: 201431009

51 Int. Cl.:

**C23C 14/34** (2006.01)

**C23C 14/35** (2006.01)

12

## PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**04.07.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**05.02.2016**

Fecha de la concesión:

**07.11.2016**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**15.11.2016**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2015/070516**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)  
C/ Serrano, 117  
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**GARCÍA MARTÍN, José Miguel;  
PALMERO ACEBEDO, Alberto y  
ÁLVAREZ MOLINA, Rafael**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **RECUBRIMIENTOS DE METAL NEGRO PLASMÓNICO FABRICADO MEDIANTE DEPOSICIÓN  
POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA A INCIDENCIA RASANTE**

57 Resumen:

Recubrimientos de metal negro plasmónico fabricado mediante deposición por pulverización catódica a incidencia rasante.

La presente invención se refiere a materiales recubiertos donde el recubrimiento comprende nanoestructuras de un metal seleccionado de oro, plata, paladio, platino, rutenio, rodio, osmio, iridio, cobre, cromo y cualquiera de sus combinaciones, caracterizado porque más del 45% de las nanoestructuras tienen un diámetro inferior 10 a 50 nm, y la distribución de los diámetros de las nanoestructuras tiene una desviación estándar superior a 5 nm en el intervalo de 0 a 50 nm.

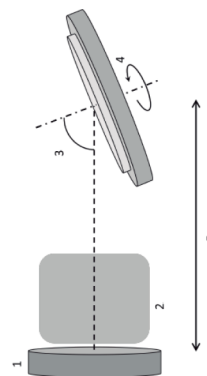


FIG. 1

ES 2 558 625 B1

**Recubrimientos de metal negro plasmónico fabricado mediante deposición por pulverización catódica a incidencia rasante**

**DESCRIPCIÓN**

5

La presente invención se refiere a recubrimientos de metal negro plasmónico que tienen aplicación en la fabricación de superficies para diversos dispositivos que implican la absorción de luz visible.

10

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

15

El método de extracción física de átomos de un blanco de metal masivo mediante plasmas se denomina pulverización catódica o *sputtering* en inglés. Es una técnica bien conocida desde hace décadas por crecer láminas delgadas muy compactas y con baja rugosidad. En esta técnica, un bloque sólido, también llamado blanco, de un metal determinado se coloca en el interior de un reactor o cámara de vacío con un gas inerte en su interior, como por ejemplo argón. Al inyectar una potencia electromagnética a través del blanco, se genera un plasma gaseoso, rico en iones energéticos, que pulverizan la superficie del bloque, emitiéndose átomos metálicos en una dirección preferentemente perpendicular al blanco, con energías cinéticas del orden de los 10 eV. Estos átomos, al llegar a una superficie en el interior del reactor paralela al blanco, denominada sustrato, se van acumulando y aglomerando, generando una película delgada. Dependiendo de la presión de argón en el reactor, se puede controlar la energía con la que dichos átomos llegan a la superficie. A altas presiones (por encima de 1 Pa en condiciones estándar), las colisiones en el interior del plasma son numerosas, por lo que los átomos llegan al sustrato con baja energía (décimas o centésimas de eV). A bajas presiones, sin embargo, la energía de llegada es muy similar a la de salida del blanco (régimen balístico), generando películas delgadas altamente compactas.

30

En los últimos años, la técnica de *sputtering* también se está empleando en geometrías de ángulo rasante, la llamada pulverización catódica a ángulo rasante (*sputtering at glancing angle*, también GLAD): el sustrato donde se van acumulando los átomos ya no se coloca paralelo al blanco, sino formando con éste un ángulo superior a 60°, lo que provoca que los átomos lleguen al sustrato preferentemente con incidencia oblicua. Esta configuración induce procesos de sombra en la superficie de

35

la capa delgada en crecimiento que generan estructuras, en principio, inclinadas. Sin embargo, si además el sustrato está rotando en torno a un eje perpendicular a su superficie, las estructuras producidas no están inclinadas, sino que crecen verticales, es decir, perpendiculares al sustrato.

5

Se entiende por metal negro al metal que presenta una gran absorción de luz en una región del espectro electromagnético. Siendo estrictos, el color negro sólo se da cuando esa gran absorción de luz tiene lugar en el rango visible (longitud de onda entre 400 y 750 nm), pero por analogía también se habla de metales negros a los que absorben en otros rangos espectrales (ultravioleta, infrarrojo, etc.).

10

El fundamento físico de la absorción de luz en estructuras metálicas a escala submicrométrica y nanométrica son las denominadas resonancias de plasmón localizado: excitaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción que aparecen para una determinada longitud de onda o color de luz incidente ( $\lambda_R$ ) que depende del material así como de las dimensiones y la forma de la estructura. Así, cuando iluminamos con luz blanca y recogemos la señal reflejada en la muestra en un analizador espectral, vemos que la componente con  $\lambda_R$  ha disminuido notablemente. Esto significa que una gran parte de la componente con  $\lambda_R$  se ha absorbido: se ha empleado en excitar los electrones de conducción, es decir, en producir la resonancia de plasmón localizado. Cuando se preparan superficies con estructuras metálicas que presentan una cierta distribución de tamaños, hay todo un conjunto de longitudes de onda que pueden resultar absorbidas, pues las estructuras más pequeñas presentarán su resonancia de plasmón a  $\lambda_{R1}$ , las siguientes en orden de tamaño la presentarán a  $\lambda_{R2}$  (con  $\lambda_{R2} > \lambda_{R1}$ ), etc., y así hasta las mayores que resonarán a  $\lambda_{RN}$ . Aunque esta fenomenología la puede presentar cualquier metal, son los metales nobles los más utilizados como metales negros, pues sus resonancias de plasmón son más intensas y presentan menos pérdidas que en los demás metales. Además dado que la plata se oxida en condiciones ambientales, el metal negro más estudiado es el oro negro.

15

20

25

30

Hasta la fecha, los recubrimientos de metal negro se habían fabricado mediante diversas técnicas:

35

- evaporación en presencia de atmósfera inerte (He o N<sub>2</sub>), que es el método más antiguo, los recubrimientos generados tienen una estructura percolativa

(nanoestructuras que percolan formando agregados o clústers) sobre la que se tiene poco control, y la gran absorción se produce en el infrarrojo;

- deposición electroquímica, que requiere que el sustrato de partida sea conductor, pues de otro modo no se puede llevar a cabo la electrodeposición. Además se generan residuos químicos;

- anodización de una capa previamente depositada, que al igual que el método anterior, necesita un sustrato conductor y genera residuos químicos;

- ataque con láser ultra-rápido de una capa previamente depositada, que es un proceso muy caro pues requiere emplear láseres muy específicos de femtosegundos, además de haber necesitado depositar previamente la capa que se va a nanoestructurar;

- fabricar matrices de nanoestructuras plasmónicas, como por ejemplo nanosurcos en una capa metálica, es un proceso inherentemente caro pues requiere de técnicas de nanolitografía (FIB, *e-beam*);

- fabricación de películas delgadas con nanopartículas mediante el denominado *jet-printing method*, que es una evaporación resistiva del material en un crisol, rodeado de un bobinado que se calienta al pasar una corriente, que luego viaja por una columna y sale por un pequeño orificio colimador. Es una técnica lenta para conseguir áreas extensas.

Asimismo, y aunque no sean recubrimientos conductores, conviene mencionar que se han empleado metamateriales para conseguir absorbentes de luz en el visible. En estos materiales siempre se combinan nanoestructuras metálicas con capas dieléctricas, p. ej., fabricando discos de oro por técnicas litográficas sobre multicapas, metal/dieléctrico o embebiendo nanopartículas metálicas en matriz dieléctrica.

Recientemente, la patente US20130183540A1 describe un método de fabricación en vacío de nanopilares metálicos con aplicación en SERS (del inglés, *Surface Enhanced Raman Scattering*), en la que las muestras presentan absorción superior al 80% en el intervalo entre 400 y 800 nm, preparadas mediante un sistema de evaporación asistida por cañón de electrones y empleando incidencia oblicua y rotación del sustrato. Sin embargo esta técnica no se puede escalar industrialmente, pues para que el calentamiento sea uniforme los crisoles que contienen el material de partida tienen pequeño diámetro (del orden de 1 cm), por lo que no se conseguiría fabricar un recubrimiento en área extensa.

La pulverización catódica de Au a incidencia rasante en régimen balístico se ha descrito en *Nanotechnology* 24 (2013) 045604 y en *Applied Physics Letters* 97, 173103 (2010), aunque sin rotación del sustrato en torno a la perpendicular a su superficie. Sin embargo los recubrimientos obtenidos no presentaban comportamiento  
5 de metal negro.

También se han obtenido nanoestructura con forma de zig-zag o helicoidal mediante pulverización catódica a incidencia rasante en régimen balístico con rotación del sustrato de Ti (*J. Mater. Res., Vol. 14, No. 4, Apr 1999*) y de Co o Ni (*J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 18, No. 4, 2000*).  
10

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención está dirigida a recubrimientos de metal negro plasmónico que tienen aplicación en la fabricación de superficies para diversos dispositivos que implican la absorción de luz visible, como intercambiadores de calor radiativo, materiales absorbentes de energía solar, electrodos en células fotovoltaicas, separadores para evitar efectos cruzados entre dispositivos ópticos, emisores de luz térmica, electrodos en biosensores, etc.  
15

20

Ante las técnicas mencionadas anteriormente, la técnica de pulverización catódica a incidencia rasante y con sustrato giratorio, posee numerosas ventajas:

- utiliza técnicas de vacío, por lo que no se generan residuos agresivos con el medio ambiente;
- 25 - es eficiente desde un punto de vista energético ya que la pulverización catódica permite la fabricación a temperatura ambiente y en un solo paso, es decir, no requiere ninguna deposición previa;
- se fundamenta en la técnica de pulverización catódica (*sputtering*), que se utiliza ampliamente en la industria y que permite el crecimiento del material nanoestructurado en grandes superficies y con bastante control de la morfología final;
- 30 - puede hacerse sobre cualquier tipo de sustrato (conductor, aislante, semiconductor, sensibles a la temperatura, etc.), lo que hace que la técnica de pulverización catódica a incidencia rasante y con sustrato giratorio sea mucho más versátil;
- la tasa de crecimiento del recubrimiento se puede controlar inyectando mayor o  
35 menor potencia electromagnética en el plasma, por lo que se puede utilizar industrialmente sobre grandes superficies y controlar, asimismo, el tiempo necesario

del procesado. Esta particularidad confiere a la técnica propuesta de un alto grado de escalabilidad con eficiencia controlada y bajo coste;

- mayor control del tamaño de las estructuras que se forman y reproducibilidad que en otras técnicas, como por ejemplo con láser.

5

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material recubierto donde el recubrimiento comprende nanoestructuras de un metal seleccionado de oro, plata, paladio, platino, rutenio, rodio, osmio, iridio, cobre, cromo y cualquiera de sus combinaciones, caracterizado porque:

10

más del 45% de las nanoestructuras tienen un diámetro inferior a 50 nm; la distribución de los diámetros de las nanoestructuras tiene una desviación estándar superior a 5 nm en el intervalo de 0 a 50 nm.

15

Que haya este porcentaje de nanoestructuras con diámetros inferiores a 50 nm y que la distribución de los diámetros de las nanoestructuras tenga la desviación estándar indicada provoca que el recubrimiento tenga comportamiento de metal negro plasmónico en el espectro visible. Es necesario que haya una distribución de diámetros con anchura notable para que haya resonancia en todo el intervalo de longitudes de onda del visible.

20

En una realización del primer aspecto de la presente invención se refiere el material recubierto donde está caracterizado porque:

más del 45% de las nanoestructuras tienen un diámetro inferior a 50 nm;

la distribución de los diámetros de las nanoestructuras tiene una desviación estándar superior a 5 nm en el intervalo de 0 a 50 nm; y

25

la altura media de las nanoestructuras está comprendida entre 50 y 250 nm.

30

Tal y como se puede ver en la micrografía de la figura 3, que es una vista superior de un recubrimiento de la invención, las nanoestructuras del recubrimiento tienen geometría cuasi circular. Por diámetro de las nanoestructuras se entiende por tanto el diámetro de dicho círculo.

35

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la distribución de los diámetros de las nanoestructuras tiene una desviación estándar entre 10 nm y 25 nm en el intervalo de 0 a 50 nm.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la distribución de los diámetros de las nanoestructuras tiene una desviación estándar entre 10 nm y 25 nm en el intervalo de 0 a 50 nm y la distribución de los diámetros de las nanoestructuras es una distribución asimétrica hacia la derecha en el intervalo de 0 a 50 nm. Esto quiere decir que los diámetros presentan una distribución de diámetros cuasi normal, con un máximo ligeramente por debajo de 25 nm.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el recubrimiento tiene una absorción superior al 60% en el intervalo de 400 nm a 700 nm del espectro electromagnético, preferiblemente el recubrimiento tiene una absorción superior al 75% en el intervalo de 400 a 500 nm del espectro electromagnético.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, las nanoestructuras forman un ángulo con el sustrato de entre 45° y 90°, preferiblemente forman un ángulo con el sustrato de entre 60° y 90° y aún más preferiblemente forman un ángulo con el sustrato de entre 75° y 90°. Es decir, las nanoestructuras son sustancialmente perpendiculares al sustrato.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, menos del 15% de las nanoestructuras tienen un diámetro mayor a 100 nm.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, donde la densidad de nanoestructuras está entre 80 y 300 nanoestructuras/ $\mu\text{m}^2$ , preferiblemente entre 160 y 250 nanoestructuras/ $\mu\text{m}^2$  y aún más preferiblemente la densidad está entre 170 y 230 nanoestructuras/ $\mu\text{m}^2$ .

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la altura media de las nanoestructuras es de 50 nm a 250, preferiblemente de 80 nm a 140 nm.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el metal se selecciona de oro, plata, paladio y platino, rutenio, rodio, osmio, iridio y cualquiera de sus combinaciones, preferiblemente el metal se selecciona de oro, plata, paladio, platino y cualquiera de sus combinaciones, más preferiblemente el metal es oro. Los metales nobles presentan resonancias de plasmón más intensas. Además los recubrimientos de oro presentan buena resistencia a la oxidación.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el recubrimiento presenta conductividad eléctrica. Sin limitarse por la teoría, esta propiedad del recubrimiento parece indicar que por debajo de las nanoestructuras hay una capa continua del metal.

5

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material recubierto tal y como se ha descrito anteriormente por pulverización catódica a ángulo rasante en superficies giratorias de un metal seleccionado de oro, plata, paladio, platino, rutenio, rodio, osmio, iridio, cobre, cromo y cualquiera de sus combinaciones;

10

donde el ángulo de inclinación del sustrato está entre 85° y 90°;

donde la presión del gas inerte es inferior a 0,5 Pa, preferiblemente la presión del gas es inferior a 0,4 Pa, más preferiblemente la presión del gas es inferior a 0,2 Pa; y

donde la deposición del metal tiene lugar en régimen balístico.

15

Por pulverización catódica a ángulo rasante en superficies giratorias se entiende el proceso físico de deposición en fase vapor en el que átomos de un blanco se arrancan mediante un plasma gaseoso y se depositan en un sustrato; por ángulo rasante se entiende que el ángulo de inclinación es superior a 75°; por superficies giratorias se entiende que el sustrato rota en torno a un eje perpendicular a su superficie.

20

Por sustrato se entiende el material a recubrir.

Por régimen balístico se entiende que los átomos viajan del blanco al material a recubrir con una direccionalidad preferente. Es necesario que los átomos lleguen al material a recubrir con una direccionalidad preferente bien definida para que se dé el fenómeno de sombreado atómico, necesario para que el recubrimiento presente nanoestructuras y no un recubrimiento continuo. Si la condición de régimen balístico no se cumple, los átomos sufren colisiones y llegan al material a recubrir por todas las direcciones, desapareciendo el fenómeno de sombreado atómico. Es rutinario para un experto en la técnica ajustar los parámetros para conseguir la deposición del metal en régimen balístico.

25

30

35

Por ángulo de inclinación del sustrato se entiende el ángulo definido entre la línea recta que va desde el centro del sustrato hasta la superficie del blanco y la perpendicular a la superficie del sustrato.



En una realización del segundo aspecto de la presente invención, la velocidad de rotación del material a recubrir es inferior a 20 rpm, preferiblemente la velocidad de rotación está entre 0,5 rpm y 15 rpm, más preferiblemente la velocidad de rotación está entre 1 rpm y 10 rpm (revoluciones por minuto).

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el cociente  $L/d$  es mayor a 2,5, preferiblemente mayor a 3,5, donde  $L$  es la distancia entre blanco y el material a recubrir y  $d$  es el diámetro del blanco.

La distancia entre blanco y el material a recubrir,  $L$ , está definida por la línea recta que va desde el centro del sustrato hasta la superficie del blanco (Fig. 1, 5). El límite inferior de  $L$  viene dado por la condición  $L/d > 2,5$  que asegura colimación del flujo de átomos. El límite superior viene dado por la distancia a partir de la cual los átomos disparados pierden su dirección inicial.  $L$  es menor de 45 cm, preferiblemente  $L$  es menor de 30 cm.

Por blanco se entiende el bloque metálico de oro, plata, paladio, platino, rutenio, rodio, osmio, iridio, cobre, cromo y cualquiera de sus combinaciones del cual se arrancan átomos.

Normalmente, el blanco tiene geometría circular. En los casos en los que no, por ejemplo, cuando el blanco tenga geometría cuadrada o geometría cilíndrica, por diámetro del blanco,  $d$ , se entiende el diámetro del círculo que tiene la misma área que el área del blanco (independiente de su forma).

Tal y como se ha comentado anteriormente, la pulverización catódica tiene lugar en régimen balístico. Por ejemplo, puede emplearse el formalismo detallado en *Nanotechnology 24 (2013) 045604* y en *Plasma Process. Polym. 11 (2014) 571*, con el que se llega a una condición en la que el valor  $(p_g \cdot L)$  debe ser inferior a un determinado valor  $(1.5/\chi)$  para que se cumpla la condición de régimen balístico, donde  $p_g$  es la presión de argón en Pa, y  $L$  es la distancia entre blanco y el material a recubrir en cm. El valor concreto depende del metal a depositar, de la composición del gas y de la temperatura del mismo.

35

A modo de ejemplo, suponiendo que el gas inerte es argón y que la temperatura es 300K, la condición de régimen balístico se daría para estos valores:

	Masa (uma)	Radio (pm)	$\sigma_g (m^2)$	$\nu$	$\chi (Pa^{-1}m^{-1})$ (300K)	Criterio balístico $p_g L <$ (Pa.cm)
Cr	52,00	128	1,8874e-19	3	15,15	10
Cu	63,55	128	2,0025e-19	3,8	12,75	11,8
Pd	106,42	137	2,6016e-19	6,8	9,3	16,1
Ag	107,87	144	2,7934e-19	6,8	9,9	15,1
Pt	195,08	139	3,3604e-19	12,8	6,3	23,8
Au	197	144	3,5367e-19	12,8	6,75	22,2

5       siendo  $\sigma_g$  la sección eficaz geométrica,  $\nu$  el número medio de colisiones necesarias para termalizar el átomo pulverizado, y  $\chi = \sigma_g / k_B T_g \nu$  donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

10       Por tanto, en una realización del segundo aspecto de la presente invención, el metal es oro, el gas inerte es argón, y  $P_g \cdot L < 22,2$  Pa.cm;  
donde  $p_g$  es la presión de argón en Pa; y L es la distancia entre blanco y el material a recubrir en cm.

15       En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el metal es platino, el gas inerte es argón, y  $P_g \cdot L < 23,8$  Pa.cm;  
donde  $p_g$  es la presión de argón en Pa; y L es la distancia entre blanco y el material a recubrir en cm.

20       En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el metal es plata, el gas inerte es argón, y  $P_g \cdot L < 15,1$  Pa.cm;  
donde  $p_g$  es la presión de argón en Pa; y L es la distancia entre blanco y el material a recubrir en cm.

25       En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el metal es cobre, el gas inerte es argón, y  $P_g \cdot L < 11,8$  Pa.cm;

donde  $p_g$  es la presión de argón en Pa; y L es la distancia entre blanco y el material a recubrir en cm.

5 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el metal es cromo, el gas inerte es argón, y  $P_g.L < 10 \text{ Pa.cm}$ ;  
donde  $p_g$  es la presión de argón en Pa; y L es la distancia entre blanco y el material a recubrir en cm.

10 En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el metal es platino, el gas inerte es argón, y  $P_g.L < 23,8 \text{ Pa.cm}$ ;  
donde  $p_g$  es la presión de argón en Pa; y L es la distancia entre blanco y el material a recubrir en cm.

15 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del material recubierto tal y como se ha definido anteriormente como elemento para la fabricación de dispositivos de absorción de luz visible.

20 En una realización del tercer aspecto de la presente invención, los dispositivos de absorción de luz visible se seleccionan entre intercambiadores de calor radiativo, dispositivos absorbentes de energía solar, electrodos en células fotovoltaicas, separadores de dispositivos ópticos, emisores de luz térmica, electrodos en biosensores, dispositivos fotocatalíticos y detectores en el infrarrojo cercano.

25 Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a un dispositivo de absorción de luz visible que comprende el material recubierto tal y como se ha definido anteriormente.

30 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

**FIG. 1.** Esquema del montaje para la pulverización catódica a ángulo rasante y sustrato giratorio. 1: Bloque de metal noble; 2: plasma; 3: Ángulo de inclinación; 4: Rotación del sustrato; 5: Distancia bloque-sustrato.

**FIG. 2.** Fotografía de dos recubrimientos de Au depositados sobre sustratos de Si obtenidos con una velocidad de rotación de 3,6 RPM y un cociente  $L/d=5$ . A: Recubrimiento obtenido con un ángulo de inclinación de  $87^\circ$ ; B: Recubrimiento obtenido con un ángulo de inclinación de  $75^\circ$ .

**FIG. 3.** Micrográficas de las nanoestructuras del recubrimiento A de la Fig. 2 con una densidad aproximada de 220 nanoestructuras/ $\mu\text{m}^2$ .

**FIG. 4.** Distribución del tamaño de las nanoestructuras de oro, donde  $p_g < 0,5$  Pa, en concreto  $p_g = 0,15$  Pa. D: diámetro de la base superior de las nanoestructuras; eje y: % abundancia;  $75^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $85^\circ$ ,  $87^\circ$ : distribución de las nanoestructuras formadas en el recubrimiento a  $75^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $85^\circ$  y  $87^\circ$  de inclinación del material a recubrir, respectivamente.

**FIG. 5.** Distribución del tamaño de las nanoestructuras cuando  $p_g > 0,5$  Pa, en concreto  $p_g = 0,6$  Pa. D: diámetro de la base superior de las nanoestructuras; eje y: % abundancia;  $75^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $85^\circ$ ,  $87^\circ$ : distribución de las nanoestructuras formadas en el recubrimiento a  $75^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $85^\circ$  y  $87^\circ$  de ángulo de inclinación durante el proceso de fabricación respectivamente.

**FIG. 6.** Reflectancia de materiales recubiertos a diferentes grados de incidencia y a  $p_g < 0,5$  Pa, en concreto  $p_g = 0,15$  Pa. R: reflectancia en %;  $\lambda$ : longitud de onda en nm;  $75^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $85^\circ$  y  $87^\circ$ : materiales recubiertos a  $75^\circ$ ,  $80^\circ$ ,  $85^\circ$  y  $87^\circ$ , respectivamente.

**FIG. 7.** Reflectancia de materiales recubiertos a diferentes grados de incidencia y a  $p_g > 0,5$  Pa, en concreto  $p_g = 0,6$  Pa. R: reflectancia en %;  $\lambda$ : longitud de onda en nm;  $80^\circ$  y  $87^\circ$ : materiales recubiertos a  $80^\circ$  y  $87^\circ$ , respectivamente.

35

**FIG. 8.** Comportamiento espectral de las muestras 7 y 8 del Ejemplo 1 (sobre un sustrato transparente). Am, Tm y Rm: Absorbancia, transmitancia y reflectancia de la muestra 8 (capa fina de metal continuo, preparada a ángulo de incidencia 0); A85, T85, R85: Absorbancia, transmitancia y reflectancia de la muestra 7 (recubrimiento nanoestructurado, preparado a ángulo de incidencia 85);  $\lambda(\text{nm})$ : longitud de onda en nm.

## EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

### Ejemplo 1. Procedimiento de obtención de un material recubierto

Láminas cuadradas de silicio (opaco) o de óxido de magnesio (transparente) de 1cm de lado se recubrieron con Au mediante pulverización catódica a incidencia rasante y con sustrato giratorio (3,6 rpm), con colimación ( $L=19$  cm y  $d=3,8$  cm, por lo que  $L/d=5$ ) y en régimen balístico, con las siguientes variables:

Muestra	Metal noble	material	ángulo inclinación	$P_g$ [Pa]
1	Au	Si	75°	0,15
2	Au	Si	80°	0,15
3	Au	Si	85°	0,15
4	Au	Si	87°	0,15
5	Au	Si	80°	0,6
6	Au	Si	87°	0,6
7	Au	MgO	85°	0,15
8	Au	MgO	0°	0,15

Tabla 1. Variables del procedimiento de obtención de cada uno de los ejemplos.

La muestra 8 se hizo sin incidencia rasante para tener una lámina continua con la que comparar.

El montaje para llevar a cabo el recubrimiento del material se muestra en la figura 1.

**Ejemplo 2. Efecto del ángulo de inclinación**

La figura 6 muestra el efecto del ángulo de inclinación del sustrato en la reflectancia del recubrimiento resultante. Se puede ver que las muestras 3 y 4, preparadas a  
 5 ángulos de inclinación de  $85^\circ$  y  $87^\circ$  tiene una reflectancia inferior al 15% en el intervalo de longitudes de onda de 400 nm a 700 nm, es decir, que tienen una absorbancia superior al 85% en dicho intervalo. Estas dos muestras están próximas a cumplir las especificaciones de material absorbente ideal para su uso en células solares (Kravets *et al.*, Phys. Rev. B 78, 205405 (2008).

10

Esta diferencia en la absorbancia se puede observar a simple vista. En la figura 2 se muestra una fotografía de las láminas de los ejemplos 1 (B) y 4 (A). La figura 3 muestra una micrografía de las nanoestructuras obtenidas en la muestra 4.

15

La figura 4 muestra el efecto del ángulo de inclinación del sustrato en el diámetro de las nanoestructuras que se crean sobre el sustrato. Como se puede ver, los recubrimientos realizados a ángulos de inclinación superiores a  $80^\circ$  tienen un gran porcentaje de nanoestructuras con diámetros inferiores a 50 nm.

20

En la figura 8 se puede ver la absorbancia, reflectancia y transmitancia de las muestras 7 y 8, en MgO (transparente).

25

La muestra 8 se preparó por incidencia normal durante el proceso de pulverización catódica, es decir,  $0^\circ$  de inclinación del sustrato, y un tiempo de depósito muy inferior, en concreto  $\cos(85^\circ)$  veces menor (tiempo menor porque para depositar la misma cantidad de oro requiere menos tiempo) Es decir, la muestra 8 es una muestra recubierta con la misma cantidad de oro que la 7 pero depositada en forma de película continua.

30

Puede comprobarse que la dependencia espectral de la muestra 7 (con recubrimiento nanoestructurado) es muy distinta a la que presenta una lámina delgada continua: mientras que la muestra 8 tiene baja absorción (20%) y alta reflectividad (por encima de 70%) a partir de 600 nm, la muestra 7 (nanoestructurada) tiene alta absorción (por encima del 60%) y baja reflectividad (por debajo del 30%) en todo el espectro visible.

35

**Ejemplo 3. Efecto de la presión del gas inerte ( $p_g$ )**

En la figura 7 se puede ver que cuando  $p_g > 0,5$  Pa, los recubrimientos resultantes tienen una reflectividad superior al 20%, incluso a ángulos de inclinación superiores a  $80^\circ$ .

5

La figura 5 muestra la distribución de las nanoestructuras obtenidas a diferentes ángulos cuando  $p_g > 0,5$  Pa (muestras 5 y 6). Se puede observar que la distribución obtenida tiene una proporción de nanoestructuras con diámetros inferiores a 50 nm inferior a la obtenida cuando  $p_g < 0,4$  Pa (Fig. 4).

10

**REIVINDICACIONES**

1. Material recubierto donde el recubrimiento comprende nanoestructuras de un metal seleccionado de oro, plata, paladio, platino, rutenio, rodio, osmio, iridio, cobre, cromo y cualquiera de sus combinaciones, caracterizado porque más del 45% de las nanoestructuras tienen un diámetro inferior a 50 nm; la distribución de los diámetros de las nanoestructuras tiene una desviación estándar superior a 5 nm en el intervalo de 0 a 50 nm.
2. El material según la reivindicación anterior donde la distribución de los diámetros de las nanoestructuras tiene una desviación estándar entre 10 nm y 25 nm en el intervalo de 0 a 50 nm.
3. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el recubrimiento tiene una absorción superior al 60% en el intervalo de 400 nm a 700 nm del espectro electromagnético.
4. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el recubrimiento tiene una absorción superior al 75% en el intervalo de 400 a 500 nm del espectro electromagnético.
5. El material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las nanoestructuras forman un ángulo con el sustrato de entre 45 ° y 90 °.
6. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde menos del 15% de las nanoestructuras tienen un diámetro mayor a 100 nm.
7. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la densidad de nanoestructuras está entre 80 y 300 nanoestructuras/ $\mu\text{m}^2$ .
8. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la altura media de las nanoestructuras es de 50 nm a 250 nm.
9. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el metal se selecciona de oro, plata, paladio, platino, rutenio, rodio, osmio, iridio y cualquiera de sus combinaciones.



10. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el metal es oro.
- 5 11. Material según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el recubrimiento presenta conductividad eléctrica.
12. Procedimiento de obtención de un material recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 por pulverización catódica en presencia de un gas inerte a ángulo rasante en superficies giratorias de un metal seleccionado de oro, plata, 10 paladio, platino, rutenio, rodio, osmio, iridio, cobre, cromo y cualquiera de sus combinaciones;  
donde el ángulo de inclinación del sustrato está entre 85° y 90°;  
donde la presión del gas inerte es inferior a 0,5 Pa; y  
15 donde la deposición del metal tiene lugar en régimen balístico.
13. Procedimiento de obtención según la reivindicación anterior, donde la velocidad de rotación del material a recubrir es inferior a 20 rpm.
- 20 14. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, donde el cociente  $L/d$  es mayor a 2,5, donde  $L$  es la distancia entre blanco y el material a recubrir y  $d$  es el diámetro del blanco.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, donde el metal es 25 oro, el gas inerte es argón, y  $P_g \cdot L < 22,2 \text{ Pa} \cdot \text{cm}$ ;  
donde  $P_g$  es la presión de argón en Pa; y  $L$  es la distancia entre blanco y el material a recubrir en cm.
- 30 16. Uso del material recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como elemento para la fabricación de dispositivos de absorción de luz visible.
17. Uso según la reivindicación anterior donde los dispositivos de absorción de luz visible se seleccionan entre intercambiadores de calor radiativo, dispositivos absorbentes de energía solar, electrodos en células fotovoltaicas, separadores de 35 dispositivos ópticos, emisores de luz térmica, electrodos en biosensores, dispositivos fotocatalíticos y detectores en el infrarrojo cercano.

18.- Dispositivo de absorción de luz visible que comprende el material recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

5

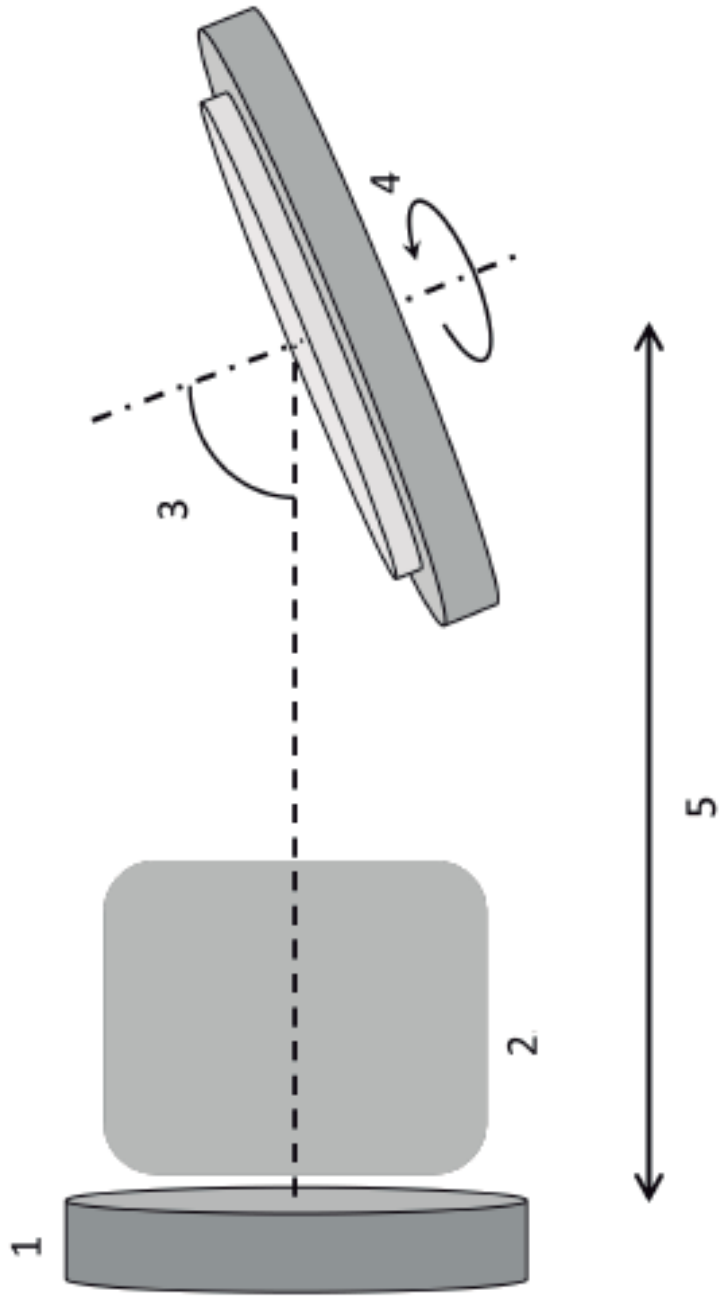
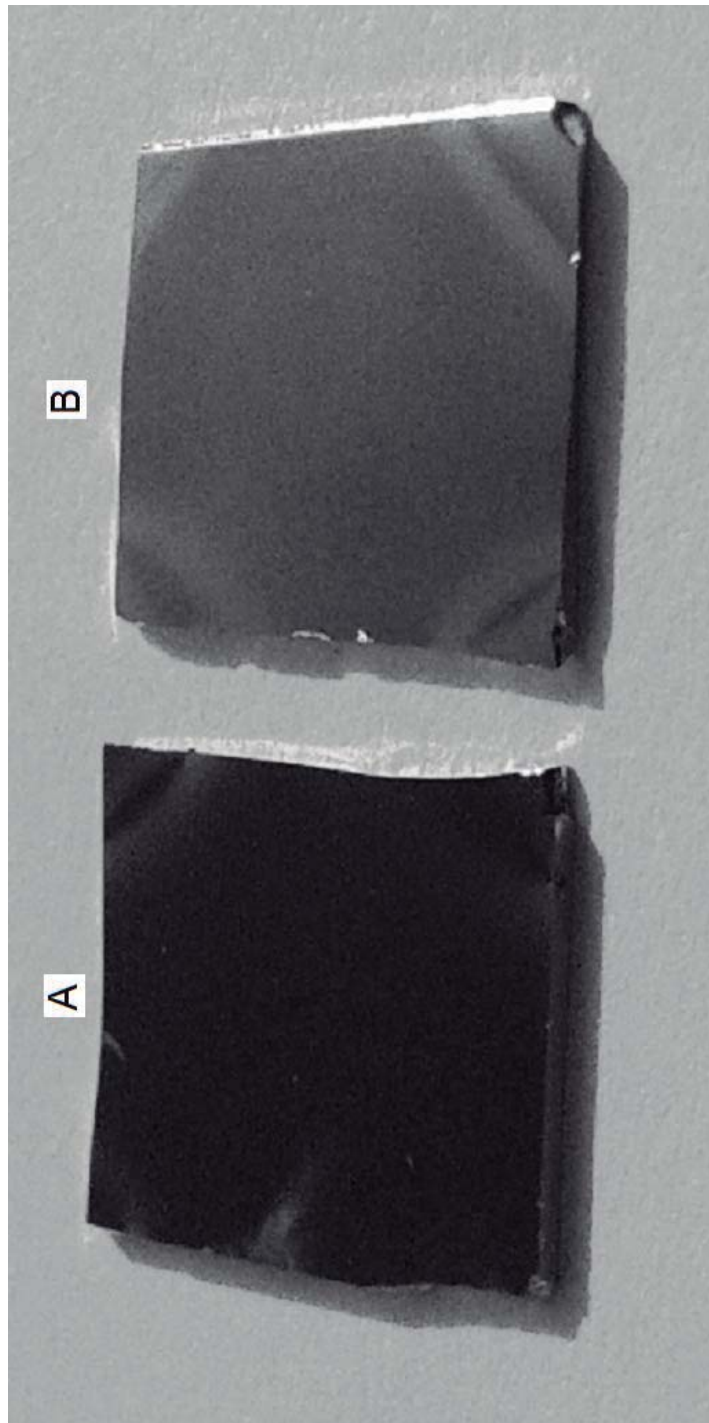
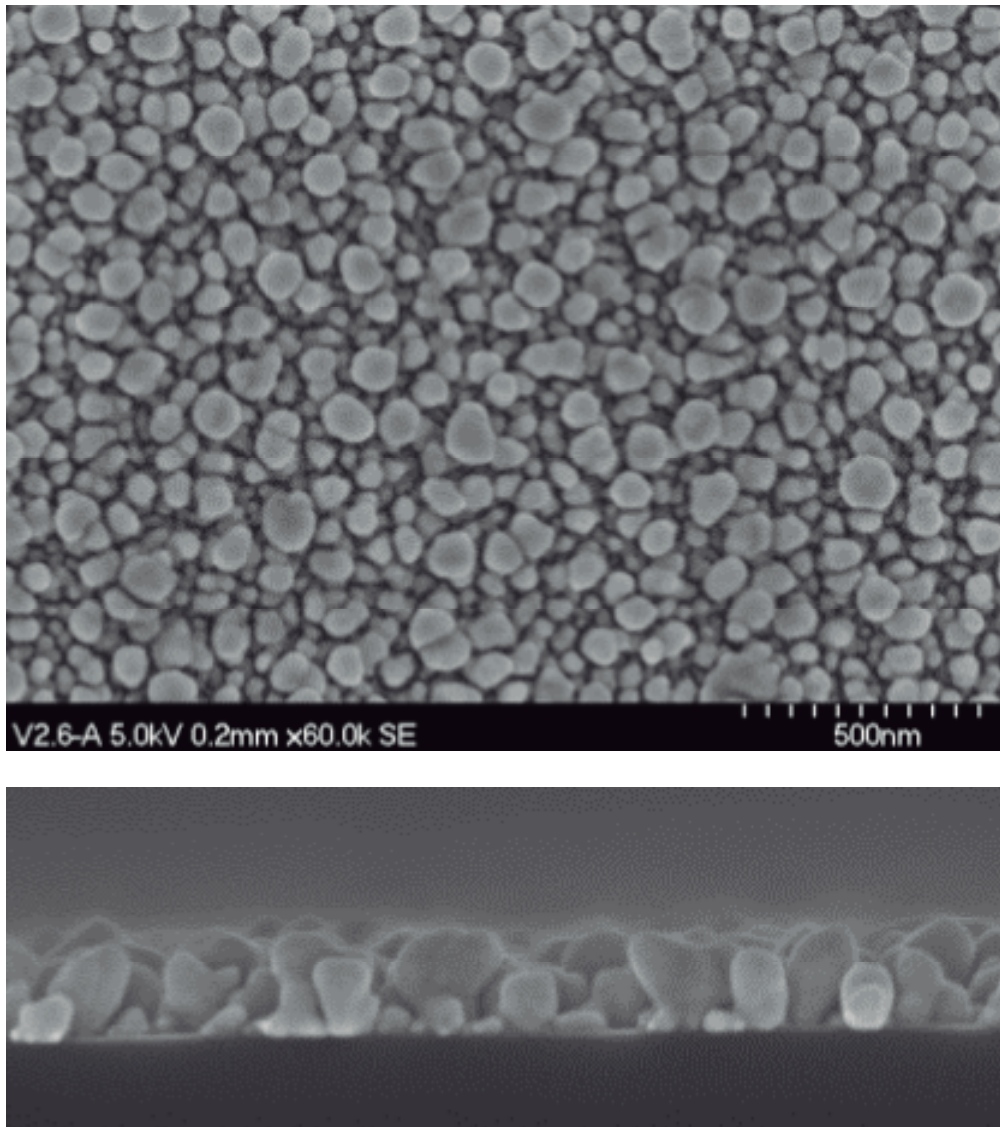


FIG. 1



**FIG. 2**



**FIG. 3**

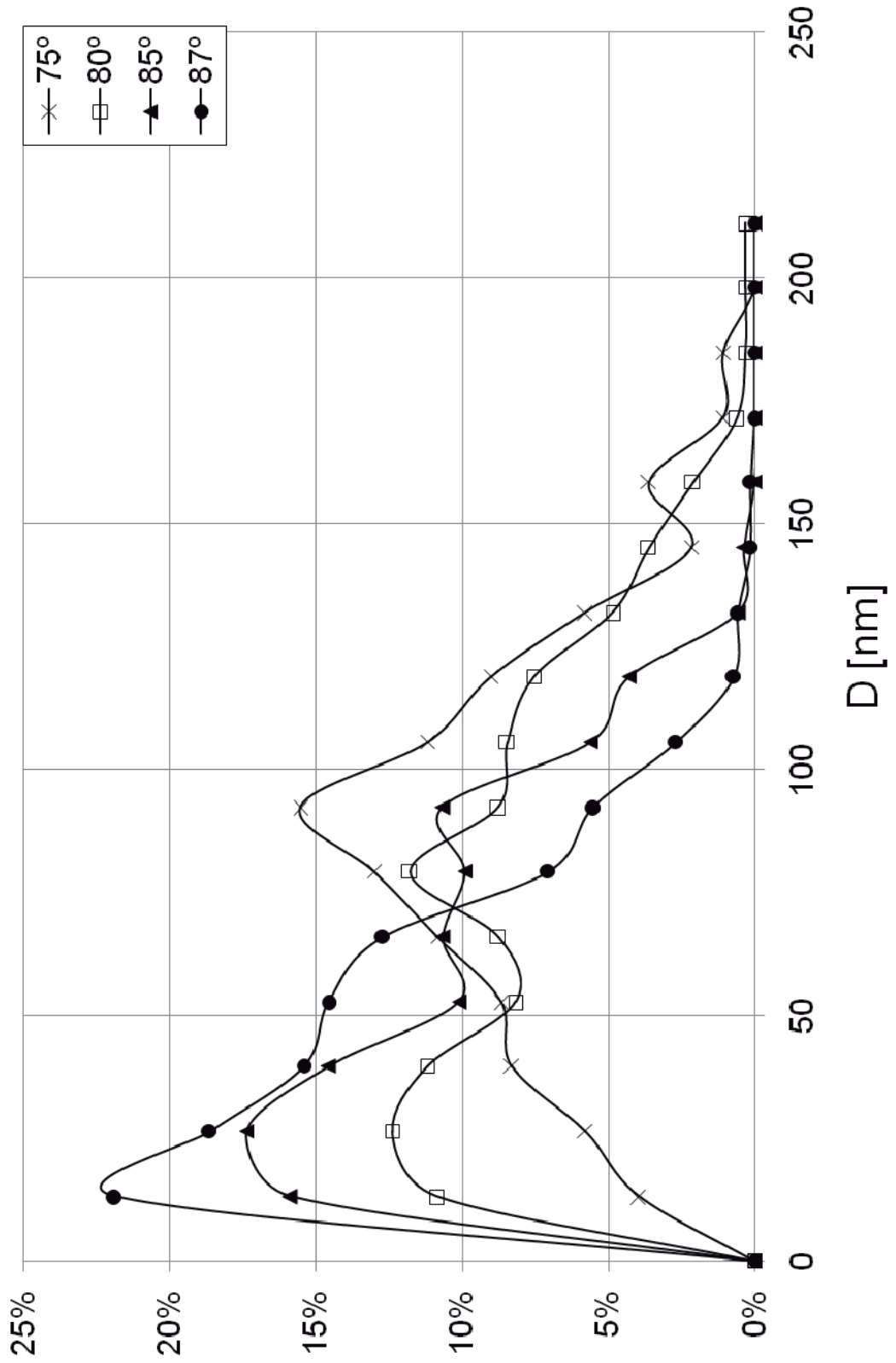


FIG. 4

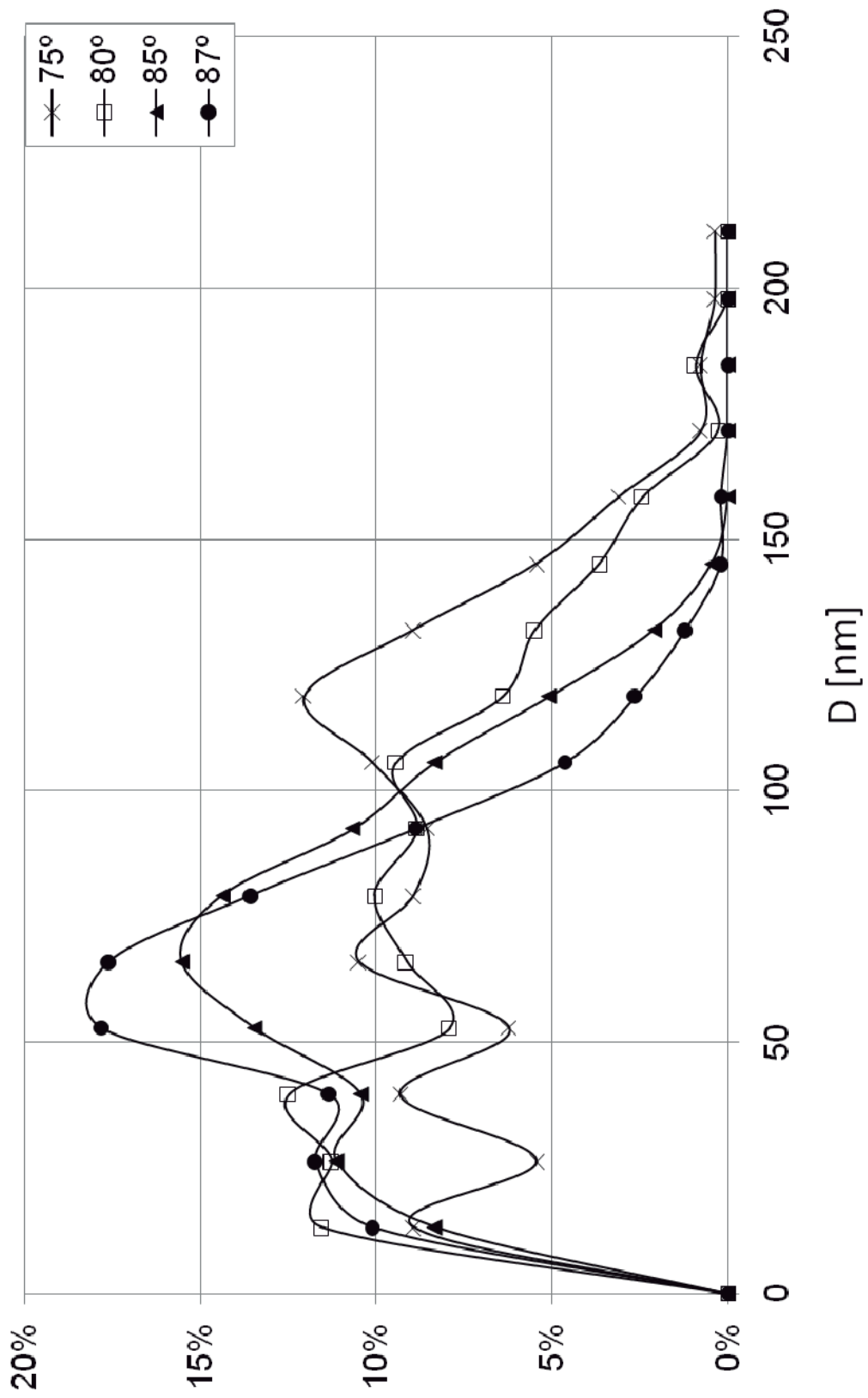


FIG. 5

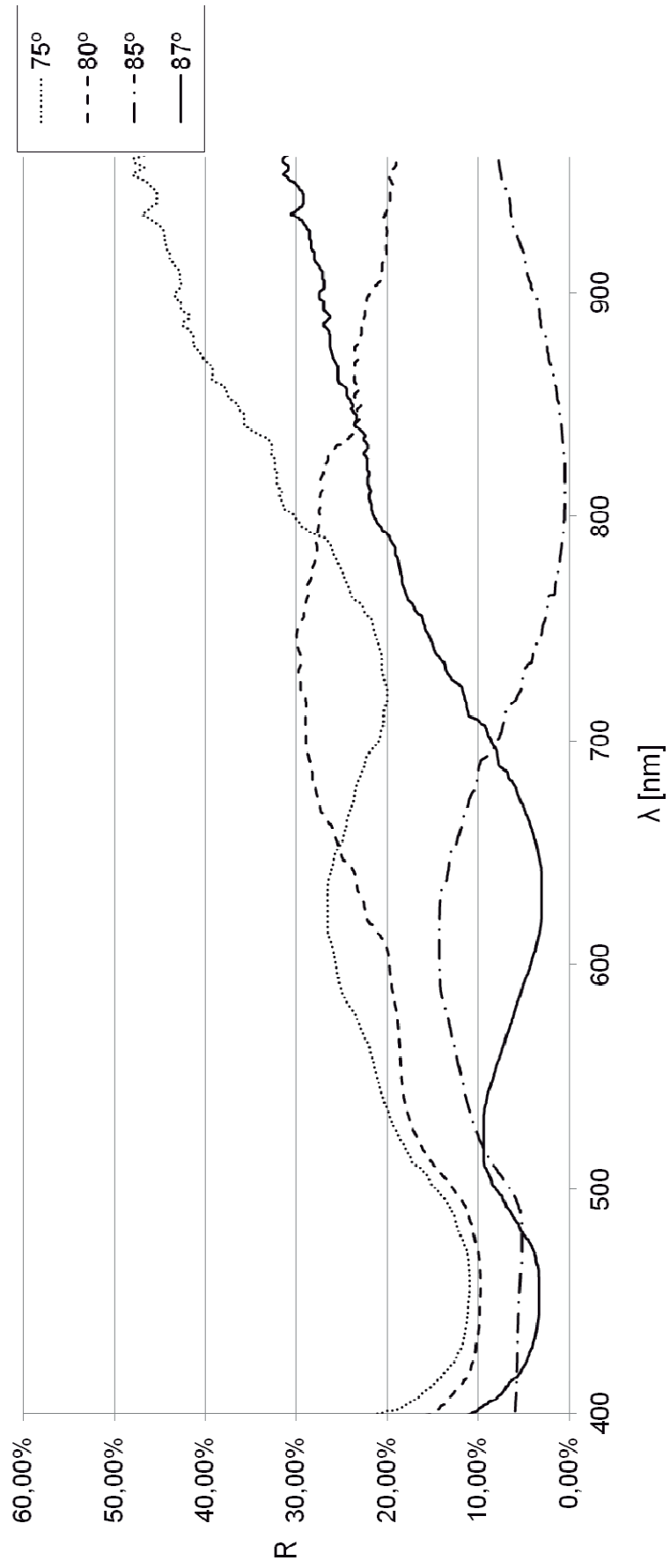


FIG. 6



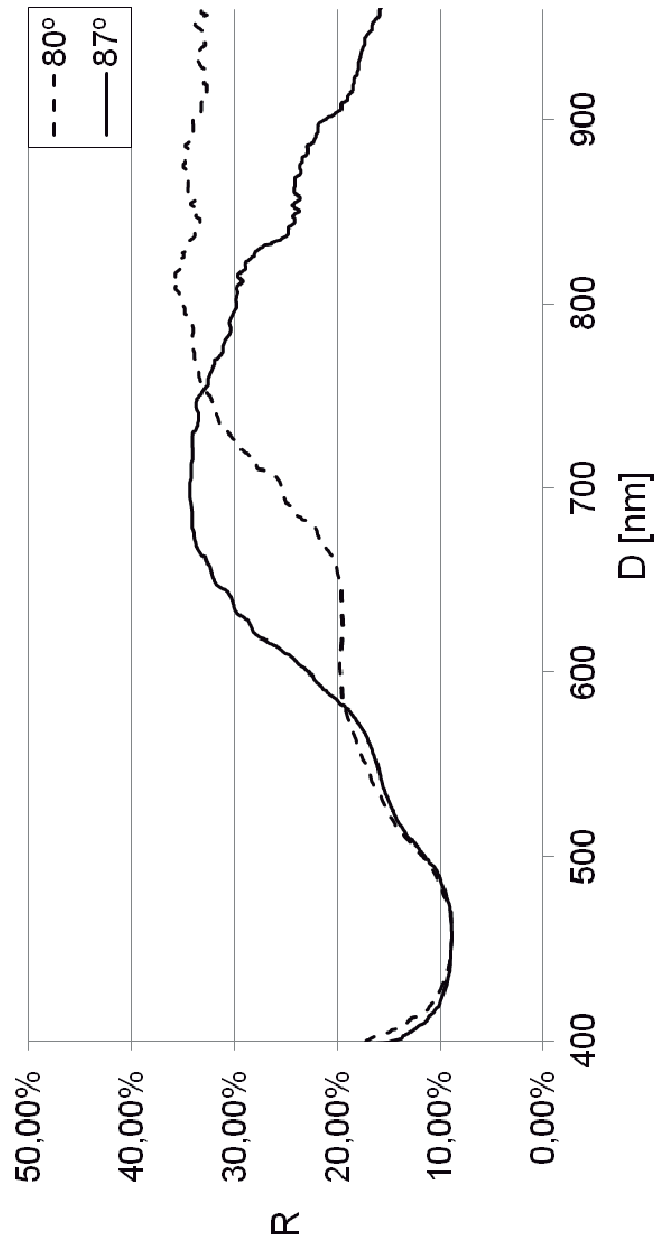


FIG. 7

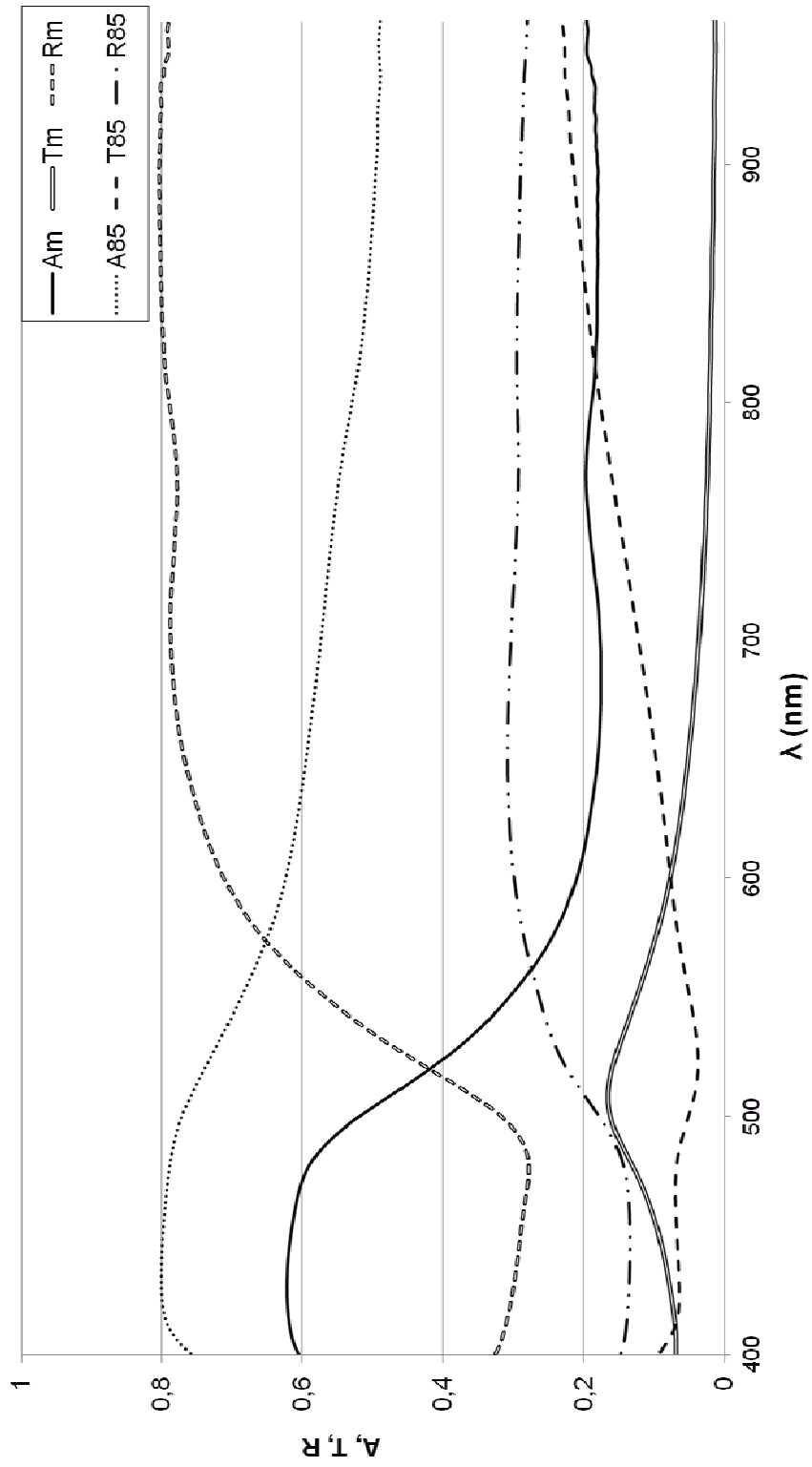


FIG. 8