

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Recubrimientos nanocolumnares estructurados sobre  
sustratos rugosos y litografiados en condiciones industriales**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Sandra Muñoz Piña**

Directores

**Germán Alcalá Penadés**  
**Rafael Álvarez Molina**  
**Alberto Palmero Acebedo**

Madrid

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

RECUBRIMIENTOS NANOCOLUMNARES ESTRUCTURADOS SOBRE SUSTRATOS  
RUGOSOS Y LITOGRAFIADOS EN CONDICIONES INDUSTRIALES

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

SANDRA MUÑOZ PIÑA

DIRECTORES

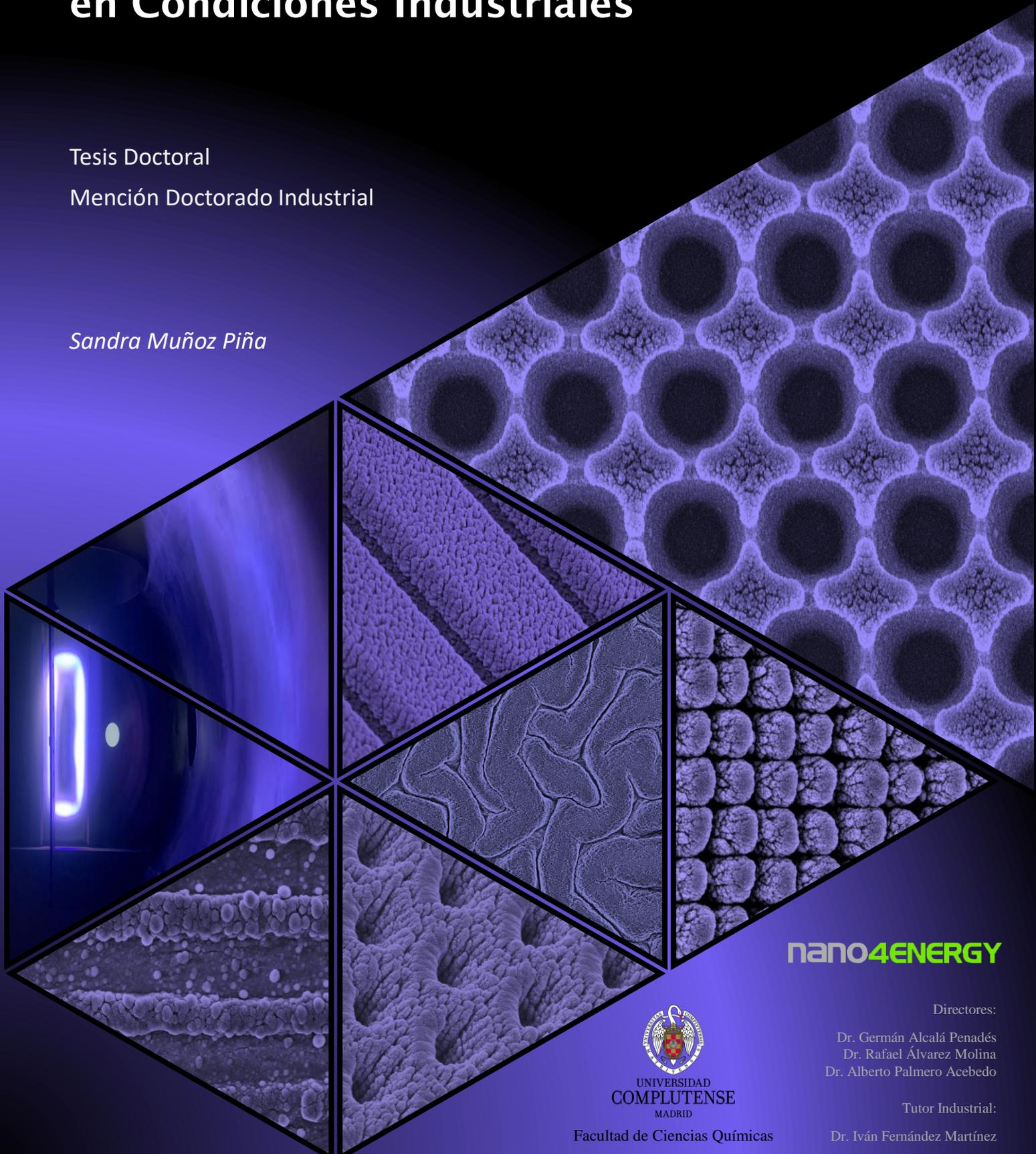
Dr. Germán Alcalá Penadés  
Dr. Rafael Álvarez Molina  
Dr. Alberto Palmero Acebedo

# Recubrimientos Nanocolumnares Estructurados sobre Sustratos Rugosos y Litografiados en Condiciones Industriales

Tesis Doctoral

Mención Doctorado Industrial

*Sandra Muñoz Piña*



**nano4ENERGY**



UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE  
MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Directores:

Dr. Germán Alcalá Penadés  
Dr. Rafael Álvarez Molina  
Dr. Alberto Palmero Acebedo

Tutor Industrial:

Dr. Iván Fernández Martínez





*A mi madre*



# Agradecimientos y dedicatorias

Al llegar a este momento y mirar hacia atrás, mentiría si no dijera que sólo pienso en el largo, duro y aventurero viaje que me ha llevado hasta este punto y, donde sin duda alguna, sin mis pequeños y a veces difíciles pasos anteriores, no podría estar aquí y ahora redactando estas líneas. Hoy, por fin puedo confirmar que todo el esfuerzo ha merecido la pena al recordar este largo camino con una sencilla sonrisa. Esta historia empezó hace ya tiempo, cuando siendo sólo una niña, mi padre me regaló mi primer microscopio óptico infantil al conocer mi intriga y curiosidad en descubrir cómo estaban constituidas las cosas de mi alrededor en su interior. Fue en ese momento cuando ya supe que quería ser científica. Tras el esfuerzo y el apoyo de mi familia, tuve la suerte de poder empezar a estudiar Ciencias Químicas en mi ciudad, teniendo la oportunidad de viajar al extranjero, pasando por Orsay y Montpellier para terminar mis estudios y, finalmente, regresar a Madrid para comenzar el último capítulo de esta larga historia que es esta Tesis Doctoral. Es por todo ello, que no podía dejar de mostrar mi gratitud a cada una de las personas que han hecho esto posible y que me han acompañado en algún momento de este largo camino, amigos y familiares, siendo también una parte protagonista y fundamental de él.

Quiero agradecer a mis directores de Tesis, los doctores Alberto Palmero Acebedo, Rafael Álvarez Molina y Germán Alcalá Penadés, por su confianza y apuesta en mí para la realización de esta Tesis Doctoral. De ellos me llevo grandes enseñanzas en el mundo de la investigación científica, su pasión y su conocimiento en el campo de las películas delgadas. Gracias por el tiempo dedicado a tantas y tantas horas de trabajo y, además, por el esfuerzo en la organización y disponibilidad de comunicación entre Madrid-Sevilla, donde durante este tiempo se han conseguido unificar en una sola ciudad, solventado así la dificultad de la distancia.

Esta gratitud se extiende también a mi tutor industrial en este Doctorado Industrial en Nano4Energy S.L., el Dr. Iván Fernández Martínez. Él me ha enseñado todo lo relacionado con el crecimiento de películas delgadas en el entorno industrial, dotándome de todas las herramientas necesarias para poder defenderme y avanzar por mi cuenta en este mundo de los recubrimientos industriales mediante la técnica de *magnetron sputtering*. Igualmente, esto no habría sido posible sin las enseñanzas y la ayuda de Ambjörn Wennberg, donde con su imaginación e inagotables herramientas para solucionar problemas en el laboratorio, me ha sido imposible dejar de aprender de él.

Gracias por contagiarme vuestra visión y valentía en este mundo científico e industrial. Igualmente, no podía dejar de mencionar a mis compañeros del día a día en la empresa: José Antonio, Pablo, Álvaro y Diego. Ha sido un placer trabajar con vosotros y poder compartir nuestras aventuras doctorales y que, sin ellas, en muchas ocasiones este hubiera sido un camino mucho más difícil. Para todos los que compartimos momentos allí, queda en deuda mi invitación a la mejor *burger* de Madrid.

Quiero también extender mis agradecimientos a todo el grupo de investigación de Nanotecnología en Superficies y Plasma, del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla del CSIC. Por haberme recibido y acogido como una compañera más durante mis estancias, permitiéndome aprender y desarrollar parte del trabajo de esta Tesis Doctoral con los consejos, ayuda y conocimientos de todos y cada uno ellos. Una dedicatoria especial para los que han sido mis compañeros de Doctorado allí: Aurelio, Encarna, Javi, y un gran etc., por ser compañeros más allá del trabajo y haberme mostrado ese color especial de Sevilla. Y, además, mi dedicatoria a mi compañera y amiga Ester, donde hoy sé que de ese Congreso de Materiales en Salamanca donde nos conocimos, mi auténtico premio fue ganar una amistad como la suya.

Asimismo, mi especial gratitud al Dr. José Miguel García Martín y a la Dra. María Ujué González Sagardoy, del Instituto de Micro y Nanotecnología de Madrid (CSIC). Por ofrecerme la posibilidad de colaboración con su grupo durante el trabajo de esta Tesis Doctoral, por su ayuda y dedicación, donde ha sido una grata sorpresa la facilidad con la que se ha podido trabajar con ellos, y por la inagotable fuente de curiosidad y conocimiento que me han aportado durante este trabajo.

A Pei, por su amor, compañía y paciencia. Tú, yo y todo lo que es tan nuestro.

A mi madre, hermanos y sobrinos. Porque como dijo el poeta Pablo Neruda, “si nada nos salva de la muerte, al menos que el amor nos salve de la vida”. Sois esa clase de amor.

# Índice

<b>Resumen / Abstract</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>9</b>
1.1. Películas delgadas y sus aplicaciones más relevantes	11
1.2. Crecimiento de películas delgadas en sistemas de vacío	16
1.3. Conceptos generales sobre plasmas empleados en la deposición de películas delgadas	18
1.3.1. <i>Plasmas empleados para el crecimiento de películas delgadas</i>	18
1.3.2. <i>Vaina del plasma</i>	20
1.3.3. <i>Recorrido libre medio en el plasma</i>	22
1.4. Técnicas comunes de crecimiento de películas delgadas asistidas por plasma	23
1.4.1. <i>Deposición química de vapor asistida por plasma</i>	23
1.4.2. <i>Evaporación térmica</i>	25
1.4.3. <i>Deposición por láser pulsado</i>	26
1.4.4. <i>Pulverización catódica</i>	27
1.4.5. <i>Pulverización catódica por pulsos de alta potencia</i>	27
1.4.6. <i>Otras técnicas</i>	28
1.5. Técnica de pulverización catódica	28
1.5.1. <i>Pulverización del blanco y eyección de especies</i>	31
1.5.2. <i>Transporte de especies del blanco al sustrato. Grado de termalización</i>	34
1.6. Procesos superficiales, geometría de ángulo oblicuo y procesos de sombreado	38
1.6.1. <i>Mecanismo de crecimiento y control de procesos en películas delgadas nanocolumnares a nivel de laboratorio</i>	43
1.7. Aplicaciones de las películas nanocolumnares porosas	46
1.8. Problemática del escalado industrial	48
1.9. Objetivos de la Tesis Doctoral	50
<b>Capítulo 2. Condiciones y técnicas experimentales</b>	<b>53</b>
2.1. Equipos de pulverización catódica	55
2.1.1. <i>Reactor 1 (capítulos 3 y 4)</i>	55
2.1.2. <i>Reactor 2 (capítulo 5)</i>	57
2.1.3. <i>Reactor 3 (capítulos 5 y 6)</i>	58
2.2. Técnicas empleadas para la modificación superficial de los sustratos	60
2.2.1. <i>Ataque por haces de iones</i>	61
2.2.2. <i>Técnicas mecánicas de pulido superficial</i>	62

2.2.3. <i>Técnica de litografía superficial conformal</i>	63
2.3. Técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo	64
2.3.1. <i>Microscopía óptica confocal</i>	65
2.3.2. <i>Espectrofotometría óptica</i>	65
2.3.3. <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	66
2.3.4. <i>Microscopía de fuerzas atómicas</i>	67
2.3.5. <i>Microscopía de sonda de barrido con nanoindentador</i>	69
2.3.6. <i>Microscopía electrónica de transmisión: imagen HAADF o de contraste en Z</i>	70

### **Capítulo 3. Influencia de la topografía del sustrato en el crecimiento de películas delgadas nanocolumnares en ángulo oblicuo** **73**

3.1. Crecimiento nanocolumnar y topografía superficial del sustrato: análisis computacional	76
3.2. Simulación en sustratos con ondas 1D periódicas y quasiperiódicas	82
3.3. Comprobación experimental: crecimiento sobre sustratos con rugosidad inducida	86
3.3.1. <i>Preparación de los sustratos y condiciones de la deposición</i>	87
3.3.2. <i>Resultados</i>	88
3.4. Conclusiones del capítulo	93

### **Capítulo 4. Crecimiento de películas nanocolumnares de wolframio sobre acero inoxidable de grado industrial** **95**

4.1. Introducción	97
4.2. Detalles experimentales	99
4.2.1. <i>Sustratos de acero inoxidable</i>	99
4.2.2. <i>Procedimientos de caracterización</i>	101
4.2.3. <i>Crecimiento y caracterización de las películas delgadas nanocolumnares de wolframio</i>	102
4.2.4. <i>Experimentos de mojado de litio</i>	103
4.3. Resultados y discusión	103
4.3.1. <i>Morfología superficial de los sustratos de acero inoxidable</i>	103
4.3.2. <i>Crecimiento de películas delgadas nanocolumnares de W mediante MS-OAD sobre sustratos pulidos de acero inoxidable</i>	106
4.3.3. <i>Mojado y difusión de litio sobre W/#SS</i>	109
4.4. Resumen y conclusiones	114

<b>Capítulo 5. Escalado de la geometría de ángulo oblicuo a un reactor semiindustrial para hacer recubrimientos antibacterianos de titanio</b>	<b>117</b>
5.1. Introducción	119
5.2. Condiciones experimentales	121
5.3. Escalado de la geometría de ángulo oblicuo: del sistema de laboratorio al reactor industrial	125
5.4. Recubrimiento de la placa tubular de <i>DePuy Synthes</i>	127
5.5. Recubrimiento de la placa pseudorectangular extraída de un paciente	129
5.6. Adhesión bacteriana y formación de biopelículas	131
5.6.1. <i>Escenario de infección accidental</i>	132
5.6.2. <i>Escenario de osteomielitis</i>	132
5.7. Conclusiones	134
<b>Capítulo 6. Crecimiento de películas delgadas nanocolumnares sobres sustratos con patrones 1D y 2D en un reactor semiindustrial</b>	<b>137</b>
6.1. Condiciones experimentales	139
6.2. Resultados y discusión	146
6.2.1. <i>Crecimiento sobre patrones #LN1-#LN4</i>	148
6.2.2. <i>Crecimiento sobre patrones #PLN1-#PLN4</i>	150
6.2.3. <i>Crecimiento sobre patrones #SQ1-#SQ2</i>	152
6.2.4. <i>Crecimiento sobre patrones #HEX1-#HEX4</i>	152
6.2.5. <i>Crecimiento sobre patrones #MND1-#MND2</i>	156
6.3. Conclusiones	157
<b>Capítulo 7. Conclusiones y perspectivas futuras</b>	<b>159</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>167</b>
<b>Anexo - Publicaciones</b>	<b>177</b>



# Resumen

En esta Tesis Doctoral Industrial se estudia la problemática del diseño de un sistema de deposición de pulverización catódica en geometría de ángulo oblicuo en escalas y condiciones industriales para operar sobre superficies rugosas de grado industrial. Esta técnica, de amplio uso, se suele utilizar para hacer recubrimientos de tipo compacto en su geometría clásica, mientras que su uso a ángulo oblicuo, responsable del crecimiento nanocolumnar, está restringido a laboratorios de investigación debido a las numerosas restricciones que impone dicha geometría de trabajo, *e. g.* inhomogeneidad de los recubrimientos, dificultad para producción en serie, imposibilidad de operar sobre grandes superficies, etc. En pequeñas superficies, los recubrimientos nanocolumnares son bien conocidos por poseer propiedades singulares asociadas a su baja densidad y a la alta superficie específica de las nanocolumnas. Es por esto que el desarrollo de esta técnica en escalas operativas industriales resulta clave para su incorporación en diferentes dispositivos tecnológicos y para el desarrollo de aplicaciones basadas en ellas.

Como primer paso para proponer una geometría operacional a nivel industrial, que permitiera el crecimiento de estructuras nanocolumnares sobre grandes superficies, se hizo un análisis fundamental de los procesos atomísticos dominantes en reactores de laboratorio. Así, se propuso una nueva geometría de ángulo oblicuo en un reactor semiindustrial para reproducirlos en reactores de mayor tamaño, donde se recubrió con nanocolumnas de titanio una placa de fijación de implantes de superficie  $15\text{ cm}^2$ , simultáneamente, por las dos caras. En escalas de laboratorio, este tipo de recubrimiento es bien conocido por sus excelentes propiedades de biocompatibilidad y por su capacidad estructural de inhibir la formación del *biofilm* bacteriano, responsable de los procesos de infección y del rechazo del implante. El resultado fue un recubrimiento homogéneo de la placa por las dos caras con nanocolumnas de titanio con funcionalidad equivalente al obtenido en escalas de laboratorio.

Otro de los problemas más importantes al utilizar este tipo de recubrimiento a nivel industrial reside en el uso de superficies de baja planicidad. De hecho, es bastante conocido que, a nivel de laboratorio, la topografía del sustrato afecta el crecimiento de las nanocolumnas: previamente a esta Tesis Doctoral Industrial, la relación entre ambos aspectos estaba basada en reglas empíricas y no existía una formulación general que permitiera entender y predecir de antemano la estructura resultante. Así, en esta Tesis, se

ha llevado a cabo un análisis de tipo fundamental de los aspectos más relevantes de la topografía del sustrato que modulan el crecimiento nanocolumnar sobre superficies de baja planicidad. Se demostraron así dos principios generales: el primero se refiere a un Principio de Selectividad por Alturas, mediante el cual, en las etapas iniciales de crecimiento, las estructuras más altas de la topografía del sustrato van a tener un desarrollo más rápido, por lo que la película va a crecer de acuerdo al patrón definido por estos elementos. Además, en las etapas posteriores de crecimiento aparece un segundo principio relacionado con la existencia de dos espesores críticos de película; el llamado Espesor de Olvido, por encima del cual las columnas empiezan a desorganizarse y las distancias más pequeñas del patrón original comienzan a desaparecer de la superficie del recubrimiento, y el llamado Espesor de Crecimiento Libre, a partir del cual todas las distancias características del patrón desaparecen y la distribución de nanocolumnas es equivalente a la obtenida sobre una superficie plana. Como prueba de concepto, se crecieron películas de SiO<sub>2</sub> nanocolumnares sobre sustratos con topografía ondulada, tallados con haces de iones en un reactor de laboratorio, validando dichos principios. Posteriormente, se utilizaron sustratos de acero inoxidable de grado industrial, sometidos a diferentes procesos de pulido, sobre los que se crecieron diferentes películas nanocolumnares de wolframio en condiciones de laboratorio. Este material resulta de especial interés por su potencial uso como paredes de reactor nuclear de fusión, ya que permitiría hacer fluir litio líquido mediante fuerzas de capilaridad en contacto con el plasma de fusión, refrigerándolo y renovando la superficie de la pared en contacto con él. Como resultado se validaron los principios generales deducidos anteriormente y se demostró que: i) la topografía de los sustratos variaba considerablemente con el proceso de pulido, ii) el crecimiento nanocolumnar de wolframio, y por lo tanto el tamaño y distribución de la red porosa, dependía fuertemente de la topografía del sustrato, y iii) la difusión por capilaridad del litio dependía fuertemente de la distribución, tamaño y conectividad de la red porosa, abriendo la puerta al uso de esta técnica en el diseño de paredes en reactores nucleares de fusión.

Finalmente, y tras haber realizado la propuesta de escalado industrial de la técnica, se hizo una prueba de concepto al utilizar dicha configuración para crecer películas delgadas sobre sustratos tallados mediante técnicas litográficas. Así, se pudo comprobar la versatilidad de la técnica a nivel industrial y apreciar cómo el control topográfico del sustrato permitiría controlar la morfología de la red porosa y distribución de las

nanocolumnas. De manera tentativa se utilizó  $\text{TiO}_2$  como material de recubrimiento, aunque los resultados presentados son potencialmente aplicables a otros materiales/composiciones. Se recubrieron así un sustrato con 16 patrones con diferente geometría y distancias típicas, encontrando que: i) los principios generales deducidos en esta Tesis Doctoral Industrial que describían la relación entre la topografía del sustrato y el crecimiento nanocolumnar se cumplían, ii) se obtenían patrones nanocolumnares precisos en escalas por debajo de  $1 \mu\text{m}$  que reproducían la topografía del sustrato para espesores por debajo del Espesor de Olvido , iii) entre dichos patrones no sólo se encuentran patrones de líneas, sino estructuras hechas con cruces o nanopilares bien ordenados en redes cuadradas o hexagonales, o incluso estructuras ordenadas de huecos, todas ellas con gran potencialidad para aplicaciones en microfluídica o plasmónica. De esta manera, se demostró la validez de la propuesta de escalado industrial de la técnica y la posibilidad de conseguir un control nanoestructural preciso de las películas delgadas mediante un diseño adecuado de la topografía del sustrato.



# Abstract

This industrial PhD Thesis aims at studying the problems associated with the design of a magnetron sputtering reactor to operate at oblique angle geometries over large industrial rough substrates. This technique, in its classical non-oblique configuration, is widely employed in research laboratories and in the industry to coat large surfaces with compact homogeneous thin films. Yet, the use of the oblique angle configuration is currently constrained to conditions found in research laboratories, such as the requirement of small-scale and ultrasmooth flat substrates. Also, some consequences of the use of this configuration, e.g. thin film inhomogeneity, or the impossibility to operate on roll-to-roll systems, for instance, have prevented until now its implementation at industrial scales. On small laboratory-size substrates, the films produced at oblique geometries are formed by a disordered array of tilted nanocolumns, with diameter  $\sim 100$  nm and separated side-to-side a similar distance. This gives these films high porosity, low density, and high specific surface, which confer them unique and remarkable properties, with applications in fields as different as sensors, optics, microelectronics, optoelectronics, plasmonics, microfluidics, etc. Consequently, the development of a clear strategy to grow this type of films at industrial scales represents a fundamental key challenge to develop/improve numerous state of the art technological devices.

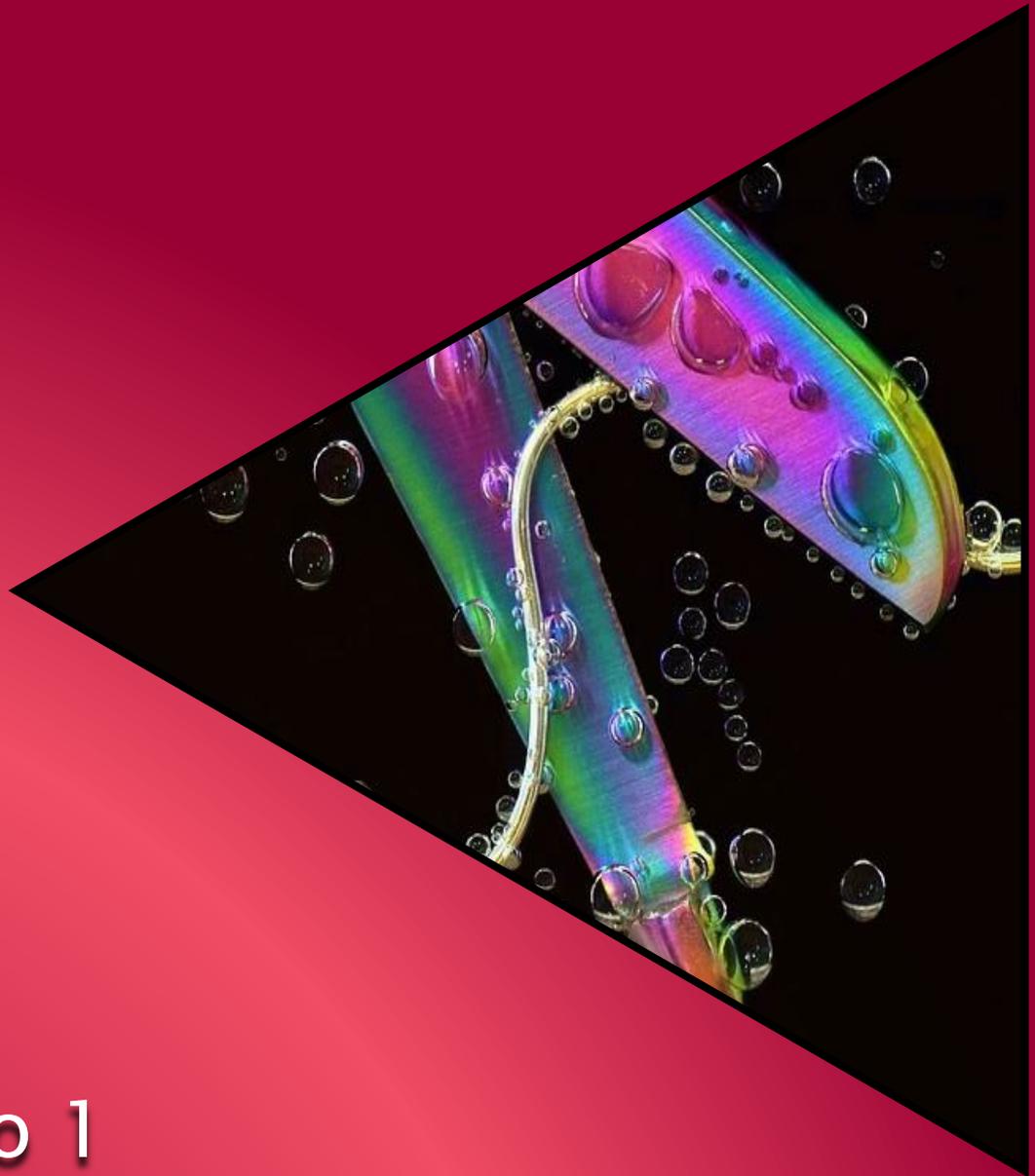
As a first step to propose an industrially-scalable oblique angle geometrical arrangement to grow nanocolumnar structures on large rough surfaces, a fundamental analysis of the main processes responsible for the nanocolumnar growth has been carried out from an atomistic point of view, as well as in terms of experimentally controllable deposition parameters. Based on this analysis, a new geometrical arrangement to operate at oblique angles has been put forward and implemented on a semi-industrial reactor, in order to coat a  $15\text{ cm}^2$  implant fixation plate with Ti nanocolumns simultaneously on both sides. At laboratory scales, this type of coating is well-known for its excellent biocompatibility and the structural capability to inhibit the formation of the bacterial biofilm, responsible for an infective process and eventually the rejection of the implant, without using antibiotics. After using the proposed approach in the semi-industrial reactor, a homogeneous coating formed by Ti nanocolumns was obtained, with the same functionality as those produced in the laboratory.

A second challenge analyzed in the PhD Thesis regarding the use of nanocolumnar coatings at industrial scales resides on the use of rough substrates, instead of ultrasmooth ones with roughness below 1 monolayer. Indeed, it is well known that, at laboratory-scales, the topography of the substrate affects the growth of the nanocolumns. In fact, in the beginning of this PhD Thesis project, the interplay between substrate topography and the nanocolumnar growth had an empirical basis, and a general formulation of such connection was absent in the specialized literature. In this PhD Thesis we have carried out a fundamental analysis of the most relevant aspects of the substrate topography that modulate the nanocolumnar arrangement on rough substrates. A first general principle was demonstrated, which we have called Height-Based Selective Growth Principle, by which in the initial stages of growth, taller surface features tend to develop faster than lower ones. Hence, in these initial stages, the film will mimic the pattern defined by these taller elements. Moreover, for increasing film thicknesses, a second general principle has been introduced related to the existence of two critical thicknesses; the so-called Oblivion and Free Growth Thicknesses. In agreement with the Height-Based Selective Growth Principle, for thicknesses below the Oblivion Thickness, the nanocolumnar film resembles the pattern defined by taller substrate features. However, when the Oblivion Thickness is surpassed, columns start to disorganize and the smaller typical lengths defining the pattern start to disappear from the surface. This disorganization process takes place progressively for increasing thickness up to the Free Growth Thickness, above which the original pattern is no longer visible, and the columnar distribution is equivalent to that obtained on a flat substrate. To test these ideas, we analyzed the growth of different thin films on various rough substrates: first, nanocolumnar SiO<sub>2</sub> thin films were grown at laboratory scales on a rough Si substrate treated with high energy ions, validating the general principles described above. After that, industrial grade stainless steel substrates were employed after undergoing different industrial polishing procedures. On these substrates, nanocolumnar W thin films were grown at laboratory scales. This material is of special interest due to its potential use in the construction of nuclear fusion reactor walls, as it allows the diffusion of liquid Li thanks to capillary forces, refrigerating the fusion plasma and renovating the walls. As a result, the general principles explaining the relation between substrate topography and nanocolumnar growth were validated. In particular, it is demonstrated that: i) the topography of the substrates strongly depended on the polishing procedure, and ii) the growth of the W nanocolumns, and therefore the features of the size and connectivity of the W porous network, was very different

depending on the substrate topography, and iii) the diffusion of liquid Li through the porous network strongly changed with the features of the substrate, suggesting that the magnetron sputtering deposition technique at oblique angles could be employed to develop nuclear fusion reactor walls.

Finally, and after proposing a new geometry to operate at oblique geometries by magnetron sputtering, the industrial arrangement was tested to grow thin films on different substrates containing regular patterns made by lithographic techniques. In this way, it was demonstrated the versatility of the technique from an industrial perspective, and it was shown how the control of the substrate topography allows tailoring the nanocolumns and the features of the porous network. As a case example,  $\text{TiO}_2$  was employed in these experiments, although the obtained results are potentially applicable to other materials. 16 different substrates were employed containing different geometrical patterns and in different scale lengths, finding that: i) the general principles deduced in the PhD Thesis regarding the interplay between the substrate topography and the nanocolumnar arrangement accurately explained all the studied cases, ii) accurate nanocolumnar patterns were obtained in scale lengths below 1 micron, mimicking the original topography of the substrate for film thicknesses below the Oblivion Thickness, iii) these patterns can be turned into complex structures, such as crosses or well-ordered nanopillars that follow a square or hexagonal arrangement, as well as well-ordered hole structures, with numerous applications in microfluidics or plasmonics. Consequently, it was demonstrated the validity of the new proposed geometry to operate at oblique geometries in industrial scales as well as the possibility of accurately control the film nanostructure by smart designing the topography of the substrate.





# Capítulo 1

Introducción

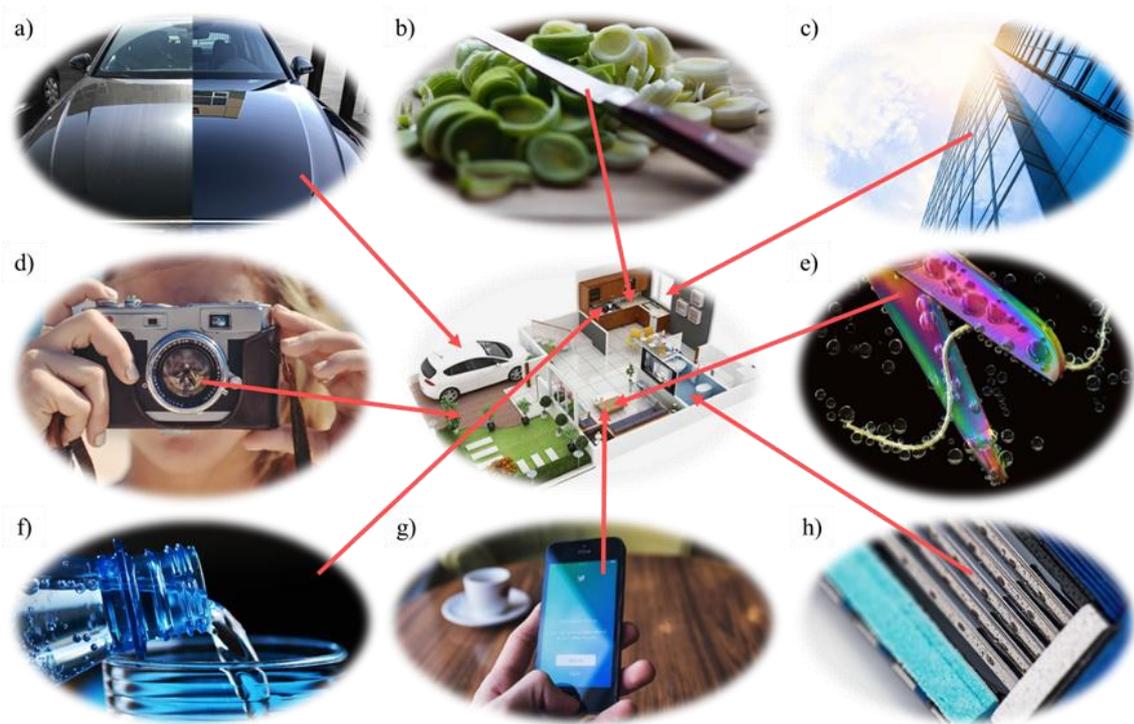


## 1.1. Películas delgadas y sus aplicaciones más relevantes

Fue en 1959 cuando el físico Richard Feynman impartió su famosa conferencia *There's Plenty of Room at the Bottom: An invitation to Enter a New Field of Physics* en la Sociedad Americana de Física en Caltech, donde esbozaba los aspectos más relevantes de un nuevo campo científico, conocido hoy en día como Nanociencia y Nanotecnología. En esta charla, se presentaron por primera vez las numerosas posibilidades que se abrían al manipular materiales en escalas nanométricas, las propiedades singulares que tenían y el gran potencial tecnológico que presentaban. Ese momento marcó el inicio de este nuevo campo de investigación basado en la producción, caracterización y análisis de materiales en estas escalas, sin el cual sería imposible comprender la realidad tecnológica actual. De entre todas las variantes y estructuras posibles que aparecen en este campo, las llamadas películas delgadas soportadas juegan un papel clave [1]. Éstas se caracterizan por tener una dimensión espacial mucho más pequeña que las otras dos, del orden o por debajo de 1  $\mu\text{m}$ , y por estar soportadas por otro material masivo, llamado comúnmente sustrato. Estas películas producen cambios importantes en las propiedades de este último, ya sea añadiendo alguna funcionalidad (las llamadas películas delgadas funcionales) o protegiéndolo contra el desgaste o la corrosión (películas delgadas protectoras).

Las películas delgadas, también llamadas láminas delgadas o recubrimientos (en este trabajo se usarán estos términos de forma indistinta), son en la actualidad una herramienta esencial y versátil para aportar un amplio abanico de propiedades y funcionalidades a otro material masivo. Como se puede ver en la Figura 1.1, existen multitud de aplicaciones basadas en ellas en la actualidad. En términos generales, las propiedades de estas láminas van a depender de forma directa de su composición química, topografía superficial, interacción con el sustrato, y nanoestructura, incluyendo la cristalinidad del material, tamaño de grano, defectos, etc. que dependen fuertemente del procedimiento de fabricación. Por poner algunos ejemplos, se pueden mencionar los recubrimientos monolíticos [2], los llamados nanocomposites [3], los compactos [4], los porosos, ya sea con micro [5], nano o mesoporosidad, con porosidad abierta [6], o con porosidad ocluida [7], entre otros (ver ejemplos en Figura 1.2). Si tenemos en cuenta que, además, es posible jugar con combinaciones de estas características, así como apilar diferentes láminas delgadas en un sistema llamado multicapa [8] (ver Figura 1.2b), el rango de opciones

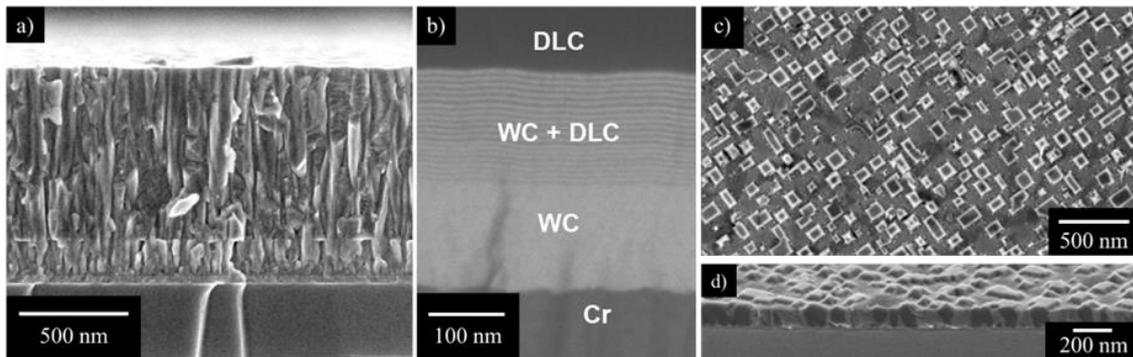
## Capítulo 1



**Figura 1.1.** Ejemplos de aplicaciones de diferentes películas delgadas empleadas en la vida diaria: a) pinturas en automóviles, b) piezas de corte, c) ventanas inteligentes, d) propiedades antirreflectantes en cámaras, e) recubrimientos decorativos, f) envases de comidas y bebidas, g) pantallas táctiles y capacitivas h) cuchillas de afeitar.

disponibles y de propiedades es tremendamente extenso (ver por ejemplo las referencias [10-12] y los artículos referenciados en su interior).

Los orígenes de las tecnologías de crecimiento de películas delgadas datan de una época anterior a la Revolución Industrial, cuando se comenzó a utilizar la técnica llamada *gilding*, por la que se podía recubrir un material con una película de oro (ver Figura 1.3) [13, 14]. Posteriormente, resulta llamativa una primera patente de 1902 de Thomas A. Edison [15] donde se esbozaba una primera técnica para recubrir superficies en vacío (ver Figura 1.4). Hoy en día, y gracias a los grandes avances experimentados en la Nanociencia y Nanotecnología, ha sido posible obtener capas delgadas con prestaciones optimizadas para numerosas aplicaciones funcionales/protectoras. Como muestra, baste mencionar que, en la actualidad, los costes derivados de corrosión y desgaste en los países desarrollados están entre el 3 % y el 5 % del PIB, resultando críticos los recubrimientos anticorrosivos en sectores tales como la automoción, la aeronáutica, los bienes de equipo o la industria energética (ver Figura 1.5a) [16]. Por otra parte, si nos fijamos únicamente en el mercado de los llamados recubrimientos inteligentes, como las películas



**Figura 1.2.** Micrografías SEM de recubrimientos nanoestructurados: (a) sección transversal de película compacta de TiN sintetizada en Nano4Energy S.L., (b) sección transversal de una película delgada formando multicapas [8], (c) vista superior y (d) vista isométrica de una película delgada de un nanocomposite constituido por dos materiales —nanopilares  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  embebidos en una matriz de  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  y nanopilares  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [9].

autolimpiables, autorreparables, antimicrobianas, anticorrosión o las que cambian su opacidad con la intensidad lumínica incidente, el valor de este mercado en 2016 era de 1100 millones de dólares, con expectativas de alcanzar los 9820 millones de dólares en 2025 [17]. En este sentido, el interés en estudiar nuevos recubrimientos para este tipo de aplicaciones avanzadas es creciente, siendo las perspectivas económicas un claro reflejo de su proyección futura (ver Figura 1.5b). Además de estos campos de desarrollo, los



**Figura 1.3.** Catedral de San Isaac (siglo XXI), en San Petersburgo. Cúpula recubierta por una película delgada de oro depositada mediante la técnica de “gilding”.

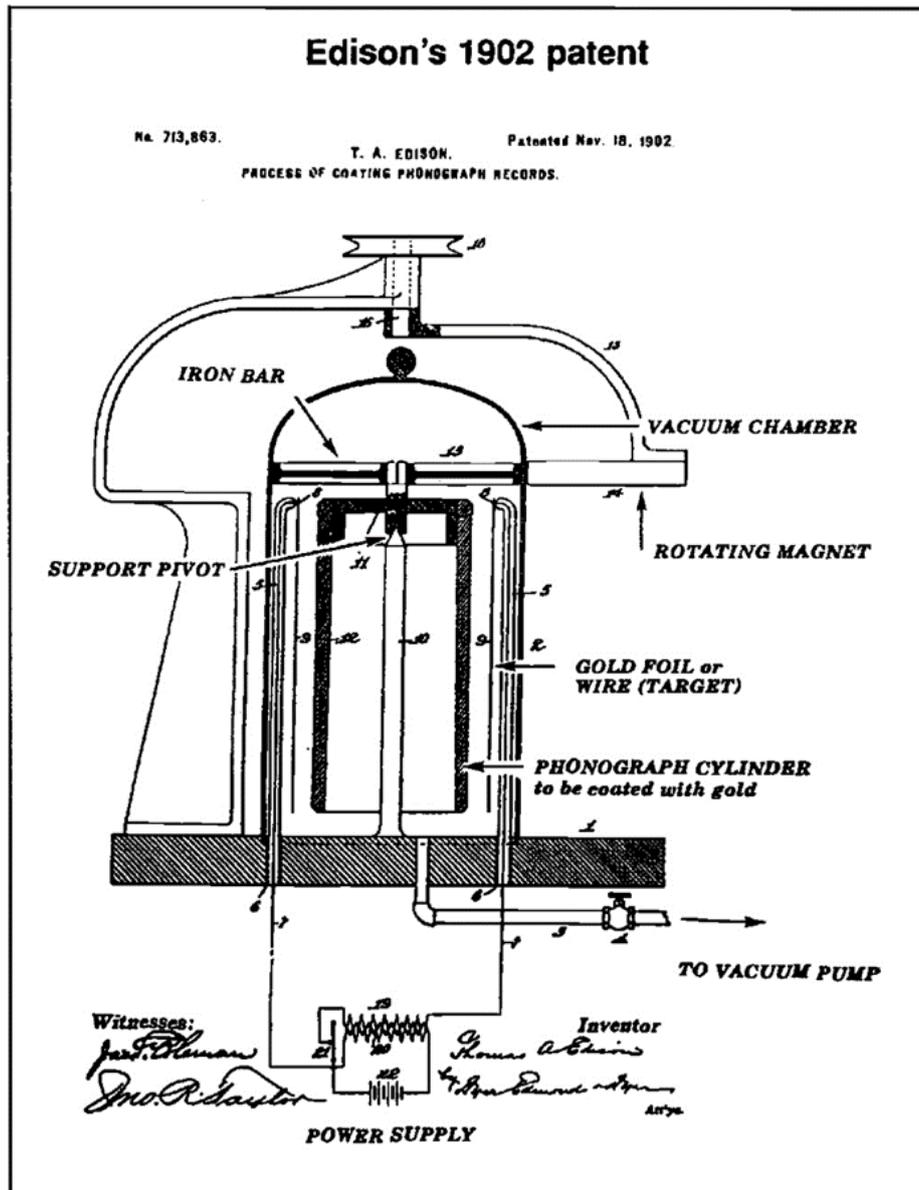
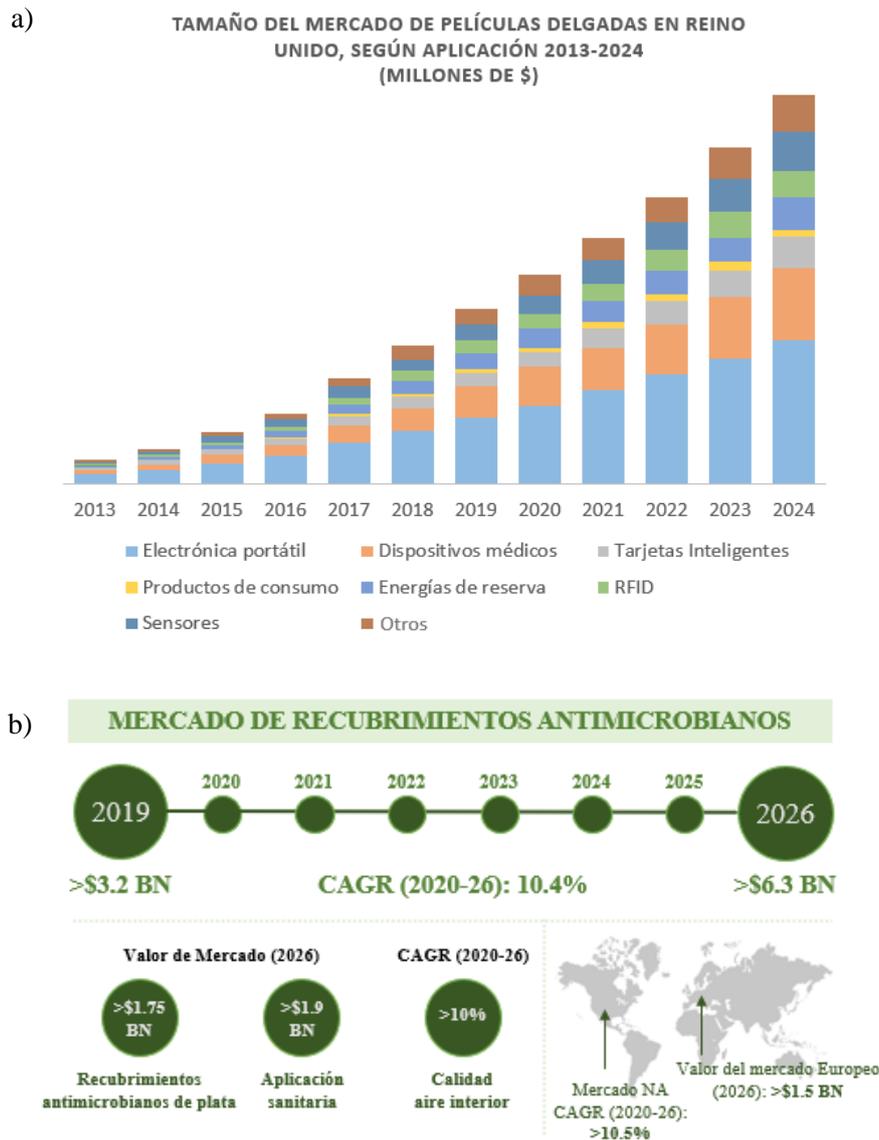


Figura 1.4. Patente de Edison (1902) de un equipo de pulverización de oro asistido por plasma [15].

sectores de la microelectrónica (ver por ejemplo [18, 19]), la óptica [20, 21] y la optoelectrónica [22, 23] se han beneficiado enormemente del uso de películas delgadas, tanto mediante su uso en dispositivos, como en su aplicación en circuitos integrados. Otros campos de desarrollo destacables son los de la automoción [24, 25], donde se utilizan recubrimientos duros para piezas móviles, la industria de la alimentación [26], donde se emplean sobre envases y empaquetamientos para evitar la difusión de humedad entre el alimento y el exterior, además de la construcción [27] o la biomedicina [28]. Además, otro nicho de aplicación destacable de las películas delgadas es también el de



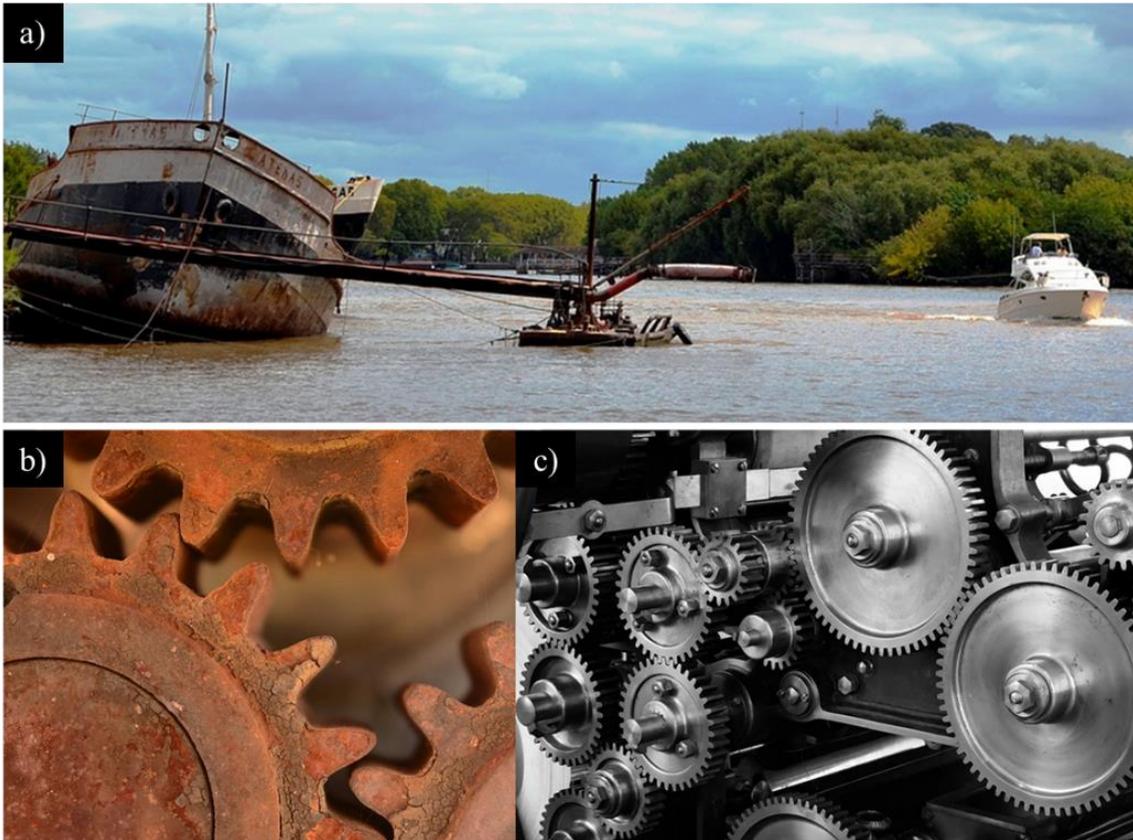
**Figura 1.5.** a) Proyección del valor de mercado de películas delgadas para baterías en Gran Bretaña, catalogadas por aplicación (2013-2024). b) Perspectivas del mercado norteamericano y europeo de recubrimientos antimicrobianos (2019-2026).

las aplicaciones tribológicas, donde se usan para reducir la fricción entre superficies y el desgaste, lo que aumenta el tiempo de vida en servicio de las piezas involucradas, de gran utilidad en componentes mecánicos como rodamientos, pistones, bielas, ruedas dentadas, rotores, etc. (ver Figura 1.6) [29, 30].

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades y características de las películas delgadas dependen fuertemente de la técnica de crecimiento, que va a determinar los procesos de ensamblaje de las especies atómicas/moleculares que conformarán el

## Capítulo 1

material. En el siguiente punto se comentan los aspectos más relevantes de estas técnicas, sus características y sus limitaciones.



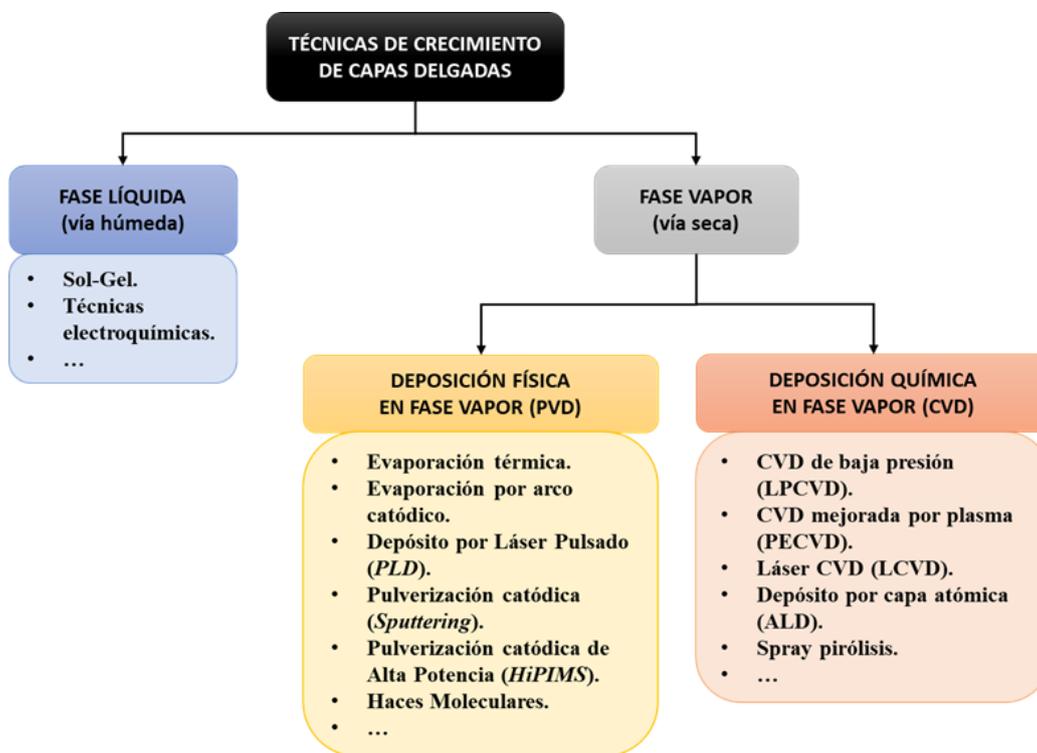
**Figura 1.6.** Ejemplos del uso de películas delgadas protectoras a) barco abandonado mostrando deterioro superficial (izquierda de la imagen) frente a barco moderno donde se utilizan películas delgadas con propiedades anticorrosivas (derecha de la imagen); y b) detalle de engranajes corroídos, frente a c) engranajes de maquinaria moderna, cuyas superficies han sido recubiertas con películas delgadas protectoras frente a la corrosión y el desgaste mecánico, evitando así su deterioro y aumentando su vida útil.

### 1.2. Crecimiento de películas delgadas en sistemas de vacío

En una primera aproximación, las técnicas para crecer películas delgadas se pueden clasificar atendiendo al estado original del material utilizado: se habla así de vía húmeda y de vía seca. En la primera, el crecimiento se produce gracias a procesos químicos en fase líquida y a la precipitación de diferentes productos en la superficie a recubrir que, tras ser adsorbidos, conforman la película delgada. En la segunda, por otra parte, el crecimiento de la capa se produce gracias a procesos en fase gaseosa/plasma y la

adsorción de especies resultantes sobre dicha superficie (ver Figura 1.7) [31]. Si bien ambos procedimientos presentan ventajas e inconvenientes, en esta Tesis Doctoral nos centramos en los segundos, empleados ampliamente en la actualidad por la industria tecnológica. Las técnicas de vía seca presentan ventajas inherentes como:

- No requieren operar a altas temperaturas, por lo que permiten recubrir superficies delicadas, tales como polímeros, tejidos, etc.
- No generan grandes residuos contaminantes.
- Permiten un cierto control sobre la nanoestructura del material.
- Tienen un coste relativamente bajo.



**Figura 1.7.** Clasificación general de técnicas de deposición de películas delgadas.

Estas ventajas han ayudado a que numerosas empresas tecnológicas utilicen en la actualidad las técnicas de vía seca para desarrollar dispositivos y han propiciado que numerosos centros de investigación centren su actividad en su análisis y desarrollo. Dado su gran número y variantes, las técnicas de vía seca se suelen dividir en dos subcategorías dependiendo del origen de las especies gaseosas que se adsorben sobre la superficie (ver Figura 1.7) [31]:

## Capítulo 1

- Si dichas especies se originan en una reacción química en fase gaseosa, a la técnica se la denomina “deposición química de vapor”, o CVD por sus iniciales en inglés (*Chemical Vapor Deposition*).
- Por el contrario, si dichas especies provienen del desbastado o sublimación de un elemento sólido o son inyectadas directamente en el reactor de deposición, sin que existan reacciones químicas relevantes en fase gaseosa, se la denomina como “deposición física de vapor”, o PVD por sus siglas en inglés (*Physical Vapor Deposition*).

En todas ellas, el control químico de la atmósfera gaseosa en el reactor, así como las presiones parciales de los gases que la conforman, resultan clave para controlar la composición y estructura final de la película delgada, por lo que todas estas técnicas demandan del uso de reactores de vacío [31]. Además, en los casos en los que se utiliza una descarga de plasma en el reactor, se dice que la técnica es “asistida por plasma”. Pasamos a continuación a describir los aspectos más relevantes de los plasmas usados para la deposición de películas delgadas, para más adelante comentar en detalle las técnicas más importantes que hacen uso de ellos.

### **1.3. Conceptos generales sobre plasmas empleados en la deposición de películas delgadas**

El estudio de los plasmas, también llamados descargas gaseosas, es un área muy extensa con relevancia en astrofísica, fusión nuclear, descontaminación, iluminación, nanotecnología, etc. [32]. Una descripción detallada de sus propiedades, por lo tanto, representaría un trabajo muy extenso, por lo que nos ceñiremos a una descripción simplificada de los aspectos más relevantes de los plasmas utilizados para el crecimiento de películas delgadas en las condiciones estudiadas en esta Tesis Doctoral.

#### ***1.3.1. Plasmas empleados para el crecimiento de películas delgadas***

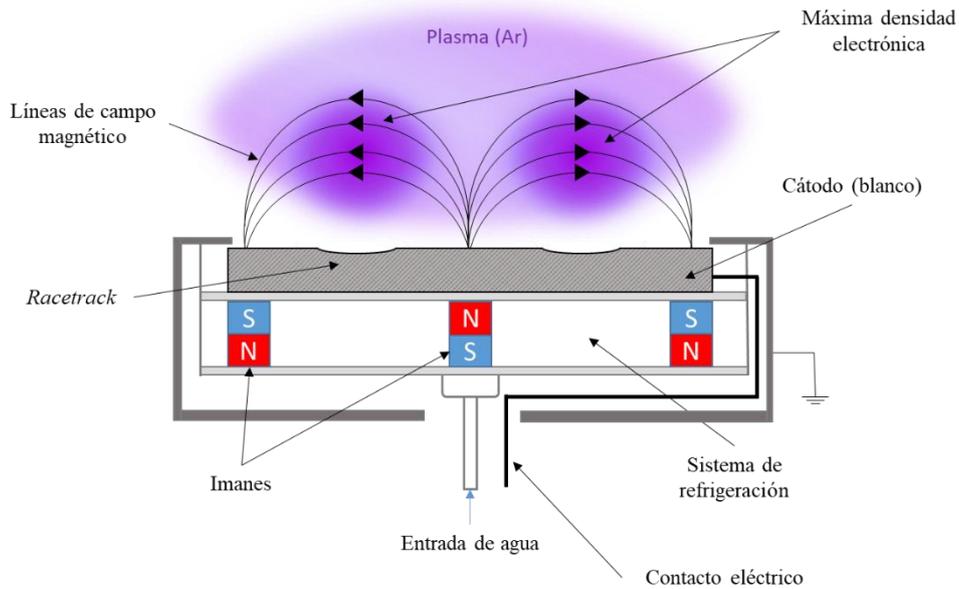
Al hablar de un plasma, nos referimos a un gas con un grado de ionización lo suficientemente alto como para que las especies cargadas muestren un comportamiento colectivo mediante interacciones de largo alcance de tipo electromagnético. Se distinguen así varios tipos de especies en un plasma: especies atómicas y moleculares neutras, iones (tanto positivos como negativos), electrones y fotones. Todas estas especies interactúan

entre sí, con dinámicas que serán muy diferentes dependiendo de las condiciones de trabajo. En concreto, el tipo de plasma estudiado en esta Tesis Doctoral es comúnmente conocido como un plasma “no térmico”, o plasma frío. Éstos se producen gracias a la excitación de un gas con una señal electromagnética cuyo acoplo al plasma puede ser de tipo capacitivo, mediante electrodos, o inductivo, mediante inducción electromagnética. Esta excitación causa un aumento de energía de las especies cargadas [33] que, a su vez, transfieren su energía a las neutras mediante procesos colisionales de disociación/excitación/ionización, surgiendo nuevas especies gaseosas como subproducto y alcanzándose grados de ionización del plasma entre 0.01% y 1 %. Además, los electrones en estados ligados excitados pueden decaer a niveles inferiores y emitir fotones, o bien permanecer en dicho estado, en el caso de estados excitados metaestables. Es importante destacar que, de todos los procesos colisionales que se dan en este tipo de plasmas, aquellos que involucran electrones libres son los más relevantes, ya que poseen una dinámica mucho más rápida que los iones y responden mucho más rápido a los cambios de campo electromagnético por su menor masa [34]. Esto hace que los electrones libres sean, en gran número de casos, los principales responsables de los mecanismos de disociación/excitación/ionización, especialmente en los plasmas producidos a baja presión. De esta manera, se dice que el plasma genera una nueva química entre especies gaseosas, muy diferente a la que se obtendría al aumentar la temperatura.

Un aspecto relevante de estos plasmas es su carácter quasineutro, esto es, la cantidad de carga negativa y positiva es la misma en un volumen macroscópico alejado de cualquier superficie gracias a las interacciones de largo alcance entre partículas cargadas.<sup>1</sup> En estas regiones, por lo tanto, la intensidad del campo eléctrico es muy pequeña (idealmente 0), por lo que la difusión de las especies cargadas en el plasma vendrá determinada por i) el valor del campo eléctrico residual y ii) por los gradientes de densidad [34]. Asimismo, en numerosas ocasiones se aplica un campo magnético externo, cuyo objetivo es el de confinar a los electrones y provocar que éstos tengan un movimiento helicoidal alrededor de las líneas de campo, dificultando la difusión electrónica y aumentando su densidad en el plasma (Figura 1.8) [35]. Como cantidades representativas del plasma aparecen la densidad electrónica e iónica, así como la densidad de especies neutras en estados excitados, tanto radiativos como metaestables. También, y debido a su importancia, la

---

<sup>1</sup> Por simplicidad, en la descripción que se realiza se considera un plasma de tipo capacitivo excitado con una señal DC (siglas del inglés *Direct Current*).



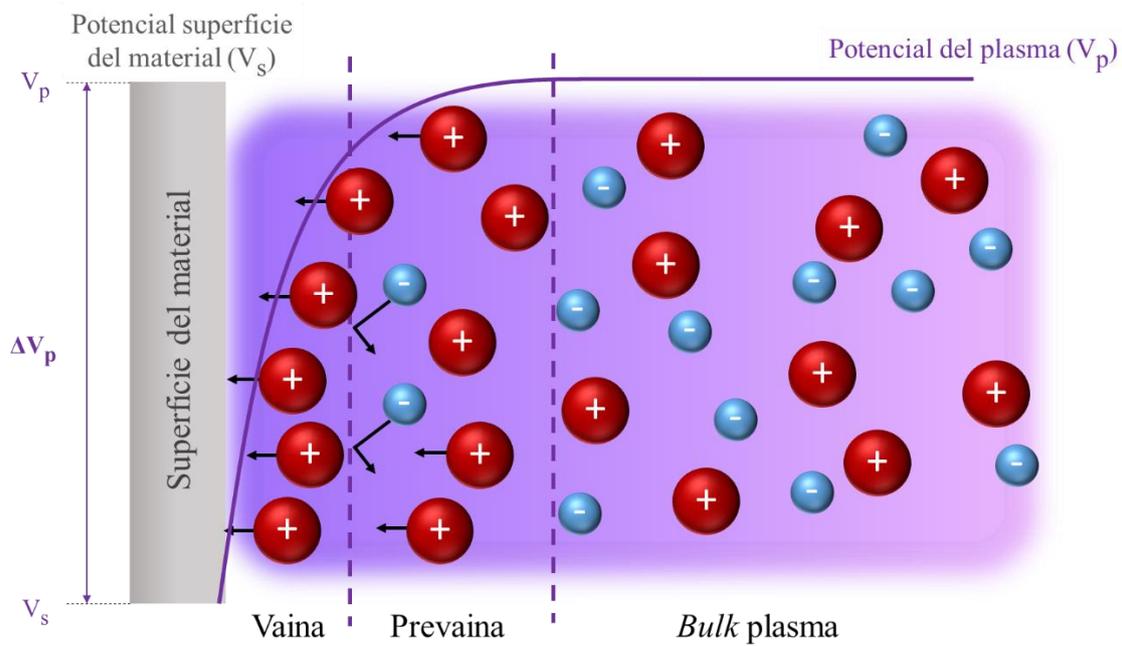
**Figura 1.8.** Esquema de la vista transversal de un magnetrón planar balanceado. Las líneas de campo magnético se originan del centro del cátodo (imanes orientación norte) hasta los laterales del cátodo (imanes orientación sur), consiguiendo maximizar la densidad electrónica en la zona de mayor confinamiento electrónico.

energía cinética media de los electrones,  $\varepsilon$ , es una de las cantidades más importantes para caracterizar un plasma. Para ello, se utiliza el concepto de temperatura electrónica,  $T_e$ , una cantidad efectiva que se define a través de la relación de equipartición de la energía  $T_e = 2\varepsilon/3k_B$  (donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann), cuyo valor típico en los plasmas estudiados está entre 0.1 eV y 10 eV. Por otra parte, los iones se suelen considerar a la misma temperatura que las especies pesadas del plasma, por debajo de 0.1 eV.

### 1.3.2. Vaina del plasma

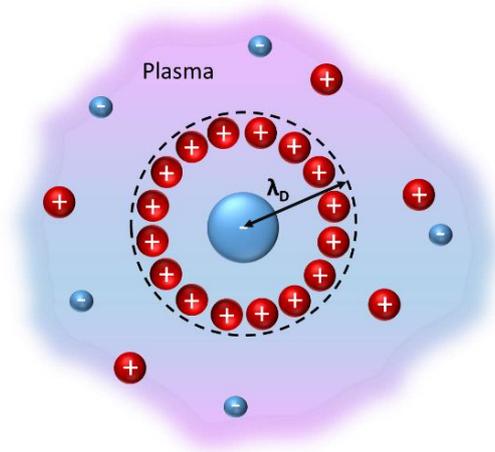
La llamada vaina es una región del plasma situada en las inmediaciones de una superficie en contacto con él, *e. g.* una pared del recinto, un electrodo o una película delgada en crecimiento. Ésta se caracteriza por la ruptura de la quasineutralidad y la existencia de un campo eléctrico neto significativo, y aparece gracias a la mayor movilidad electrónica frente a la iónica. Debido a su mayor movilidad, los electrones llegan a dicha superficie antes que los iones positivos, cargándola negativamente y forzando la aparición de un campo eléctrico que tiende a repeler a otros electrones e iones negativos y a atraer a los iones positivos [14]. Como resultado, aparece una zona, la llamada vaina, caracterizada por un gran número de iones positivos fluyendo hacia la superficie (Figura 1.9). La vaina

del plasma tiene un tamaño ligado a la llamada longitud de Debye, *i. e.*, la longitud típica en la que el campo causado por un desequilibrio de carga en el plasma se apantalla y que, dependiendo de las condiciones específicas, puede ir desde las pocas micras a los milímetros (Figura 1.10) [34].



**Figura 1.9.** Vaina del plasma en contacto con la superficie del material.

Al ser el campo eléctrico idealmente 0 en el volumen de plasma (por simplicidad seguimos suponiendo una señal DC), se suele hablar de un potencial eléctrico constante en casi todo su volumen, el llamado potencial de plasma,  $V_p$ , con valores típicos por debajo de 10 V en plasmas DC. En la zona cercana a la superficie, por otra parte, ocurre una caída importante de potencial que dependerá de las características de la vaina del plasma, hasta alcanzar un valor  $V_s$  en la pared. Por lo tanto, un ion positivo que no experimente colisiones en la vaina golpeará la superficie con una energía  $e(V_p - V_s)$ , donde  $e$  es la carga del electrón [33]. Bajo estas condiciones, si la superficie se conecta a tierra se tendrá  $V_s = 0$ , y dicha energía será  $eV_p$ . Por otra parte, si la superficie se polariza externamente, la energía del ion puede alcanzar valores mucho mayores. Este hecho se emplea en numerosas situaciones para hacer que los iones posean suficiente energía como para pulverizar un material y eyectar especies atómicas y moleculares de un blanco sólido, o bien conseguir que incidan sobre la película en crecimiento para inducir diferentes procesos superficiales.



**Figura 1.10.** Longitud de Debye en plasmas. Esta longitud se define como la distancia típica en la que se apantalla una fluctuación de carga en el plasma.

En muchos casos, el electrodo empleado para generar el plasma no es buen conductor y, por lo tanto, no puede evacuar la carga superficial proveniente del plasma con la suficiente presteza como para mantenerse a un potencial constante, siendo el resultado el apagado del plasma y/o la aparición de arcos eléctricos [14]. En estos casos, para evitar este fenómeno y tener plasmas estables, se emplean señales alternas o pulsadas que permiten que, durante una fracción del ciclo del campo eléctrico, se consiga evacuar dicha carga. Las frecuencias típicas de trabajo en este tipo de descargas son las características de radio frecuencia (13.56 MHz), o microondas (2.45 GHz), presentando su uso diversas problemáticas. Asimismo, también se utilizan descargas DC pulsadas donde, en cada ciclo, la señal está activa durante cierto tiempo (plasma encendido) y el restante apagada (plasma apagado), que es cuando se evacúa la carga acumulada en el electrodo. A la fracción de tiempo de encendido frente al periodo total de la señal se la conoce por su término en inglés *duty cycle* y se expresa en tanto por ciento.

### 1.3.3. Recorrido libre medio en el plasma

Además de la naturaleza química, densidad, volumen, temperatura, etc. mencionadas anteriormente, existen otras cantidades fundamentales relevantes para esta Tesis Doctoral. Este es el caso del llamado recorrido libre medio,  $\lambda$ , que define la distancia media recorrida por una especie determinada entre dos colisiones consecutivas en el plasma (Figura 1.11). Esta cantidad es relevante, ya que permite estimar la distancia típica necesaria para que exista una transferencia de energía/momento o una reacción química

entre especies. De acuerdo con la teoría cinética de gases, existe una relación directa entre la densidad del medio,  $n$ , la sección eficaz de interacción entre especies (superficie efectiva donde hay dispersión de momento en una colisión),  $\sigma$ , y el recorrido libre medio, que viene dada por la expresión  $\lambda = 1/n\sigma$  [36]. En una aproximación de gas ideal, esta relación se escribe como  $\lambda = k_B T/p\sigma$ , donde  $T$  es la temperatura y  $p$  la presión. Por ejemplo, en un gas de argón a temperatura ambiente y a una presión de 0.1 Pa se obtiene  $\lambda \sim 10$  cm, mientras que a una presión de 1 Pa se obtiene  $\lambda \sim 1$  cm.

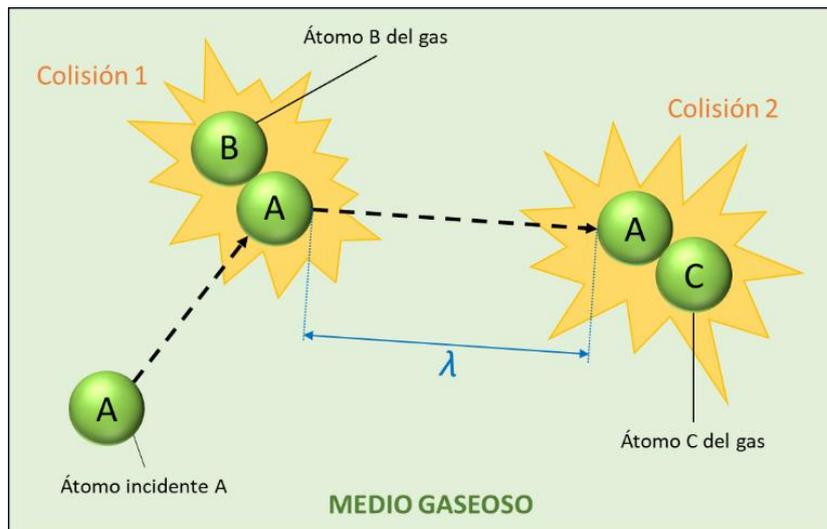


Figura 1.11. Representación esquemática del recorrido libre medio  $\lambda$  de un átomo entre dos colisiones consecutivas.

## 1.4. Técnicas comunes de crecimiento de películas delgadas asistidas por plasma

Dentro de los numerosos procedimientos y variantes empleados en la industria tecnológica para crecer películas delgadas nanoestructuradas, resumimos aquí un grupo de técnicas que, por su popularidad y aceptación en diversos ámbitos, resultan relevantes para entender la problemática estudiada en esta Tesis.

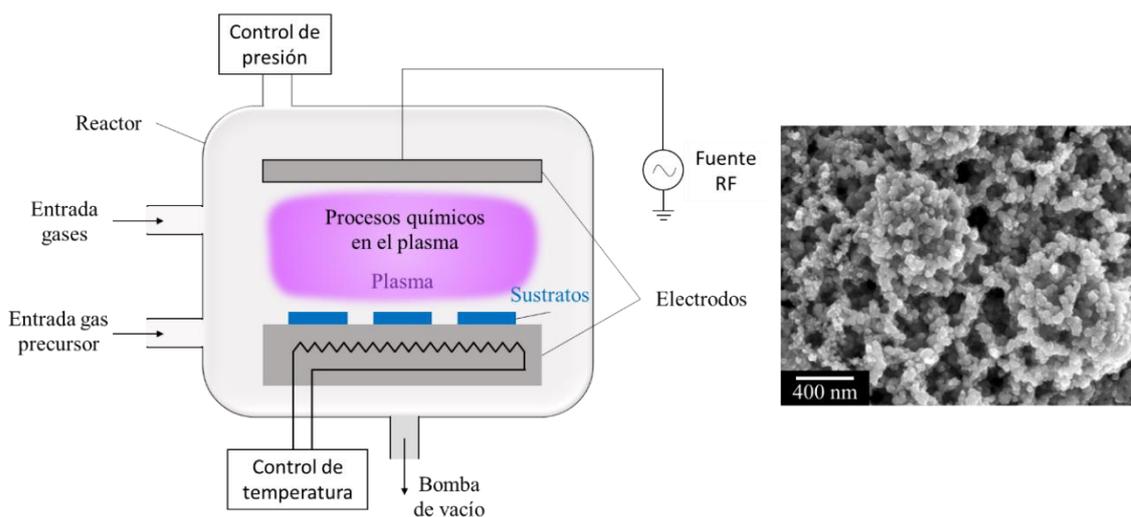
### 1.4.1. Deposición química de vapor asistida por plasma

Dentro de las técnicas CVD, destaca por su facilidad de uso y popularidad en centros de investigación la llamada técnica de deposición química de vapor asistida por plasma, más conocida por sus siglas en inglés “PECVD” (*Plasma Enhanced Chemical Vapor*

## Capítulo 1

*Deposition*) [33]. Aquí, un gas llamado precursor se inyecta en un reactor de vacío donde se mantiene encendido un plasma, induciendo así diferentes procesos químicos y físicos tras los que se generan diferentes especies reactivas gaseosas como producto de la interacción. Estas especies se depositan sobre la superficie a recubrir formando una película delgada. De esta manera, hay procesos químicos en la fase de plasma/gas y en la superficie a recubrir que determinan la naturaleza química de la película y su nanoestructura (ver Figura 1.12) [37].

La técnica de deposición química de vapor asistida por plasma es una de las técnicas más populares de tipo CVD en la industria. Surge como una alternativa a otras técnicas tradicionales, donde las reacciones químicas tienen lugar a altas temperaturas y en ausencia de plasma, y se emplea con asiduidad en la industria tecnológica para la producción de dispositivos microelectrónicos o de células solares, por ejemplo. Esta técnica se encuentra en continuo desarrollo, aplicándose cada vez más en la fabricación de diferentes dispositivos tales como componentes ópticos, productos biomédicos, membranas permeables, recubrimientos de barrera impermeables, productos automotrices, materiales compuestos y la fabricación de micromáquinas tridimensionales, etc. Los usos industriales de esta tecnología continúan apareciendo en la literatura especializada, estando adaptados para trabajar en sistemas de producción en cadena.

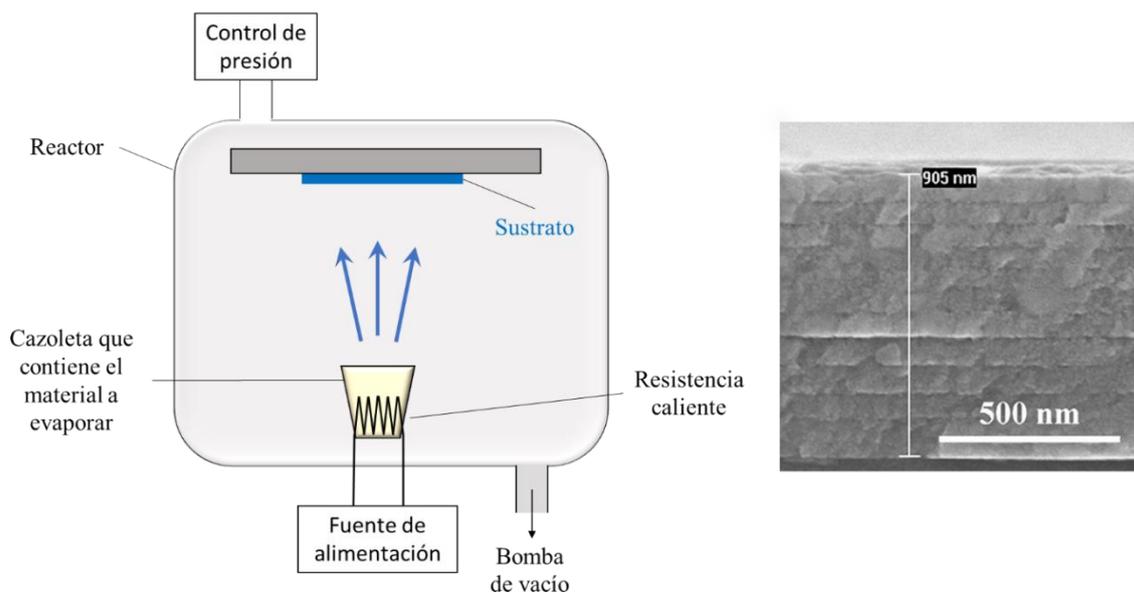


**Figura 1.12.** Esquema de reactor de deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD) (izda.) y ejemplo de una película delgada de óxido de cobalto (vista superior) sintetizada a partir de un precursor de nitrato de cobalto mediante la técnica de PECVD (dcha. [37]).

### 1.4.2. Evaporación térmica

Esta técnica destaca por su simplicidad, versatilidad y fácil montaje. En este caso, se opera en reactores de vacío a una presión del orden de  $10^{-5}$  mbar, donde se encuentra la superficie a recubrir, así como una cazoleta que contiene el material a depositar. Tras propiciar la sublimación del material, *e. g.* haciendo incidir un haz de electrones sobre él (*e-beam evaporation*), o mediante una resistencia eléctrica, se emiten diferentes especies atómicas y moleculares en forma gaseosa que, tras llegar a la superficie a recubrir, se adsorben formando una película delgada (Figura 1.13) [38].

Los métodos de evaporación térmica en vacío se introdujeron comercialmente a principios del siglo XX y, hoy en día, se utilizan como técnicas genéricas de deposición de películas delgadas, especialmente de materiales con una temperatura de sublimación relativamente baja. Comparativamente hablando, esta técnica presenta numerosas ventajas para su uso industrial ya que i) cualquier material que no se destruya al superar la temperatura de sublimación puede ser potencialmente empleado para crecer películas delgadas, ii) puede hacer uso de materiales en forma de polvo, pastillas, hilos, etc. y iii) tiene un fácil montaje. Sin embargo, tiene ciertas desventajas como, por ejemplo, la inhomogeneidad del recubrimiento al aplicarlo en grandes superficies, además de la necesidad de operar a altas temperaturas. Por ello, la evaporación térmica se tiende a



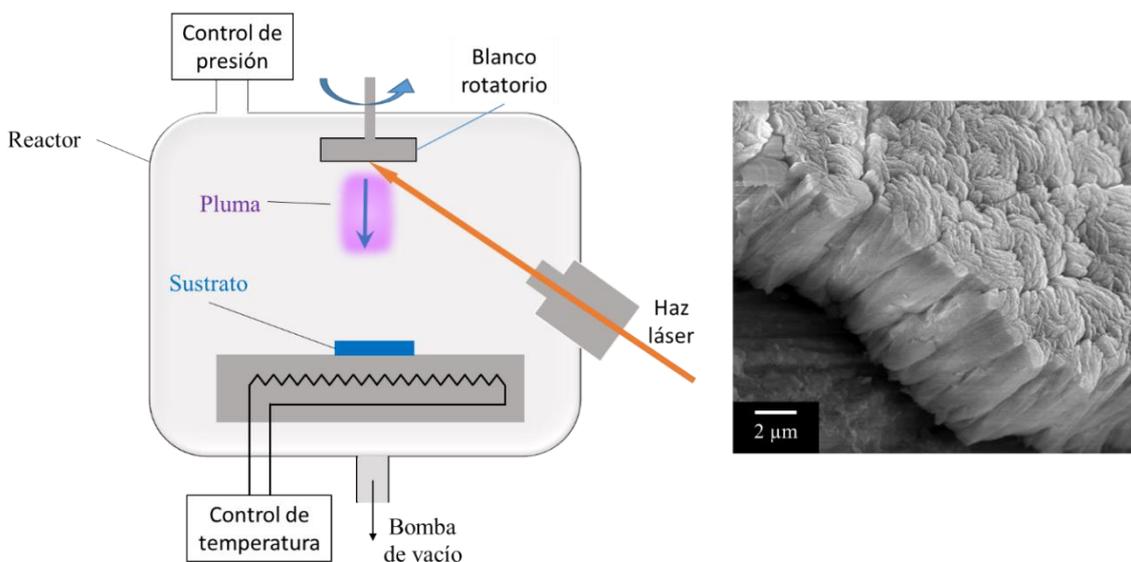
**Figura 1.13.** Esquema de reactor de evaporación térmica (izda.) y sección transversal de película delgada de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  depositada por esta técnica (dcha. [38]).

sustituir cada vez más por la pulverización catódica asistida por plasma, aunque todavía está muy extendida industrialmente.

### 1.4.3. Deposición por láser pulsado

Esta técnica, más conocida como PLD por sus iniciales del inglés, *Pulsed Laser Deposition*, hace uso de un láser pulsado de alta potencia para desbastar un bloque sólido del material a depositar. El impacto del láser en el material consigue vaporizar diferentes especies y formar un plasma de pequeñas dimensiones alrededor del punto de impacto, la llamada “pluma” (Figura 1.14) [39]. El reactor de vacío puede estar en condiciones de alto vacío, o bien contener un gas reactivo a baja presión. Por consiguiente, se consigue recubrir una superficie gracias a la incorporación de las especies vaporizadas junto a otras posibles especies reactivas provenientes del gas.

La técnica de PLD se usa en numerosos ámbitos industriales, siendo principalmente destinada para el crecimiento de películas tipo diamante, gracias a la extremada dureza y propiedades eléctricas singulares de estas capas. Un segundo nicho industrial es para crecer de películas delgadas superconductoras a altas temperaturas, ya que éstas se muestran lo suficientemente flexibles y robustas como para ser empleadas en condiciones normales de uso. También se utiliza para crecer películas ópticas, ferroeléctricas, piezoeléctricas, recubrimientos electroluminiscentes, células de combustible, etc.



**Figura 1.14.** Esquema de reactor de deposición por láser pulsado (PLD) (izda.) y sección transversal de array de nanotubos de  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  depositado por PLD (dcha. [39]).

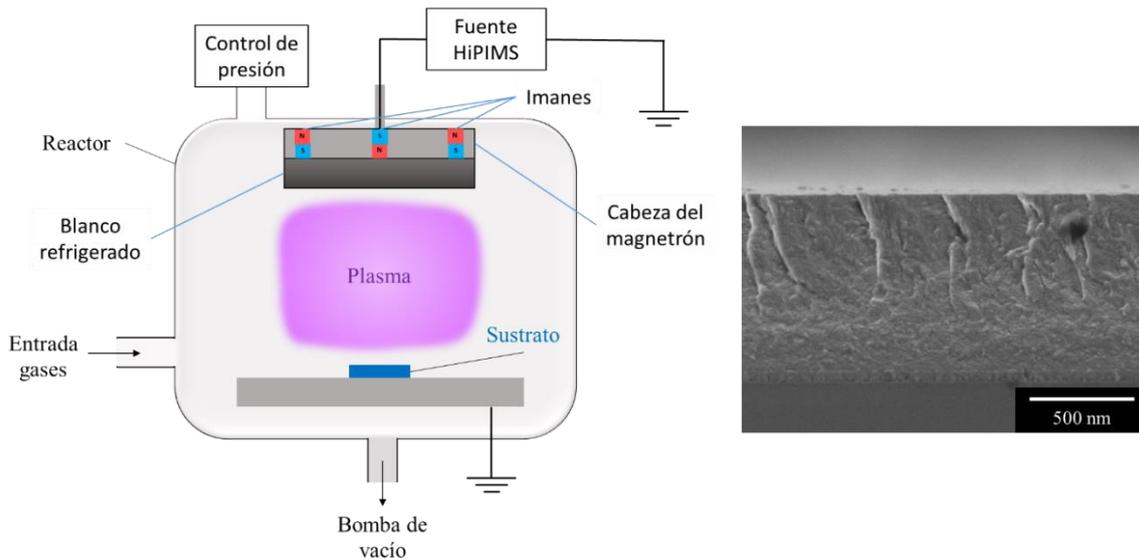
#### **1.4.4. Pulverización catódica**

El uso de la técnica de pulverización catódica asistida por plasma está muy extendido en la industria. Ésta es una técnica de deposición de las denominadas físicas, por lo que, en contraposición con las técnicas químicas, no requiere de un medio líquido o de altas temperaturas para la formación de las láminas delgadas. Es por esto por lo que es adecuada para recubrir sustratos delicados (papel, polímeros, componentes electrónicos, etc.). Mayormente, se emplea en nichos de aplicación que demandan recubrimientos metálicos o cerámicos tales como los de titanio, aleaciones de aluminio, de cobre, así como nitruros y óxidos de distintos metales, aunque su uso es general: casi cualquier procesado superficial industrial hoy en día puede involucrar su uso. Así, se encuentran desde recubrimientos puramente decorativos hasta complejas multicapas nanoestructuradas para su incorporación en dispositivos antirreflectantes, fotosensibles, electrocrómicos, hidrófobos, antibacterianos, etc. Asimismo, se pueden mencionar sus aplicaciones en el tratamiento de vidrios y plásticos para mejorar su apariencia o características reflectantes, o en el campo de la construcción arquitectónica, en el que el vidrio funcionalizado mediante pulverización catódica posee una apariencia muy apreciada para edificios de oficinas, aportándoles valor añadido.

Esta técnica, comúnmente conocida por su nombre en inglés *Magnetron Sputtering*, es la técnica central empleada en esta Tesis Doctoral que se describirá en detalle en la sección 1.5.

#### **1.4.5. Pulverización catódica por pulsos de alta potencia**

Este tipo de deposición, conocida por sus iniciales en inglés HiPIMS, de *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, es una variante de la pulverización catódica donde se hace uso de señales eléctricas pulsadas para generar el plasma, con pulsos de poca duración y de alta potencia. Aun así, y debido a su adopción en multitud de centros de investigación y su amplia popularidad industrial, hemos optado por incluirla en un apartado separado. En este caso, los impulsos de alta potencia absorbidos por el plasma producen la ionización de las especies eyectadas del blanco, lo que hace que éstas respondan a los campos eléctricos, produciendo películas altamente compactas y de alta adhesión al sustrato (Figura 1.15) [40].



**Figura 1.15.** Esquema de reactor de pulverización catódica de alta potencia (HiPIMS) (izda.) y sección transversal de un recubrimiento de  $Al_{0.62}Ti_{0.38}BN$  producido por esta técnica (dcha. [40]).

#### 1.4.6. Otras técnicas

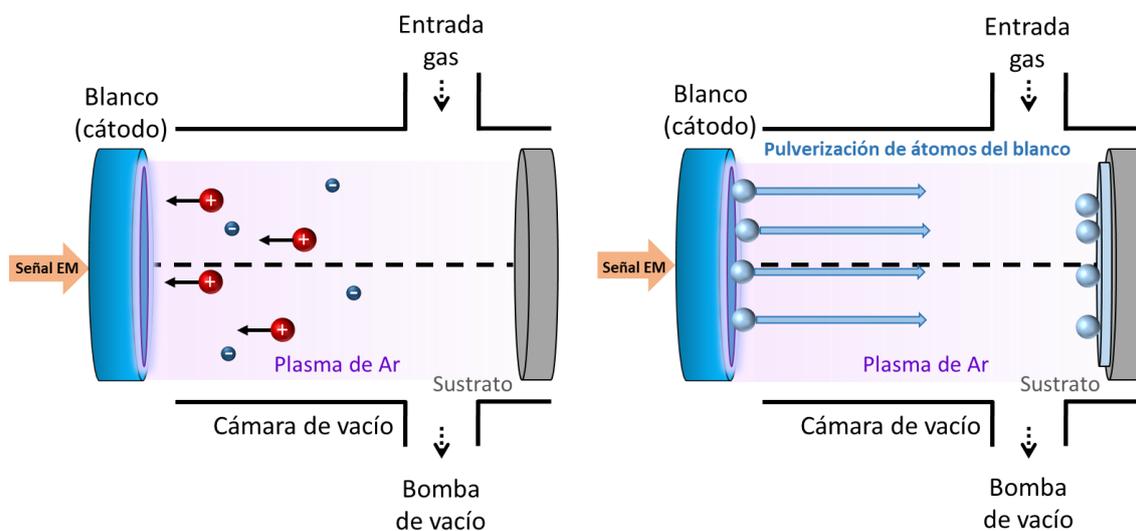
Existen numerosas técnicas y variantes que se emplean en la actualidad a nivel industrial o en centros de investigación para la producción de películas delgadas nanoestructuradas, además de las listadas más arriba, *e. g.* deposición por arco catódico, proyección térmica, haces moleculares, etc. Enumerar todas ellas está fuera del objetivo de esta Tesis Doctoral, donde nos centramos en una variante de la pulverización catódica desarrollada recientemente, llamada geometría de ángulo oblicuo (ver sección 1.7), que propicia el crecimiento de películas delgadas altamente porosas. Más información sobre estas técnicas adicionales se puede encontrar en la bibliografía [33, 14].

### 1.5. Técnica de pulverización catódica

Como ya se ha comentado, la técnica de pulverización catódica es un método de deposición de láminas delgadas ampliamente utilizado, tanto en laboratorios de investigación como en la industria tecnológica. Dada la importancia de esta técnica para el desarrollo de esta Tesis Doctoral, en este punto haremos una descripción detallada de la misma, haciendo hincapié en los procesos fundamentales que intervienen en la deposición, y en la relación entre los parámetros de control experimental y las propiedades de los recubrimientos. En la sección siguiente (1.6) se prestará especial atención a las condiciones de deposición en ángulo oblicuo y cómo favorecen el

crecimiento de películas porosas nanoestructuradas. Posteriormente, se describirán las principales aplicaciones de esta técnica (sección 1.7), se discutirá la problemática de su escalado a nivel industrial (sección 1.8) y se expondrán los objetivos de esta Tesis Doctoral (sección 1.9).

En la técnica de pulverización catódica, se coloca una pieza de varios milímetros de espesor del material que se quiere depositar, denominada blanco, en un soporte, llamado cabezal del magnetrón, dentro de un reactor de vacío. En este reactor se introduce un gas inerte, normalmente argón, que será utilizado para crear un plasma mediante la excitación electromagnética del blanco. Así, los iones positivos del plasma se aceleran hacia éste, que actúa como cátodo de la descarga, alcanzando energías del orden de cientos de eV. Al colisionar estos iones con el blanco, salen eyectados algunos átomos o clústeres de átomos del material en un fenómeno denominado pulverización o *sputtering*. Estas especies eyectadas, tras pasar a través del plasma, alcanzan las paredes del reactor, así como un sustrato colocado a pocos centímetros del blanco, recubriéndolos (ver esquema básico en la Figura 1.16) [41].

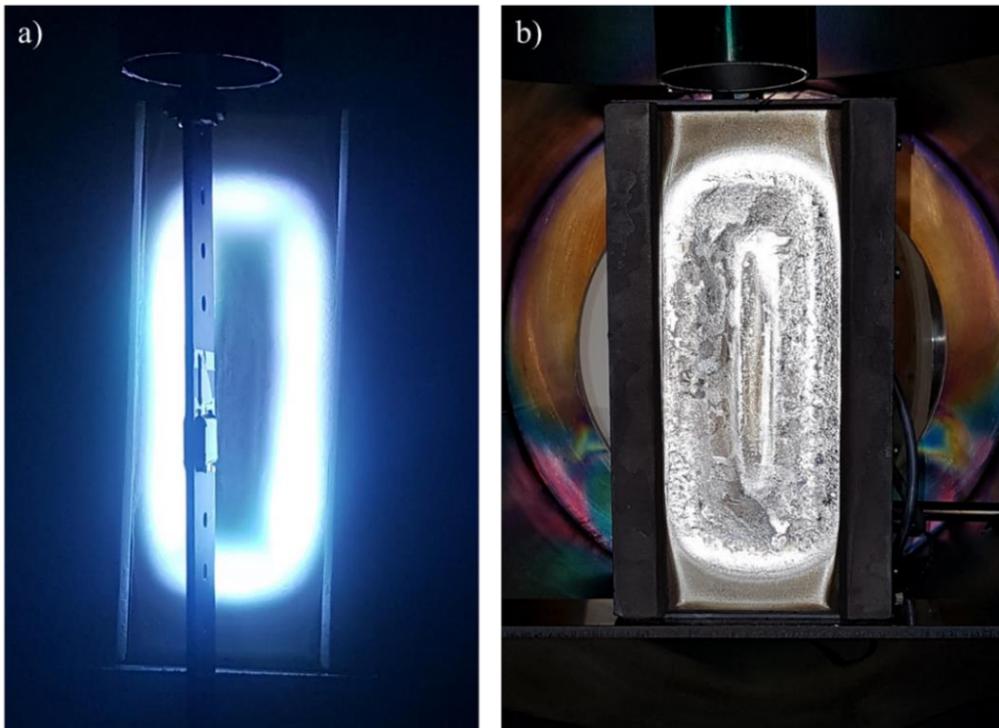


**Figura 1.16.** Técnica de pulverización catódica. Los iones del plasma se aceleran hacia el blanco (izquierda). Tras golpear la superficie del blanco, se produce la pulverización y eyección de especies (derecha). Éstas, tras pasar por el plasma, alcanzan el sustrato, depositándose.

En el cabezal del magnetrón, y justo detrás del blanco, se colocan unos imanes con una determinada configuración para confinar magnéticamente a los electrones del plasma (ver Figura 1.8). Así, existe una región del plasma junto al blanco donde el confinamiento electrónico es óptimo (las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del

## Capítulo 1

blanco) y que, gracias a la tendencia del plasma a mantener la quasineutralidad, tendrá una máxima concentración de electrones e iones positivos. Esta región es fácilmente reconocible visualmente como un anillo de luz, y es conocida por su denominación en inglés *racetrack*. Esto causa un bombardeo preferente de esta zona del blanco por parte de los iones, produciendo un mayor desgaste, tal y como se muestra en la Figura 1.17 [42]. Dependiendo de la configuración de los imanes, se habla de “sistema balanceado” cuando las líneas de campo magnético confinan a los electrones en las cercanías del blanco, mientras que se habla de un sistema no balanceado cuando dichas líneas se abren al interior del plasma [43]. Existen, además, diferentes variantes y configuraciones de esta técnica, siendo la más relevante la llamada “pulverización catódica reactiva” [44]. En esta variante se inyecta una pequeña cantidad de gas reactivo en el plasma para así alterar la composición química de la película en crecimiento, permitiendo el depósito de no sólo metales, mediante la versión clásica de la técnica, sino también de óxidos, nitruros y otros compuestos complejos. Sin embargo, existen numerosos problemas de estabilidad asociados a esta variante, ya que el gas reactivo no sólo afecta la película, sino también al blanco. Para más información sobre estos fenómenos ver la bibliografía [44].



**Figura 1.17.** a) Anillo de luz del racetrack de un reactor semiindustrial de Nano4Energy S.L. en funcionamiento y b) desgaste producido en un blanco de Ti debido a su uso.

En comparación con otras técnicas de deposición física, como la deposición por evaporación con haces de electrones (ver apartado 1.4.2) donde la energía cinética de las especies que llegan a la capa en crecimiento es del orden de las décimas de eV, las energías cinéticas típicas de los átomos eyectados en la pulverización catódica son del orden de las decenas de eV [45]. La alta energía de estos átomos, en comparación con las energías típicamente térmicas junto con otros procesos derivados de la proximidad de la película al plasma (por ejemplo, por la incidencia de iones positivos o negativos sobre la película [46]), hacen que esta técnica produzca en general capas muy compactas y homogéneas. Este es el motivo por el cual la pulverización catódica se ha utilizado tradicionalmente para la deposición de recubrimientos protectores. Debido a la relevancia de la técnica de pulverización catódica en esta Tesis Doctoral, pasamos a continuación a describir en detalle las diferentes etapas del proceso de deposición, atendiendo a los aspectos fundamentales que definen el crecimiento de la película delgada.

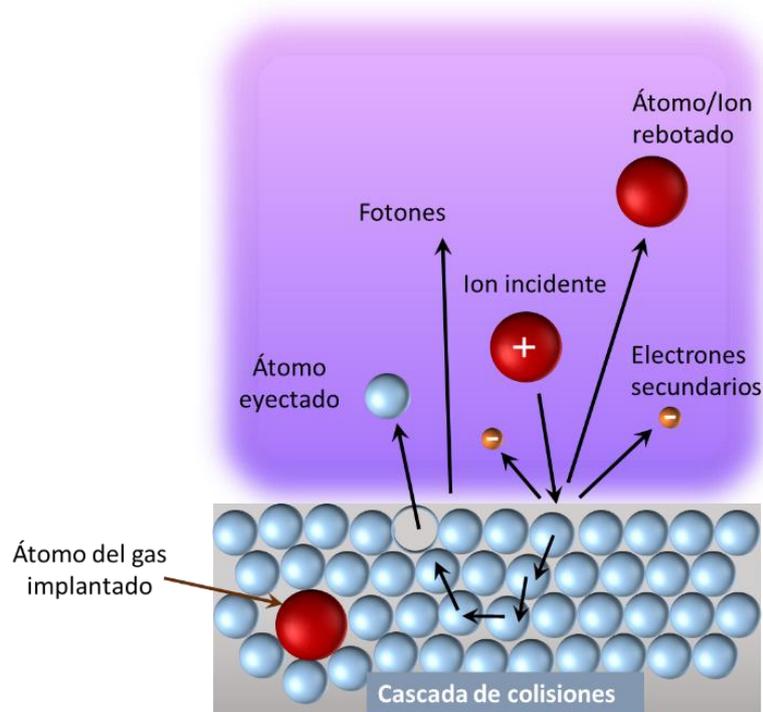
### ***1.5.1. Pulverización del blanco y eyección de especies***

Tal y como se mencionó anteriormente, el bombardeo iónico del blanco produce la pulverización de diferentes especies que, al ser eyectadas, pasan a través del plasma y se depositan sobre el sustrato, haciendo crecer la película delgada. Este fenómeno de eyección es causado por el impacto de dichos iones, con energías cinéticas de varios cientos de eV, con las capas atómicas superficiales del blanco [41]. Así, se produce una serie de colisiones en la parte superficial de la red atómica del blanco que causa la ruptura de enlaces, movilidad atómica y la aparición de defectos puntuales, así como la eyección de átomos y clústeres de átomos hacia el exterior. Este fenómeno, referido normalmente como cascada colisional, es complejo y depende de numerosos factores, tales como las masas atómicas de las especies involucradas, la energía cinética de la especie incidente, la energía de enlace de los átomos superficiales del blanco, la estructura cristalina del mismo, el ángulo de incidencia del ion, etc. Este problema fue ampliamente estudiado por Thompson [41] obteniendo que, para una incidencia normal y suponiendo un ion suficientemente pesado con respecto a las especies del blanco, las especies emitidas seguían una distribución de energías,  $Y(E)$ , del tipo

$$Y(E)dE \propto \frac{E}{(E+U_B)^3} dE, \quad (1.1)$$

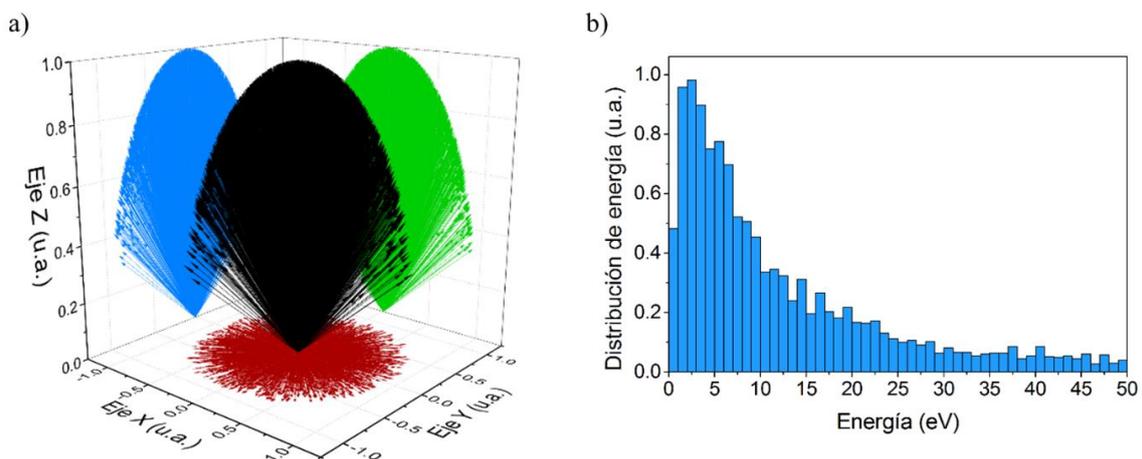
## Capítulo 1

donde  $E$  es la energía de eyección y  $U_B$  la energía de enlace de los átomos superficiales. De esta ecuación, resulta destacable que  $Y(E)$  sea independiente de la energía incidente del ion, lo que se explica atendiendo a las características de la cascada colisional en las capas superiores de material: en este caso, el ion sólo inicia dicho proceso, mientras que la cascada se produce gracias a las colisiones entre los propios átomos del blanco, dependiente de la geometría de la red y energía de enlace entre átomos superficiales (ver Figura 1.18). Por lo tanto, la energía del ion sólo influye en el tamaño y magnitud de la cascada colisional en el material, *i. e.*, la energía de éste sólo se traduce en un mayor número de especies eyectadas (el llamado *sputtering yield*, o número de especies emitidas por ion incidente) y no en un cambio en la distribución de energías al ser eyectadas. Por lo tanto, y de acuerdo con la relación de Thompson (ec. 1.1), la energía más probable de eyección es  $U_B/2$ , es decir, del orden de la energía de enlace de los átomos superficiales. Tomando como buena aproximación de  $U_B$  un valor típico de la entalpía de sublimación de un material ( $\sim 5$  eV), vemos que la energía típica de eyección de especies del blanco está por encima de  $\sim 2$  eV, aunque la cola de la distribución de energías puede llegar a muchas decenas de eV.



**Figura 1.18.** Ilustración de la eyección de especies del blanco como consecuencia de la incidencia de iones del plasma.

Con respecto a la dirección de eyección, la teoría predice que la incidencia normal de un ion pesado produciría una cascada isotrópica y una emisión de especies que seguiría una distribución angular tipo  $\cos \theta d\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo con respecto a la normal de la superficie del blanco [41]. Aun así, se sabe que este resultado es aproximado, debido a que la cascada colisional puede que no se desarrolle completamente cuando el ion tiene una masa o energía cinética relativamente baja. En condiciones menos estrictas, la función de distribución angular de eyección es del tipo  $(\cos \theta)^n d\theta$ , donde  $n \geq 1$ , máxima en la dirección perpendicular al blanco [41]. Como ejemplo, en la Figura 1.19 se presenta la distribución de energías y angular de emisión para el caso de un blanco de titanio sobre el que inciden iones  $\text{Ar}^+$  con energía de 500 eV, calculadas mediante el programa de simulación SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [47]. Este código de simulación está ampliamente aceptado por la comunidad científica para estudiar los procesos de interacción entre iones de alta energía y la superficie de materiales y obtener así tasas de pulverización, distancia de penetración del ion, etc. En dicha Figura 1.19, resulta evidente que las especies son preferentemente eyectadas en una dirección perpendicular a la superficie del blanco (Figura 1.19a), con una distribución de energías cinéticas con un máximo alrededor de los 2.5 eV y una cola que puede llegar hasta decenas de eV (Figura 1.19b).



**Figura 1.19.** Dirección de emisión (a) y energía cinética (b) de los átomos eyectados del blanco durante un proceso de pulverización catódica típico. Cálculo realizado con el software SRIM [47].

**1.5.2. Transporte de especies del blanco al sustrato. Grado de termalización**

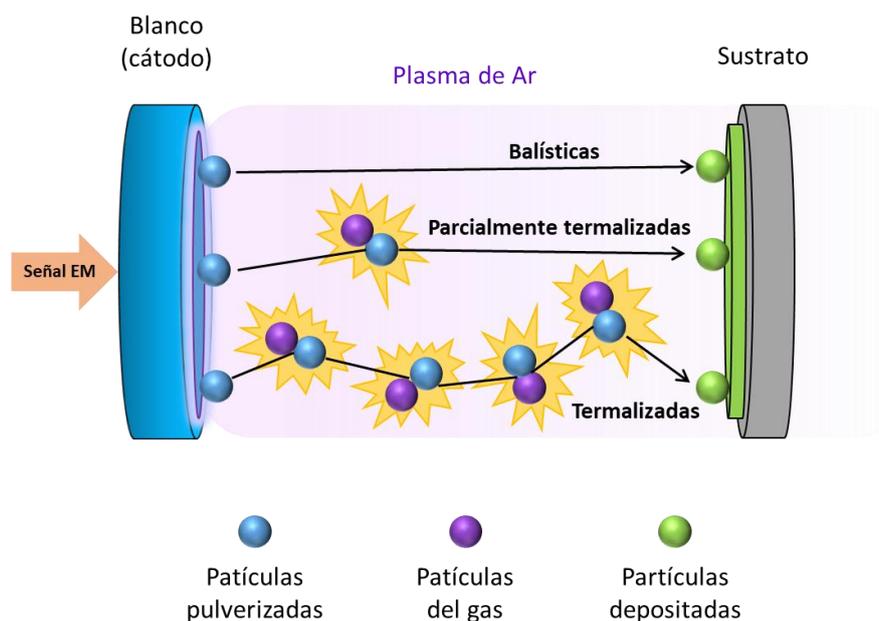
Como hemos visto en el punto 1.5.1, las especies del blanco son eyectadas, preferentemente, en la dirección perpendicular a la superficie de éste, con energías típicas superiores a 1 eV. También, y tal y como vimos en la sección 1.5, la eyección de especies no ocurre de manera homogénea desde toda la superficie del blanco, sino desde la zona llamada del *racetrack*, ligada al confinamiento magnético de los electrones del plasma. Aun así, una vez que estas especies salen eyectadas, su transporte hasta que llegan al sustrato es un fenómeno complejo, ya que:

- i) existe un plasma entre el blanco y el sustrato, compuesto por multitud de especies que pueden colisionar con las especies eyectadas, afectando dicho transporte, y
- ii) la gran diferencia de energía cinética media entre las especies del plasma y los átomos eyectados.

Aquí es importante hacer notar que los plasmas tipo magnetrón poseen un grado de ionización típico del orden de (0.1- 0.01) % [42], lo que implica que por cada ion en el plasma existen entre  $10^3$  y  $10^4$  especies neutras. Esto implica que, en términos netos, las colisiones entre especies eyectadas y un ion puedan despreciarse frente a las colisiones con especies neutras en el plasma. Por el mismo motivo, las colisiones con electrones del plasma se pueden despreciar, además de que la masa de estos últimos es lo bastante baja como para no alterar significativamente la dirección y energía cinética la especie eyectada. Por lo tanto, en términos de transporte colisional, el estado de plasma se suele obviar y este problema se aborda considerando el transporte de especies atómicas dentro un gas en equilibrio a temperatura  $\sim$  (300-500) K, esto es, con energía cinética media del orden de los 0.01 eV y con distribución de momento isotrópica. Por lo tanto, la energía cinética y dirección de llegada de las especies eyectadas al sustrato dependerán fuertemente del número de colisiones experimentadas por las especies eyectadas en el plasma. Se definen así 3 tipos de especies atendiendo a su transporte ver (Figura 1.20) [48]:

- Especies balísticas: son aquellas especies eyectadas que no experimentan ninguna colisión con especies del gas al moverse del blanco al sustrato. Llegan, por lo tanto, con la misma energía y dirección con la que salieron del blanco.

- Especies termalizadas: son aquellas que experimentan numerosas colisiones con especies del gas, perdiendo toda la información sobre energía y dirección original de eyección al llegar al sustrato. Estas especies representan, por lo tanto, el caso límite en el que éstas han llegado a un equilibrio con las especies pesadas del plasma, difundiéndose de una manera similar a una partícula Browniana. Llegarán así al sustrato con una energía cinética media en torno a  $\sim 0.01$  eV, y con una distribución angular de momento isotrópica.
- Especies parcialmente termalizadas: son aquellas que, experimentando algunas colisiones con las especies del gas, aún mantienen cierta información sobre la energía y dirección de eyección inicial. En esta categoría, por lo tanto, se incluyen todas aquellas especies que, sufriendo alguna colisión con especies pesadas del plasma, aún no están termalizadas.



**Figura 1.20.** Representación esquemática de las diferentes formas en las que se produce el transporte colisional de partículas durante la deposición de una película delgada mediante pulverización catódica: transporte balístico, transporte en condiciones intermedias y transporte difusivo o termalizado.

Estas tres categorías representan, por lo tanto, tres tipos de transporte de especies del blanco al sustrato. En condiciones reales, y debido a la naturaleza estocástica de las colisiones entre especies, coexistirán todas ellas, con una proporción que dependerá de las condiciones particulares de la deposición. Esta proporción puede estimarse atendiendo al recorrido libre medio de las especies eyectadas en el gas,  $\lambda$ : si llamamos  $L$  a la distancia

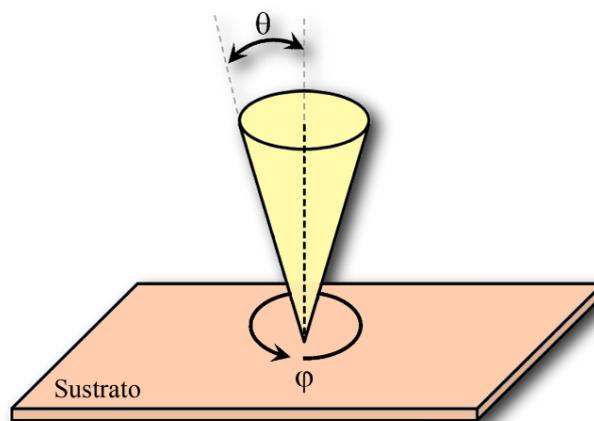
## Capítulo 1

entre el blanco y el sustrato, la cantidad  $L/\lambda$  representa una estimación del número de colisiones experimentado por las especies eyectadas antes de llegar al sustrato. Si además definimos  $\nu$  como el número medio de colisiones necesarias para que una especie eyectada se termalice, se puede introducir el llamado grado de termalización,  $\Xi$ , una cantidad adimensional definida como  $\Xi = L/\nu\lambda$  [49]: cuando  $\Xi \ll 1$  la deposición será principalmente de especies balísticas, mientras que cuando  $\Xi \gg 1$  la deposición se llevará a cabo predominantemente por especies termalizadas. De acuerdo con su definición,  $\Xi$  puede ser calculada como

$$\Xi = \frac{L}{\nu\lambda} = \frac{LN\sigma}{\nu} = Kp_gL \quad (1.2)$$

Con  $K = \sigma/\nu k_B T_g$ , o igualmente, dadas unas condiciones de temperatura del gas, naturaleza de los átomos involucrados y una energía de eyección, que definen principalmente los valores de  $\sigma, \nu$  y  $T_g$ , el grado de termalización dependerá proporcionalmente del producto  $p_g L$ , dos de las cantidades que suelen ser controladas experimentalmente y que, de acuerdo con este cálculo, afectan directamente al transporte colisional de especies eyectadas desde el blanco hasta el sustrato.

Desde un punto de vista puramente cualitativo, una deposición en condiciones balísticas resultará muy diferente a otra en condiciones de alta termalización. Por ejemplo, la función de distribución angular de llegada en una deposición balística seguirá los ángulos que unen el *racetrack* con el sustrato. Por lo tanto, si definimos el sistema de ángulos dado en la Figura 1.21, la distribución balística estaría centrada en el valor de  $\theta$  definido por el ángulo que une el sustrato con el *racetrack*.



**Figura 1.21.** Sistema de ángulos usado para describir la llegada de especies al sustrato.

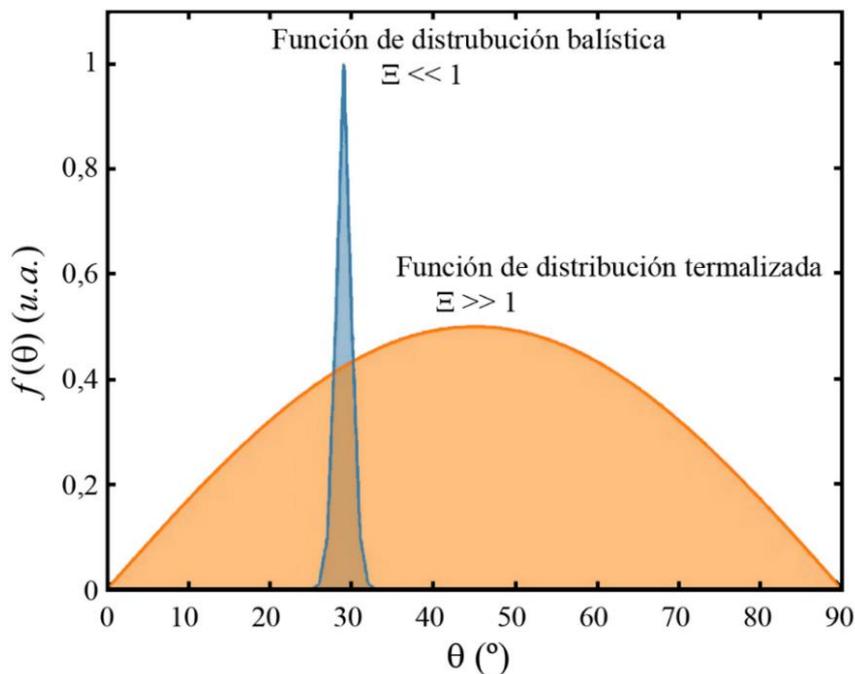
Por otra parte, la distribución angular de llegada en condiciones termalizadas se puede calcular fácilmente sabiendo que la función de distribución de velocidades,  $\vec{v}$ , en fase gaseosa,  $F(v, \theta, \varphi)$ , es isotrópica, es decir,  $F(v, \theta, \varphi) \equiv F(v)$ . Así, la función de distribución angular de llegada a una superficie,  $f(\theta, \varphi)$  será

$$f(\theta, \varphi) d\theta d\varphi = \sin \theta d\theta d\varphi \int dv v^2 F(v) (\vec{v} \cdot \vec{n}) \propto \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi \quad (1.3)$$

donde  $\vec{n}$  es un vector normal a la superficie de módulo 1 [50]. En la Figura 1.22 vemos dos ejemplos de cómo sería una distribución angular de momento de llegada balística ( $\Xi \ll 1$ ) y otra termalizada ( $\Xi \gg 1$ ). Para el caso concreto de especies eyectadas de Ti transportadas en un plasma de Ar, en la referencia [49] se demostró, tanto mediante cálculos teóricos como experimentalmente, la relación

$$\Xi = 0.17 \times p_g \times L \text{ (Pa}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)} \quad (1.4)$$

De la misma manera, el grado de termalización de las especies eyectadas al depositarse determina su energía cinética: las balísticas tendrán una distribución igual a la de eyección, mientras que las termalizadas tendrán una energía típica en el rango térmico, similar a la del gas, quedando las parcialmente termalizadas en el rango intermedio.



**Figura 1.22.** Distribución angular de momentos de llegada al sustrato para el caso balístico y para el termalizado. Se ha supuesto que el ángulo que alinea el racetrack y el sustrato es 30°.

## **1.6. Procesos superficiales, geometría de ángulo oblicuo y procesos de sombreado**

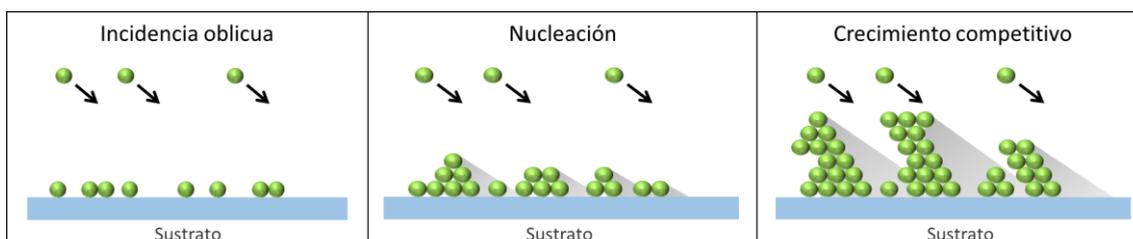
Una vez que las especies eyectadas del blanco llegan al sustrato, tienen lugar diferentes procesos de adsorción, ordenación y movilidad superficial que definirán la estructura de la película delgada. Estos procesos van a depender fuertemente de la temperatura de la película en crecimiento y de los flujos de especies y energía depositados. Dentro de todos ellos, resultan de especial importancia los procesos de movilidad superficial activados térmicamente. Éstos tienen en cuenta las vibraciones de los átomos del material y la posibilidad de que uno de ellos “salte” desde una posición inicial a otra cercana, superando una barrera de potencial impuesta por la red atómica. En términos generales, estos procesos tienden a eliminar protuberancias y heterogeneidades en el material, homogeneizándolo. Así, si el sustrato se coloca paralelo al blanco, la llegada de especies será preferentemente perpendicular a éste, pudiéndose formar pequeños poros y/o defectos que desaparecerían al imponer una temperatura lo suficientemente alta durante el crecimiento. Es por esto que esta configuración paralela, a la que también llamaremos configuración clásica en esta Tesis Doctoral, suele producir capas compactas y homogéneas de gran utilidad industrial.

En contraposición a la configuración clásica de pulverización catódica, la geometría de ángulo oblicuo aparece como una variación geométrica, por la que se intenta que las especies eyectadas lleguen al sustrato a lo largo de una dirección preferentemente oblicua y en condiciones de baja movilidad [6]. Bajo esta geometría, aparece un mecanismo superficial de carácter geométrico que tiende a organizar los átomos depositados en estructuras porosas abiertas: los procesos de sombreado que, por su importancia en esta Tesis Doctoral, describiremos más en detalle. Estos procesos aparecen esquematizados en la Figura 1.23: en una primera etapa, los átomos depositados se ubican en zonas aleatorias de la superficie, recubriéndola. Sin embargo, el carácter aleatorio de la deposición induce el apilamiento de especies y la aparición de fluctuaciones de altura, esto es, zonas ligeramente más elevadas que las adyacentes (montículos). De esta manera, la llegada oblicua de las especies eyectadas impide la deposición detrás de estos montículos, definiéndose unas zonas llamadas zonas sombreadas donde estas especies no pueden llegar, depositándose en el montículo (Figura 1.23) [31]. Además, se cumple que mientras más alto sea un montículo, mayor será la zona sombreada y el número de especies que se depositarán sobre él, produciendo un mayor crecimiento selectivo de

dichos montículos y una mayor diferencia de altura, reforzándose el proceso. Este crecimiento selectivo desemboca en un proceso competitivo entre montículos en el que cualquier región de la superficie que quede sombreada deja de crecer, formándose estructuras nanocolumnares separadas por grandes poros abiertos.

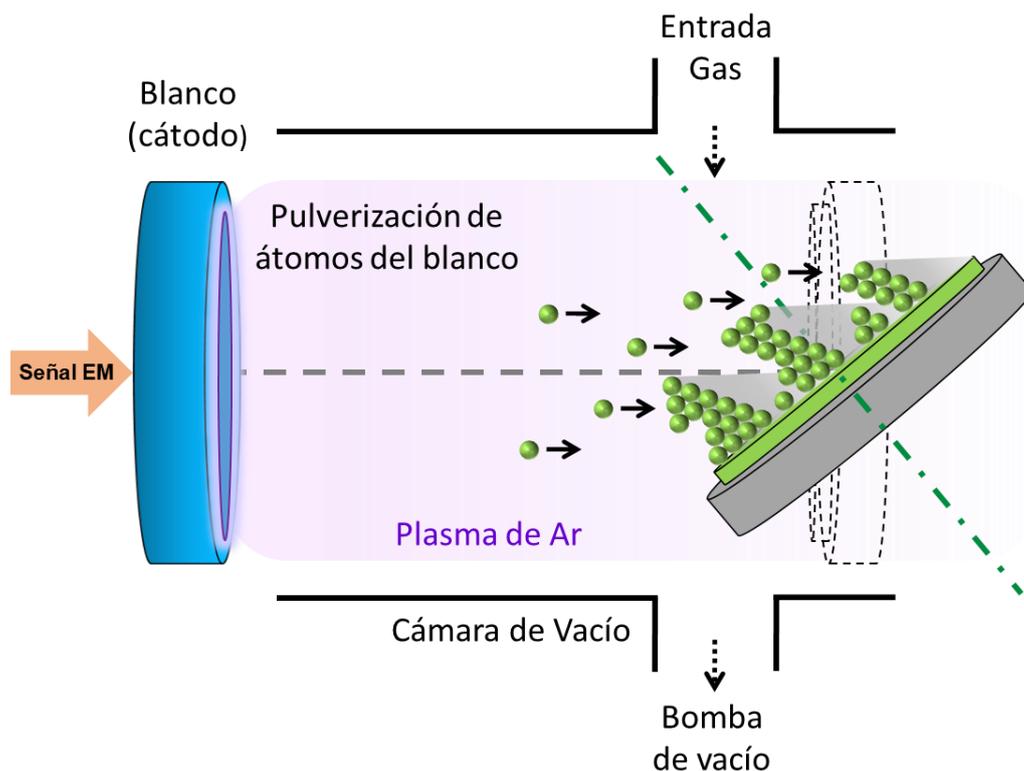
De acuerdo con lo expuesto en el párrafo anterior, las condiciones necesarias para el crecimiento de películas nanocolumnares son las siguientes:

- i) Las especies a depositar deben llegar a la superficie a lo largo de una dirección preferente.
- ii) La dirección preferente de llegada debe ser oblicua con respecto a la normal del sustrato.
- iii) El proceso debe ocurrir en condiciones de baja movilidad superficial, para así evitar la difusión de especies ya depositadas hacia las zonas sombreadas.



**Figura 1.23.** *Diferentes etapas en el mecanismo de sombreado en ángulo oblicuo.*

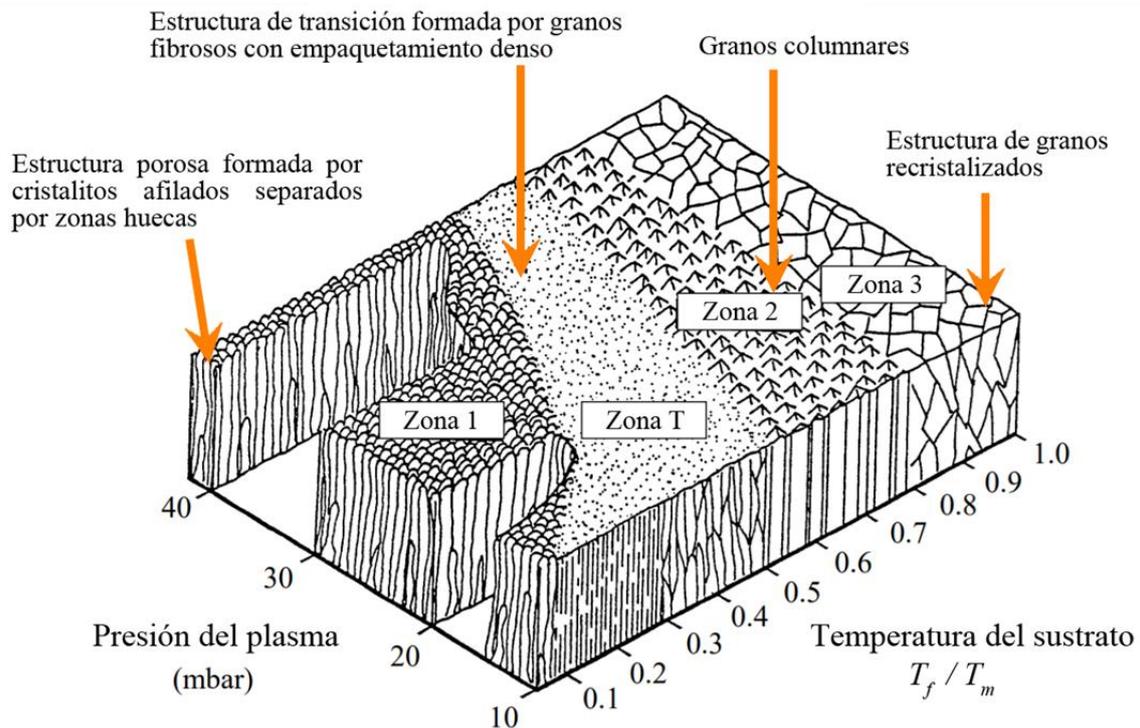
La primera de las condiciones se consigue alcanzar al operar en condiciones de bajo grado de termalización, es decir, en condiciones de difusión balística a bajas presiones y/o a distancias pequeñas entre el blanco y el sustrato. La segunda de las condiciones se ha conseguido mediante diferentes configuraciones experimentales a nivel de laboratorio: la más simple y más utilizada es la de montar un soporte giratorio donde esté situado el portasustrato, de manera que pueda variarse el ángulo de incidencia de los átomos balísticos pulverizados (ver Figura 1.24). Finalmente, la tercera condición requiere trabajar en condiciones de baja movilidad: el peso de los procesos de difusión superficial activados térmicamente en relación a los procesos de sombreado viene definido en el llamado diagrama de Thornton (ver Figura 1.25), que describe la competición entre



**Figura 1.24.** Esquema de la configuración de ángulo oblicuo en la técnica de pulverización catódica a nivel de laboratorio. En ella se rota el sustrato con respecto a la superficie del blanco y conseguir que los átomos balísticos incidan con una dirección oblicua con respecto al sustrato.

ambos procesos en función de la llamada Temperatura Homóloga,  $T_H = T_f/T_m$ , donde  $T_f$  es la temperatura de la película durante su crecimiento y  $T_m$  la temperatura de fusión del material [51, 52]. Así, cuando se cumple que  $T_H \lesssim 0.2$ , los procesos de sombreado son dominantes sobre los de difusión [31], mientras que para  $0.2 \lesssim T_H \lesssim 0.3$  los procesos de movilidad superficial comienzan a dominar, permitiendo la formación de granos facetados y planos cristalinos de menor energía superficial [31]. Para valores  $T_H > 0.3$  los procesos de movilidad inducidos térmicamente van aumentando en peso, incluso de átomos localizados lejos de la superficie de la película delgada en crecimiento. De esta manera, y de acuerdo con estas ideas, las condiciones de temperatura a explorar que minimizan los procesos de movilidad superficial son aquellas que cumplan  $T_H \lesssim 0.2$ . Además, la condición de baja movilidad atómica superficial también exige que la película delgada crezca relativamente alejada del plasma y así evitar el bombardeo de iones durante el crecimiento, cuya transferencia de energía a la película causaría diferentes procesos de movilidad inducida, compactación y eliminación de porosidad. Por

simplicidad, no hemos incluido este hecho como requisito, ya que estos procesos también dependen del tipo de plasma y de la energía típica de los iones.

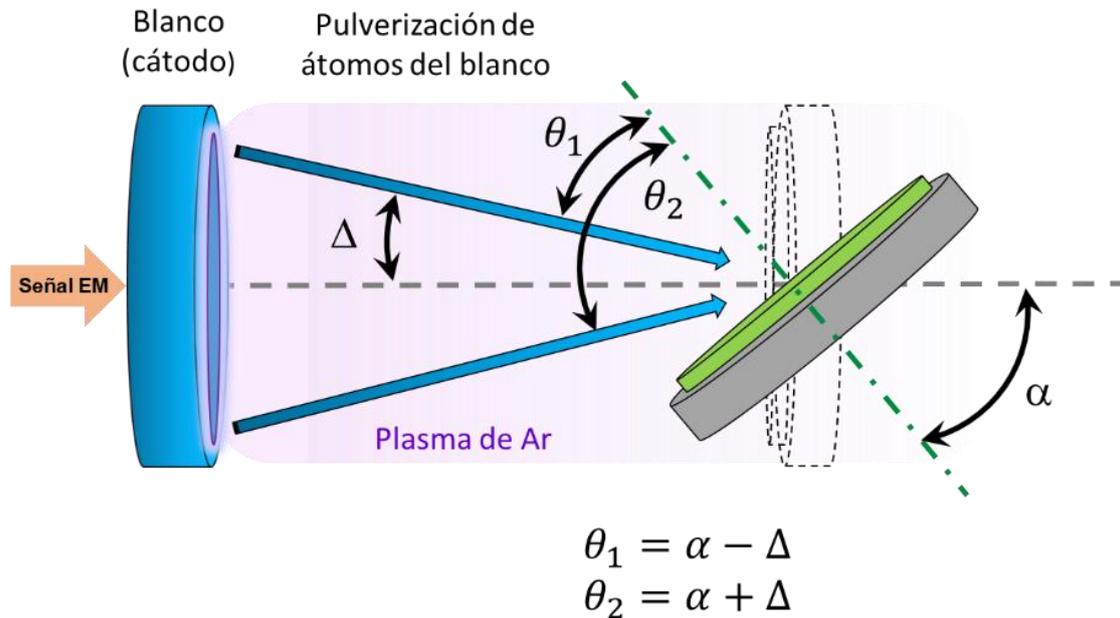


**Figura 1.25.** Diagrama del modelo de zonas de Thornton (SZM) para el crecimiento de películas delgadas mediante técnicas de pulverización catódica, relación entre la microestructura de la película crecida, temperatura del sustrato/temperatura de fusión del material y la presión total en el reactor.

Hay que destacar que inclinar el sustrato con respecto al blanco consigue que las especies balísticas lleguen a lo largo de ciertas direcciones oblicuas preferenciales, pero el hecho de que la fuente de éstas no sea puntual, sino desde un *racetrack*, introduce algunos efectos relevantes a tener en cuenta [53]. En primer lugar, existe una cierta diferencia entre el ángulo de incidencia de las especies depositadas y el ángulo de inclinación del sustrato, según se puede ver en la Figura 1.26. Para un determinado valor del ángulo de inclinación del sustrato respecto al blanco, denominado aquí como  $\alpha$ , el ángulo polar de incidencia,  $\theta$ , estará en el rango definido entre  $\alpha + \Delta$  y  $\alpha - \Delta$ , donde  $\Delta = \tan^{-1}(R/L)$ , siendo  $R$  el radio del *racetrack*<sup>2</sup>, con valores típicos de  $\Delta$  entre  $15^\circ$  y  $20^\circ$ . Por lo tanto, al inclinar el sustrato con respecto al blanco, existe una amplia distribución de ángulos

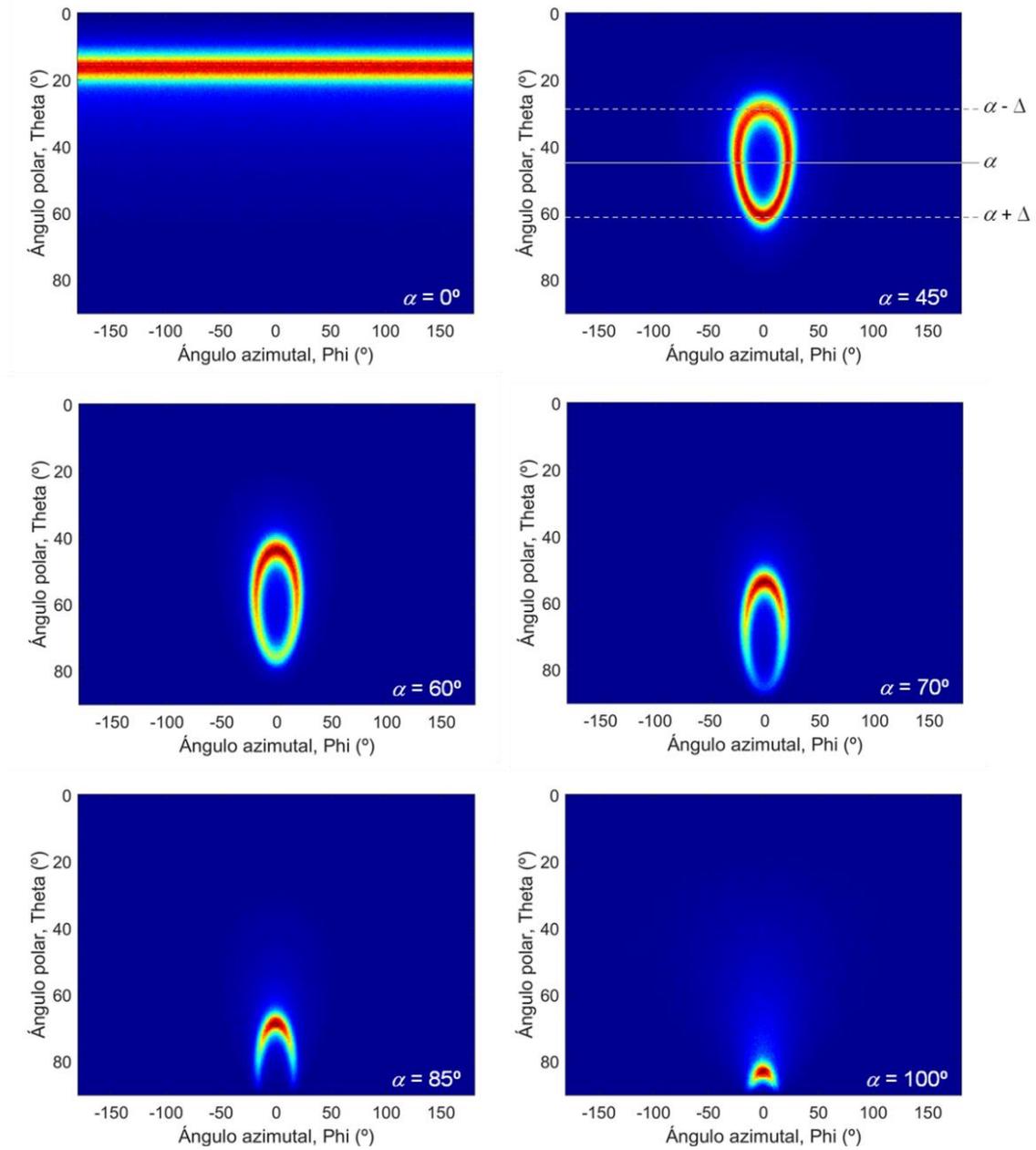
<sup>2</sup> Para este ejemplo suponemos un blanco circular.

polares de incidencia que irían desde  $\theta = \alpha - \Delta$  hasta  $\theta = \alpha + \Delta$  (ver Figura 1.26), incluso cuando todas las especies eyectadas se difundan de forma balística.



**Figura 1.26.** Ángulos polares mínimo y máximo de incidencia de especies en el sustrato desde el racetrack del blanco,  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , para un ángulo de inclinación del sustrato  $\alpha$ .

En la Figura 1.27 se puede ver la función de distribución angular de llegada de especies de Ti desde un *target* circular, a un sustrato para  $L = 7 \text{ cm}$  y un radio del *racetrack* de 2.5 cm, es decir, cuando  $\Delta \sim 20^\circ$ , y para diferentes valores de  $\alpha$ , calculada mediante el programa de ordenador SIMTRA [54, 55]. En esta Figura se puede apreciar una distribución con forma de anillo que se asemeja al *racetrack* y donde, a medida que se inclina el sustrato con respecto al blanco, los ángulos polares cambian a valores más altos. De igual manera, cabe destacar que cuando  $\alpha = 70^\circ$  se puede apreciar un segundo efecto relevante al inclinar el sustrato: el *racetrack* puede quedar parcialmente cubierto cuando el ángulo de inclinación supera el umbral de  $90^\circ - \Delta$ , inhibiendo así la contribución balística de la parte inferior del *racetrack*. Esto significa que el sustrato puede inclinarse en un ángulo de hasta  $90^\circ + \Delta$  (en la Figura 1.27 también se incluye la distribución angular cuando  $\alpha = 100^\circ$ ), y aun así tener una contribución balística en el crecimiento de la película desde la parte superior del *racetrack*.



**Figura 1.27.** Distribución angular de los átomos en su llegada al sustrato, durante el proceso de deposición por pulverización catódica en ángulo rasante, para diferentes valores del ángulo de rotación del sustrato. Para el caso de  $\alpha = 45^\circ$ , se señala el valor de  $\alpha$ , así como el intervalo dado por el ángulo  $\Delta$ .

### 1.6.1. Mecanismo de crecimiento y control de procesos en películas delgadas nanocolumnares a nivel de laboratorio

De acuerdo con los puntos anteriores, y siempre que se cumpla la condición  $T_H \lesssim 0.2$ , los parámetros controlables de manera experimental que definen la morfología de la película nanocolumnar vienen dados principalmente por tres cantidades: i) la presión de

## Capítulo 1

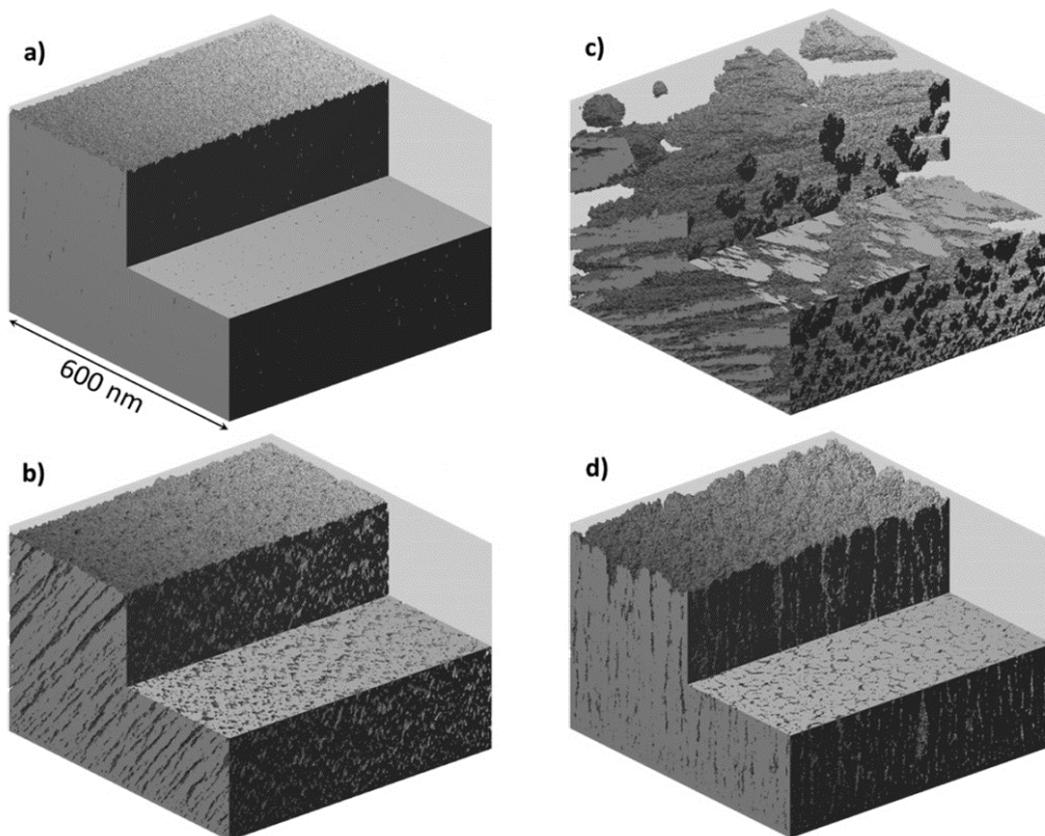
trabajo, ii) la distancia de separación entre el sustrato y el blanco, y iii) el ángulo de incidencia de las especies eyectadas del blanco en el sustrato. A continuación, se comenta la influencia de cada uno de estos tres parámetros en la nanoestructura de la película durante el crecimiento:

- *Presión de los gases en el plasma,  $p_g$* : Tal y como se mencionó anteriormente, la elección de la presión de los gases del plasma durante el crecimiento de la película delgada influye directamente en el grado de termalización de las especies que intervienen en dicho crecimiento. Esta dependencia se refleja en que, cuanto menor sea la presión de trabajo, menor será la probabilidad de experimentar una colisión en fase gaseosa con una especie pesada del plasma (mayor recorrido libre medio). Aun así, el límite inferior de presión al que se puede trabajar está limitado por la presión mínima necesaria para poder mantener el plasma encendido. Por otra parte, trabajar a presiones altas conlleva una contribución creciente de especies termalizadas, las cuales están caracterizadas por una distribución angular isotrópica en la fase gaseosa que contrarrestaría los efectos del ángulo oblicuo [56].
- *Distancia blanco-película,  $L$* : de igual manera que ocurre con la presión de los gases, este parámetro afecta al crecimiento de la película a través del grado de termalización de las especies [57], pero, en este caso, existen unos aspectos particulares a tener en cuenta. El valor mínimo de  $L$  está definido directamente por la necesidad de mantener la película fuera de la zona donde se encuentra el plasma y evitar así el posible calentamiento y/o bombardeo de especies energéticas que pudieran estimular la movilidad superficial. Además, el valor de  $L$  determina de manera directa la dispersión del ángulo polar de incidencia,  $\Delta$ , de especial relevancia respecto a la distribución angular de las especies balísticas eyectadas.
- *Ángulo de inclinación del sustrato,  $\alpha$* : Como se mencionó anteriormente, el ángulo de inclinación del sustrato afecta directamente a la función de distribución angular de incidencia de las especies balísticas, cuyo valor puede variar de  $\alpha - \Delta$  a  $\alpha + \Delta$ , aunque dichos valores dependerán de la geometría del blanco y del sustrato.

Desde un punto de vista experimental, los tres parámetros que se han mencionado anteriormente deben ser seleccionados adecuadamente en función de las diferentes

estructuras nanocolumnares que se deseen crecer y las limitaciones del sistema experimental. Para estudiar las diferentes posibilidades, en la ref. [58] se realizó un análisis de cómo  $\Xi$  y  $\alpha$  afectan a la nanoestructura del recubrimiento para películas delgadas de oro, encontrando cuatro nanoestructuras genéricas dependiendo de las condiciones operacionales, tal y como se ilustra en la Figura 1.28:

- Cuando  $\Xi \ll 1$  y  $\alpha \lesssim 60^\circ$  se encuentra una nanoestructura compacta con poco o ningún poro (Figura 1.28a) similar a la obtenida en la configuración clásica.
- Cuando  $\Xi \ll 1$  y  $60^\circ \lesssim \alpha \lesssim 80^\circ$ , la nanoestructura de la película sigue siendo bastante compacta, pero ahora son evidentes numerosos huecos o poros que percolan desde la parte superior de la película hasta la parte inferior, responsables de establecer una red porosa abierta en estas películas. En general, la película se asemeja a una película delgada nanocolumnar muy compacta donde las columnas son altamente coalescentes (Figura 1.28b).



**Figura 1.28.** Nanoestructuras genéricas obtenidas mediante simulación en función del grado de termalización,  $\Xi$ , y el ángulo de inclinación del sustrato,  $\alpha$ . a) Tipo a ( $\Xi = 0.1$  y  $\alpha = 45^\circ$ ). b) Tipo b ( $\Xi = 0.1$  y  $\alpha = 70^\circ$ ). c) Tipo g ( $\Xi = 0.1$  y  $\alpha = 89^\circ$ ). d) Tipo d ( $\Xi = 10$  y  $\alpha = 0^\circ$ ) [58]

- Cuando  $E \ll 1$  y  $\alpha \gtrsim 80^\circ$ , la película posee algunas similitudes con respecto a la anterior, pero ahora los poros son más grandes y las columnas se desarrollan de forma independiente. En esta región, cuanto más inclinado esté el sustrato, mayor será la inclinación de las columnas (Figura 1.28c).
- Por último, cuando  $E \gg 1$ , no se encuentran rastros de nanocolumnas, independientemente del valor de  $\alpha$ . Esto es coherente con el tipo de difusión de especies eyectadas de naturaleza termalizada, que evita la llegada de éstas al sustrato a lo largo de una dirección preferencial bien definida. En este caso, la nanoestructura de la película está formada por estructuras esponjosas verticales cuyos poros están bien conectados desde la parte superior de la película hasta la inferior (Figura 1.28d).

## **1.7. Aplicaciones de las películas nanocolumnares porosas**

Las películas delgadas nanocolumnares muestran una gran potencialidad de cara al desarrollo de aplicaciones funcionales en numerosos campos tecnológicos, debido a su morfología singular. Sin embargo, este tipo de recubrimientos no se está empleando de manera generalizada a nivel industrial, debido principalmente a las dificultades para escalar el método de fabricación para operar sobre grandes superficies (ver sección 1.8). En este punto describiremos las potencialidades de los recubrimientos porosos, en términos de aplicaciones, mientras que en el siguiente comentaremos la problemática del escalado industrial de la geometría de ángulo oblicuo.

Las películas delgadas nanocolumnares poseen una serie de características morfológicas singulares que las hacen aptas para un gran número de aplicaciones. Por ejemplo, la densidad de una película nanocolumnar puede llegar a ser muy inferior a la de una película compacta, convirtiéndola en un medio efectivo material/aire con un índice de refracción mucho menor que el del material compacto [58]. Esto mejora la transparencia y es altamente beneficioso para propiedades antirreflectantes en instrumentos ópticos. También en dispositivos fotónicos multicapas, consistentes en la repetición periódica de una bicapa que contiene materiales de alto y bajo índice de refracción [59]. Estos dispositivos se caracterizan por presentar una ventana óptica de longitudes de onda donde el material refleja gran parte de la radiación. Así, la ventaja de utilizar una película nanocolumnar en este caso reside en extremar el contraste de índices, permitiendo una

mayor definición y control de la ventana óptica. Curiosamente, la existencia de estructuras anisotrópicas (columnas inclinadas) también induce cierta anisotropía óptica, siendo los materiales transparentes dieléctricos intrínsecamente birrefringentes, mientras que las películas metálicas absorbentes son dicróicas, lo que se puede utilizar también para otras aplicaciones ópticas [6].

Otra propiedad morfológica singular de las películas porosas nanocolumnares reside en su alta superficie específica en contacto con el aire o con cualquier elemento gaseoso o líquido externo. Esto hace que sean unas láminas ideales para interactuar con un medio exterior y, por lo tanto, para utilizarlas como material sensor. Por ejemplo, este tipo de láminas se han empleado como sensores de colesterol y de glucosa mostrando una gran eficiencia y durabilidad [60]. También como sensores de humedad, etanol, 1-butanol, hidrógeno y metano, NO, NO<sub>2</sub> y otros compuestos gaseosos [61-65]. Además, como sensor de líquidos, se han empleado para mejorar la sensibilidad de sensores basados en ultrasonidos [66, 67]. Asimismo, las aplicaciones en microfluídica también se pueden beneficiar del uso de películas nanocolumnares, gracias a la red porosa altamente conectada encerrada en el material, y por la que pueden circular líquidos. Por ejemplo, al infiltrar un cristal fotónico nanocolumnar con diferentes líquidos se consigue alterar la respuesta óptica de la multicapa, pudiéndose utilizar como sensor óptico [68].

La alta rugosidad superficial de las películas nanocolumnares también es un aspecto morfológico de relevancia de cara al desarrollo de aplicaciones. Por ejemplo, para controlar las propiedades de mojado de agua y otros líquidos: el ángulo de contacto de una gota de líquido en una superficie plana viene determinado por la Ley de Young, que considera el balance entre las fuerzas cohesivas que actúan en la línea de contacto entre la gota, la superficie sólida y el medio gaseoso exterior (aire). Como consecuencia, dicho ángulo de contacto depende de las energías interfaciales entre los medios sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor. De esta manera, cuando la interfase sólido-vapor presenta una baja tensión superficial, el ángulo de contacto aumenta: aquellas superficies que inducen un ángulo de contacto por encima (debajo) de 90° son conocidas como hidrofóbicas (hidrofílicas). En estos casos, los factores principales que determinan el ángulo de contacto de una gota de líquido en un sólido son la química entre ambos y la rugosidad de la superficie, esta última íntimamente ligada a la microestructura [31]. En este sentido, en los últimos años se han conseguido importantes logros utilizando películas nanocolumnares para obtener superficies con propiedades adhesivas singulares

[69], hidrofobicidad [70], superhidrofobicidad [71], superhidrofilicidad [72] o superoleofobicidad [73].

Otros aspectos morfológicos, como son la forma y el diámetro de las nanocolumnas, también se han utilizado para inducir propiedades plasmónicas en metales. Por ejemplo, recientemente, películas nanocolumnares de oro han mostrado un importante comportamiento plasmónico, con una reflectancia por debajo del 15 % en todo el espectro óptico comprendido entre 400 y 1000 nm de longitud de onda [74]. También la respuesta plasmónica de estas películas delgadas se ha utilizado en sensores de gases [75]. En todos estos casos, y muchos otros en la literatura, la estructura nanocolumnar se ha demostrado mucho más eficiente que la compacta gracias a sus aspectos morfológicos singulares.

### 1.8. Problemática del escalado industrial

En términos generales, el escalado industrial de un determinado protocolo de síntesis de películas delgadas se refiere a su adaptación desde escalas de laboratorio a sistemas robustos industriales de gran tamaño que permitan su aplicación en sistemas de producción en serie y sobre grandes superficies. Por ejemplo, en el caso de la técnica de pulverización catódica en su configuración clásica, se consiguió escalar el proceso simplemente utilizando reactores, blancos y sustratos más grandes o en sistemas *roll-to-roll*, permitiendo su uso y difusión a nivel industrial. También, y debido a esta relativa facilidad de escalado, se desarrollaron multitud de protocolos de deposición a nivel de laboratorio que pudieron llevarse a la industria de una manera segura y directa, lo que propició que esta técnica se extendiera dentro de muchísimos ámbitos para numerosas aplicaciones. El problema de la geometría de ángulo oblicuo, sin embargo, es que demanda una serie de condiciones que no se resuelven simplemente escalando el tamaño de los elementos del reactor. De hecho, incluso en su versión más simple, mediante la técnica de evaporación en geometría de ángulo rasante (GLAD, de *Glancing Angle Deposition*), su uso industrial ha sido muy limitado. Los motivos se basan en varios aspectos claves que limitan su uso industrial:

- 1.- La deposición a ángulo rasante requiere operar a presiones muy bajas para maximizar el recorrido libre medio de las partículas eyectadas y la contribución difusiva de tipo balística, con direccionalidad bien definida. Si bien esta no es una condición excluyente para la implementación industrial de la técnica, sí representa

un factor limitante: los reactores industriales suelen operar con una presión base más alta que los de laboratorio, lo que influiría en un mayor grado de termalización de las especies eyectadas al depositarse y una peor definición del ángulo de incidencia, lo que implicaría una menor definición de las estructuras nanocolumnares.

2.- Las limitaciones de presión hacen que el recorrido libre medio de las especies eyectadas del blanco sea relativamente corto, lo que implica que la superficie a recubrir debería estar a escasos cm del blanco. Esto imposibilita operar sobre grandes superficies siguiendo el procedimiento de laboratorio (girando el sustrato con respecto a la superficie del blanco) ya que un extremo estaría a pocos cm, mientras que el otro estaría mucho más alejado, cambiando la proporción de especies balísticas y térmicas a medida que nos alejamos del blanco y, por lo tanto, la nanoestructura de la película.

3.- Además de lo expuesto en el punto anterior, la tasa de deposición sería muy diferente dependiendo de la distancia al blanco, lo que implicaría diferencias apreciables de espesor de la película delgada en caso de un sustrato de gran tamaño.

4.- La distribución angular de momento y energía de las partículas eyectadas es clave a la hora de definir las propiedades de la estructura nanocolumnar. El uso de blancos más grandes que los empleados en el laboratorio implicaría *racetracks* más grandes y un valor más grande de  $\Delta$  incluso en condiciones de difusión balística, por lo que el ángulo de llegada de las especies eyectadas estaría peor definido y, consecuentemente, la nanoestructura columnar.

5.- Los sustratos típicos empleados industrialmente pueden poseer una rugosidad intrínseca bastante alta: la existencia de protuberancias y valles superficiales puede alterar el mecanismo natural de formación y crecimiento de montículos en las primeras etapas del crecimiento, descrito en la sección 1.6, y por lo tanto todo el proceso de crecimiento columnar.

Todos los puntos anteriores señalan la existencia de problemas fundamentales al intentar reproducir la geometría de ángulo oblicuo de reactores de laboratorio a reactores industriales únicamente aumentando el tamaño de los elementos del reactor. Esto hace que se deba desarrollar una configuración específica de la técnica de pulverización

catódica a ángulo oblicuo para un sistema industrial. Este es uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral, los cuales pasamos a describir en el punto siguiente.

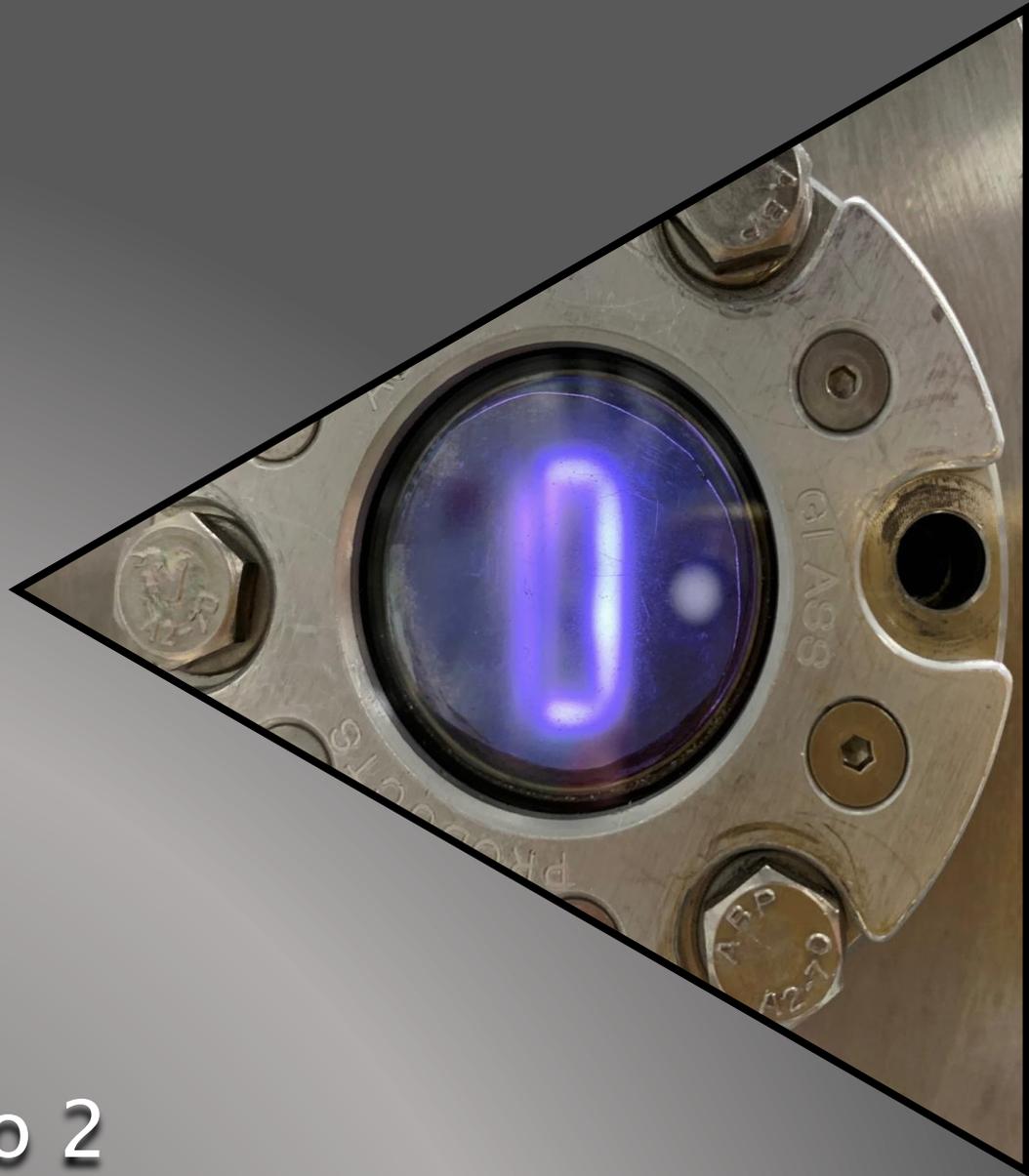
## **1.9. Objetivos de la Tesis Doctoral**

En esta tesis nos planteamos una serie de objetivos centrados en el diseño y puesta a punto de un sistema de deposición de pulverización catódica en geometría de ángulo oblicuo en escalas y condiciones industriales. Para ello, abordamos una serie de problemas de tipo fundamental y aplicado, tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, que afrontaremos mediante el diseño de experimentos fundamentales. También se harán uso de simulaciones numéricas del crecimiento como apoyo a los experimentos realizados tanto en reactores de laboratorio como en otro semiindustrial. Asimismo, y como característica fundamental de numerosos desarrollos tecnológicos, estudiaremos el uso de sustratos comunes empleados industrialmente, tales como acero inoxidable pulido mediante diferentes técnicas de aplicación común industrial, para estudiar el crecimiento nanocolumnar sobre superficies rugosas. Una lista detallada de estos objetivos aparece a continuación:

1. Determinar los elementos físico-geométricos en un reactor típico de laboratorio para depositar películas delgadas nanocolumnares, y concretar los aspectos necesarios a reproducir en un reactor semiindustrial para inducir el mismo tipo de crecimiento.
2. Analizar a nivel de laboratorio el impacto de usar sustratos con rugosidad intrínseca para el crecimiento de películas delgadas nanocolumnares.
3. Analizar a nivel de laboratorio el impacto de usar sustratos de grado industrial tipo acero inoxidable, tras ser sometidos a diferentes procesos de pulido industrial, para el crecimiento de películas delgadas nanoestructuradas.
4. Proponer una geometría específica y poner en práctica un diseño operacional de pulverización catódica a ángulo oblicuo en un reactor semiindustrial.
5. Testar el diseño industrial para recubrir superficies rugosas de tamaño de hasta 15 cm<sup>2</sup> con películas delgadas nanocolumnares.
6. Analizar el crecimiento de estructuras nanocolumnares sobre sustratos rugosos al emplear la metodología de ángulo oblicuo en el reactor semiindustrial.
7. Testar el uso de películas de W sobre sustratos rugosos de acero inoxidable de grado industrial para su uso como pared en reactores de fusión nuclear.

8. Testar el uso de películas de Ti sobre piezas de implantes en condiciones quirúrgicas reales, como elemento biocompatible y antibacteriano, usando el procedimiento diseñado para el reactor semiindustrial en ángulo oblicuo.
9. Extender las posibilidades industriales de la técnica desarrollada en el reactor semiindustrial al aplicarla sobre sustratos tallados con patrones usando técnicas litográficas.
10. Explorar las diferentes nanoestructuras disponibles al crecer películas nanocolumnares sobre sustratos rugosos y tallados, tanto a nivel de laboratorio e industrial, y elaborar un marco general explicando los resultados.





## Capítulo 2

Condiciones y técnicas experimentales



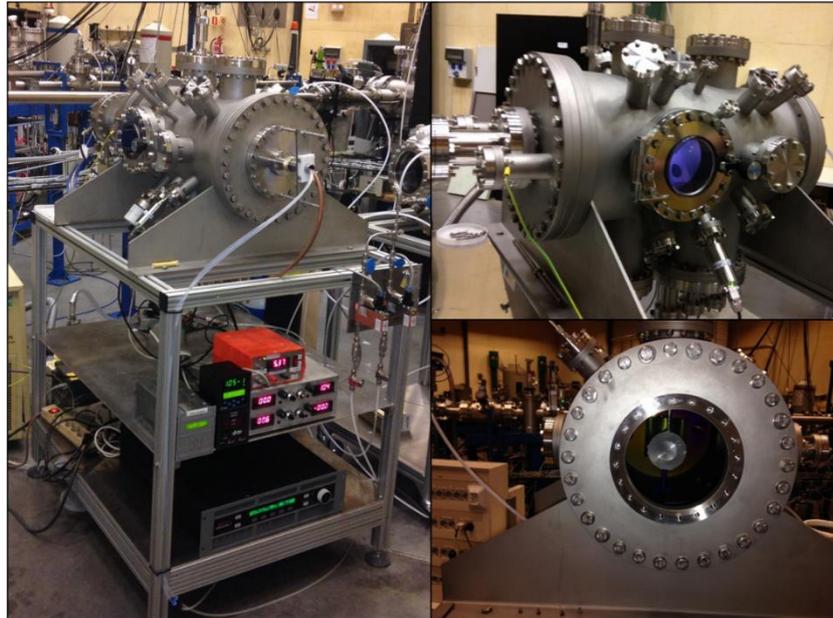
En este capítulo, pasamos a describir los diferentes reactores de vacío que se han empleado en esta Tesis Doctoral para crecer las películas delgadas por pulverización catódica, así como las técnicas empleadas para modificar la topografía superficial de los sustratos. Asimismo, presentamos también los fundamentos de las técnicas de caracterización de películas delgadas que se han utilizado.

## 2.1. Equipos de pulverización catódica

En esta Tesis Doctoral se han empleado tres equipos diferentes de deposición de películas delgadas por pulverización catódica. Dos de ellos son reactores típicos empleados a nivel de laboratorio para recubrir pequeñas superficies, mientras que el tercero es un reactor de tamaño semiindustrial utilizado en la empresa Nano4Energy S.L. Pasamos a continuación a describirlos en detalle.

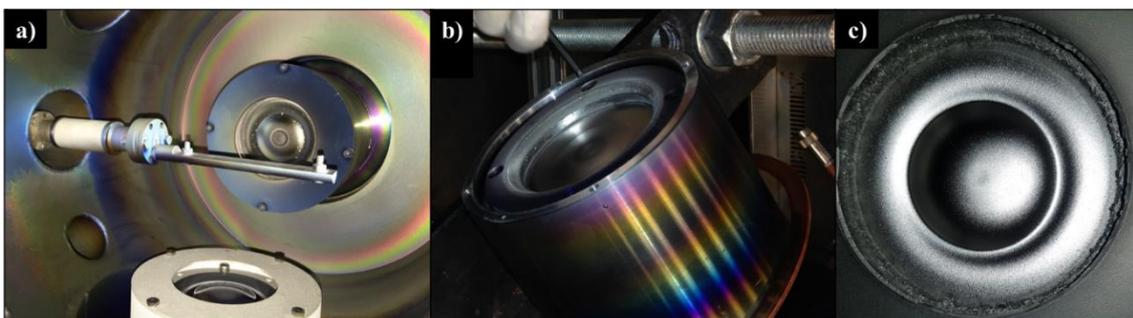
### 2.1.1. Reactor 1 (capítulos 3 y 4)

El reactor 1 está situado en los laboratorios del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (centro mixto del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y la Universidad de Sevilla), donde se ha empleado para estudios de tipo fundamental del crecimiento de películas delgadas funcionales nanoestructuradas en escalas de laboratorio (sustratos de  $1 \text{ cm}^2$ ). Este reactor se ha empleado para los estudios presentados en los capítulos 3 y 4, y está compuesto por una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 1 m de longitud y 30 cm de radio conectada a tierra. En dicho reactor se emplean dos bombas de vacío (turbomolecular y rotatoria) para extraer el aire hasta alcanzar una presión de base de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$  (ver fotografía del reactor en la Figura 2.1). Dentro del reactor se encuentra un cabezal de magnetrón donde se ha colocado un blanco circular de silicio (capítulo 3) o de wolframio (capítulo 4) de un diámetro de 7.5 cm, tal y como se muestra en la Figura 2.2, y un *racetrack* circular de radio  $\sim 2.5 \text{ cm}$  y anchura de  $\sim 3 \text{ mm}$ . La excitación electromagnética del blanco se hace mediante un generador *MacCo* que permite generar señales DC y DC pulsadas. En el caso del Si, el generador se operó en este último modo con una frecuencia de 80 KHz y un *duty cycle* del 40 %, mientras que en el caso del wolframio la señal empleada fue tipo DC. En ambos casos, la potencia electromagnética empleada para mantener el plasma fue de 200 W. El procedimiento genérico de trabajo involucra el bombeo de gas argón en el reactor junto con una pequeña cantidad de oxígeno en el caso del crecimiento de películas de  $\text{SiO}_2$ , siendo las presiones



**Figura 2.1.** *Imágenes, desde diferentes vistas, del reactor a escala de laboratorio (reactor 1) utilizado para el crecimiento de películas delgadas.*

parciales de argón y de oxígeno utilizadas durante las deposiciones de 0.2 Pa y de 0.05 Pa, respectivamente. Estos valores fueron suficientes para operar en el régimen oxidado de la descarga y obtener así películas oxidadas completamente [41]. El portasustratos es giratorio, pudiendo rotar la película con respecto a la superficie del blanco, situado a 7 cm de éste. De esta manera, cuando ambos elementos se colocan paralelos, el sistema de pulverización catódica opera en su configuración clásica, mientras que, si se rota el portasustratos, el crecimiento tendrá lugar en una configuración de ángulo oblicuo. El ángulo de rotación del sustrato se estableció en  $80^\circ$  en el caso del blanco de Si, lo que



**Figura 2.2.** *Imágenes del interior del reactor 1: a) configuración geométrica utilizada para el crecimiento de películas delgadas en ángulo oblicuo; b) cabezal del magnetrón durante la sustitución del blanco y c) detalle de la erosión de un blanco circular en este equipo, donde se observa el racetrack circular característico debido al desgaste por el bombardeo iónico.*

llevaba a un ángulo de incidencia de las especies balísticas de  $65^\circ$ , mientras que en el caso del W el ángulo de rotación empleado fue  $100^\circ$ , que llevaba a un ángulo de incidencia de  $85^\circ$ . En la Tabla I aparecen detalladas las condiciones de trabajo utilizadas en los capítulos 3 y 4.

### 2.1.2. Reactor 2 (capítulo 5)

El reactor 2 se empleó para estudiar el crecimiento de películas delgadas de Ti en escalas de laboratorio en el capítulo 5, donde se le denomina reactor-L. En este caso, el reactor se encuentra en los laboratorios del Instituto de Micro y Nanotecnología (centro del CSIC, perteneciente al Centro Nacional de Microelectrónica) en Madrid y tiene forma cilíndrica de longitud 50 cm y diámetro 25 cm (ver Figura 2.3 para más detalles), en el que se hace vacío mediante dos bombas (turbomolecular y rotatoria). El cabezal del magnetrón (AJA Inc., MA, USA) con una configuración magnética no balanceada, sujeta un blanco de Ti de 5 cm de diámetro con *racetrack* con forma de circunferencia de radio  $\sim 1.8$  cm y anchura de  $\sim 2$  mm. Además, la cabeza de magnetrón posee una estructura cilíndrica hueca de 9 cm de longitud que actúa como colimador del material pulverizado del blanco o *target* (ver Figura 2.4). La presión base en el reactor es de  $10^{-7}$  Pa y la distancia entre el blanco y el portasustratos es de 22 cm. Como gas se empleó Ar a una presión de 0.15 Pa, mientras que el plasma se generó usando una señal electromagnética DC, con una

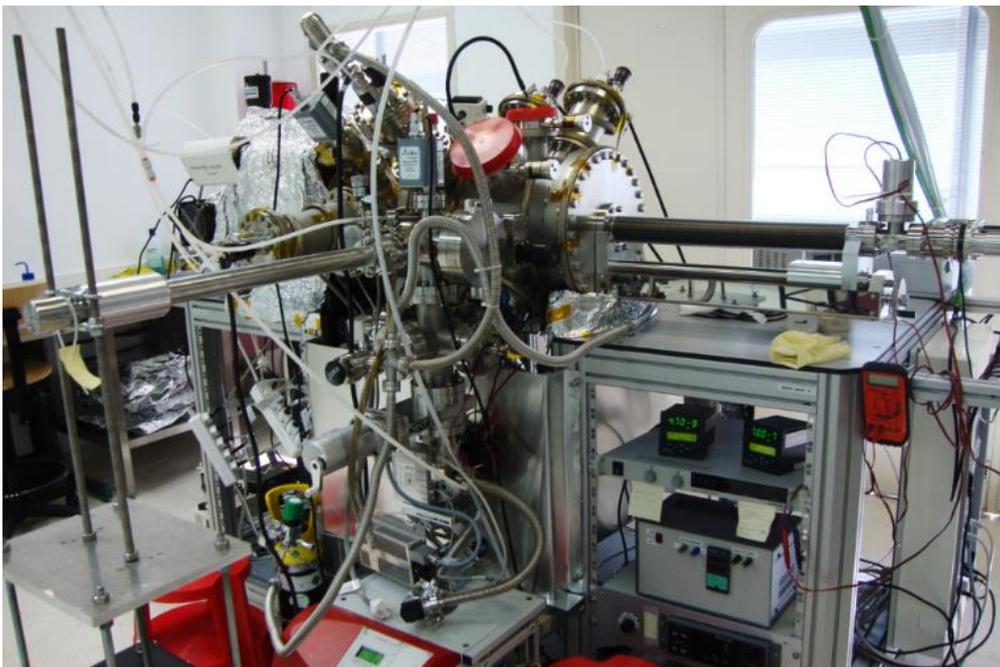
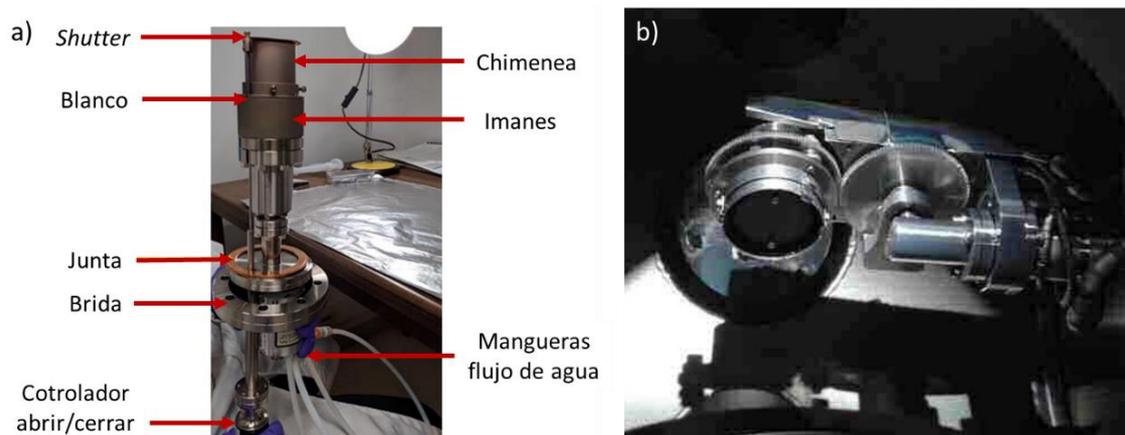


Figura 2.3. Imagen del reactor 2, situado en el Instituto de Micro y Nanotecnología.

## Capítulo 2

potencia de 300 W. El portasustratos se encontraba en un brazo rotatorio que permitía inclinarlo con respecto a la superficie del blanco. El ángulo de rotación utilizado durante las deposiciones fue de  $80^\circ$  que, debido a la distancia relativamente amplia entre el blanco y el sustrato, producía una incidencia sobre el sustrato con un ángulo similar. Las condiciones de trabajo utilizadas en el capítulo 5 se muestran en la Tabla I.

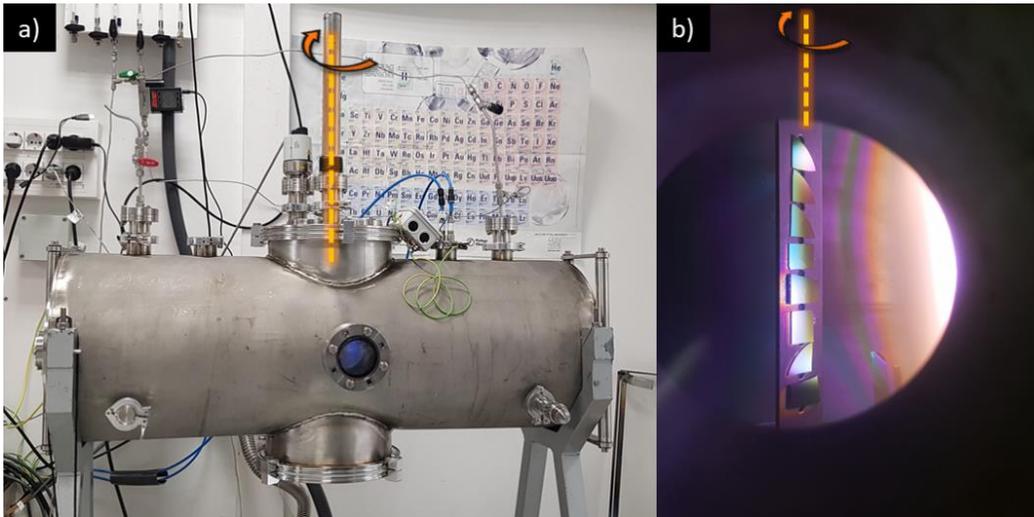


**Figura 2.4.** a) Detalle del cabezal de magnetrón del reactor 2 y sus diferentes partes. b) Detalle del portasustratos empleado en el reactor 2.

Es importante notar aquí que, a pesar de la relativamente larga distancia entre el blanco y el sustrato, se espera una contribución mayoritariamente balística en la deposición. Esto es debido a la existencia de la pieza cilíndrica (chimenea) que consigue atrapar (adsorber) aquellas especies cuya dirección no sea perpendicular al blanco, mayoritariamente especies termalizadas y parcialmente termalizadas. Es por ello que aquellas especies que consiguen salir por el orificio de esta pieza poseen una gran direccionalidad. Por lo tanto, este sistema consigue un régimen mayoritariamente balístico a expensas de reducir la tasa de deposición considerablemente.

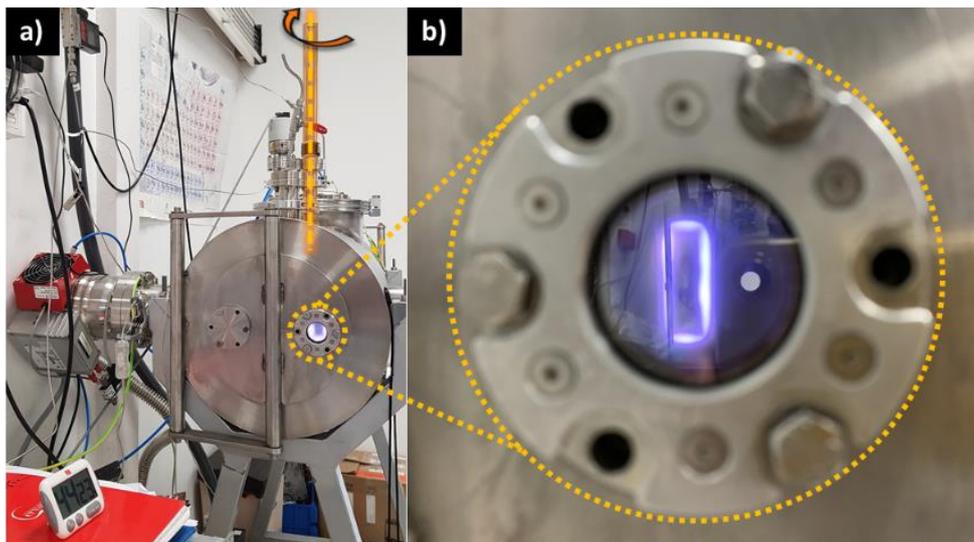
### 2.1.3.- Reactor 3 (capítulos 5 y 6)

El reactor 3 se encuentra en las instalaciones de la empresa tecnológica Nano4Energy S.L. en Madrid, y se utiliza normalmente para hacer recubrimientos tipos DLC (*Diamond Like Carbon*, materiales tipo diamante), recubrimientos barrera y películas de óxidos metálicos sobre diferentes superficies de tamaño industrial medio, desde piezas de maquinaria a superficies de tamaño mucho mayor a  $1 \text{ cm}^2$ . El reactor 3 tiene forma cilíndrica, con una longitud de 100 cm y un diámetro de 34.5 cm (ver Figura 2.5). En su



**Figura 2.5.** a) Vista lateral del reactor semiindustrial (reactor 3) empleado, situado en los laboratorios de la empresa Nano4Energy S.L. b) Detalle del interior del reactor en funcionamiento en vista lateral donde se ve el portasustratos y algunos sustratos durante el crecimiento de una película delgada.

interior, el blanco de Ti es rectangular con un tamaño de  $20 \times 7.5 \text{ cm}^2$  y una configuración magnética balanceada que exhibe un *racetrack* rectangular de tamaño  $13.5 \times 4.2 \text{ cm}^2$  con líneas de anchura de  $\sim 3 \text{ mm}$  (ver Figura 2.6). El vacío se realiza mediante dos bombas (turbomolecular y rotatoria), alcanzando una presión de base de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ . En condiciones clásicas, el sustrato se coloca paralelo al blanco a una distancia de 10 cm.



**Figura 2.6.** Imágenes del reactor 3: a) vista frontal del reactor 3. b) Detalle de la ventana frontal, donde se ve una imagen del plasma y el blanco rectangular.

## Capítulo 2

En el capítulo 5, en el que se depositan películas metálicas de Ti, el gas empleado fue Ar con un flujo de entrada de 18.1 sccm, alcanzando una presión de trabajo en el reactor de 0.4 Pa, mientras que la señal eléctrica empleada fue tipo DC con una potencia de 325 W (ver Tabla I). En el capítulo 6, sin embargo, se depositaron películas delgadas de composición TiO<sub>2</sub>, por lo que se introdujo una mezcla de Ar (flujo de entrada de 18.1 sccm) y O<sub>2</sub> (flujo de entrada 2.5 sccm), alcanzándose una presión total de trabajo de 0.33 Pa y una señal electromagnética tipo DC con una potencia de 400 W y una intensidad de corriente de 1 A (ver Tabla I).

	Capítulo 3	Capítulo 4	Capítulo 5	Capítulo 5	Capítulo 6
Reactor	Reactor 1	Reactor 1	Reactor 2 (reactor-L)	Reactor 3 (reactor-I)	Reactor 3 (reactor-I)
Material depositado	SiO <sub>2</sub>	W	Ti	Ti	TiO <sub>2</sub>
Blanco	Si	W	Ti	Ti	Ti
Tamaño blanco	Φ = 7.5 cm	Φ = 7.5 cm	Φ = 5 cm	20 × 7.5 cm <sup>2</sup>	20 × 7.5 cm <sup>2</sup>
Distancia blanco/sustrato	7 cm	7 cm	22 cm	10 cm	10 cm
Presión base	5·10 <sup>-4</sup> Pa	5·10 <sup>-4</sup> Pa	10 <sup>-7</sup> Pa	2·10 <sup>-4</sup> Pa	2·10 <sup>-4</sup> Pa
Presión total	0.25 Pa	0.2 Pa	0.15 Pa	0.4 Pa	0.33 Pa
Señal eléctrica	DC pulsada	DC	DC	DC	DC
Frecuencia	80 KHz	--	--	--	--
Duty Cycle	40 %	--	--	--	--
Potencia electromagnética	200 W	100 W	300 W	325 W	400 W
Rotación del portasustratos	80°	100°	80°	ver capítulo 5	ver capítulo 6
Ángulo de incidencia	~65°	~85°	~80°	~80°	~80°

Tabla I.- Condiciones de trabajo en los tres reactores empleados en esta Tesis Doctoral.

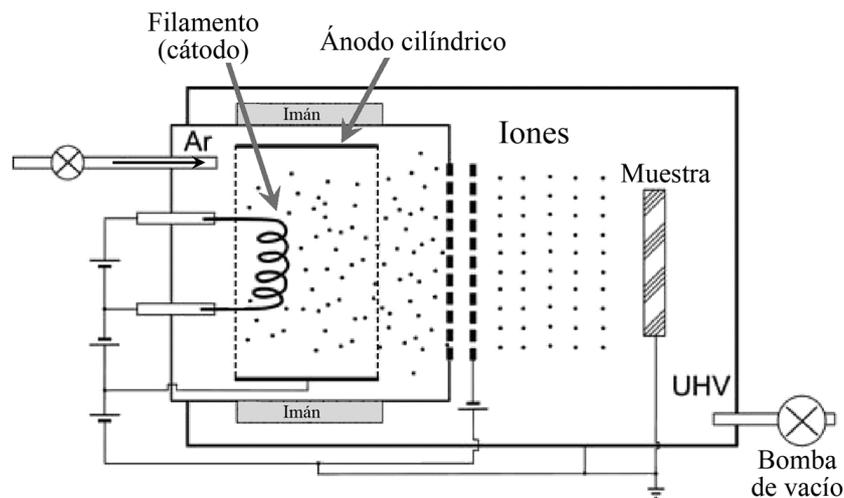
## 2.2.- Técnicas empleadas para la modificación superficial de los sustratos

En esta Tesis Doctoral se han empleado tres técnicas diferentes para tratar los sustratos e inducir la aparición de patrones geométricos sobre los que crecer las películas delgadas. A continuación, se describen someramente dichas técnicas, sus principios y el procedimiento experimental llevado a cabo.

### 2.2.1. Ataque por haces de iones

La técnica de ataque por haces de iones, más conocida por su nombre en inglés *Ion Beam Sputtering* (IBS), consiste en la irradiación en incidencia oblicua de una superficie por iones con energía de entre 300 eV y 700 eV, induciendo la aparición de ondas superficiales o islas alargadas. Este fenómeno está basado en la transferencia de momento de los iones a la red del material irradiado, la aparición de cascadas colisionales y la eyección de átomos, resultando en patrones superficiales quasiperiódicos. En este sentido, el término quasiperiódico se refiere a la aparición de motivos que no tienen una periodicidad exacta, sino con una determinada dispersión tanto en amplitud como en longitud de onda.

Para el propósito de esta Tesis Doctoral, en el capítulo 3 se ha utilizado esta técnica para crear diferentes superficies con ondulaciones quasiperiódicas en sustratos de silicio. En dicho capítulo, se han empleado iones de  $\text{Ar}^+$  con energías de 500 eV y un ángulo de incidencia de  $75^\circ$  con respecto a la normal. La fuente de iones utilizada era de tipo Kaufman [76], responsable de la formación de un haz extenso (3 cm), colimado y monocromático. Dicha fuente opera usando una descarga eléctrica DC para generar un plasma entre dos electrodos con una diferencia de potencial entre 30 V y 60 V. Como cátodo actúa un filamento incandescente que emite electrones y, como ánodo, una carcasa cilíndrica que confina el plasma en la cámara de descarga (ver Figura 2.7). En el interior de esta cámara se encuentra contenido el gas, que en los experimentos descritos en el capítulo 3 fue Ar, a una presión base de  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa y a una presión de trabajo de  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa.



**Figura 2.7.** Esquema básico de un cañón de iones tipo Kaufman, fuente de iones utilizada en la técnica de *Ion Beam Sputtering* (IBS) [76].

## Capítulo 2

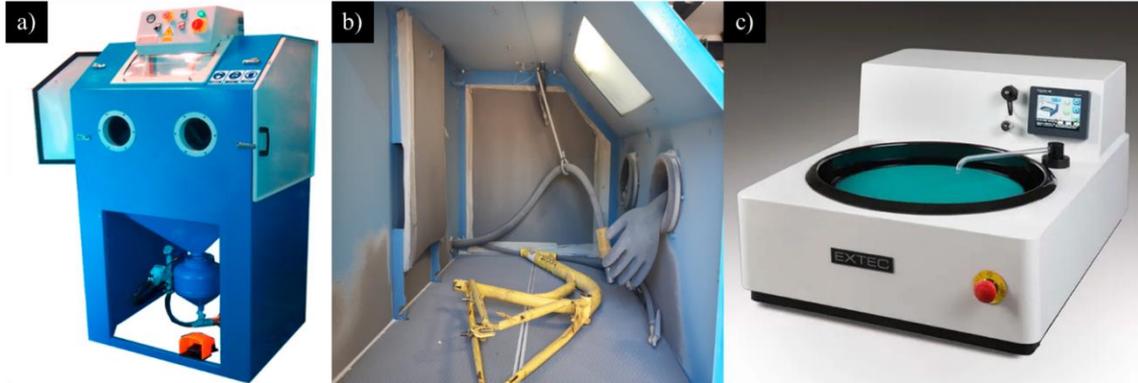
Asimismo, en la boca de salida de la fuente tipo Kaufman se encuentran tanto la rejilla de apantallamiento como la rejilla aceleradora, que posibilitan la aceleración de los iones de Ar hasta la energía requerida, obteniéndose densidades de corriente iónica por debajo de  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Los experimentos se realizaron para una densidad de corriente promedio de  $300 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$  y una dosis de iones de  $2.3 \cdot 10^{18} \text{ iones cm}^{-2}$  (el tiempo de irradiación fue de 240 min). El sustrato de Si se enfrió con agua durante la irradiación, alcanzando una temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.2.2. Técnicas mecánicas de pulido superficial

En el capítulo 4 se utilizaron diferentes técnicas de pulido mecánico para modificar la superficie de películas delgadas rugosas de acero inoxidable de grado industrial. La primera técnica empleada hace uso de una máquina estándar de chorro de arena: chorreadora de sistema seco (modelo Mega), fabricada por Abrasivos y Maquinaria S.A. (ver Figura 2.8a). La técnica consiste en hacer incidir un flujo de partículas cerámicas abrasivas propulsadas por un flujo de un fluido a alta presión (en nuestro caso aire) sobre la superficie a tratar (ver Figura 2.8b). Se trata de un procedimiento habitual en la industria con diversas finalidades, como son la limpieza superficial para la eliminación de materiales contaminantes en fundiciones y piezas de forja, el decapado de alambres y chapas por eliminación de óxidos superficiales o la mejora de la resistencia a la fatiga de resortes y engranajes debido al endurecimiento por trabajo en frío en la superficie de la pieza de trabajo. La rugosidad superficial obtenida tras este tratamiento depende de los parámetros del proceso, como son la presión del fluido de arrastre, el tamaño y naturaleza de las partículas abrasivas y la distancia de la muestra a la pistola.

Otra técnica empleada consiste en el uso de una pulidora automática (en nuestro caso el modelo usado es el *Struers Labopool 5 automatic polishing machine*) donde diferentes superficies abrasivas (papel de lija) se colocan en un plato circular que al girar pulen un sustrato en contacto con dicha superficie. En nuestro caso, dicha circunferencia tiene un radio de 25 cm y la velocidad de giro se mantuvo a 200 revoluciones por minuto (ver Figura 2.8c). Asimismo, el nivel de abrasión del papel de lija se mide por el diámetro de las partículas pegadas a su superficie. En nuestro caso el tamaño de estas partículas fue desde  $55 \text{ }\mu\text{m}$  hasta  $1 \text{ }\mu\text{m}$ , utilizando un paño de pulido en este último caso. Finalmente, también se han utilizado técnicas de pulido electroquímico. En esta técnica, el sustrato actúa como ánodo de una celda electroquímica: al aplicar una diferencia de potencial, la

carga acumulada en la superficie hace que los iones se vean atraídos preferentemente hacia los salientes por efecto punta, disolviéndolos y dando lugar a una superficie más lisa y nivelada.

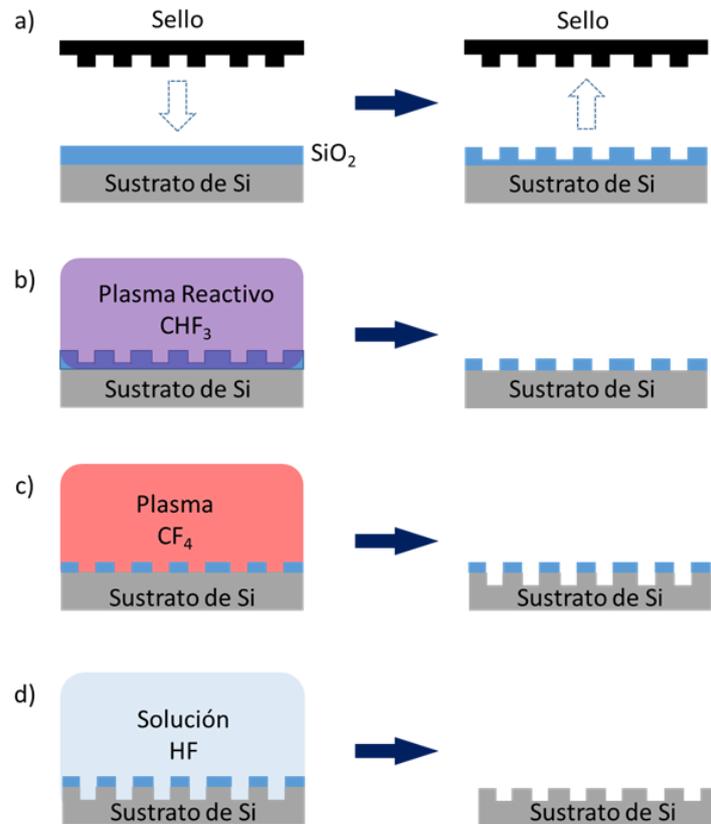


**Figura 2.8.** a) Máquina de pulido por chorro de arena (chorreadora de sistema seco, modelo Mega, fabricado por Abrasivos y Maquinaria S.A). b) Detalle del interior de la chorreadora. c) Máquina pulidora automática de la marca Labopool, semejante a la utilizada en esta Tesis Doctoral.

### 2.2.3. Técnica de litografía superficial conformal

Esta técnica se empleó en el capítulo 6 para grabar patrones superficiales en sustratos de Si, y así analizar cómo dichas estructuras afectaban al crecimiento nanocolumnar. Esta técnica, llamada litografía conformal superficial, o por su nombre en inglés *Substrate Conformal Imprint Lithography* (SCIL), hace uso de un procesado en diferentes etapas para modificar la topografía superficial de un sustrato [77]. Un esquema de esta técnica aparece en la Figura 2.9. En nuestro caso, la técnica hace uso de un sello flexible de polidimetilsiloxano (PDMS) para transferir un patrón sobre un material fotorresistente, en nuestro caso SiO<sub>2</sub> depositado sobre el sustrato de Si mediante técnicas químicas (Figura 2.9a). Una vez dicho patrón se ha transferido a la capa de SiO<sub>2</sub>, la superficie se expone a un plasma reactivo (en nuestro caso CHF<sub>3</sub>) que rebaja dicha capa dejando un patrón de SiO<sub>2</sub> y de Si expuesto en la superficie del material (Figura 2.9b). Dicha superficie se expone a un plasma de CF<sub>4</sub> responsable de hacer un grabado (*etching*) químico del Si, respetando las partes cubiertas de SiO<sub>2</sub>. Así, las partes de Si expuestas a la superficie se van eliminando progresivamente (Figura 2.9c). Una vez el patrón se ha formado en Si, las partes que contenían SiO<sub>2</sub> se eliminan introduciendo el sustrato en una

solución de HF (Figura 2.9d). Por lo tanto, el sustrato queda grabado con un patrón que puede estar en escalas de las decenas de nanómetros.



**Figura 2.9.** Esquema de la técnica de litografía conformal superficial. a) Grabado del sello en una capa de  $\text{SiO}_2$  depositada sobre el sustrato de Si a tratar. b) Uso de un plasma reactivo para rebajar la capa de  $\text{SiO}_2$  y exponer el Si a la superficie de acuerdo con el patrón. c) Ataque químico para rebajar la zona de Si expuesta a la superficie, quedando las zonas de  $\text{SiO}_2$  protegidas. d) Inmersión en una solución de HF para eliminar el  $\text{SiO}_2$  de la superficie.

### 2.3. Técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo

A continuación, se describen las técnicas de caracterización de películas delgadas más relevantes que se han empleado en esta Tesis Doctoral. La mayoría de estas técnicas tienen un uso bastante extendido en ciencia de materiales, por lo que únicamente se presentará una visión general de las mismas. En la bibliografía pueden encontrarse descripciones detalladas de estas técnicas generales. Las técnicas más específicas (*e. g.* los experimentos de mojado de Li en los sustratos nanoestructurados de acero inoxidable) se describirán en detalle en el capítulo correspondiente.

### 2.3.1. Microscopía óptica confocal

La microscopía confocal es una técnica óptica de obtención de imágenes superficiales de materiales. Esta técnica proporciona una alta resolución y contraste gracias a un colimador de orificio delimitante (*spatial pinhole*) que elimina la luz desenfocada. Así, el microscopio confocal enfoca con un pequeño haz de luz en una zona muy pequeña de la superficie de la muestra, escaneándola progresivamente, obteniendo imágenes bidimensionales. También, y mediante un proceso de seccionado óptico, el microscopio puede tomar múltiples imágenes bidimensionales a diferentes alturas, permitiendo reconstruir estructuras tridimensionales mediante un *software* especializado [78].

En esta Tesis Doctoral, hemos utilizado esta técnica en el capítulo 4, concretamente para la caracterización de la topografía superficial de distintos sustratos de acero inoxidable de grado industrial tras experimentar diferentes procesos de pulido. El microscopio confocal empleado fue ZEISS LSM 7 DUO, situado en las instalaciones del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (ver Figura 2.10). A partir de las imágenes obtenidas, se determinó la rugosidad de los sustratos.



Figura 2.10. Imagen del microscopio confocal ZEISS LSM 7 DUO utilizado en este trabajo.

### 2.3.2. Espectrofotometría óptica

Esta técnica permite cuantificar la intensidad de luz, ya sea reflejada o transmitida por un material, para cada longitud de onda. Se empleó en el capítulo 4 para caracterizar la reflexión de luz de los sustratos tallados de acero inoxidable, y relacionar la rugosidad superficial con la reflectividad de su superficie [79]. En esta Tesis Doctoral se determinó

## Capítulo 2

el espectro de reflectividad a un ángulo de incidencia de 30°, empleando el equipo Cary 100 del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (US-CSIC) (Figura 2.11).

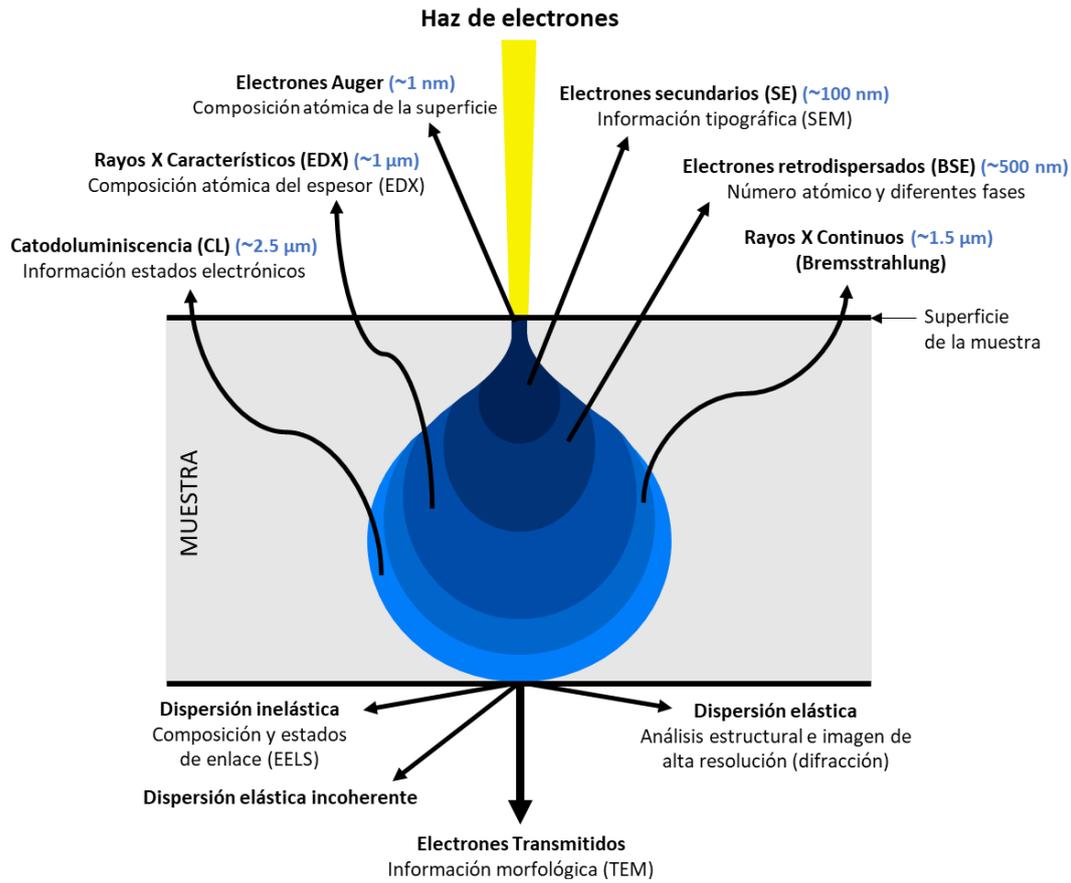


**Figura 2.11.** Imagen de un espectrofotómetro UV-Visible Cary 100.

### 2.3.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas del inglés *Scanning Electron Microscopy*) se basa en el escaneado de la superficie a analizar con un haz de electrones de varios kilovoltios de energía, muy focalizado, con la idea de reconstruir una imagen en escalas del orden del nanómetro. Así, cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, tienen lugar varios procesos, tanto elásticos como inelásticos de dispersión, produciéndose la excitación del material y generándose distintas señales (Figura 2.12). La técnica facilita información sobre la topografía de la muestra, a partir de la señal asociada a los electrones secundarios emitidos por el material, sobre el número atómico promedio, a través del análisis de los electrones retrodispersados, y sobre variaciones en la composición elemental, mediante la detección de los rayos X emitidos.

La imagen del material analizado se construye punto a punto, mapeando las variaciones en la eficiencia de generación y detección de la señal producida como consecuencia de la interacción del haz de electrones con la superficie en distintos puntos. En esta Tesis Doctoral, se ha estudiado tanto la morfología superficial como la estructura de la sección transversal de las películas al variar el espesor. Para ello y, según cada caso, se utilizaron tres equipos diferentes: el microscopio HITACHI S4800 del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (US-CSIC), el microscopio Verios 460 (FEI Company, Hillsboro, OR, USA) del Instituto de Micro y Nanotecnología de Madrid (CSIC) y el JEOL JSM



**Figura 2.12.** Esquema básico de la interacción de un haz de electrones incidente sobre una superficie, y las diferentes señales producidas en dicha interacción.

6335F del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid (Figura 2.13). Las secciones transversales para determinar el espesor de las películas delgadas se obtuvieron mediante la fractura frágil de las muestras de películas crecidas sobre sustratos planos de silicio.

### 2.3.4.- Microscopía de fuerzas atómicas

La topografía de la superficie de los sustratos y películas ha sido analizada por microscopía de fuerzas atómicas (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*). Esta técnica pertenece a una familia de formas de microscopía denominada microscopía de sonda de barrido (también llamada SPM, del inglés *Scanning Probe Microscopy*), donde una sonda puntiaguda barre la superficie de una muestra, monitorizándose las interacciones que ocurren entre la punta y la muestra. Este tipo de técnicas permite el estudio de superficies tanto conductoras como aislantes, y se caracteriza por su alta resolución en las tres dimensiones y porque las técnicas no son destructivas.



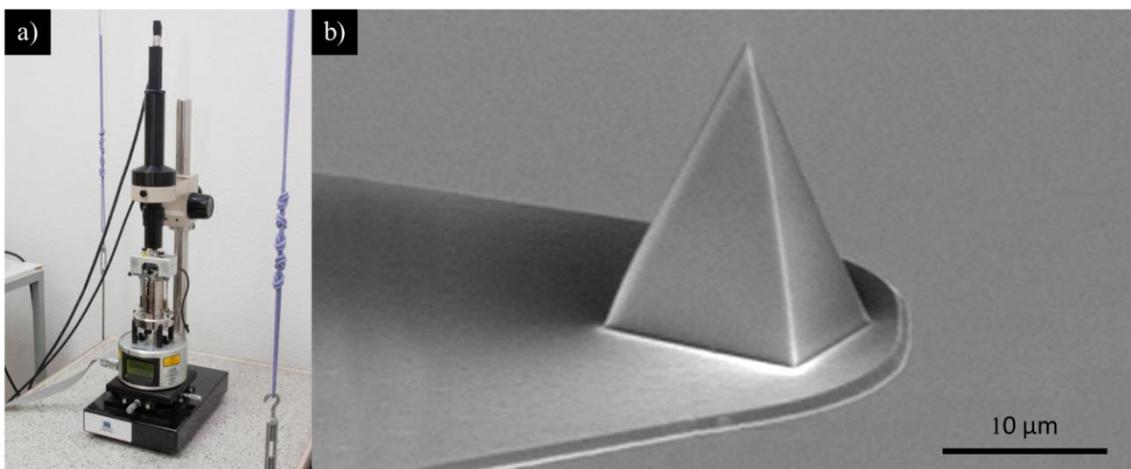
**Figura 2.13.** *Microscopio electrónico de barrido del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid, modelo JSM 6335F.*

La microscopía de fuerzas atómicas se basa en la interacción a escala atómica de un componente del microscopio (la punta) con la superficie de la muestra. La punta, que está suspendida en el extremo de un soporte plano y flexible (micropalanca, o *cantilever*), tiene una longitud de varias micras y, en su vértice, un diámetro inferior a 10 nm. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica o incluso atómica. Como principal ventaja, tiene la posibilidad de hacer medidas sin la necesidad de realizar ningún tratamiento previo sobre la muestra a medir y sin estar en vacío. Durante el escaneo de la superficie de la muestra se miden los desplazamientos del soporte de la punta, habitualmente por métodos ópticos. Una vez tratados estos datos con un *software* especializado, se obtiene un mapa topográfico de la superficie.

Las medidas se realizaron con un equipo Nanoscope IIIa (Veeco @) del Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (Figura 2.14a), con el PicoPlus 5500 (Agilent) del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (US-CSIC), y con el equipo Dimension Icon (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA) del Instituto de Micro y Nanotecnología de Madrid (IMN-CSIC), utilizando sondas comerciales tipo PPP-FM (*Nanosensors*, Neuchâtel, Switzerland).

El modo de trabajo utilizado en esta Tesis Doctoral es el modo dinámico o intermitente, también conocido por su nombre en inglés como *tapping mode*. En este caso, la técnica consiste en hacer oscilar el *cantilever* a su frecuencia de resonancia, con una amplitud

que puede oscilar entre unos pocos nm y ~200 nm, de manera que se sitúe dentro del rango de interacción de la muestra al final de cada oscilación (si se opera en régimen repulsivo). Las fuerzas de interacción hacen que la amplitud de la oscilación o la frecuencia de resonancia de la micropalanca cambie, según esté más cerca o más lejos de la superficie. Por tanto, la imagen representa los movimientos del *cantilever* (soporte de la punta del AFM) para mantener la amplitud o la frecuencia de resonancia constantes (ver Figura 2.14b). La ventaja principal de este modo de trabajo frente al modo contacto es que se evita que la punta del AFM se quede pegada a la muestra debido a la fina capa líquida que puede formarse en la superficie de la muestra debido a la humedad ambiental.



**Figura 2.14.** a) Microscopio de fuerzas atómicas (AFM) del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid, modelo multimode Nanoscope III A (Bruker). b) Micrografía SEM de una punta típica de AFM (Bruker).

### 2.3.5.- Microscopía de sonda de barrido con nanoindentador

En este trabajo se ha utilizado la técnica de microscopía de sonda de barrido utilizando una punta de un nanoindentador para caracterizar la topografía de los sustratos tallados descritos en el capítulo 6 (ver Figura 2.15a). Básicamente, esta técnica consiste en un AFM en modo contacto, en el que la punta de escaneo está en contacto constante con la superficie a estudiar. En este caso, los desplazamientos de la punta son monitorizados mediante el transductor del nanoindentador, por lo que no se usan métodos ópticos. Como se ha mencionado previamente, la sonda de escaneo no es una punta de AFM, sino una punta Berkovich de nanoindentación (Figura 2.15b). La geometría Berkovich es una pirámide de base triangular geoméricamente autosimilar, con un semiángulo interior de

## Capítulo 2

65.03°. Las medidas se realizaron con un nanoindentador TS77 Select (Bruker-Hysitron) en la Universidad Complutense de Madrid y fueron tratadas con el software especializado Gwyddion [80].



**Figura 2.15.** a) Nanoindentador utilizado para las medidas de SPM de la Universidad Complutense de Madrid, modelo TS77 Select (Bruker-Hysitron). b) Geometría Berkovich, con un semiángulo interior de  $\alpha = 65.03^\circ$ .

### 2.3.6. Microscopía electrónica de transmisión: imagen HAADF o de contraste en Z

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus iniciales del inglés *Transmission Electron Microscopy*) sirve para caracterizar detalles nanoestructurales de una película delgada. Para ello, se hace pasar un haz de electrones a través de una lamela de material. Ésta es normalmente una sección ultrafina con un espesor por debajo de 100 nm. De esta manera, se puede formar una imagen del material gracias a la interacción entre los electrones con la lamela a medida que el haz se propaga por ella. Posteriormente, dicha imagen se enfoca y magnifica en un sensor digital.

Este tipo de imágenes son capaces de conseguir imágenes con una resolución mayor que los microscopios ópticos convencionales gracias a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor. Los microscopios TEM poseen numerosos modos de operación, incluyendo imágenes convencionales, imágenes TEM de barrido (STEM, de sus siglas del inglés *Scanning-Transmission Electron Microscopy*), difracción,

espectroscopía y combinaciones entre ellas. Además, dentro de cada modo operacional existen numerosas variantes que permiten obtener diferentes contrastes en la imagen. Por ejemplo, dicho contraste puede provenir de cambios en el espesor de la lamela o cambios en la masa atómica de los átomos de la lamela, estructura cristalina e incluso la orientación cristalina. Es por ello que esta técnica permite, mediante un análisis pertinente, conocer diferentes aspectos nanoestructurales de la película en escalas casi atómicas. En este caso, y para el propósito de esta Tesis Doctoral, cabe destacar el análisis llamado HAADF (*High Angle Annular Dark-Field*) que considera a aquellos electrones que interactúan con el núcleo atómico de los átomos de la lamela y son dispersados con grandes ángulos, formando las imágenes que se denominan imágenes de contraste en Z. Esta técnica se ha empleado en el capítulo 3 de esta Tesis Doctoral para estudiar la morfología de las nanocolumnas de SiO<sub>2</sub> crecidas sobre silicio con patrones ondulados quasiperiódicos, gracias a los servicios científicos integrados (SCICYT) de la Universidad de Cádiz. La formación de imágenes de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF) de las muestras se realizó en un microscopio JEOL 2010F de 200 kV utilizando el modo de barrido TEM (STEM), con un tamaño de sonda de aproximadamente 1 nm (Figura 2.16).



**Figura 2.16.** Imagen de un equipo TEM modelo Jeol JEM 2100F.





## Capítulo 3

Influencia de la topografía del sustrato en el crecimiento de películas delgadas nanocolumnares en ángulo oblicuo

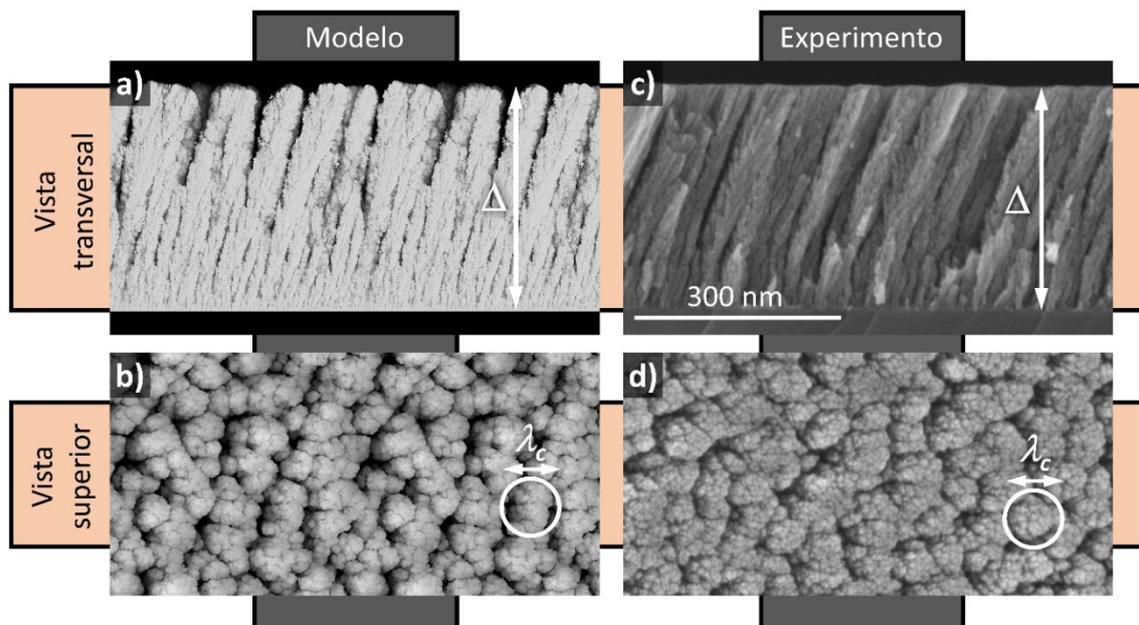


Uno de los aspectos más relevantes a la hora de crecer películas delgadas a nivel industrial reside en la necesidad de recubrir superficies que distan mucho de las empleadas en el laboratorio. De hecho, al hacer investigación básica es común el uso de sustratos de gran planicidad y rugosidad por debajo de la monocapa, en condiciones casi ideales (*e. g.* sustratos de Si o SiO<sub>2</sub> cristalinos). Sin embargo, a nivel industrial y para numerosas aplicaciones, se suele trabajar sobre superficies con topografías irregulares y alta rugosidad, incluso por encima de la micra, que afectan en gran medida las propiedades del recubrimiento. En condiciones clásicas de deposición por pulverización catódica, este problema se intenta solventar trabajando en condiciones de deposición conformal, esto es, que los motivos del sustrato queden cubiertos homogéneamente por la película. Esto se consigue trabajando a temperaturas relativamente altas y/o sometiendo a la capa a un bombardeo constante de iones durante su crecimiento y así inducir la suficiente movilidad atómica para recubrir toda la topografía del sustrato. Sin embargo, estas condiciones son justamente las desaconsejadas para la implementación de la geometría de ángulo oblicuo y el crecimiento nanocolumnar, donde la movilidad atómica debe de ser minimizada para evitar la deposición en las zonas sombreadas. Por este motivo, en este capítulo realizamos un estudio exhaustivo de este problema.

En primer lugar, abordamos un estudio genérico de tipo fundamental de los aspectos morfológicos del sustrato que afectan el crecimiento de la película e identificamos los diferentes estadios de crecimiento en función del espesor de la película, probando este esquema general mediante simulaciones por ordenador. Posteriormente, analizaremos este problema desde un punto de vista experimental, en condiciones que van desde las típicas de laboratorio, en sustratos de alta planicidad donde se ha inducido la aparición de rugosidad mediante técnicas de haces de iones (capítulo 3) a condiciones más cercanas a las industriales usando sustratos de acero inoxidable de tipo industrial con rugosidad intrínseca (capítulo 4). Asimismo, y una vez que hayamos propuesto una nueva geometría de trabajo para operar a ángulos oblicuos en un sistema de pulverización catódica semiindustrial (capítulo 5), pasaremos a estudiar el crecimiento nanocolumnar sobre superficies rugosas (capítulo 5) y, extenderemos las ideas desarrolladas en este capítulo al crecer películas nanocolumnares sobre sustratos con patrones topográficos regulares (capítulo 6).

### 3.1. Crecimiento nanocolumnar y topografía superficial del sustrato: análisis computacional

En este punto desarrollamos algunos principios generales de la técnica de pulverización catódica en geometría de ángulo oblicuo cuando la topografía superficial del sustrato no es plana. En una primera parte, nos centraremos en el estudio computacional de los diferentes estadios de crecimiento de la película delgada sobre sustratos con topografía rugosa para, posteriormente, analizar el desarrollo de las nanocolumnas en sustratos con topografía sinusoidal periódica y quasiperiódica. De cara a obtener estos principios generales, se han hecho uso de herramientas de simulación del crecimiento de películas delgadas nanocolumnares bien aceptadas por la comunidad científica. Por ejemplo, en la Figura 3.1, se presentan las imágenes laterales y superiores de una película nanocolumnar crecida mediante la técnica de pulverización catódica reactiva sobre un sustrato plano, junto al resultado de una simulación del crecimiento en las mismas condiciones, obteniéndose una buena comparación entre ambas. Los detalles de este modelo computacional pueden consultarse en las referencias [58, 81], aunque por su importancia en esta Tesis Doctoral, mencionaremos aquí sus fundamentos y algunos aspectos de relevancia.

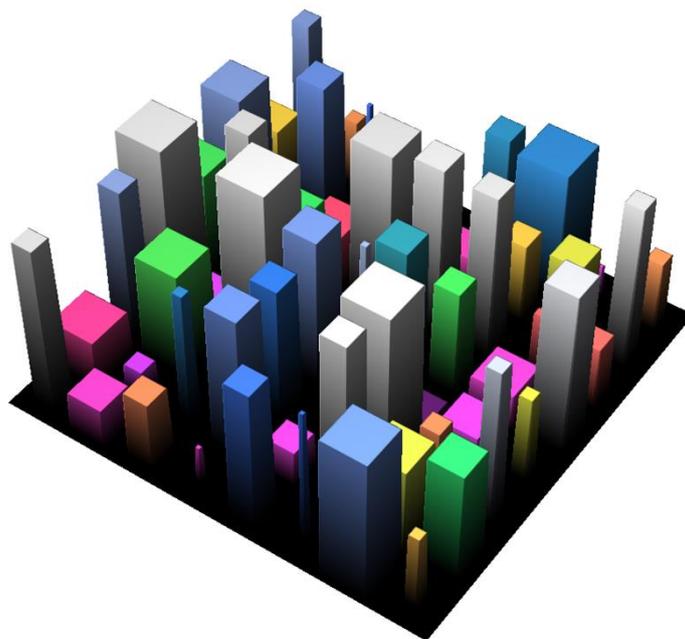


**Figura 3.1.** Vista transversal y superior de una lámina delgada depositada en una superficie plana bajo las condiciones experimentales de este trabajo. a y b) Simulación. c y d) Medida experimental.

El código de simulación considera la deposición de átomos gaseosos sobre una malla cúbica tridimensional con  $N_L \times N_L \times N_H$  celdas. Cada celda representa un átomo de la red del material donde las celdas pueden tomar los valores 0 (para una celda vacía) o 1 (para una celda ocupada). Estos átomos inician su movimiento desde una posición inicial aleatoria encima de la película y se mueven hacia el sustrato siguiendo una dirección angular obtenida de una función de distribución de momento incidente. Esta función se calcula mediante el programa de ordenador SIMTRA [54, 55] que tiene en consideración la geometría del reactor, ángulo de inclinación del sustrato y otras restricciones geométricas de la deposición, siendo éste un código ampliamente aceptado por la comunidad científica. Tal y como se comentó en la introducción de esta Tesis Doctoral, este programa simula el transporte colisional de las especies pulverizadas desde el blanco o *target* a través del plasma, por medio de colisiones binarias. Asimismo, las distribuciones de energía y de ángulo de salida de las especies pulverizadas desde el blanco se obtienen mediante el programa SRIM [47], el cual se usa normalmente para describir el proceso de pulverización catódica de una superficie mediante iones. En las simulaciones se consideró una temperatura media del gas de 350 K y un potencial de Coulomb filtrado (tipo Molière) bajo el supuesto de un *racetrack* con un radio de 2 cm. Por simplicidad, hemos utilizado como material del blanco el Si, una presión de argón de 0.2 Pa en el reactor, y una distancia blanco-sustrato de 7 cm. Las simulaciones se han realizado para valores de  $N_L$  y  $N_H$  de 1000 celdas.

Para analizar la influencia de la topografía superficial sobre el crecimiento nanocolumnar, estudiamos en primer lugar los primeros estadios de crecimiento sobre sustratos con topografía rugosa. Para esto, hemos realizado diferentes simulaciones sobre sustratos generados aleatoriamente, y determinado cómo dicha rugosidad afecta el crecimiento y qué aspecto topográfico propicia un mayor o menor desarrollo vertical de la película. El procedimiento de análisis que hemos seguido es el siguiente:

1. Consideramos un sustrato de tamaño  $1000 \times 1000$  celdas formado por prismas con área de la base y altura aleatorias (ver Figura 3.2 para un ejemplo).
2. Para una determinada topografía del sustrato, se simula la deposición de un átomo desde la fase gaseosa y calculamos el lugar de llegada.
3. Sólo si el átomo es depositado en la superficie superior de las plataformas se considera que contribuye al desarrollo vertical de ésta, mientras que aquellos depositados en las caras laterales se considera que no contribuyen a este



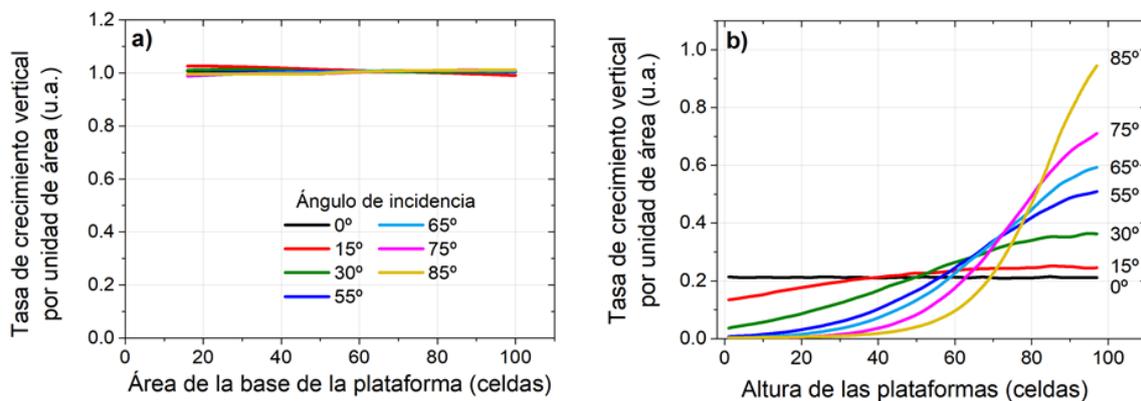
**Figura 3.2.** Ejemplo de un sustrato empleado en las simulaciones. El patrón está formado por prismas rectangulares, con altura y área de la base aleatorias.

crecimiento. En caso de que contribuya, las características de la plataforma donde se deposita (área de la base y altura) se guardan para hacer estadística.

4. El átomo depositado se elimina de la simulación para mantener la topografía del sustrato constante, y se repite el proceso desde el paso 2 para un total de  $10^8$  átomos.
5. Para estudiar el efecto del ángulo de incidencia de los átomos en fase gaseosa, el proceso descrito se repite para diferentes valores de este parámetro.
6. Con objeto de obtener una buena estadística, los pasos 1 a 5 se repiten para diferentes configuraciones aleatorias de plataformas que definen el sustrato, hasta un total de  $10^4$  configuraciones diferentes.

En la Figura 3.3a presentamos el resultado de este cálculo estadístico, mostrando la tasa de crecimiento vertical por unidad de área en función del área de la base de la plataforma, independientemente de su altura, para distintos ángulos de incidencia. Allí podemos ver que este crecimiento vertical no depende del área de la base ni del ángulo de incidencia. Es decir, el área de la base de las plataformas no juega un papel relevante a la hora de propiciar el desarrollo más rápido o lento de un determinado motivo topográfico del sustrato. Por otra parte, en la Figura 3.3b mostramos la tasa de crecimiento vertical por unidad de área en función de la altura de la plataforma, donde sí encontramos una

tendencia clara: en deposiciones clásicas con incidencia normal (ángulo de incidencia  $0^\circ$ ) encontramos que la altura de la plataforma no determina la velocidad del crecimiento vertical. Sin embargo, a medida que aumenta el ángulo de incidencia, obtenemos un crecimiento preferencial claro de aquellas plataformas más altas, en detrimento de las más bajas. Este resultado demuestra la existencia de un mecanismo de crecimiento selectivo basado en altura en los primeros estadios de crecimiento, y que no existe en las condiciones clásicas de deposición: cuanto más alta es la plataforma, más rápido crecerá verticalmente.



**Figura 3.3.** Tasa de crecimiento vertical por unidad de área de las plataformas para diferentes valores del ángulo de incidencia de las partículas: a) en función del área de la base de la plataforma; b) en función de la altura de la plataforma.

Asimismo, se ha obtenido el mismo comportamiento al usar diferentes formas de las plataformas (paredes 1D y cilindros), por lo que podemos generalizar el resultado enunciando el siguiente principio:

*Al operar en ángulo oblicuo, durante los primeros estadios de crecimiento, los motivos más altos del sustrato tienden a crecer más rápido verticalmente que los más bajos.*

Este principio, que denominaremos “Principio de Selectividad por Altura”, implica que, en los primeros estadios de crecimiento, la superficie de la película nanocolumnar tenderá a reproducir la morfología de los motivos más altos del sustrato. Sin embargo, es importante hacer notar que este principio no indica la altura crítica por encima de la cual el motivo se desarrolla o no, que de acuerdo con la Figura 3.3b, depende del ángulo de incidencia. Por lo tanto, en condiciones reales, donde el ángulo de incidencia de las

### Capítulo 3

especies eyectadas sobre el sustrato viene dado por una función de distribución, y en ausencia de ninguna otra información adicional sobre las condiciones de deposición, el Principio de Selectividad por Altura expuesto más arriba, debe interpretarse como una indicación general de los elementos más relevantes de la topografía superficial, de tipo cualitativo, especialmente cuando ésta muestra una distribución de alturas muy dispersa o montículos con pendientes muy suaves. Curiosamente, este principio aparece de forma implícita en numerosos trabajos sobre crecimientos dominados por procesos de sombreado, normalmente señalando la equivalencia entre crecimiento vertical de un determinado motivo y el tamaño de la zona sombreada, ya que ambas cantidades son proporcionales. Aun así, ha sido en la referencia [82] donde demostramos explícitamente este principio de manera cuantitativa por primera vez.

Una vez que hemos deducido un principio que describe los primeros estadios de crecimiento en sustratos no planos, y para geometrías de ángulo oblicuo, estudiamos el desarrollo nanoestructural de la película para espesores crecientes. Aquí es importante introducir el concepto de longitud de correlación,  $\lambda_c$ : esta cantidad define la longitud típica por debajo de la cual las alturas de una superficie están fuertemente correlacionadas, fácilmente accesible mediante técnicas de análisis de Fourier (*Power Spectrum Density Function*) o mediante la función de autocorrelación de alturas [83]. Por lo tanto, para el caso de una película nanocolumnar,  $\lambda_c$  define el tamaño típico por debajo del cual las nanoestructuras crecen como una entidad grupal y no como elementos independientes y, dependiendo del caso, puede referirse al diámetro de una nanocolumna individual o bien a una agrupación de estas (ver Figura 3.1). Esta longitud, en condiciones comunes de crecimiento de películas delgadas sobre sustratos planos, se sabe que sigue una ley de potencia con el espesor de la película,  $\Delta$ , como

$$\lambda_c = C\Delta^{1/z}, \quad (3.1)$$

donde  $C$  es una constante de proporcionalidad, y  $1/z$  es el llamado exponente de engrosamiento (*coarsening exponent* en inglés) que, junto a otros dos exponentes, los llamados exponentes de rugosidad y de crecimiento, definen el desarrollo morfológico de la película [83, 84]. Es importante mencionar que la ecuación 3.1 sólo es válida para un crecimiento sobre un sustrato plano. En el caso de un crecimiento sobre un sustrato rugoso o con patrones, la longitud de correlación sólo representa una cantidad estadística que contendrá información sobre las longitudes típicas del sustrato, además de la de los

motivos de la película. Es por esto por lo que hemos utilizado el símbolo  $\lambda_c$  para referirnos a la longitud de correlación de una película crecida sobre un sustrato plano, mientras que emplearemos  $l$  para referirnos a esta cantidad cuando el sustrato es rugoso o contiene patrones. Así,  $\lambda_c$  define el tamaño mínimo necesario para el desarrollo de las estructuras nanocolumnares y, por lo tanto, su comparación con las distancias típicas de la topografía superficial de un sustrato rugoso o con patrones va a definir los diferentes estadios de crecimiento, que resumimos en los siguientes casos:

- De acuerdo con el Principio de Selectividad por Altura, en un estadio inicial de crecimiento, la película va a reproducir los motivos más altos de la superficie del sustrato. Llamaremos a esta etapa como “Etapa de Crecimiento Dirigido por el Sustrato”.
- Para espesores crecientes de la película, las estructuras columnares en los bordes de las zonas más altas empezarán a expandirse lateralmente, cubriendo las zonas más bajas del sustrato a un ritmo definido por  $\lambda_c$ . De esta manera, si  $\lambda_{min}$  es la distancia más pequeña que caracteriza la distribución de motivos más altos del sustrato, tendremos que esta distancia desaparecerá de la superficie de la película cuando se dé la condición  $\lambda_c \sim \lambda_{min}$ , que define un espesor típico a partir del cual los motivos superficiales comienzan a desaparecer. A este espesor lo llamaremos Espesor de Olvido (*Oblivion Thickness* en inglés),  $\Delta_o$ , que, utilizando la ecuación 3.1, resulta en la relación

$$\Delta_o \sim \left( \frac{\lambda_{min}}{c} \right)^z, \quad (3.2)$$

ligando tres cantidades características:  $\Delta_o$ ,  $\lambda_{min}$  y  $z$ . A partir de este espesor, el crecimiento columnar empezará a eliminar progresivamente de la superficie de la película las longitudes características más pequeñas del sustrato. A esta etapa de crecimiento la denotaremos como “Etapa de Crecimiento por Agregación Columnar”.

- La etapa descrita en el punto anterior tendrá lugar hasta que las nanocolumnas cubran completamente todas las distancias características del sustrato. Así, si  $\lambda_{max}$  es la longitud máxima entre los elementos más altos de éste, dicha longitud desaparecerá de la superficie cuando se dé la condición  $\lambda_c \sim \lambda_{max}$ , lo que, usando la ecuación 3.1, ocurrirá para un espesor crítico  $\Delta_{FG}$ , definido por la condición

$$\Delta_{FG} \sim \left( \frac{\lambda_{max}}{c} \right)^z. \quad (3.3)$$

La última etapa de crecimiento la llamaremos “Etapa de Crecimiento Libre” (*Free Growth* en inglés) ya que, a partir de este espesor, la película crecerá independiente de los motivos superficiales del sustrato.

Dividiendo ec. 3.2 y ec. 3.3 se obtiene una relación entre los espesores críticos  $\Delta_o$ ,  $\Delta_{FG}$  y las longitudes características que definen los motivos más altos del sustrato  $\lambda_{min}$  y  $\lambda_{max}$  tal y como:

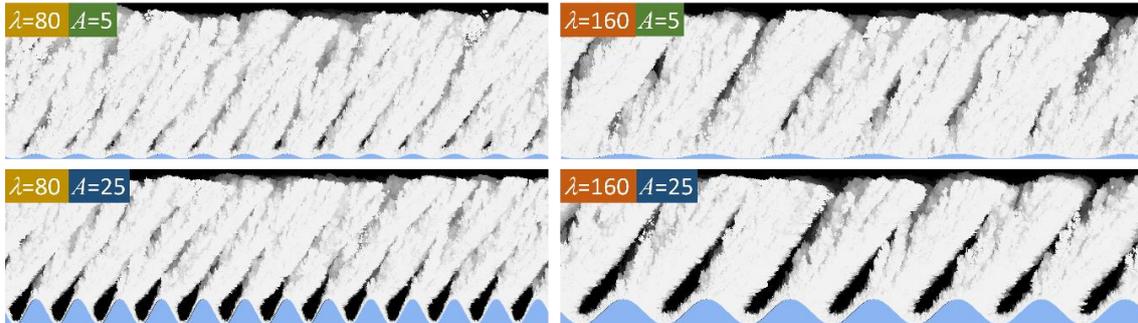
$$\frac{\Delta_o}{\Delta_{FG}} \sim \left( \frac{\lambda_{min}}{\lambda_{max}} \right)^z. \quad (3.4)$$

Es relevante mencionar que cuando los motivos más altos del sustrato vienen definidos por una sola longitud característica se tendrá la condición  $\lambda_{min} = \lambda_{max}$ , y por lo tanto  $\Delta_o = \Delta_{FG}$ . Pasamos a continuación a estudiar el crecimiento de las estructuras nanocolumnares mediante técnicas de simulación para realizar un primer test del esquema general desarrollado en este punto.

## 3.2. Simulación en sustratos con ondas 1D periódicas y quasiperiódicas

Para ilustrar los resultados anteriores, hemos simulado el crecimiento de una película de composición SiO<sub>2</sub> suponiendo sustratos con un perfil de tipo sinusoidal 1D en el plano  $xy$ , definido como  $z_s(x, y) = A \left[ 1 + \sin \left( \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \right]$ , donde  $z_s$  es la altura del sustrato,  $\lambda$  la longitud de onda y  $A$  la amplitud de las ondulaciones. Para esta topografía superficial, la distancia típica entre las zonas altas se puede estimar como  $\lambda_{max} = \lambda_{min} \sim \lambda$ . Bajo estas condiciones, hemos realizado diferentes simulaciones para valores de  $\lambda$  y  $A$ , hasta  $\lambda = 500$  y  $A = 50$  celdas, utilizando el mismo modelo expuesto en el punto 3.1, para un ángulo de incidencia de 70°. En la Figura 3.4 ilustramos los resultados mostrando la vista en sección transversal de cuatro casos generales, cuando  $\lambda = 80$  y 160 celdas y  $A = 5$  y 25 celdas, respectivamente. Ahí, se distinguen diferentes nanoestructuras dependiendo de las características del sustrato, de las que se pueden extraer las siguientes conclusiones: i) en todos los casos, cada columna crece en la parte más alta de las ondas del sustrato; y ii) el diámetro columnar depende fuertemente de  $\lambda$  y muy débilmente de  $A$ . Estas evidencias principales están de acuerdo con el Principio de Selectividad por Alturas

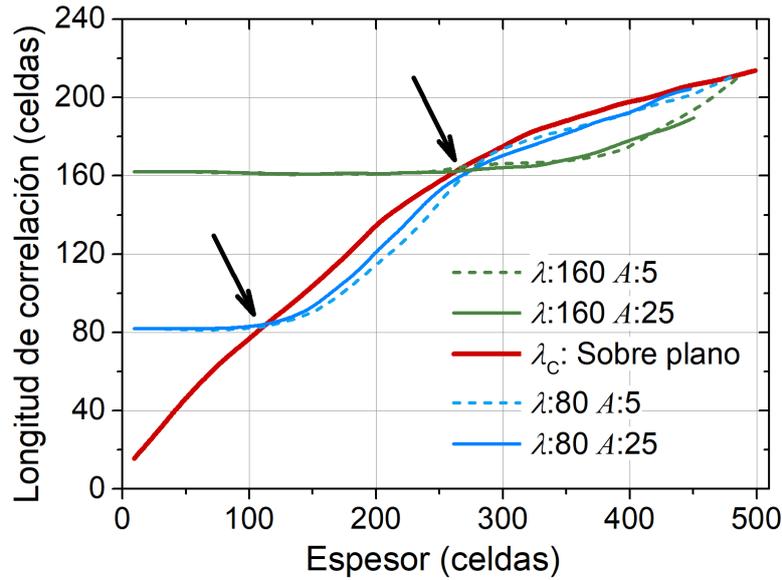
descrito en el punto anterior, por el que los motivos más altos se desarrollan mucho más rápidos que los bajos. Además, se demuestra que mientras más anchos sean estos motivos, y por lo tanto se tengan pendientes más pequeñas en las zonas cercanas al máximo de altura, más ancho es el diámetro columnar, de acuerdo con el mismo Principio.



**Figura 3.4.** Resultados de simulación numérica del crecimiento de películas de  $\text{SiO}_2$  sobre patrones sinusoidales, para diferentes valores de longitud de onda ( $\lambda$ ) y amplitud ( $A$ ) del patrón.

Para analizar más a fondo el crecimiento sobre estos patrones, en la Figura 3.5 se muestra la evolución de  $l$  en función del espesor de la película,  $\Delta$ . En la figura se ha incluido el valor de la longitud de correlación,  $\lambda_c$ , de las estructuras nanocolumnares crecidas sobre plano. De esta manera, para espesores pequeños, se cumple  $l = \lambda$ , es decir, la película crece siguiendo la disposición de las ondulaciones del sustrato, de acuerdo con el Principio de Selectividad por Alturas. Sin embargo, cuando  $\Delta$  alcanza un cierto umbral crítico y se cumple  $\lambda_c \sim \lambda$  (ver flechas en la Figura 3.5), esto es, cuando el tamaño característico del grupo columnar se iguala a la distancia entre los motivos más altos del sustrato, vemos que la curva de la longitud característica de los motivos deja de ser igual a  $\lambda$ , doblándose hasta converger con la curva correspondiente al crecimiento sobre plano, definiendo el Espesor de Olvido,  $\Delta_o$ .

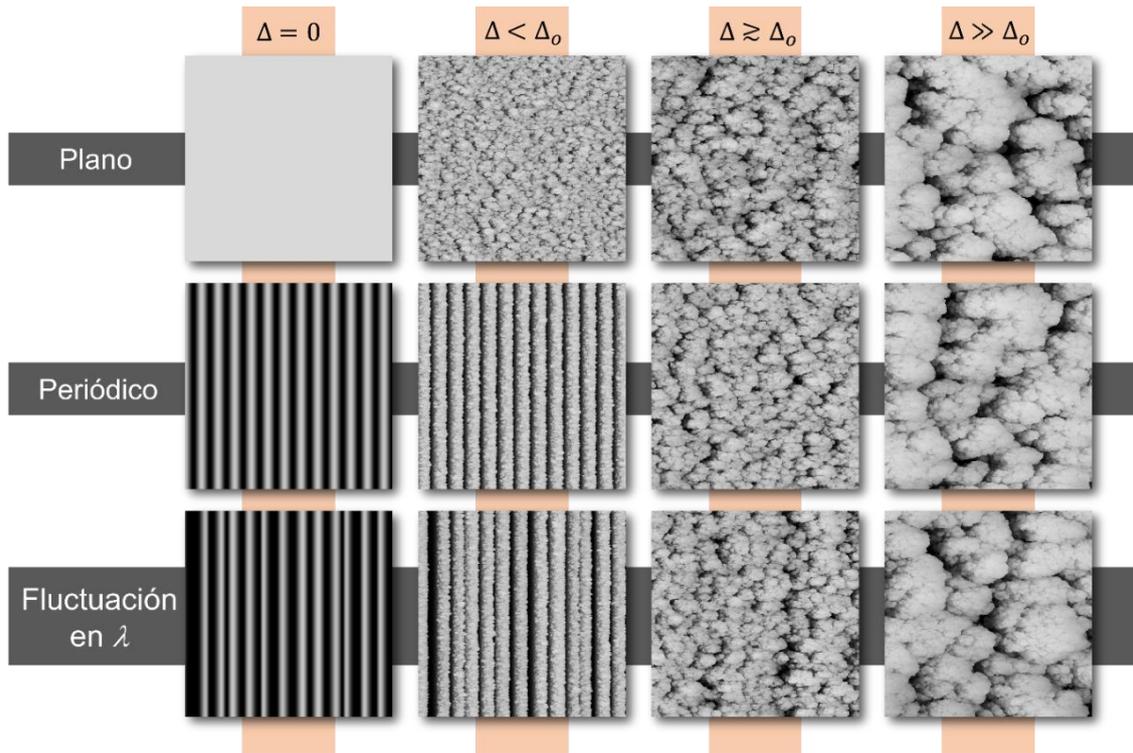
Este comportamiento también se ilustra en la Figura 3.6, donde, para un sustrato periódico y uno plano, mostramos imágenes de la simulación vista desde arriba para diferentes espesores, revelando un comportamiento que está de acuerdo con el esquema general presentado en el punto anterior cuando se da la condición  $\lambda_{max} = \lambda_{min} = \lambda$ . Así hemos demostrado:



**Figura 3.5.** Evolución de la longitud de correlación de la película crecida sobre patrones sinusoidales, en función de su espesor. Se representan resultados para diferentes valores de longitud de onda ( $\lambda$ ) y amplitud ( $A$ ) del patrón. Se incluye también la evolución de la longitud de correlación para un sustrato plano. Las flechas señalan el punto en que a la distancia entre motivos del sustrato ( $\lambda$ ) se iguala al tamaño característico del grupo columnar ( $\lambda_c$ ).

- La existencia de un crecimiento inicial donde la película reproduce la distribución de los motivos más altos del sustrato.
- La existencia de un espesor característico,  $\Delta_o$ , que se alcanza cuando  $\lambda_c \sim \lambda$ , a partir del cual la morfología superficial de la película se aleja de la del sustrato.
- La convergencia a un tipo de crecimiento equivalente a otro sobre un sustrato plano, independientemente de la topografía del sustrato.

Una vez que hemos analizado el crecimiento de las películas delgadas cuando los patrones siguen las ondulaciones periódicas bien definidas con  $\lambda_{max} = \lambda_{min} = \lambda$ , analizamos situaciones más realistas cuando  $\lambda$  puede fluctuar alrededor de unos valores medios. Por tanto, en primer lugar, hemos llevado a cabo el mismo análisis que antes, pero imponiendo variaciones de  $\lambda$  sobre los valores promediados,  $\lambda = 80$ , con una dispersión del 25 % y con  $A = 25$  celdas al definir el patrón del sustrato. De cara a nuestro esquema general, esto implica que nuestro sistema va a tener una serie de distancias características entre motivos más altos entre  $\lambda_{min} \sim 60$  y  $\lambda_{max} \sim 100$  celdas. Las imágenes superiores de estas simulaciones también aparecen en la Figura 3.6. Además, en la Figura 3.7 aparece el

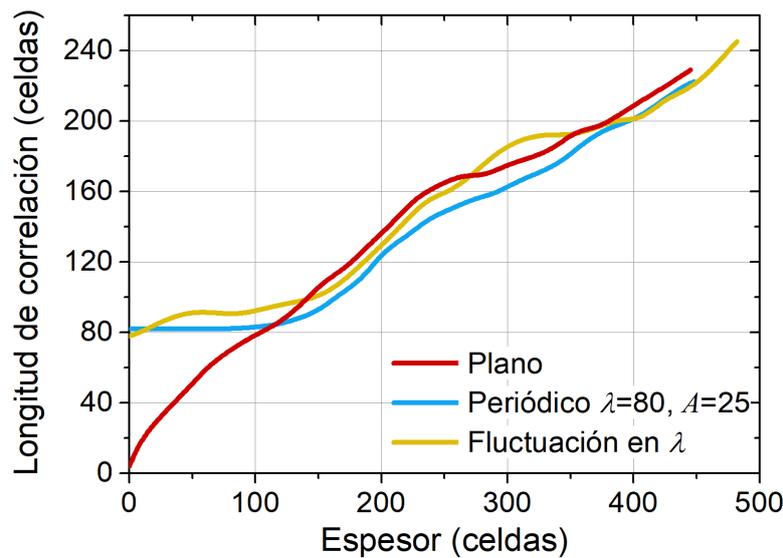


**Figura 3.6.** Vista superior de las simulaciones de películas de  $\text{SiO}_2$  crecidas sobre un sustrato plano, uno con un patrón sinusoidal periódico y otro con un patrón sinusoidal en el que se han introducido fluctuaciones en  $\lambda$ .

cálculo de  $l$  en función del espesor, que ahora muestra un comportamiento ligeramente diferente al caso anterior:

- Tal y como ocurría anteriormente, se demuestra la existencia de un estadio inicial del crecimiento donde la película reproduce la distribución de los motivos más altos del sustrato.
- Existe un espesor característico,  $\Delta_0$ , que se alcanza cuando  $\lambda_c \sim 60$  celdas a partir del cual, la morfología superficial de la película se aleja de la del sustrato.
- Aparece un segundo espesor característico,  $\Delta_{FG}$ , cuando se da la condición  $\lambda_c \sim 100$  celdas, a partir de la cual la longitud característica de la película converge a la curva sobre plano.

Por lo tanto, ambos experimentos numéricos están de acuerdo con el esquema general presentado en el punto 3.1.



**Figura 3.7.** Evolución de la longitud de correlación de la película crecida sobre diferentes patrones, en función de su espesor.

### 3.3. Comprobación experimental: crecimiento sobre sustratos con rugosidad inducida

En los puntos anteriores hemos desarrollado los principios generales que describen la influencia de la topografía del sustrato en el crecimiento nanocolumnar. Este estudio es de relevancia ya que, de probarse experimentalmente, no sólo se establecería un marco conceptual para entender dicha problemática, sino que también añadiría una nueva variable de control adicional sobre la nanoestructura y morfología de las películas delgadas nanocolumnares, *e. g.* mediante el uso de sustratos litografiados o con determinados patrones geométricos. De hecho, desde un punto de vista experimental, en la literatura se ha explorado en detalle la influencia de determinadas cantidades como es la presión de los gases del plasma, la distancia blanco-sustrato o el ángulo de incidencia de las especies eyectadas mediante diferentes materiales comunes, pero se conoce muy poco sobre la influencia de la topografía del sustrato al utilizar la geometría de ángulo oblicuo. Presentamos a continuación, un primer estudio experimental de crecimiento de películas delgadas nanocolumnares de  $\text{SiO}_2$  en la configuración de laboratorio, con el objetivo de analizar la validez de los principios generales expuestos anteriormente.

### **3.3.1. Preparación de los sustratos y condiciones de la deposición**

Los sustratos que se emplearon para este análisis son de Si, empleados normalmente para hacer recubrimientos a nivel de laboratorio, cuya rugosidad original está por debajo de una monocapa. Estos sustratos se irradiaron con iones de  $\text{Ar}^+$  con energía de 500 eV, tal y como se describe en el capítulo 2, punto 2.2.1, en un proceso bien conocido por inducir la aparición de diferentes arrugas superficiales (*wrinkles* en inglés) según las condiciones de irradiación, desde largas ondas superficiales hasta islas alargadas [85-86]. El haz de iones se generó utilizando una fuente de iones Kaufman y fue aplicado sobre los sustratos de Si usando los parámetros experimentales descritos en la sección 2.2.1 de esta Tesis Doctoral.

Sobre estos sustratos, además de sobre otros sustratos planos sin irradiar que se utilizaron como referencia, se crecieron películas delgadas con composición  $\text{SiO}_2$  mediante la técnica MS-OAD reactiva. Los parámetros experimentales utilizados en el proceso de deposición están descritos en la sección 2.1.1 de esta Tesis.

El espesor de las películas se determinó mediante imágenes en sección transversal de microscopía electrónica de barrido de emisión, utilizando un microscopio Hitachi S4800 en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US, Sevilla, España). Además, se estudió la morfología de las nanocolumnas de  $\text{SiO}_2$  mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en los servicios científicos integrados (SCICYT) de la Universidad de Cádiz (España). La toma de imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) de la muestra se realizó en un microscopio JEOL 2010F de 200 kV utilizando el modo de barrido TEM (STEM) con un tamaño de sonda de aproximadamente 1 nm. Antes de la observación, se prepararon diferentes lamelas de material utilizando iones  $\text{Ar}^+$  de entre 3 keV y 3.5 keV para rebajar su espesor hasta la transparencia electrónica. La topografía superficial de los sustratos y de las películas se caracterizó mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM). Estas medidas se realizaron en modo dinámico y sin contacto, con un equipo Nanoscope IIIa (Veeco@) y con PicoPlus 5500 (Agilent). Se utilizaron micropalancas de silicio con un radio de curvatura de punta nominal de 8 nm. Las imágenes obtenidas tienen una resolución de  $(512 \times 512)$  y  $(2048 \times 2048)$  píxeles. La rugosidad de la superficie,  $w$ , y la longitud de correlación que define la topografía superficial del sustrato y de la película,  $l$ , fueron obtenidos utilizando el paquete de *software* Gwyddion [87] mediante las fórmulas

$$w = \sqrt{\int dx dy [z(x, y) - \bar{z}]^2 / S}, \quad (3.5)$$

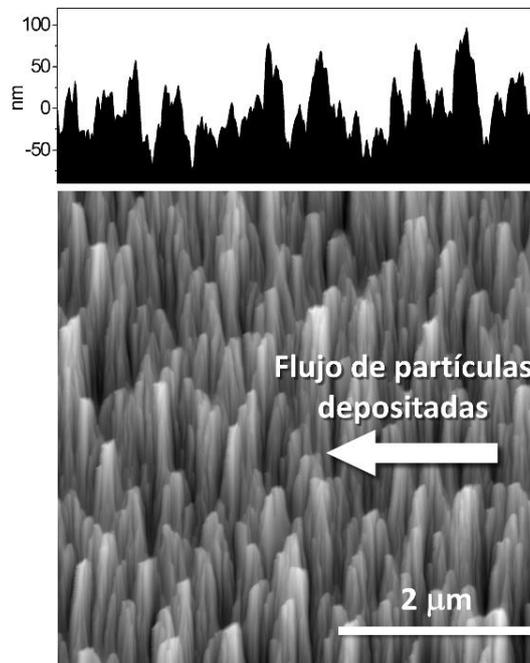
donde  $x$  e  $y$  son las coordenadas de posición del sustrato,  $S$  el área superficial bajo análisis,  $z$  la altura o espesor de la película y  $\bar{z}$  la altura media.  $l$  se ha calculado a partir del primer mínimo,  $r_0$ , de la función de correlación de alturas (unidimensional),  $h$ , en función de la distancia,  $r$ , definida como

$$h(r) = \sqrt{\int dx dy dx' dy' [z(x, y) - \bar{z}][z(x', y') - \bar{z}] / w^2}, \quad (3.6)$$

siendo  $r = |x - x'|$  y  $y = y'$ . De esta manera, la longitud de correlación de la superficie se define como  $l = 2r_0$ .

### 3.3.2. Resultados

En la Figura 3.8 mostramos la topografía del sustrato irradiado obtenido mediante la técnica de AFM, junto con un perfil de alturas a lo largo de una línea de corte en la dirección de la flecha. El análisis topográfico obtuvo un valor de rugosidad superficial de 32 nm, y una separación entre los motivos más altos entre  $\lambda_{min} \sim 250 \text{ nm}$  y  $\lambda_{max} \sim 900 \text{ nm}$ . Para una mayor claridad en el capítulo, utilizaremos la nomenclatura “P-espesor de la película” para referirnos a la película crecida sobre un sustrato plano,



**Figura 3.8.** Imagen de AFM de la topografía del sustrato irradiado. Se acompaña un perfil de alturas tomado en la dirección de la flecha.

mientras que usaremos “T-espesor de la película” para referirnos a la crecida sobre el sustrato tallado. En la Figura 3.9 mostramos la imagen SEM superior de las películas crecidas sobre los sustratos planos hasta un espesor de 3000 nm. En ellas podemos apreciar la aparición de una estructura granular, donde cada grano se correspondería con la parte superior de una nanocolumna de composición SiO<sub>2</sub>. Además, se puede apreciar cómo el tamaño de los granos aumenta progresivamente con el espesor. En la Figura 3.10 hemos representado la longitud de correlación  $\lambda_c$  en función de  $\Delta$ , donde podemos observar la existencia de una clara ley de potencia, tal y como describe la ecuación 3.7,

$$\lambda_c = 6.6 \times \Delta^{0.57}, \quad (3.7)$$

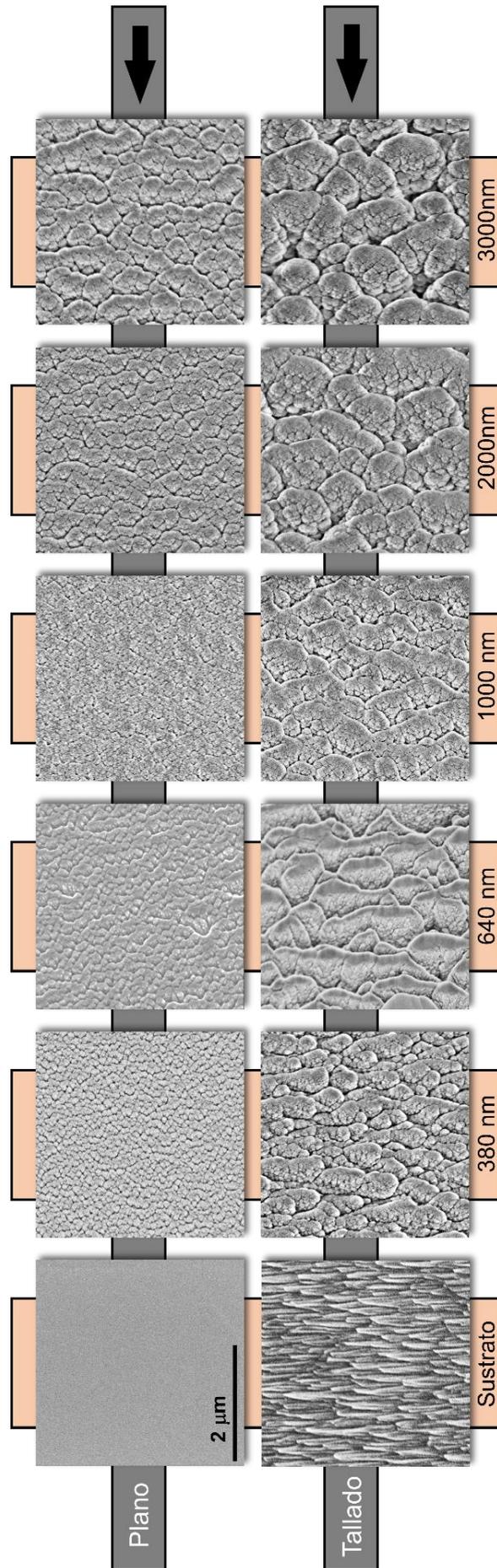
donde  $\lambda_c$  y  $\Delta$  se dan en nanómetros. Por lo tanto, y de acuerdo con la descripción general que dimos en el punto 3.1, la condición para alcanzar el Espesor del Olvido,  $\lambda_c(\Delta_o) \sim \lambda_{min}$ , predice un valor de

$$\Delta_o \sim 600 \text{ nm}, \quad (3.8)$$

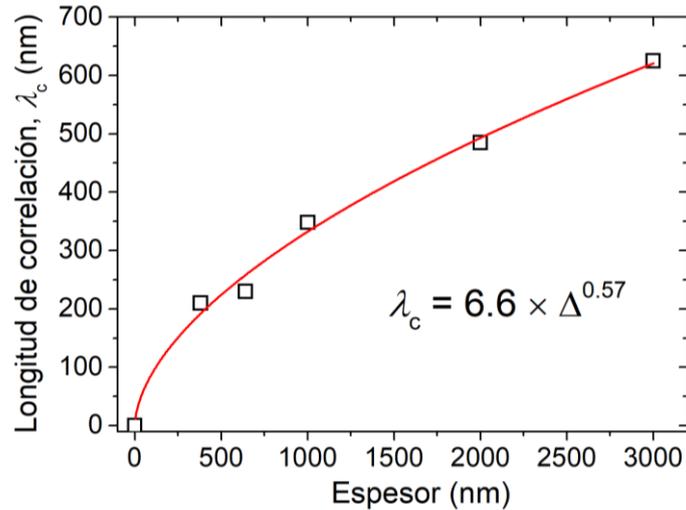
mientras que la condición  $\lambda_c(\Delta_{FG}) \sim \lambda_{max}$  indicaría un espesor para un crecimiento independiente de la morfología del sustrato de

$$\Delta_{FG} \sim 6000 \text{ nm}. \quad (3.9)$$

En la Figura 3.9 se muestran también las imágenes SEM superiores de las películas crecidas sobre el sustrato tallado con iones (la dirección de llegada del flujo de deposición es la de la flecha). En este caso, para la película T-380 nm, la morfología es muy diferente a la de P-380 nm: de hecho, en este caso aparecen unas estructuras mucho más alargadas en el plano perpendicular al de incidencia, muy similar a los patrones del sustrato. En el caso T-640 nm, encontramos que los patrones encontrados en T-380 nm se han desarrollado y formado unas estructuras laminadas que no tienen ningún aspecto común con la película P-640 nm. Esta morfología tan singular indica las grandes posibilidades de diseño nanoestructural mediante el control topográfico del sustrato, permitiendo acceder a nuevas formas de estructuración que no serían posibles de otra manera. Así, en la película T-1000 nm encontramos cómo los frentes de esas estructuras laminares son más irregulares, sugiriendo la aparición de grandes granos superficiales. Éstos aparecen más claramente en T-2000 nm y T-3000 nm, donde la topografía superficial es claramente granular, aunque de mucho mayor tamaño que los mostrados en P-2000 nm y P-3000 nm, respectivamente.

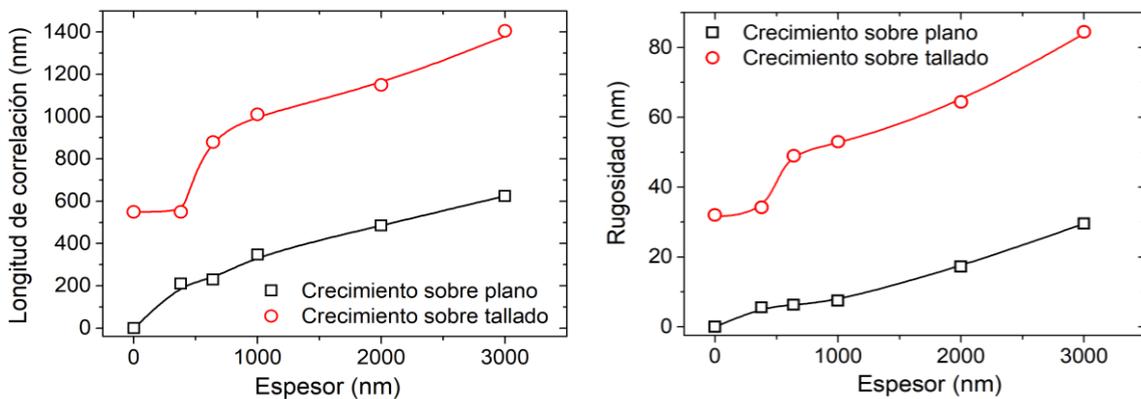


**Figura 3.9.** Imágenes SEM de vista superior de las películas crecidas sobre los sustratos plano y tallado, hasta un espesor de 3000 nm. Las flechas indican la dirección de deposición de las partículas.



**Figura 3.10.** Longitud de correlación,  $\lambda_c$ , en función del espesor,  $\Delta$ . Se representa también el ajuste a una ley de potencia.

Los resultados anteriores muestran cualitativamente la gran influencia de la topografía del sustrato en el crecimiento nanocolumnar. En la Figura 3.11 mostramos un estudio cuantitativo, a partir del cálculo de  $l$  y  $w$  sobre las superficies mostradas en la Figura 3.9. Así, podemos apreciar cómo  $l$  tiene un valor de 550 nm para el caso T-0 nm y T-380 nm, indicando ambas superficies poseen la misma longitud característica. Sin embargo, para T-640 nm se produce un cambio drástico, alcanzando un valor de 850 nm. Esto indica que el sustrato ha modulado el crecimiento de la película para espesores pequeños mientras que, para la película T-640 nm, el crecimiento nanocolumnar ha hecho emerger nuevos motivos que hacen que la estructura de la película se separe de las impuestas por el sustrato. Así, estimamos que el valor experimental del espesor del olvido estará entre

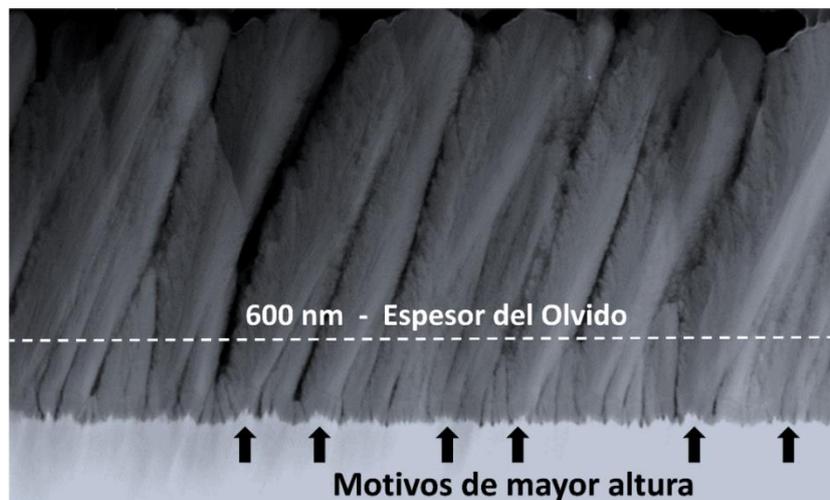


**Figura 3.11.** Comparación de parámetros morfológicos de la película crecida sobre el sustrato tallado y la crecida sobre el sustrato plano: longitud de correlación (izquierda) y rugosidad (derecha).

### Capítulo 3

380 y 640 nm, en un rango que está de acuerdo el valor predicho por el esquema general desarrollado en el punto 3.1 dado por las ecuaciones 3.2 y 3.8. Para espesores superiores, encontramos un aumento progresivo de  $l$  con el espesor, que en ningún momento converge hacia la curva del crecimiento sobre plano. Es por esto por lo que, en las condiciones estudiadas, no hemos llegado a un crecimiento independiente del sustrato, concluyendo que el espesor crítico para alcanzar dicho crecimiento es superior a 3000 nm, de acuerdo con la estimación dada en la ecuación 3.9 que daba un valor de 6000 nm. El análisis sobre la evolución de la rugosidad con el espesor también se muestra en la Figura 3.11, mostrando de nuevo resultados muy similares a los obtenidos mediante el análisis de  $l$ .

Una ilustración más clara de la influencia del sustrato en el crecimiento nanocolumnar aparece en la Figura 3.12, donde mostramos la imagen TEM transversal de la película T-3000 nm. Así, podemos apreciar los motivos rugosos del sustrato y cómo, en un primer estadio, las columnas se organizan encima de los motivos de mayor altura, señalados con una flecha. Así se demuestra experimentalmente la validez del Principio de Selectividad por Alturas que demostramos numéricamente en el punto 3.1. También se ilustra en esta Figura cómo esta distribución inicial de columnas en el sustrato cambia drásticamente al alcanzar una altura de 600 nm, donde la mayoría de ellas coalescen o bien inhiben su crecimiento, para resultar en columnas de mucho mayor diámetro. Este espesor se corresponde al Espesor del Olvido e implica un importante cambio morfológico en el crecimiento de la película con el espesor.



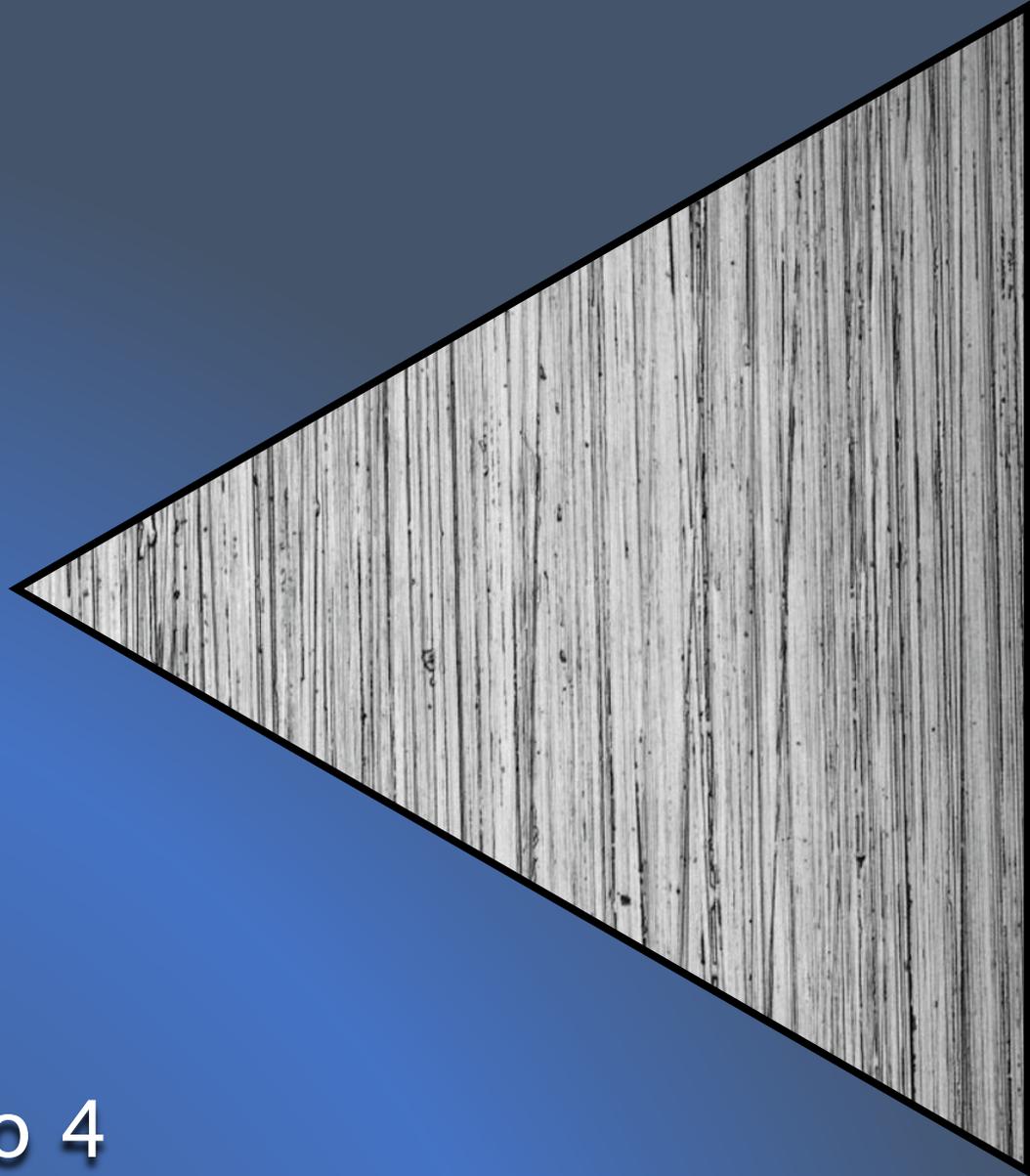
**Figura 3.12.** Imagen TEM transversal de la película crecida sobre el sustrato tallado. Se señalan los motivos del sustrato con mayor altura, así como el Espesor del Olvido.

### **3.4. Conclusiones del capítulo**

En este capítulo abordamos el problema de un crecimiento dominado por procesos de sombreado sobre sustratos rugosos. Para ello, hemos abordado un estudio analítico de qué factores superficiales condicionan el desarrollo nanocolumnar, tanto en los primeros estadios de crecimiento como en las etapas posteriores. Así, se ha deducido un Principio de Selectividad por Alturas mediante simulaciones por ordenador del crecimiento, por el que se muestra que, durante los primeros estadios, las nanocolumnas se distribuyen de acuerdo a los motivos más altos del sustrato. Asimismo, se ha demostrado la existencia de tres etapas de crecimiento en función del espesor de la película: i) una primera etapa en la que la película sigue los motivos más altos del sustrato, ii) una segunda etapa que tiene lugar para un espesor superior al Espesor de Olvido, en la que se van progresivamente perdiendo las distancias características del sustrato, y iii) la topografía del sustrato no es visible superficialmente en la película y el crecimiento es independiente de éste. Este esquema conceptual ha sido corroborado tanto teóricamente, mediante técnicas de simulación, como experimentalmente, depositando películas de composición SiO<sub>2</sub> por MS-OAD sobre sustratos de Si tanto planos como tallados por iones de alta energía.

En este capítulo, por lo tanto, hemos deducido un esquema general de cómo la topografía superficial afecta el crecimiento de la película delgada nanocolumnar, válido no sólo cuando el sustrato es rugoso, sino también cuando éste contiene un patrón tallado en su superficie. Ambas posibilidades serán estudiadas en esta Tesis Doctoral.





## Capítulo 4

Crecimiento de películas nanocolumnares de wolframio sobre acero inoxidable de grado industrial



En el capítulo anterior se desarrollaron los principios generales que relacionan la topografía del sustrato y el crecimiento nanocolumnar en geometrías de ángulo oblicuo. Además, estos principios fueron testados mediante simulaciones por ordenador y mediante el estudio experimental de dicho crecimiento sobre sustratos con rugosidad inducida mediante iones de alta energía. En este capítulo, damos un paso adicional hacia el objetivo de esta Tesis Doctoral, utilizando sustratos de alta rugosidad de acero inoxidable de grado industrial, tras someterlos a diferentes tipos de pulido. Así, estudiaremos cómo la topografía superficial del sustrato afecta al crecimiento nanocolumnar y comprobaremos los principios generales desarrollados en el capítulo 3 en condiciones próximas a las de uso industrial. Asimismo, y con el claro objetivo de desarrollar propiedades funcionales de las capas resultantes, hemos utilizado wolframio nanocolumnar para recubrir dichos sustratos y analizado el mojado de Li sobre su superficie, un problema de interés en la actualidad que tiene aplicación directa en el diseño y construcción de reactores nucleares de fusión. En este capítulo, como paso previo al diseño de una geometría de ángulo oblicuo en reactores industriales (capítulo 5), se ha utilizado un sistema de deposición de laboratorio. En este sentido, y debido a la búsqueda de una funcionalidad clara, limitaremos el análisis a películas delgadas con espesores de interés de cara a dicha aplicación funcional. Más adelante, en el capítulo 6, haremos un análisis cuantitativo para diferentes tipos de sustratos, patrones y espesores de carácter general en capas crecidas en un reactor semiindustrial.

## **4.1. Introducción**

Uno de los mayores retos actuales en el desarrollo de fuentes de energía basadas en la fusión nuclear reside en el desarrollo de materiales que puedan resistir la interacción con el plasma de fusión [88]. De hecho, las paredes del reactor deben resistir densidades de potencia de hasta  $20 \text{ MW/m}^2$  en operaciones cíclicas, que en el caso del ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) se reduce a  $\sim 10 \text{ MW/m}^2$ , siendo el wolframio el material base de construcción en la actualidad [89-91]. Aun así, existen numerosos materiales alternativos y configuraciones magnéticas que han de ser explorados debido al previsible aumento de densidad de potencia al escalar el problema [92-94] y a que, además, deben poder resistir el desgaste asociado a las fuertes irradiaciones de neutrones del plasma y a las altas temperaturas. Entre las diferentes opciones disponibles, se encuentran los llamados metales líquidos que han aparecido

## Capítulo 4

como clara alternativa a los sólidos, ya que permiten renovar las paredes al fluir continuamente por ellas y eliminar las diferentes partículas que se hayan podido implantar. Para esto, los materiales más estudiados son el litio, el estaño y sus aleaciones, que se mantienen anclados a las paredes gracias a las fuerzas de capilaridad [95-97]. En este caso, uno de los diseños disponibles es el llamado sistema poroso capilar, en el que un gran volumen de metal líquido se pone en contacto con una malla metálica porosa, haciéndolo fluir a través de sus poros. Los tamaños típicos de estos poros son del orden de varias micras, evitando la presencia de huecos más pequeños para evitar efectos de viscosidad que reduzcan el flujo de metal líquido, problemas de corrosión y de fragilidad, así como de solubilidad de hidrógeno [98]. Todos estos problemas, por lo tanto, representan factores limitantes en el diseño del sistema poroso capilar que deben ser estudiados exhaustivamente.

En la actualidad, existe una búsqueda intensiva por parte de la comunidad científica para encontrar la solución geométrica y topográfica óptima en el diseño de los sistemas porosos capilares, específicamente para bombear litio líquido mediante un mojado superficial adecuado. En este sentido, se están testando numerosos materiales porosos, mallas hechas con hilos y películas delgadas que son capaces de tener un mojado de litio, aunque resultan muy difíciles de integrar en materiales estructurales del reactor de fusión [99]. Por ejemplo, se sabe que dicho mojado se puede conseguir litografiando canales muy estrechos mediante técnicas láser, con una anchura de decenas de micras en las paredes del reactor, cuyo impacto es pequeño desde un punto de vista estructural, al tiempo que pueden resistir altas temperaturas [100,101]. En este sentido, el desarrollo de recubrimientos nanocolumnares de wolframio que siguiera un patrón definido por canales sería ideal para este tipo de aplicación, mejorando así el mojado de litio. Con este objetivo, investigamos la posibilidad de utilizar películas nanocolumnares de wolframio sobre acero inoxidable como un sistema poroso para contener metales líquidos. La principal idea detrás de esta investigación es la de producir un sistema estructurado de nanocolumnas que permita la difusión de litio gracias a las fuerzas de capilaridad en las estructuras de wolframio, mientras que el acero inoxidable sería un sustrato relativamente barato, maleable y resistente a metales líquidos. Es importante mencionar que nuestro estudio no pretende encontrar una solución definitiva al problema, ya que, de hecho, el acero inoxidable posee una conductividad térmica bastante pobre para su uso como pared de reactor nuclear de fusión. En este sentido, nos proponemos explorar las posibilidades

de usar películas nanocolumnares sobre sustratos rugosos de baja planicidad como posible vía de investigación de materiales más adecuados, *e. g.* wolframio compacto como sustrato.

## 4.2. Detalles experimentales

### 4.2.1. Sustratos de acero inoxidable

Los sustratos de acero inoxidable empleados en las deposiciones, en inglés *Stainless Steel* (SS, abreviatura que se usará a partir de ahora para nombrar este tipo de sustratos), se cortaron con un tamaño de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , teniendo 1 mm de espesor. Paralelamente, también se utilizaron sustratos de Si (100) de tamaño de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  para poder conocer así la morfología específica de las películas delgadas de W sobre un sustrato plano. Los sustratos de SS fueron pulidos mediante diferentes métodos, utilizando las técnicas mencionadas en el capítulo 2 (punto 2.2.2) resumidos en la Tabla 4.1 y nombrados con la etiqueta que ahí se indica. Los sustratos #1 y #2 corresponden a una pieza de oblea de silicio plana y a una lámina de SS original sin pulir. Los sustratos #3 se obtuvieron mediante un tratamiento con chorro de arena de los sustratos del tipo #2, colocándolos perpendicularmente al flujo de arena durante 1 min. Para ello se empleó una máquina estándar de chorro de arena (chorreadora de sistema seco, modelo Mega, fabricado por Abrasivos y Maquinaria S.A., ver capítulo 2).

Nombre	Pulido	Características	Rugosidad
#1	No	Sustrato de silicio (100).	< 1 nm
#2	No	Sustrato original de acero inoxidable (SS).	350 nm
#3	Chorro de arena	Tratamiento estándar con chorreadora seca.	1350 nm
#4	Lijado	Pulidora automática Struers Labopol 5. Grado abrasivo final del papel: P800.	120 nm
#5	Lijado	Pulidora automática Struers Labopol 5. Grado abrasivo final del papel: P2500.	70 nm
#6	Pulido con paño	Tratamiento final con paño de pulido con partículas policristalinas de diamante.	50 nm
#7	Métodos electroquímicos	Método estándar basado en $\text{H}_3\text{PO}_4\text{:H}_2\text{SO}_4$ .	35 nm

**Tabla 4.1.** Lista de sustratos junto con las correspondientes técnicas de pulido utilizadas sobre ellos. En la última columna se indica la rugosidad, datos que se han obtenido mediante medidas de microscopía confocal.

## Capítulo 4

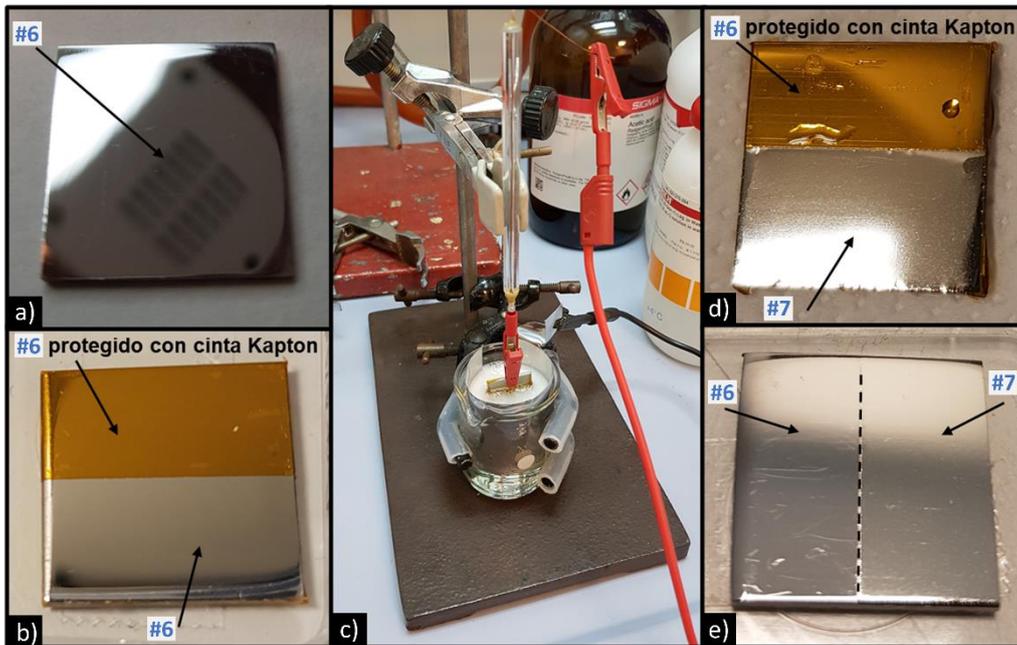
Los sustratos #4 se obtuvieron también a partir de los sustratos tipo #2 tras someterlos a una secuencia de pulido por medio de una máquina pulidora automática modelo Struers Labopool 5 (ver capítulo 2). Así, se utilizaron distintos papeles de lija de diferente grado de abrasión hasta llegar al pulido deseado. Para este fin, los sustratos SS originales (tipo #2) se mantuvieron en una posición fija en contacto con la placa giratoria de la pulidora, de aproximadamente 50 cm de diámetro, manteniendo una velocidad constante de giro de 200 rpm. El grado abrasivo del papel de lija se cambió cada minuto de tratamiento, siguiendo la siguiente secuencia ascendente en el grado de abrasión del papel: P240 (diámetro de partícula abrasiva 55  $\mu\text{m}$ ), P400 (diámetro de partícula abrasiva 35  $\mu\text{m}$ ), P600 (diámetro de partícula abrasiva 25  $\mu\text{m}$ ) y P800 (partícula abrasiva de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro), obteniendo así los sustratos de tipo #4. Para obtener los sustratos tipo #5 se continuó la secuencia empleada para la obtención de los sustratos #4 añadiendo los tratamientos con un papel de lija P1200 (diámetro de partícula abrasiva 16  $\mu\text{m}$ ) y P2500 (diámetro de partícula abrasiva 5  $\mu\text{m}$ ). Los sustratos tipo #6 se obtuvieron tomando los sustratos tipo #5 y continuando el proceso de pulido con un papel Struers DP-Spray (diámetro de partícula abrasiva  $\sim 3 \mu\text{m}$ ) y un paño de pulido con partículas policristalinas de diámetro  $\sim 1 \mu\text{m}$  durante un tiempo 1 + 1 min, utilizando la misma máquina pulidora mencionada anteriormente y con los mismos parámetros. Finalmente, los sustratos de tipo #7 se obtuvieron aplicando un método de pulido electroquímico sobre los sustratos #6: la mitad del sustrato #6 se cubrió con una cinta *Kapton* para protección y la pieza se sumergió en una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (42 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y 28 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). El electropulido se realizó aplicando una corriente constante de 1 A con una fuente de alimentación ISO-TECH IPS1603D durante 300 s [102]. De esta manera, la mitad del sustrato es del tipo #6 y la otra mitad del tipo #7 (ver Figura 4.1 y Figura 4.2).



**Figura 4.1.** Serie de fotografías tomadas a los sustratos de acero inoxidable que se han utilizado. Ver Tabla 4.1 para detalles del tratamiento realizado a cada uno.

#### **4.2.2. Procedimientos de caracterización**

Las superficies de las muestras, antes y después de la deposición de la película de W, se analizaron mediante microscopía confocal con un microscopio ZEISS LSM 7 DUO en el CITIUS de la Universidad de Sevilla (ver capítulo 2). La rugosidad superficial de todas las muestras se obtuvo calculando la dispersión cuadrática media de las alturas de la superficie a partir las imágenes confocales. Además, se analizó la reflectancia de las muestras para un ángulo de incidencia de 30° utilizando un equipo Cary 100. También se utilizaron imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), que se registraron utilizando un microscopio Hitachi S4800 en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US). El espesor de las películas se midió en todos los casos mediante el análisis de las imágenes FESEM de las películas crecidas en Si plano (sustrato tipo #1) en sección transversal, que fueron crecidas de manera simultánea en la cámara de vacío junto con el resto de las muestras.



**Figura 4.2.** Imágenes del tratamiento de pulido electroquímico realizado al sustrato #6 para la obtención del sustrato #7: a) sustrato #6; b) sustrato #6 recubierto en su mitad por una cinta Kapton, previamente al proceso de electropulido; c) sustrato #6 sumergido en las solución de  $H_3PO_4$ :  $H_2SO_4$  durante el proceso de pulido electroquímico; d) superficie del sustrato #6 protegido por la cinta Kapton y superficie descubierta correspondiente al sustrato #7 tras el proceso de pulido electroquímico; e) imagen que muestra las dos superficies de SS correspondientes a los sustratos #6 y #7.

## Capítulo 4

### 4.2.3. Crecimiento y caracterización de las películas delgadas nanocolumnares de wolframio

Todos los sustratos, del #1 al #7, fueron recubiertos siguiendo el mismo procedimiento: se utilizó la técnica de pulverización catódica asistida por plasma en ángulo oblicuo en un reactor del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ver capítulo 2) [60]. Para ello, se instaló un blanco de W de 7.5 cm de diámetro, situando el portasustratos a una distancia de 7 cm y conectándolo a tierra. La presión de gas argón en la cámara se mantuvo constante e igual a 0.2 Pa durante todo el proceso. El ángulo de rotación de las muestras respecto a la superficie del blanco fue de 100° para asegurar que los átomos de W eyectados del *racetrack* (radio ~2.5 cm) llegasen al sustrato a lo largo de una dirección angular de 85° con respecto a la normal del sustrato [45]. Las películas de W se crecieron sobre los sustratos #1 al #7 en dos ciclos diferentes: durante el primero, el objetivo fue alcanzar un espesor de la película de 500 nm, mientras que, en el segundo, el espesor final objetivo era de 2500 nm (el tiempo de deposición fue de 80 y 400 min, respectivamente). Estos espesores se corroboraron mediante imágenes FESEM, en sección transversal de las películas crecidas sobre el sustrato #1. Para una mayor claridad, de aquí en adelante las muestras se designarán con la etiqueta “W/#sustrato-espesor”, donde el espesor se refiere al espesor de W determinado sobre el sustrato #1 utilizado durante la misma deposición. Por ejemplo, la muestra W/#5-2500 hace referencia a la muestra que corresponde a una película de W de 2500 nm de espesor depositada sobre el sustrato #5.

Las imágenes de la película se analizaron mediante el programa de análisis y tratamiento de imágenes IDUN (*Image Domains Uncovered*) [103], con el que se analizaron la disposición y la coalescencia de las columnas. De una manera resumida, lo que realiza el programa IDUN es identificar todas las regiones que se encuentran bien conectadas en una imagen dada y opera según el siguiente protocolo: (i) se mejoran el brillo y el contraste local de la imagen para evitar heterogeneidades; (ii) la imagen se convierte en un mapa binario en blanco y negro; (iii) las características con un tamaño por debajo de cierto umbral se consideran ruido y se eliminan y (iv) se emplea una rutina numérica basada en MatLAB para diferenciar cada dominio independiente (se considera que dos columnas pertenecen al mismo dominio si hay un camino continuo sin cruzar poros desde una columna a la otra). Para obtener más detalles sobre el programa IDUN se puede consultar su manual de usuario. Puede descargarse una versión gratuita de este programa, que incorpora una interfaz de fácil uso, desde la página web de la referencia [104].

#### **4.2.4. Experimentos de mojado de litio**

Para analizar la difusión de Li líquido sobre las películas de W/SS se han llevado a cabo diferentes experimentos en el Laboratorio de Interacción Plasma/Superficie del CIEMAT. El sistema de prueba está formado por un reactor de vacío de acero inoxidable con una cazoleta llena de litio, que puede ser calentado hasta los 600 °C mediante resistencias eléctricas, y un manipulador que permite el movimiento libre de las películas en su interior. En la parte superior del sistema hay colocada una ventana con un protector para evitar la condensación/deposición de litio en su superficie. Esta ventana permite la inspección visual del interior del reactor durante los experimentos. La temperatura de mojado de las muestras se obtiene introduciéndolas manualmente en el metal líquido a diferentes temperaturas: comenzando a una temperatura entre 250 °C y 300 °C, éstas se introducen parcialmente durante 10 s (el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio térmico con el litio líquido). Tras extraer la muestra e inspeccionarla visualmente, en caso de que no haya mojado, se elevaba la temperatura del Li 10 °C y se repite el proceso de nuevo. Para cada temperatura, se hace una foto de la muestra para seguir la evolución. De esta manera, una vez que se alcanza la temperatura de mojado, se continúa con el mismo protocolo hasta alcanzar una temperatura de (400-420) °C. Se anotaron así dos temperaturas claves para cada muestra: la temperatura inicial para la que se obtiene mojado ( $T_w$ ) y la temperatura a la que el litio empieza a difundirse hacia zonas no inmersas en el metal líquido ( $T_s$ ). Para aquellas muestras que poseen un patrón superficial anisotrópico, se realizaron diferentes experimentos de mojado a lo largo de las dos direcciones específicas definidas por el patrón superficial. Todos estos experimentos se realizaron a una presión base en el reactor de entre  $1.3 \cdot 10^{-4}$  Pa y  $6.6 \cdot 10^{-4}$  Pa.

### **4.3. Resultados y discusión**

#### **4.3.1. Morfología superficial de los sustratos de acero inoxidable**

Las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 muestran una caracterización básica de los diferentes sustratos de SS (#2-#7) empleados para los experimentos (ver también Figura 4.4). En la Figura 4.1 mostramos las imágenes ópticas de los sustratos, donde es evidente que el método de pulido afecta directamente al reflejo de la luz y transforma el aspecto de la muestra de mate a espejo. Los espectros de reflectancia de los sustratos medidos a un ángulo de 30° se muestran en la Figura 4.3, donde podemos apreciar que el sustrato original (#2) y el

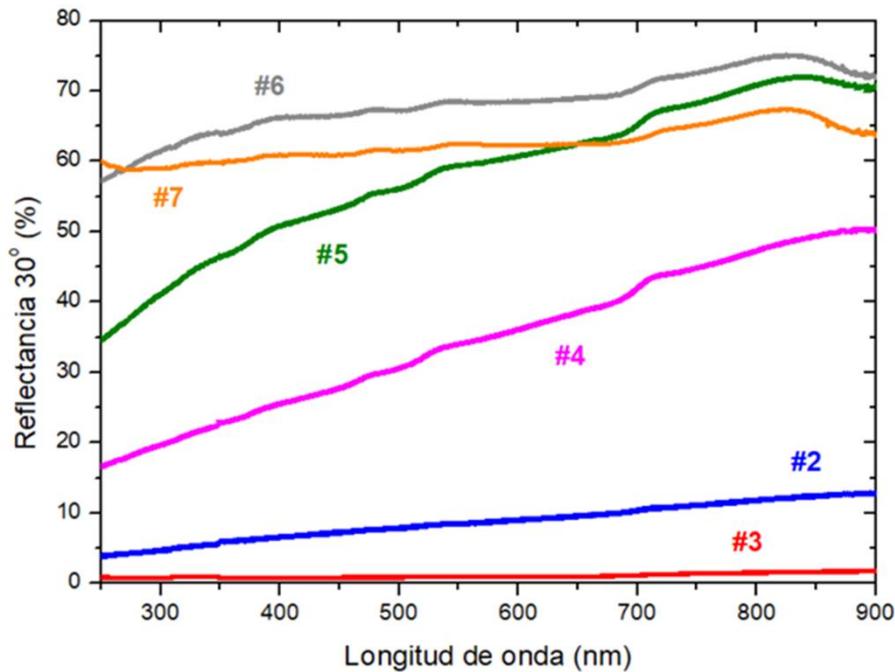
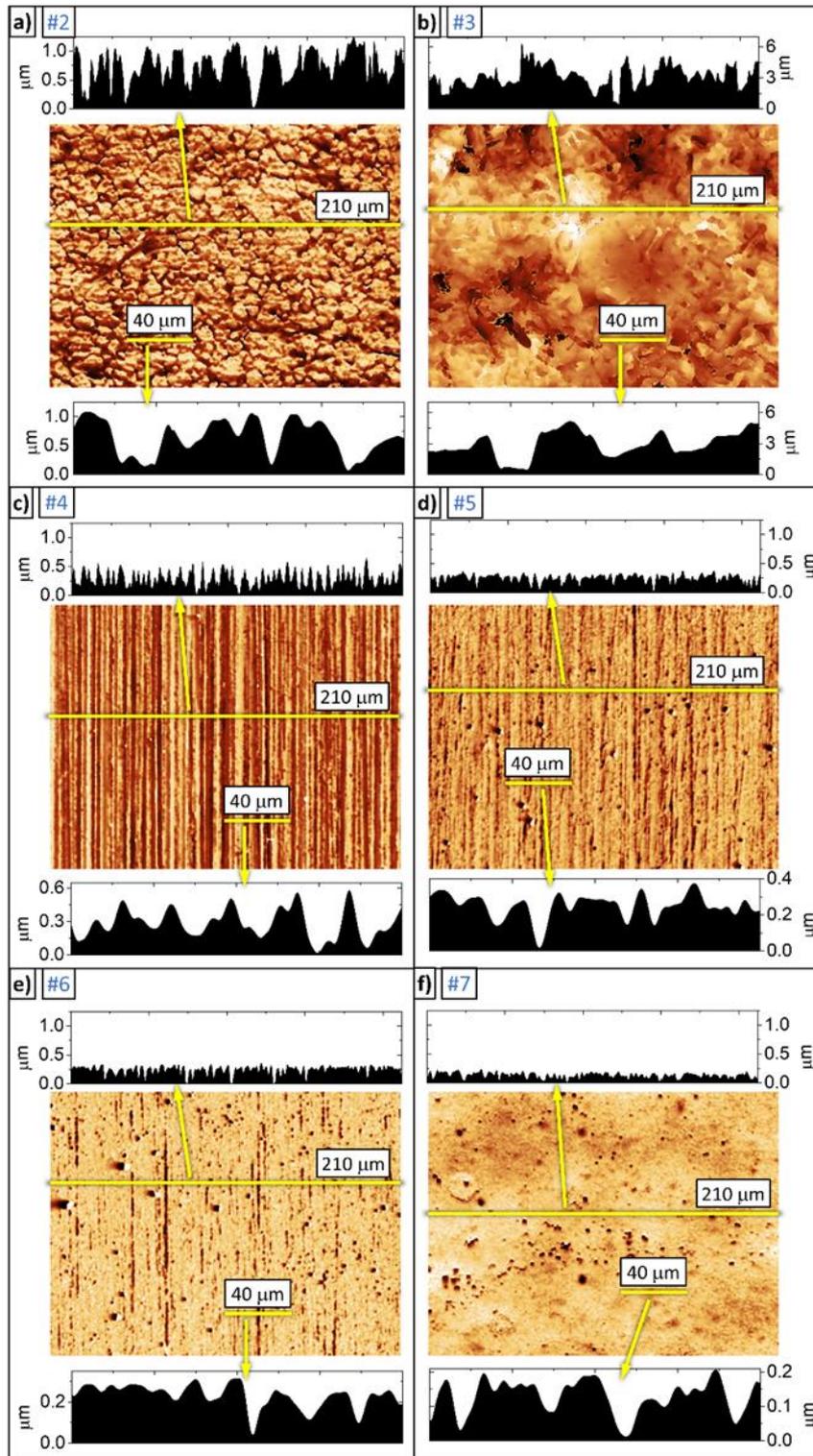


Figura 4.3. Espectros de reflectancia de los sustratos de acero inoxidable utilizados.

tratado con chorro de arena (#3) tienen valores de reflectancia inferiores al 15 % y 5 %, respectivamente, en el rango espectral estudiado, mientras que los valores de reflectancia más altos se encuentran para los sustratos #4, #5, #6 y #7. Esta diferencia es debida a las diferentes características topográficas/rugosidades superficiales, como se determinó mediante microscopía confocal (ver las imágenes confocales y los perfiles de rugosidad lineal en la Figura 4.4 y los parámetros de rugosidad medidos en la Tabla 4.1). Estos datos de caracterización morfológica indican que el sustrato de SS original #2 (Figura 4.4a) posee una superficie granular con un diámetro de grano típico de unas pocas micras y una rugosidad de  $\sim 350$  nm. El hecho de que este sustrato original no esté pulido y contenga numerosas imperfecciones y áreas dañadas, explica su baja reflectancia y alta rugosidad. La superficie pulida con chorro de arena del sustrato #3, mostrada en la Figura 4.4b, presenta un daño aún mayor y la aparición de grandes estructuras irregulares que dan un valor de rugosidad de aproximadamente  $\sim 1350$  nm, es decir, 3-4 veces mayor que la del sustrato original. Esto hace que la luz tenga una gran dispersión y tenga una reflectancia por debajo del 5 % (Figura 4.3). Curiosamente, los motivos superficiales del sustrato #3 son aproximadamente 3 veces mayores y dos-tres veces más anchos que los de la muestra #2 (ver perfiles lineales en Figura 4.4b). Como se ha dicho anteriormente, el sustrato #4 fue obtenido tras realizar un pulido del sustrato #2 con diferentes papeles de lija abrasivos



**Figura 4.4.** Imágenes de microscopía confocal de los sustratos utilizados en este trabajo. Cada imagen se acompaña de dos perfiles tomados a lo largo de las líneas marcadas en las imágenes. Para permitir una mejor visualización de los surcos y de otras características topográficas de los sustratos, el perfil situado en la parte de arriba de cada imagen se representa siempre en la misma escala (excepto en el caso del perfil #3, por su gran rugosidad), mientras que el perfil de la parte inferior cuanta con una escala ajustada a la rugosidad de cada sustrato.

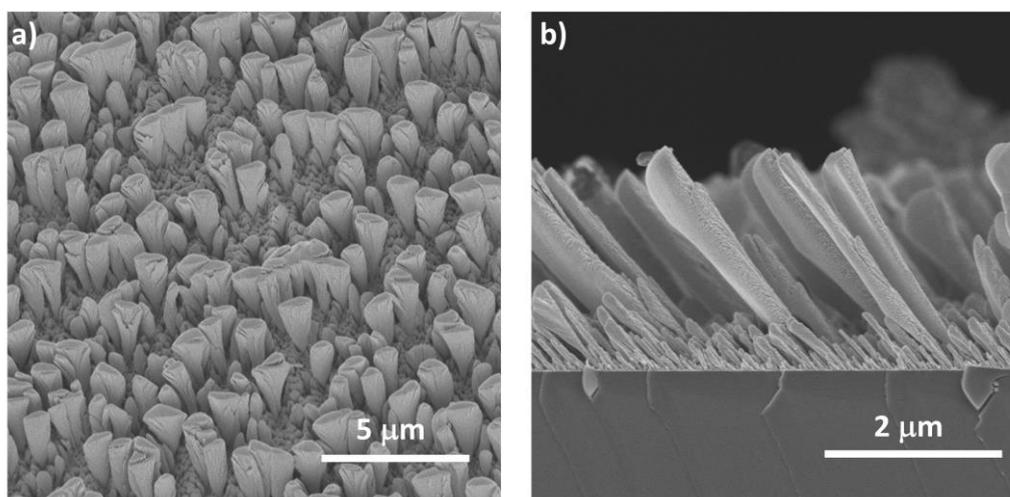
## Capítulo 4

con tamaños de partículas cada vez más pequeños. Su imagen confocal y perfil topográfico (ver Figura 4.4c) muestran diferentes surcos lineales bien definidos, con alturas que oscilan entre 0.3  $\mu\text{m}$  y 0.5  $\mu\text{m}$ , separadas aproximadamente entre unos 6  $\mu\text{m}$  y 7  $\mu\text{m}$ . La rugosidad superficial medida en este sustrato fue 120 nm. Este valor, más bajo que el que poseía el sustrato original (#2) y mucho más bajo que el pulido con chorro de arena (#3), explica que se obtenga una reflectancia de hasta el 50 % para longitudes de onda largas, sustancialmente mayor que para los dos casos previos. Además, el sustrato #5, que se sometió a un procedimiento de acabado similar, pero utilizando un tratamiento adicional abrasivo con papel de lija con tamaño de partícula reducido de 5  $\mu\text{m}$ , presenta una topografía parecida (ver Figura 4.4d) donde los surcos, separados por un ancho de (6-7)  $\mu\text{m}$ , tienen ahora una altura menor, entre 0.1  $\mu\text{m}$  y 0.3  $\mu\text{m}$ . La rugosidad superficial calculada de este sustrato es de 70 nm y su reflectancia varía del 35 % (para longitudes de onda de  $\sim 200$  nm) hasta el 70 % (para longitudes de onda de  $\sim 900$  nm) (ver Figura 4.3). El sustrato #6 presentado en la Figura 4.4e, fue obtenido a partir del #5 después del pulido con nanopartículas de diamante con tamaños por debajo de 1  $\mu\text{m}$  y con un paño de pulir. La imagen muestra algunos rastros de los surcos existentes en #5, pero la rugosidad superficial se ha reducido a  $\sim 50$  nm con una altura de características superficiales de 0.1  $\mu\text{m}$  a 0.2  $\mu\text{m}$ , lo que produce una mayor reflectancia, alrededor del 70 % para longitudes de onda entre 200 nm y 900 nm (ver Figura 4.3). Finalmente, el sustrato #7, obtenido aplicando un procedimiento adicional de pulido electroquímico, presenta una superficie sin patrones aparentes y una rugosidad superficial de  $\sim 35$  nm (ver Figura 4.4f), alturas de los motivos inferiores a (0.1-0.2)  $\mu\text{m}$  y un perfil de reflectancia alrededor del 60 % en todo el rango espectral bajo estudio (Figura 4.3).

### ***4.3.2. Crecimiento de películas delgadas nanocolumnares de W mediante MS-OAD sobre sustratos pulidos de acero inoxidable***

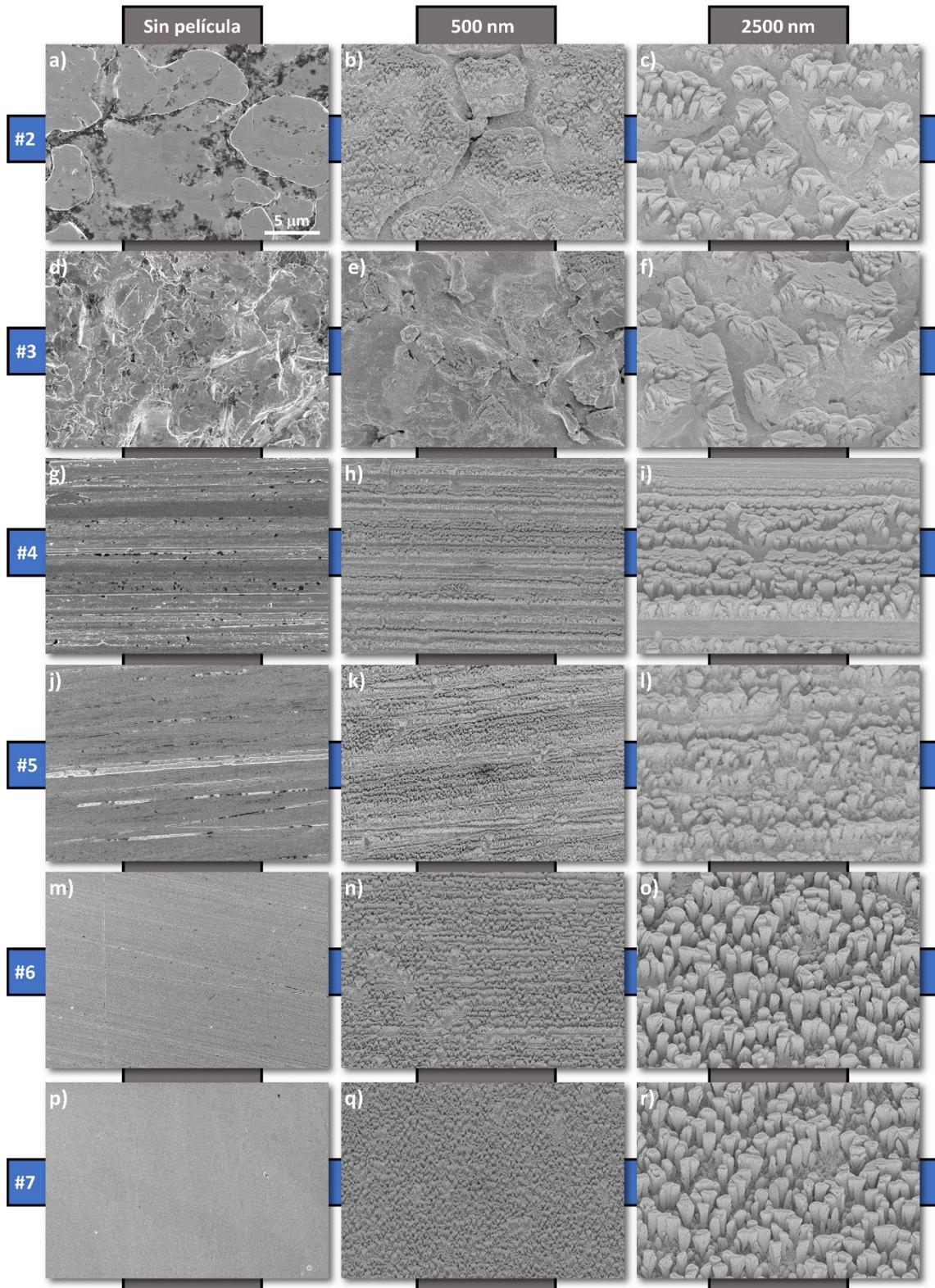
Para entender el crecimiento de las películas delgadas nanocolumnares de W sobre los sustratos de SS, analizaremos primero el crecimiento sobre una superficie plana (sustrato #1). En la Figura 4.5 se muestran las imágenes FESEM de la película delgada de W/#1-2500, tanto la vista superior como la sección transversal. En términos generales, se puede apreciar que está formada por nanocolumnas inclinadas y separadas por espacios vacíos con longitudes típicas que varían entre 1  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$ . La forma de la cabeza de las nanocolumnas es elipsoidal con unos ejes de tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ . La densidad

superficial de nanocolumnas es de aproximadamente 180 nanocolumnas cada  $400 \mu\text{m}^2$ . También se observa que éstas se desarrollan desde una primera capa compuesta por numerosas nanocolumnas más pequeñas y finas (ver imágenes en la Figura 4.5) hasta una altura de  $\sim 500 \text{ nm}$ . Este hecho es una característica típica de las películas delgadas depositadas en geometría OAD, donde el crecimiento se caracteriza por la existencia de un proceso de selección y autoorganización columnar asociados al proceso de sombreado (ver capítulo 1). En nuestro caso, este fenómeno se magnifica por el uso de W, un átomo muy pesado que asegura un régimen altamente balístico de transporte colisional.



**Figura 4.5.** *Imágenes de microscopía electrónica (FESEM) de una película de wolframio de 2500 nm de espesor depositada sobre un sustrato de silicio: (a) vista superior; (b) vista lateral.*

El mecanismo de nanoestructuración de películas delgadas en ángulo oblicuo se ve fuertemente modificado cuando tiene lugar sobre los sustratos de SS: en la Figura 4.6 se muestra la imagen FESEM de las películas W/#SS crecidas en este capítulo para los sustratos desnudos y para los dos espesores de película estudiados. En este conjunto de imágenes aparece claro que, en los casos W/#SS-500, los motivos más prominentes superficiales son idénticos a los del sustrato desnudo, aunque se puede apreciar la superposición de las nanocolumnas sobre la topografía original. Este resultado está de acuerdo con el Principio de Selectividad por Alturas que demostramos numéricamente en el capítulo 3. De acuerdo con lo comentado en dicho capítulo, estas películas se encuentran en la etapa del crecimiento dirigida por el sustrato, con un espesor (500 nm) por debajo del Espesor del Olvido [81], descrito en detalle en el capítulo 3.

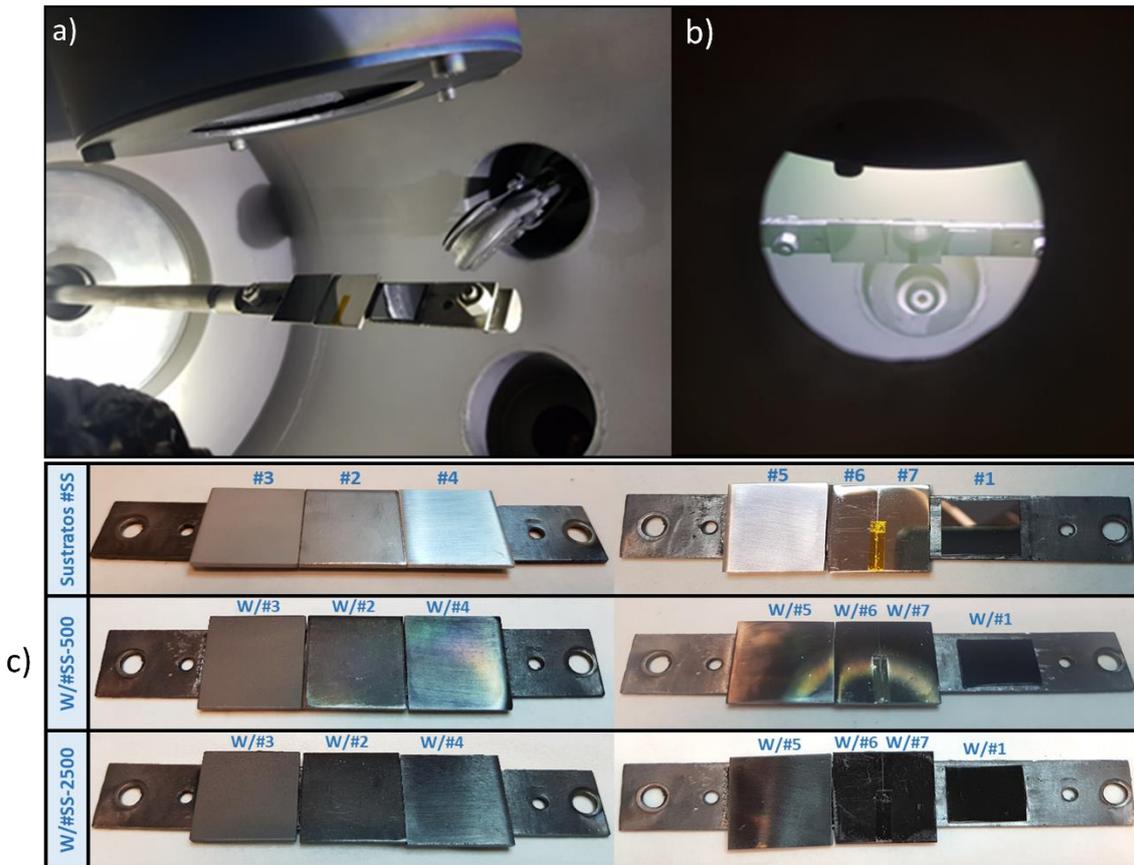


**Figura 4.6.** Imágenes de microscopía electrónica (FESEM) de los sustratos de acero inoxidable #2 a #6/7 (primera columna) y de las películas de wolframio depositadas sobre ellos con espesor de 500 nm (segunda columna) y 2500 nm (tercera columna). Todas las imágenes tienen la misma escala que la figura a).

La situación cambia drásticamente para las películas delgadas con 2500 nm de espesor W/#SS-2500. En este caso, las nanocolumnas se encuentran bien definidas, similares a las encontradas en la película delgada crecida sobre el sustrato #1 (ver Figura 4.6), claramente apreciable en todos los casos con excepción de la película crecida sobre el sustrato #3. En este caso, la ausencia de nanocolumnas indica que las grandes protuberancias superficiales del sustrato impiden el desarrollo de las nanocolumnas [81, 105, 106]: estas grandes irregularidades de la superficie hacen que el ángulo de incidencia local tenga una alta variabilidad para distancias muy pequeñas, alterándose fuertemente los procesos de sombreado, inhibiéndose la formación de las nanocolumnas y resultando en grandes estructuras. Sin embargo, resulta aparente que la topografía superficial de la película está definida por las zonas más altas del sustrato, de acuerdo con el Principio de Selección por Alturas. Asimismo, sí se puede apreciar la aparición de nanocolumnas en zonas pequeñas de topografía más homogénea. En las muestras W/#6-2500 y W/#7-2500, donde los sustratos de SS tienen una rugosidad mucho menor, aparecen nanocolumnas de wolframio grandes y bien definidas distribuidas por la superficie, mientras que en las muestras W/#4-2500 y W/#5-2500, las nanocolumnas se disponen a lo largo de las ranuras o canales de la superficie. Con respecto a los mecanismos del proceso de crecimiento, la formación de nanocolumnas de wolframio en las muestras W/#2, /#4, /#5, /#6, #7-2500 corresponde a la etapa donde el crecimiento de la película se encuentra todavía definido por las características del sustrato (ver capítulo 3). En la misma línea, las micrografías en las Figuras 4.6a-r también sugieren que el espesor de 2500 nm está más cerca del Espesor del Olvido para los sustratos #4 y #5, aunque la persistencia de las características originales del sustrato sigue siendo notable. Para terminar, y de manera ilustrativa, se muestran las fotografías de todos los sustratos #SS antes de recubrir, tras recubrirlos con una capa de W de 500 nm (W/#SS-500) y, finalmente, tras depositarle una capa de W de un espesor final de 2500 nm; donde se puede ver cómo estaban dispuestas en el portasustratos, mostrando la configuración experimental empleada en el interior del reactor (ver Figura 4.7).

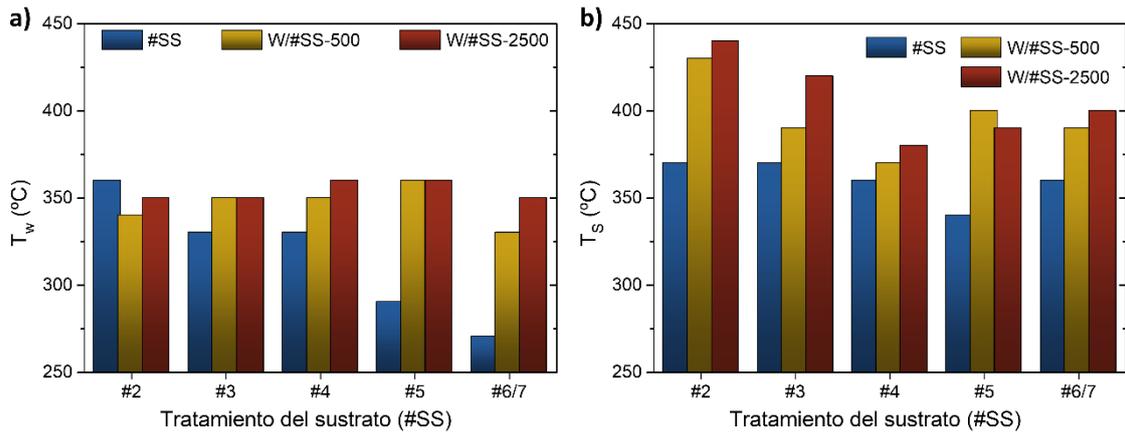
#### ***4.3.3. Mojado y difusión de litio sobre W/#SS***

La variedad morfológica de las películas de W sobre los sustratos de SS, mencionada anteriormente, conduce a diferentes respuestas al mojado y difusión de litio líquido sobre ellas. En la Figura 4.8 se muestra la evolución de las dos temperaturas críticas ( $T_w$  y  $T_s$ )



**Figura 4.7.** a) Vista interior del reactor donde se muestra la geometría utilizada en la cámara para el proceso de sputtering, estando los sustratos SS #5, #6-7 y Si plano colocados en el portamuestras, viéndose el target circular de W en la parte superior; b) vista a través de una de las ventanas del reactor durante el proceso de sputtering, donde se ve el color del plasma generado y los sustratos de SS #5, #6-7 y Si plano; c) sustratos de #SS antes y después del proceso de deposición en los dos espesores estudiados, tal y como se encontraban colocados en el portamuestras durante el proceso de sputtering.

para los sustratos estudiados y para las muestras de W/#SS. En la Figura 4.8a es evidente que  $T_w$  para las muestras W/#SS-500 y W/#SS-2500 sólo varió dentro de un corto intervalo comprendido entre 330 °C y 360 °C, mientras que surgieron mayores variaciones para los sustratos desnudos de #SS, donde  $T_w$  disminuyó, siguiendo la misma tendencia que la rugosidad (ver Tabla 4.1), de 360 °C (muestra #2) a 270 °C (muestras #6/7). Estas evidencias sostienen que, para muestras planas, la temperatura de mojado está determinada principalmente por la naturaleza del material (es decir, SS o W) en contacto con el litio, y que  $T_w$  disminuyó significativamente para los sustratos de #SS más planos. Este tipo de comportamiento está de acuerdo con la literatura, donde se han reportado cambios en el ángulo de contacto del litio líquido al utilizar sustratos de acero



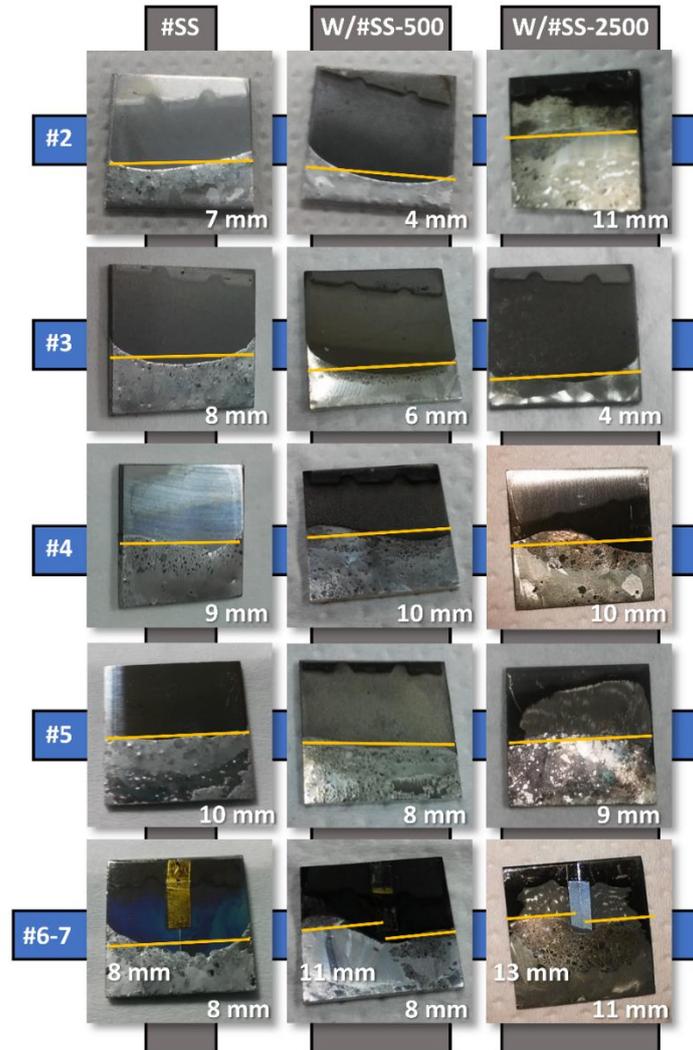
**Figura 4.8.** Temperaturas de mojado ( $T_w$ , en a)) y de dispersión ( $T_s$ , en b)) de las muestras #SS y #SS/W en función del tratamiento del sustrato y del espesor de la película de wolframio depositada.

inoxidable tratados con láser [100, 101 y 107] y al cambiar la composición química de los sustratos [108]. Mientras tanto, de acuerdo con la Figura 4.8b, los valores de  $T_s$  para los sustratos de #SS también fueron más bajos que los de las muestras de W/#SS, donde este parámetro aumentó hasta  $\sim 430$  °C para las muestras más rugosas W/#2-500, W/#2-2500 y W/#3-2500 (ver Tabla 4.1).

En la Figura 4.9, se muestran las fotografías que caracterizan la capacidad de propagación del litio líquido en las diferentes muestras. Estas imágenes, junto con las distancias de propagación medidas e incluidas también en la Figura 4.9, muestran que la longitud de la difusión del litio sobre los sustratos y las muestras W/#SS-500, W/#3-2500 y W/#4-2500 fue menor que la encontrada para W/#2-2500, W/#5-2500 y W/#6/7-2500, donde las líneas del frente alcanzaron las distancias máximas. De acuerdo con la Figura 4.8, una característica morfológica común en estas cuatro muestras es que el wolframio depositado forma nanocolumnas bien definidas y separadas por distancias medias en el orden de 1  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$  formando canales, que además presentan características morfológicas similares a las reportadas para la muestra W/#1-2500 en la Figura 4.5. Por esta razón, se plantea aquí la hipótesis de que, de forma similar a las superficies tratadas con láser [100, 101], la separación entre las nanocolumnas de wolframio y su morfología particular en forma de canales optimiza las fuerzas de capilaridad, favoreciendo así la propagación del litio por la superficie. Para obtener una visión más profunda de las posibles correlaciones entre la nanoestructura de la superficie y el comportamiento de difusión o propagación, en la Tabla 4.2 se han resumido las características morfológicas de las capas de wolframio

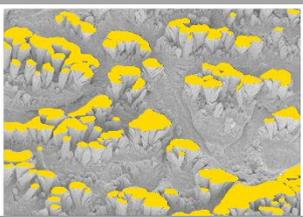
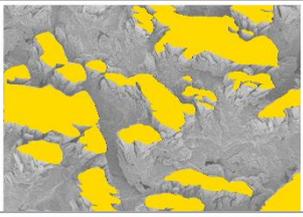
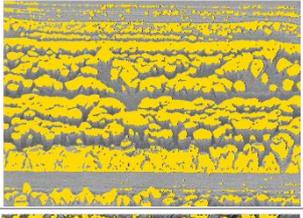
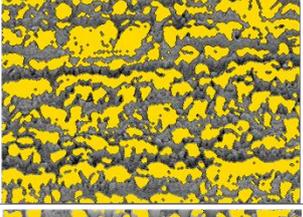
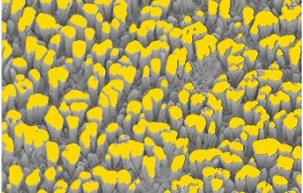
## Capítulo 4

en las muestras estudiadas de W/#SS-2500, relacionándolas con la capacidad de propagación del litio líquido. Para un análisis más sencillo, se han resaltado en amarillo los diferentes dominios columnares en las distintas micrografías incluidas en esta tabla, utilizando el procedimiento descrito en la sección experimental.



**Figura 4.9.** Fotografías tomadas para determinar la capacidad de dispersión del litio líquido en las muestras #SS y #SS/W, en función del tratamiento del sustrato y del espesor de la película de wolframio depositada. Se marca la altura del mojado en cada caso.

Según los datos de la Figura 4.9 y el análisis de la Tabla 4.2, se mejora la propagación del litio en las muestras W/#2-2500, W/#6-2500 y W/#7-2500 con respecto a los sustratos desnudos #SS y a las muestras W/#SS-500, donde el wolframio forma nanocolumnas separadas 1-2  $\mu\text{m}$ , similares a las existentes en la muestra W/#1-2500 (ver Figura 4.5). Estas evidencias apoyan que el efecto de mojado se mejore al emplear una superficie con

Muestra	Microestructura y distribución de wolframio	Descripción de la morfología de las nanocolumnas de W. Efecto en mojado de Li.
W/#2-2500		Columnas distribuidas aleatoriamente, formadas en las zonas altas del sustrato de SS. <i>Mejora del mojado de Li.</i>
W/#3-2500		No se forman nanocolumnas en este sustrato tan rugoso. Una capa continua de W cubre las zonas más altas. <i>Sin efecto en el mojado.</i>
W/#4-2500		Nanocolumnas relativamente agrupadas se forman en la parte alta de los surcos del sustrato. Estas filas de nanocolumnas aparecen separadas por el espesor del surco. <i>Sin efecto en el mojado.</i>
W/#5-2500		Nanocolumnas independientes, con separación menor a la encontrada en el crecimiento sobre sustrato plano, se forman en las zonas más altas. A lo largo de la dirección de deposición, la separación es la del espesor del surco. <i>Ligera mejora del mojado de Li.</i>
W/#6-2500		Las nanocolumnas se distribuyen de forma aleatoria sobre la superficie de SS, con distancias de separación similares a las encontradas en el crecimiento sobre sustrato plano de Si. <i>Mejora del mojado de Li.</i>
W/#7-2500		Las nanocolumnas se distribuyen de forma aleatoria sobre la superficie de SS, con distancias de separación similares a las encontradas en el crecimiento sobre sustrato plano de Si. <i>Mejora del mojado de Li.</i>

**Tabla 4.2.** *Características morfológicas de las estructuras de W formadas sobre las muestras W/#SS-2500. El tamaño de las imágenes es de 16 × 11 μm.*

surcos superficiales, canales interconectados de entre 1 μm y-2 μm de anchura y con nanocolumnas de wolframio de altura similar. Por otra parte, la existencia de canales más amplios parece afectar muy débilmente. En este sentido, es interesante que las muestras W/#4-2500 y W/#5-2500 mostraran un cierto comportamiento de mojado anisotrópico, caracterizado por una línea frontal del litio ligeramente mayor en la dirección de los surcos y menor en la dirección perpendicular donde, según el análisis de la Tabla 4.2, las

nanocolumnas de wolframio están separadas una distancia mayor (ver Figura 4.6). De hecho, esta ligera diferencia indica que, en este caso, la propagación se obstaculiza parcialmente cuando la distancia entre las nanocolumnas  $W$  es grande, como ocurre con las filas de nanocolumnas de  $W$  que crecen preferentemente en los montículos de los surcos en estas muestras. Este resultado está de acuerdo con la bibliografía, donde se ha demostrado que la capacidad de difusión del litio depende en gran medida del tamaño de del motivo superficial en surcos lineales [109]. Así, los resultados que se han obtenido aquí abren el camino para desarrollar estructuras superficiales que permitan fluir litio líquido a lo largo de una dirección preferencial mediante un diseño inteligente de la estructura porosa superficial.

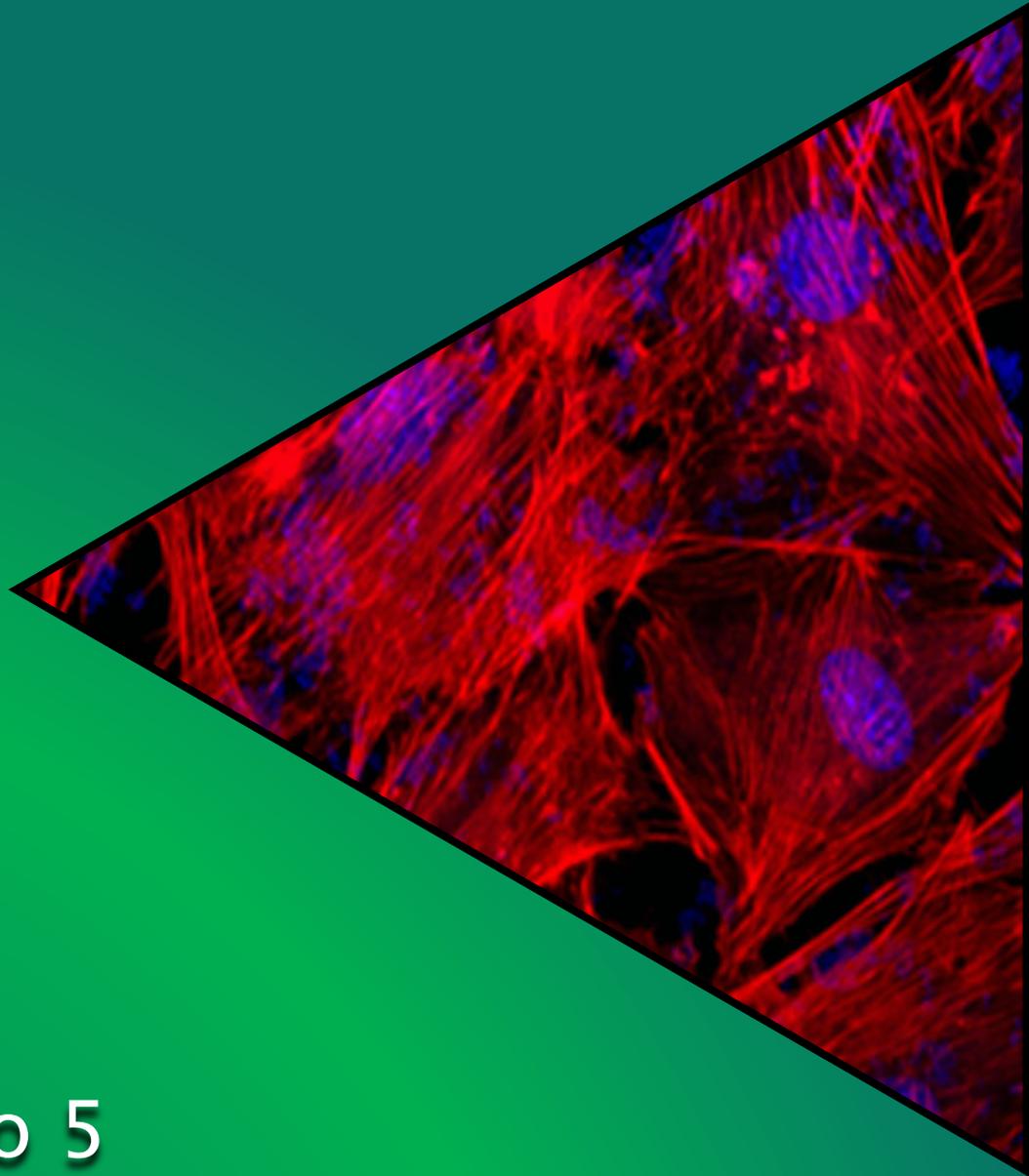
### 4.4. Resumen y conclusiones

Los resultados de mojado de litio obtenidos en este capítulo indican que el tipo de material en contacto con el metal, ya sea acero inoxidable o wolframio, es un factor importante que determina la temperatura de mojado. De manera llamativa, la rugosidad contribuyó a aumentar la  $T_w$  en el SS y juega un papel secundario una vez que la superficie está recubierta con wolframio. En este caso, las diferencias microestructurales de las películas, al menos en el rango considerado en este estudio, no afectan significativamente el valor de  $T_w$ , pero sí tienen un efecto sustancial sobre la capacidad de mojado del litio fundido, lo que sería de importancia en el diseño y construcción de paredes de reactores de fusión. En esta línea, en este trabajo se ha desarrollado una metodología para controlar de manera eficiente la microestructura superficial de las películas de wolframio con el fin de favorecer la propagación del litio sobre su superficie.

El método de fabricación de estas películas se lleva a cabo mediante la técnica de pulverización catódica por magnetron en una configuración de ángulo oblicuo. Dado que para aplicaciones reales se espera que estén disponibles sustratos de una gran variedad de materiales, rugosidad y terminaciones, en el presente trabajo se ha abordado la forma en que la topografía de la superficie de un material común como el acero inoxidable puede afectar a la microestructura de las películas de  $W$  crecidas mediante este método. Así, para tener una visión clara de la relación entre las características topográficas de este material como sustrato y la morfología de las películas delgadas de wolframio crecidas en la parte superior, se ha modificado la superficie del primero con diferentes patrones de rugosidad obtenidos por métodos de pulido convencionales (chorro de arena, pulido,

electropulido). De esta manera, en los sistemas W-SS finales se ha identificado que la microestructura de wolframio óptima para la propagación del metal líquido ha consistido en nanocolumnas de wolframio de entre 1  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$  de ancho con una altura de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  y una separación de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ -2  $\mu\text{m}$  entre ellas. La analogía de estas características morfológicas con las que existen en otros sistemas porosos de capilaridad (por sus siglas en inglés CPS, *Capillarity Porous System*) apoya la participación de los efectos de la capilaridad superficial en el proceso de propagación del litio líquido. La fenomenología de la formación de estas características nanocolumnares y su interacción con las características de rugosidad del sustrato, han sido discutidas y justificadas en el marco del modelo conceptual desarrollado en el capítulo 3, corroborando todos los resultados allí presentes en condiciones de espesores de película por debajo del Espesor del Olvido. Finalmente, los resultados indican que los sustratos con patrones lineales y con ranuras de una profundidad y anchura dadas, cubiertos a su vez con películas nanocolumnares de wolframio, podrían ser una posible alternativa para la propagación anisotrópica del litio líquido.





## Capítulo 5

Escalado de la geometría de ángulo oblicuo a un reactor semiindustrial para hacer recubrimientos antibacterianos de titanio



En los capítulos anteriores, hemos estudiado el crecimiento nanocolumnar por pulverización catódica en geometría de ángulo oblicuo en un reactor típico de laboratorio, esto es, específicamente diseñado para operar sobre pequeñas superficies. Además, se ha trabajado sobre sustratos planos de Si y rugosos de acero inoxidable de los empleados habitualmente en la industria, estudiando cómo la topografía inicial de éstos afecta al crecimiento y a la distribución nanocolumnar. En este capítulo damos un paso adicional hacia el escalado completo de la técnica de pulverización catódica a escalas industriales, implementando la geometría de trabajo de ángulo oblicuo en un reactor semiindustrial, con el objetivo de recubrir elementos reales utilizados en implantología, de hasta 15 cm<sup>2</sup> de superficie, con nanocolumnas de Ti por ambas caras. El objetivo es reproducir en escalas reales una propiedad clave demostrada en un reactor de laboratorio en pequeñas superficies: la capacidad antibacteriana y la biocompatibilidad de estos recubrimientos. Aun así, este escalado tiene impacto no sólo en biomedicina, sino también en otras áreas donde el escalado industrial de la geometría de ángulo oblicuo es relevante, propiciando su uso en el desarrollo de dispositivos.

## **5.1. Introducción**

Evitar el problema de la infección desde sus primeras etapas, es decir, inhibir la formación de una biopelícula bacteriana, es un paso crucial para prevenir el rechazo de un implante óseo. En este sentido, se conoce que el uso de elementos con superficie nanoestructurada puede ser una alternativa menos agresiva a los antibióticos para evitar infecciones [110, 111], presentando la ventaja adicional de mejorar el comportamiento de los osteoblastos, las células que regeneran el hueso [112, 113]. Así, la fabricación de superficies nanoestructuradas que puedan favorecer simultáneamente el crecimiento de osteoblastos y dificultar la proliferación bacteriana, representa un hito en este campo de investigación con importantes implicaciones, no solo en la calidad de vida de los pacientes, sino también al posibilitar el desarrollo de una nueva generación de implantes ortopédicos. En los últimos años se han propuesto diversas alternativas para inducir este comportamiento selectivo, ya sea mediante el uso de nanoestructuras que incorporen fármacos o elementos bactericidas como la plata [114-116], o bien mediante el procesamiento de superficies para conferirles patrones en la nanoescala [117-118]. En la ref. [28] se demostró que al recubrir discos de composición Ti-6Al-4V, una de las aleaciones más comúnmente utilizadas en implantes ortopédicos, con nanocolumnas de titanio (Ti) crecidas mediante

## Capítulo 5

la técnica de pulverización catódica en geometría de ángulo oblicuo (OAD, del inglés *Oblique Angle Deposition*), se inducía un comportamiento antibacteriano contra el *Staphylococcus aureus* sin alterar la biocompatibilidad del material. Además, en un trabajo reciente, se ha demostrado que estos recubrimientos también brindan una funcionalidad antibacteriana similar frente a bacterias gram-negativas (*Escherichia coli*) y, lo que es más importante para tener un impacto directo en el campo de los implantes médicos, que estos recubrimientos se pueden preparar en áreas pequeñas ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) tanto en un laboratorio como en un equipo a escala semiindustrial [119].

En este capítulo analizamos el uso práctico de estos recubrimientos de Ti y su fabricación a mayor escala, aspecto que es obligatorio para el desarrollo de aplicaciones industriales [120]. En términos generales, convertir dispositivos de tamaño de laboratorio en productos operativos listos para el mercado es un desafío de ingeniería que requiere ampliar los procedimientos de laboratorio a grandes áreas para posibilitar la producción en masa [121]. Este problema tiene una solución evidente al utilizar el método de pulverización catódica en condiciones clásicas, esto es, cuando el sustrato es paralelo al blanco. En estas condiciones, el proceso de escalado se ha podido llevar a cabo mediante la construcción de versiones más grandes de reactores de laboratorio [122]. Así, esta técnica ha sido de gran utilidad en la fabricación de dispositivos para microelectrónica [123], recubrimientos ópticos [68] o sensores [60], entre otros dispositivos y productos [124-128]. A diferencia de la configuración clásica y como comentábamos en el capítulo 1, las condiciones de crecimiento en geometría OAD impiden la posibilidad de escalar el sustrato mediante un simple aumento del sistema seguido de la rotación del sustrato con respecto al blanco debido a la inhomogeneidad que poseerían las capas en términos de espesor y ángulo de incidencia. De hecho, debido a la naturaleza fuertemente no lineal de los procesos atómicos dominantes durante la formación de las nanocolumnas, el escalado de dicha geometría de trabajo a las escalas de producción en masa no es sencilla, demandando el desarrollo de nuevos enfoques [129, 130] y diseños de reactores [131], cuestiones que apenas se han abordado en la literatura [132, 133].

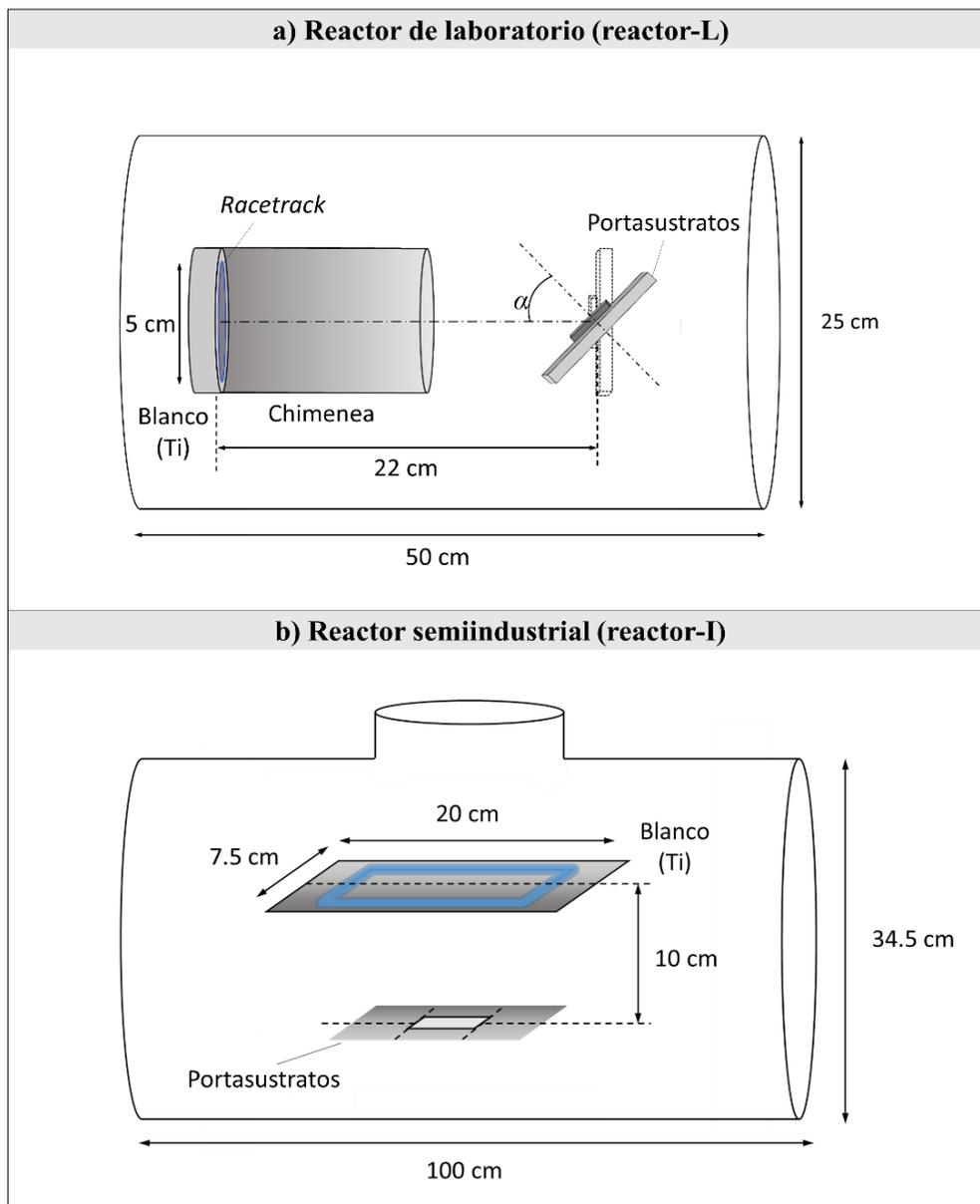
En este capítulo, desarrollamos un nuevo enfoque y geometría para recubrir con nanocolumnas de Ti placas óseas, con áreas de hasta  $\sim 15 \text{ cm}^2$ , por sus dos lados de forma simultánea. Estas placas se utilizan comúnmente para inmovilizar segmentos óseos y serían adecuadas para el desarrollo de aplicaciones biomédicas. Para desarrollar esta nueva geometría de trabajo procedimos de la siguiente manera: en primer lugar,

analizamos las condiciones fundamentales que conducen a la formación de las estructuras nanocolumnares en un reactor de laboratorio, en particular, la energía y la distribución angular de las partículas pulverizadas expulsadas del blanco del magnetrón. Así, en una segunda etapa y en base a estos resultados, propusimos una nueva geometría para operar en ángulos oblicuos en reactores semiindustriales, que consigue reproducir las mismas distribuciones de energía y momento en escalas espaciales mayores. Para probar la viabilidad del diseño propuesto, recubrimos de manera homogénea y simultánea los dos lados de sustratos relativamente grandes y analizamos si las funcionalidades antibacterianas eran las mismas que las obtenidas en las superficies fabricadas en un reactor de laboratorio. En particular, se realizaron dos tipos de experimentos: adhesión bacteriana y formación de biopelículas, y ensayos in vitro competitivos entre osteoblastos y bacterias, este último también denominado “carrera por la superficie” [134].

## **5.2. Condiciones experimentales**

Los recubrimientos de Ti se crecieron primero en una configuración de laboratorio descrita en detalle en el capítulo 2 (reactor 2) que, para una mayor claridad, en este capítulo denominaremos reactor-L (ver Figura 5.1a). Como se comentaba en el capítulo 2, éste tiene un cabezal magnetrón (AJA Inc., MA, EE. UU.) con un blanco circular de Ti de 5 cm de diámetro y una chimenea metálica cilíndrica de 9 cm de largo que colima el flujo de material pulverizado y atrapa muchos de los átomos térmicos [135]. La presión de base en el reactor es del orden de  $10^{-7}$  Pa y la distancia entre el blanco y el sustrato es de 22 cm. Para fabricar los recubrimientos columnares en este reactor (reactor 2) con Ar como gas de pulverización catódica se ha utilizado una presión de 0.15 Pa, una potencia de 300 W para la descarga (en DC) y un ángulo de inclinación del sustrato con respecto al blanco ( $\alpha$ ) de  $80^\circ$ . Al reactor de escala semiindustrial que utilizaremos para escalar el proceso y que en el capítulo 2 denominábamos reactor 3, se le llamará reactor-I en este capítulo para una mayor claridad. Éste opera en la empresa Nano4Energy S.L. (ver Figura 5.1b). Las características técnicas de este reactor están descritas en el apartado 2.1.3 del capítulo 2 de esta Tesis Doctoral.

Como primer paso para escalar las condiciones de crecimiento del reactor-L al reactor-I, hemos empleado como sustratos placas de fijación utilizadas en fracturas abiertas por traumatismo, que son conocidas por su alta tasa de infección postoperatoria (15 % para pacientes con buena salud y más del 20 % si pertenecen a grupos de riesgo). Recubrimos



**Figura 5.1.** Esquema de a) reactor de laboratorio (reactor-L) y de b) reactor semiindustrial (reactor-I) utilizados.

dos placas de fijación diferentes cedidas por el Dr. Ricardo Larrainzar, jefe del Servicio de Cirugía Ortopédica y Traumatología del Hospital Universitario Infanta Leonor de Madrid. Una de ellas era una placa tubular de *DePuy Synthes* (fabricada en acero inoxidable de 5.2 cm de largo, 0.9 cm de ancho y 1 mm de espesor, con lados convexo y cóncavo), mientras que la otra era una placa pseudorectangular extraída de un paciente y debidamente esterilizada (con 12 cm de largo, 1.3 cm de ancho y 4 mm de espesor). Para las deposiciones en el reactor-I utilizamos la siguiente metodología: en una primera etapa, la placa se sumergió en el plasma para su limpieza (voltaje en DC pulsado a 150 kHz,

voltaje de polarización de -500 V y una presión de 1.2 Pa), después de lo cual la placa se dejó enfriar durante 30 minutos. En una segunda etapa, el recubrimiento de Ti se depositó usando la configuración geométrica particular que se presentará en la sección 5.3. La aplicación de las condiciones de deposición descritas en el apartado 2.1.3 dieron lugar a una tasa de deposición de ~12 nm/min y, por lo tanto, a un espesor de las películas de 300 nm al cabo de 25 minutos. Finalmente, para los estudios competitivos entre bacterias y osteoblastos, también se recubrieron discos Ti-6Al-4V de grado médico en el reactor-I y se usaron para comparar con los resultados de la muestra de área grande.

La microestructura de los recubrimientos se estudió mediante dos técnicas diferentes: microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio de emisión de campo Verios 460 (FEI Company, Hillsboro, OR, EE. UU.) mediante detección de electrones secundarios, y microscopía de fuerza atómica (AFM) con un microscopio *Dimension Icon* (Bruker Corporation, Billerica, MA, EE. UU.) que opera en modo sin contacto y sondas comerciales tipo PPP-FM (*Nanosensors*, Neuchâtel, Suiza).

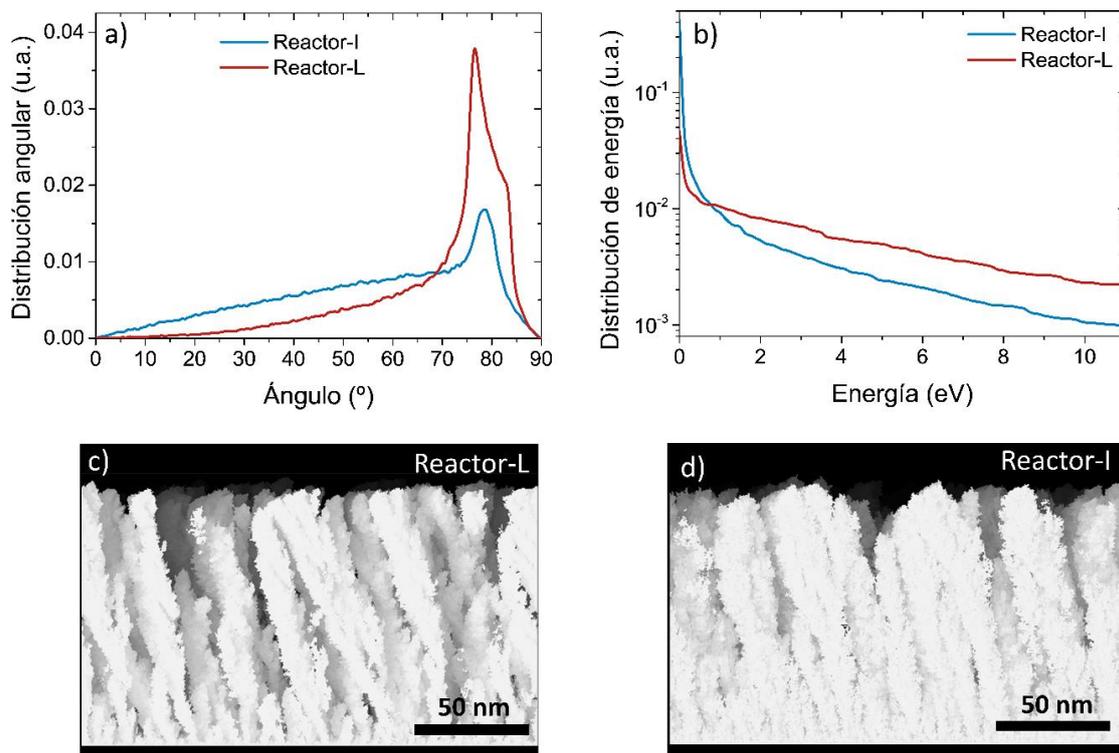
Para comprobar las propiedades antibacterianas de los recubrimientos, se introdujo la placa ósea *DePuy Synthes* en una solución de la cepa bacteriana *S. aureus* (10<sup>8</sup> bacterias mL<sup>-1</sup>) (cepa de laboratorio 15981, ATCC, Manassas, VA, EE. UU.) y se incubó durante 24 horas en un medio nutritivo para promover la formación de la biopelícula, compuesto por caldo Triptona-Soja (TSB, del inglés *Tryptic Soy Broth*) al 66 % + 0.2 % de glucosa, con 20 g·L<sup>-1</sup> de Difco Bacto TBS (Becton Dickinson, Sparks, MD). Después de 24 h, la placa se lavó tres veces con solución salina estéril tamponada con fosfato (PBS, del inglés *Phosphate Buffered Saline*), se tiñó con 3 µL de mezcla de SYTO-9 (un ácido nucleico fluorescente verde) y yoduro de propidio, se incubó durante 15 min y se lavó de nuevo con PBS. Para determinar la formación de la biopelícula, se utilizó calcofluor, un tinte fluorescente que tiñe la matriz extracelular de la biopelícula. En este caso, se utilizó 1 mL de solución de calcofluor (5 mg·mL<sup>-1</sup>) después de la adición de la mezcla SYTO-9/yoduro de propidio, y se incubó durante 15 min a temperatura ambiente. La formación de la biopelícula se comprobó entonces utilizando un microscopio de barrido láser confocal SP2 (LEICA, Wetzlar, Alemania). De esta forma, se pudieron distinguir bacterias vivas y muertas, en verde y rojo respectivamente, así como la matriz extracelular de la biopelícula, en azul. Se pueden encontrar más detalles en la referencia [28].

## Capítulo 5

Para evaluar más a fondo la actividad antimicrobiana de los recubrimientos nanoestructurados, llevamos a cabo estudios in vitro competitivos de osteoblastos-bacterias, utilizando las regiones recubiertas y no recubiertas de los discos Ti-6Al-4V descritos anteriormente. Para este propósito, se realizaron cocultivos de *S. aureus* [28] junto con células MC3T3-E1 de ratones, similares a preosteoblastos (Sigma-Aldrich, San Luis, MO, EE. UU.) [136], sobre superficies tanto recubiertas con las nanocolumnas de Ti, como sin recubrir. Se simularon dos escenarios diferentes: i) infección accidental (concentraciones de *S. aureus* de 10<sup>2</sup> ufc/mL), y ii) escenario de osteomielitis (concentraciones de *S. aureus* de 10<sup>6</sup> ufc/mL). En ambos casos, las suspensiones de *S. aureus* se mezclaron con 10<sup>4</sup> células/mL de preosteoblasto MC3T3-E1, se suspendieron en un medio nutritivo (caldo Todd Hewitt Broth (THB) y medio de Eagle modificado por Dulbecco completo (DMEM)), sembrándose simultáneamente en las muestras. Después de 6 h de cultivo, se realizaron estudios de microscopía confocal y se midieron los niveles de lactato deshidrogenasa (LDH) como parámetro indicador de la destrucción de osteoblastos. Para la medida de microscopía confocal, la actina del citoesqueleto de los preosteoblastos se tiñó con faloidina conjugada Atto565 (rojo), y tanto los núcleos celulares como las bacterias se tiñeron con DAPI (azul). Posteriormente, se determinó el nivel de LDH en el medio de cultivo, que está directamente relacionado con la ruptura de la membrana plasmática (muerte celular), la cual, al romperse, libera todos los orgánulos y enzimas presentes en el citoplasma. Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro UV-Visible, utilizando un kit comercial (Spinreact, Gerona, España) con absorbancia a 340 nm. Se llevaron a cabo dos mediciones de tres experimentos independientes. Todos los datos se expresan como el valor medio  $\pm$  la desviación estándar de una muestra de tres experimentos independientes llevados a cabo por triplicado. El análisis estadístico se realizó utilizando el software *Statistical Package for the Social Sciences* (SPSS) versión 19 (IBM, Armonk, NY, EE. UU.). Las comparaciones estadísticas se realizaron mediante análisis de varianza (ANOVA). La prueba de Scheffé se utilizó para evaluaciones post hoc de diferencias entre grupos. En todas las evaluaciones estadísticas,  $p < 0.05$  se consideró estadísticamente significativo. En este estudio se muestran las imágenes confocales más representativas.

### 5.3. Escalado de la geometría de ángulo oblicuo: del sistema de laboratorio al reactor industrial

Con el fin de escalar el procedimiento de deposición desarrollado en el reactor-L, empleamos el modelo numérico ya utilizado en los capítulos anteriores para analizar las condiciones requeridas para hacer crecer las películas nanocolumnares. En la Figura 5.2a mostramos, para las condiciones experimentales del reactor-L, el ángulo polar de incidencia de los átomos pulverizados de Ti sobre el sustrato inclinado, que ha sido obtenido con el código SIMTRA [54, 55]. Se puede apreciar que el ángulo de incidencia más probable sobre el sustrato en esta configuración es de  $\sim 80^\circ$ , que se encuentra por encima del umbral de  $\sim 70^\circ$  requerido para la formación de las nanocolumnas [135, 137]. Además, como se indica en la Figura 5.2a, existe una fracción de especies depositadas que llega con ángulos de incidencia menores, que corresponde a aquellos átomos que han experimentado colisiones en el plasma y han alterado su dirección original [56]. La función de distribución de energía cinética de estos átomos de Ti se muestra en la Figura

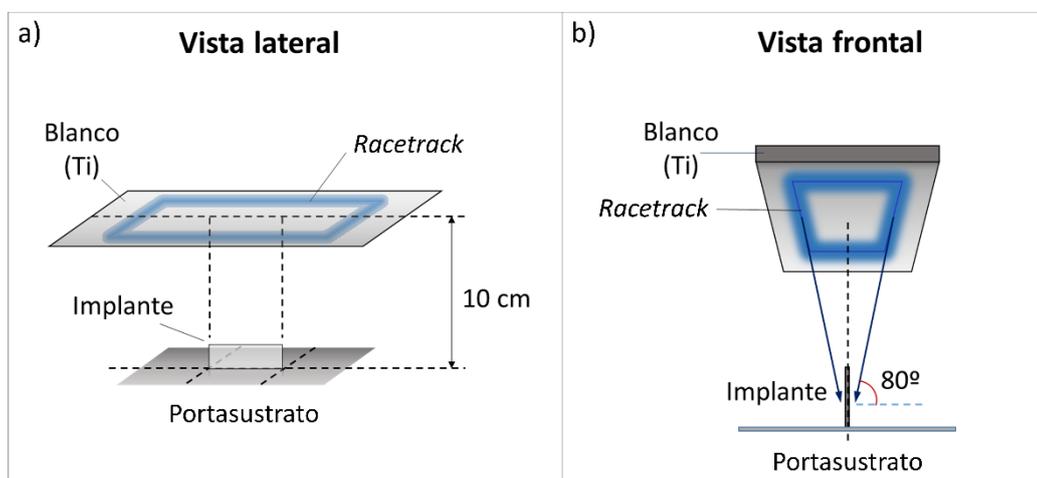


**Figura 5.2.** Primera fila: a) distribución de ángulo polar y b) distribuciones de energía cinética de los átomos incidentes de Ti con respecto a la superficie normal en el reactor-L (escala de laboratorio) y en reactor-I (semiindustrial). Segunda fila: c) Solución del modelo para las condiciones del reactor-L y d) para el reactor-I.

## Capítulo 5

5.2b, y se caracteriza por una cola larga que se extiende hasta energías superiores a 10 eV. De esta manera, y dado que la energía de enlace superficial del Ti es  $\sim 5$  eV, muchos de estos átomos pueden causar desplazamientos en la red del material al incorporarse a la película [135]. Usando estas distribuciones, se ha podido simular el crecimiento de películas delgadas de Ti por MS de acuerdo con el modelo publicado en la ref. [135]. El resultado de la simulación para las condiciones del reactor-L se presenta en la Figura 5.2c. Se aprecia una estructura nanocolumnar muy similar a las obtenidas experimentalmente en la ref. [135], definiendo las condiciones necesarias para el crecimiento de las nanocolumnas de Ti en una superficie plana. De esta manera, encontramos que se deben cumplir las siguientes condiciones: i) el ángulo de incidencia preferencial de especies pulverizadas de Ti en la superficie debe estar centrado en  $\sim 80^\circ$  con respecto a la normal del sustrato y ii) la distribución de energía cinética de las especies de deposición debe contener una fracción significativa de átomos con energías superiores a la energía de enlace de los átomos de la superficie de Ti, es decir,  $\sim 5$  eV.

Basándonos en los resultados anteriores, el problema del escalado se centra en encontrar la geometría adecuada para reproducir, en el reactor-I y sobre superficies más grandes, las funciones de distribución de energía cinética y de incidencia angular. De esta forma, y dada la geometría del reactor, proponemos la disposición que se muestra en la Figura 5.3. Así, se propone colocar el sustrato perpendicular al blanco, de tal manera que los átomos que salen eyectados del *racetrack* puedan llegar al sustrato a lo largo de un ángulo oblicuo de  $\sim 80^\circ$ . Además, esta configuración particular asegura que ambos lados del



**Figura 5.3.** Geometría propuesta: a) vista lateral y b) vista frontal, para recubrir los implantes por ambos lados simultáneamente con nanocolumnas de Ti.

sustrato puedan recubrirse simultáneamente. En la Figura 5.2a mostramos el perfil calculado de la distribución del ángulo de incidencia de las especies de Ti bajo esta nueva configuración, donde podemos notar las similitudes con la obtenida en el reactor-L. Esta similitud también se extiende a las funciones de distribución de energía cinética (ver Figura 5.2b). En la Figura 5.2d mostramos una vista transversal del resultado del modelo para las películas crecidas en el reactor-I, obteniéndose una estructura definida por nanocolumnas, muy similar a la obtenida en el reactor-L (Figura 5.2c).

#### 5.4. Recubrimiento de la placa tubular de *DePuy Synthes*

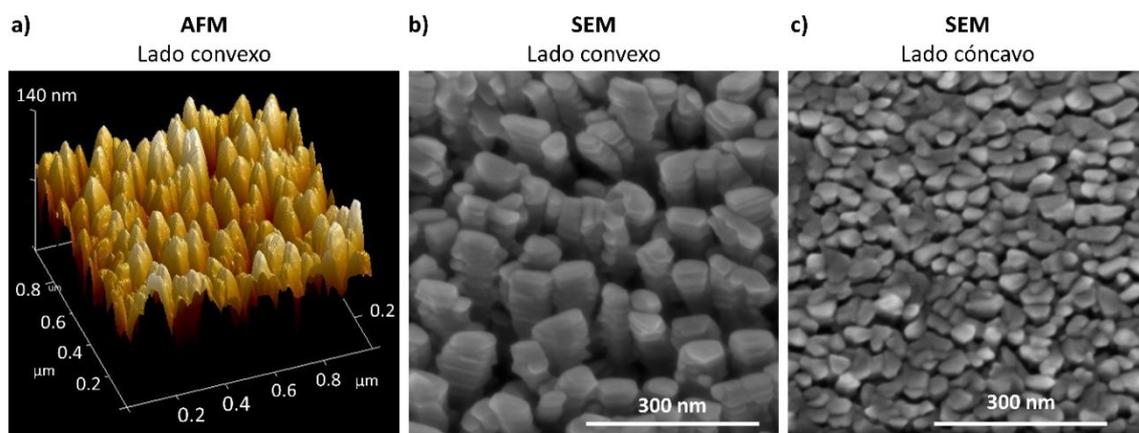
Siguiendo la configuración presentada en la Figura 5.3 y las condiciones descritas en la sección 5.2 y sección 2.1.3 (capítulo 2), se procedió a recubrir la placa de *DePuy Synthes* en el reactor-I. Con vistas a la realización de los análisis *in vitro*, se cubrió aproximadamente una cuarta parte de la placa con una máscara para que quedase sin recubrir (ver Figura 5.4). La capa resultante se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), aunque esta última técnica solo se pudo aplicar en el lado convexo, ya que el soporte de la punta del microscopio chocaba con los bordes laterales de la placa en el lado cóncavo.



**Figura 5.4.** Diferentes vistas del implante *DePuy Synthes* recubierto en el reactor-I. Se utilizó una máscara que protegía aproximadamente una cuarta parte de la placa para tener una zona sin recubrimiento que permitiera la comparación al realizar análisis *in vitro*.

## Capítulo 5

Tras la deposición, la zona sin recubrir presentaba un brillo similar a un espejo, indicativo de pequeña rugosidad. De acuerdo con esta observación visual, las imágenes de SEM y de AFM de esta zona (no mostradas) indican la ausencia de espacios o protuberancias notables en la superficie, mientras que la rugosidad RMS (media cuadrática, del inglés *Root Mean Square*) medida con esta última técnica fue de 4 nm. En la Figura 5.5a se muestra un mapa topográfico de AFM tomado en la zona recubierta (lado convexo de la placa). Cabe destacar la buena homogeneidad del recubrimiento y la existencia de una microestructura formada por nanocolumnas separadas regularmente. Las Figuras 5.5b-c muestran las imágenes SEM del recubrimiento en ambos lados (convexo y cóncavo) de la placa. La Figura 5.5b, correspondiente al lado convexo, muestra una estructura nanocolumnar de Ti homogénea y bien distribuida, muy similar a las capas obtenidas en condiciones de laboratorio. Sin embargo, en el lado cóncavo (Figura 5.5c), aunque la capa sigue siendo homogénea, las nanocolumnas son más pequeñas tanto en diámetro como en longitud y aparecen compactadas. Esta estructura aparece asociada a la curvatura cóncava del sustrato, gracias a la cual los átomos pulverizados llegan a la superficie con un ángulo de incidencia por debajo de  $80^\circ$ , dando como resultado estructuras similares a las que se encuentran en el reactor-L para ángulos de incidencia más bajos [135]. Esta diferencia podría minimizarse colocando el sustrato más lejos del blanco en la Figura 5.3, promoviendo así la llegada de especies bombardeadas a lo largo de ángulos polares de incidencia más altos.



**Figura 5.5.** Imágenes del implante DePuy Synthes después de la deposición de nanocolumnas de Ti: (a) microscopía de Fuerza Atómica (AFM), mapa topográfico del lado convexo del implante; (b) imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las estructuras nanocolumnares del lado convexo y (c) del lado cóncavo del implante.

## 5.5. Recubrimiento de la placa pseudorectangular extraída de un paciente

Como una prueba adicional a la propuesta de ángulo oblicuo en el reactor-I, analizamos la microestructura y la morfología de un recubrimiento de Ti nanocolumnar realizado sobre una placa ósea pseudorectangular extraída de un paciente, como se describe en la sección 5.2. Esta placa era tan grande que no encajaba en la puerta de entrada de la cámara de observación del equipo SEM y solo ha podido ser analizada por AFM. El brillo inicial de la placa más bien mate en lugar de espejo, indica que su rugosidad es alta [138] (ver Figura 5.6).



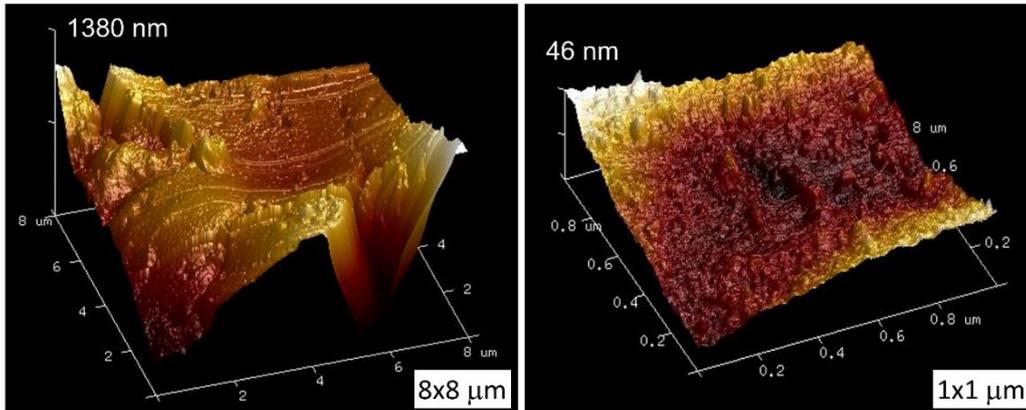
**Figura 5.6.** Fotografías del implante pseudorectangular extraído de un paciente, antes y después de la deposición de nanocolumnas de Ti.

Para comprobarlo, hemos estudiado su morfología antes del proceso de recubrimiento: la Figura 5.7a muestra imágenes AFM representativas de la superficie antes de la deposición, obtenidas en áreas con diferentes tamaños de escala (izquierda y derecha de la figura, respectivamente). En la escala de mayor aumento, la placa tiene una rugosidad RMS de 7 nm. Sin embargo, en la imagen obtenida en la misma zona, pero sobre un campo de visión más amplio (lado de 8  $\mu\text{m}$ ), se puede observar que estas áreas planas están separadas por grietas profundas, con profundidades superiores a una micra. Esto implica que las grietas van a definir un patrón superficial en el sustrato, lo que va a modificar el crecimiento en los primeros estadios de la deposición. En consecuencia, los

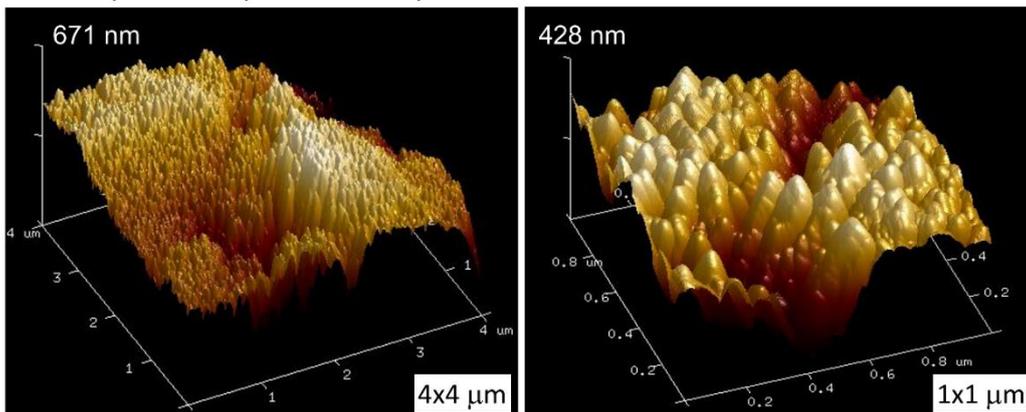
## Capítulo 5

recubrimientos no serán homogéneos y una gran parte de la superficie del implante (es decir, las áreas lisas de la superficie inicial) exhibirá nanocolumnas bien formadas, mientras que un pequeño porcentaje de ellas (grietas profundas) permanecerán sin recubrir, al menos para los espesores de capa estudiados.

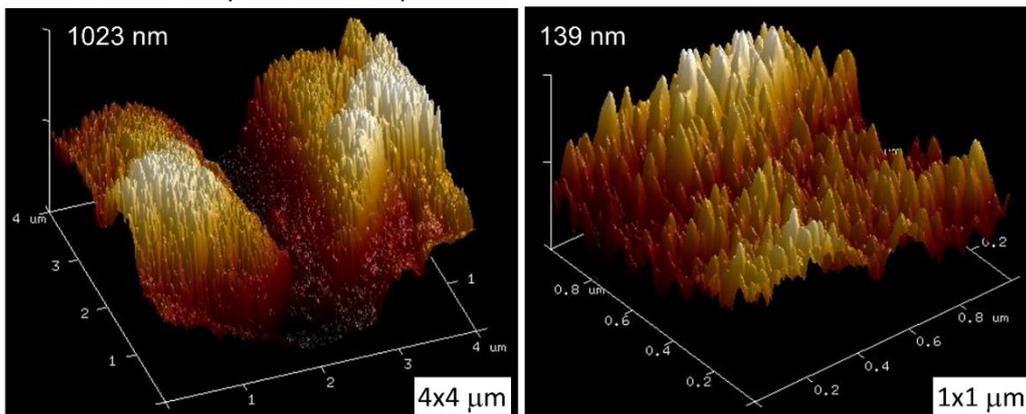
### a) Antes de la deposición



### b) Lado superior después de la deposición



### c) Lado inferior después de la deposición

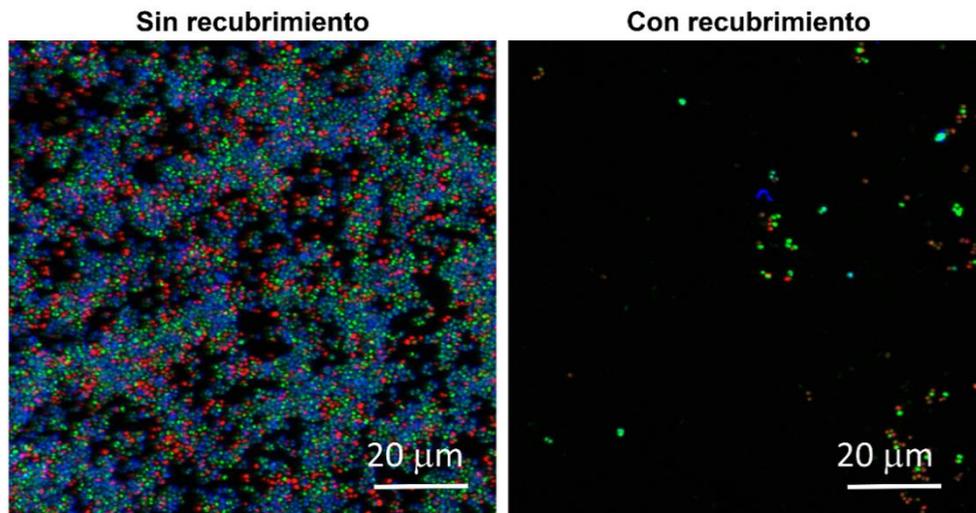


**Figura 5.7.** Imágenes AFM del implante pseudorectangular extraído de un paciente, obtenido en áreas con diferente tamaño (izquierda y derecha de la figura, respectivamente): a) antes de la deposición; b) lado superior después de la deposición y c) lado inferior después de la deposición.

Tras la deposición de la capa nanocolumnar, la superficie de la placa se oscureció considerablemente (cf. panel central e inferior en la Figura 5.6), lo que indica que se ha formado con éxito un recubrimiento nanoestructurado en ambos lados [74]. Las Figuras 5.7b-c muestran imágenes de AFM representativas de los recubrimientos obtenidos en ambos lados del implante, superior e inferior, respectivamente. Las superficies están compuestas por nanocolumnas de titanio, con una distribución no uniforme que depende de la morfología de la placa en cada región específica: las columnas que crecen en áreas planas tienen la misma altura, pero aquellas que crecen en las paredes de los agujeros tienen menor altura, ya que la superficie inicial era más profunda. Por ejemplo, la Figura 5.7c-izquierda muestra un área con una fisura muy profunda (profundidad alrededor de 1 micra), donde se puede apreciar que la altura de las columnas es máxima en la parte superior y disminuye gradualmente al moverse hacia la fisura, hasta que no se forman columnas en el fondo. En general, la morfología columnar del recubrimiento es notablemente similar a la obtenida en pequeños sustratos en el reactor-L en las referencias [135, 28], tal y como se planteaba en los objetivos de este capítulo.

## **5.6. Adhesión bacteriana y formación de biopelículas**

Una vez comprobada la topografía nanocolumnar de los recubrimientos producidos en el reactor-I, analizamos si éstos mantienen la misma funcionalidad que los producidos en el reactor-L, es decir, si son biocompatibles y poseen capacidad antibacteriana. Siguiendo el procedimiento de crecimiento bacteriano descrito en la sección 5.2, se pudieron distinguir las bacterias vivas y muertas, con verde y rojo, respectivamente, así como la matriz extracelular de la biopelícula, con azul. Los resultados aparecen en la Figura 5.8, donde podemos notar claramente la proliferación bacteriana en la región no recubierta (izquierda), con numerosas bacterias vivas y muertas, junto con numerosas tinciones azules, típicas de la matriz extracelular en las colonias bacterianas. Sin embargo, esta mancha azul no aparece en la zona recubierta (derecha), lo que indica la ausencia de una biopelícula bacteriana en este caso. Para evaluar más a fondo la actividad antimicrobiana de los recubrimientos nanoestructurados, también se llevaron a cabo estudios *in vitro* competitivos entre osteoblastos y bacterias, ya descritos en la sección 5.2, en dos escenarios diferentes, y utilizando las regiones recubiertas y no recubiertas de discos Ti-6Al-4V.



**Figura 5.8.** Actividad antimicrobiana en un escenario *in vitro* competitivo entre osteoblastos y bacterias. El color verde corresponde a bacterias vivas, el rojo a bacterias muertas y el azul corresponde a la matriz extracelular del biofilm bacteriano.

### 5.6.1. Escenario de infección accidental

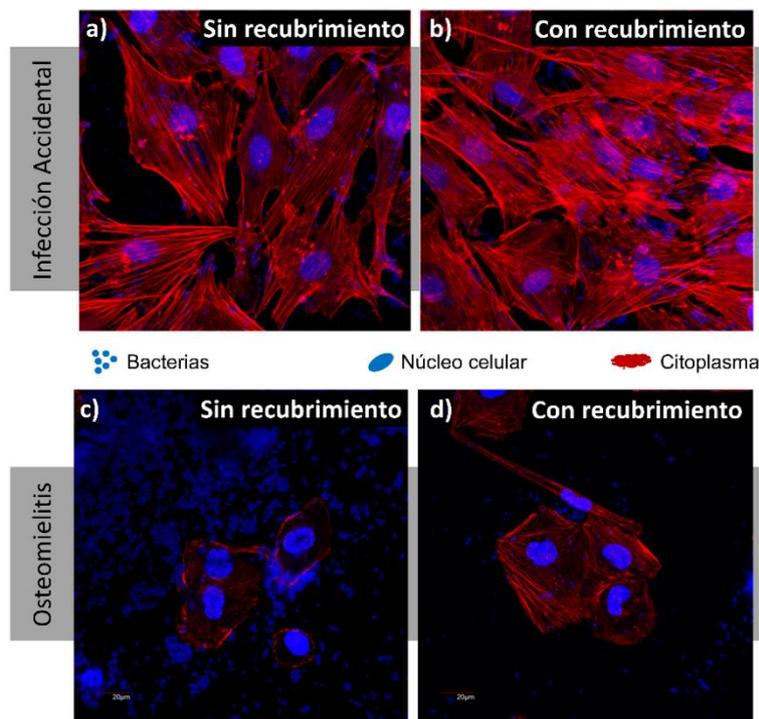
En este primer escenario, el sembrado se hizo con una proporción MC3T3-E1/*S. Aureus* de 100:1. Se observó una buena adhesión de los osteoblastos tanto en las superficies no recubiertas como en las recubiertas (Figuras 5.9a-b). Sin embargo, se pudieron observar varias lagunas en el caso de la superficie no recubierta (Figura 5.9a), donde estaban presentes colonias de *S. Aureus*. Por el contrario, la superficie recubierta con nanocolumnas aparece casi completamente ocupada por una monocapa de células tipo preosteoblastos MC3T3-E1 que alcanza una cobertura de aproximadamente el 90 %, como se puede ver en la Figura 5.10a-derecha.

Los niveles de LDH, medidos como parámetro de destrucción celular, se ilustran en la Figura 5.10b-derecha). Allí se evidencia que la destrucción de las células preosteoblásticas es mucho mayor en la superficie sin recubrimiento que en el recubrimiento nanocolumnar, para escenarios de infección accidental.

### 5.6.2. Escenario de osteomielitis

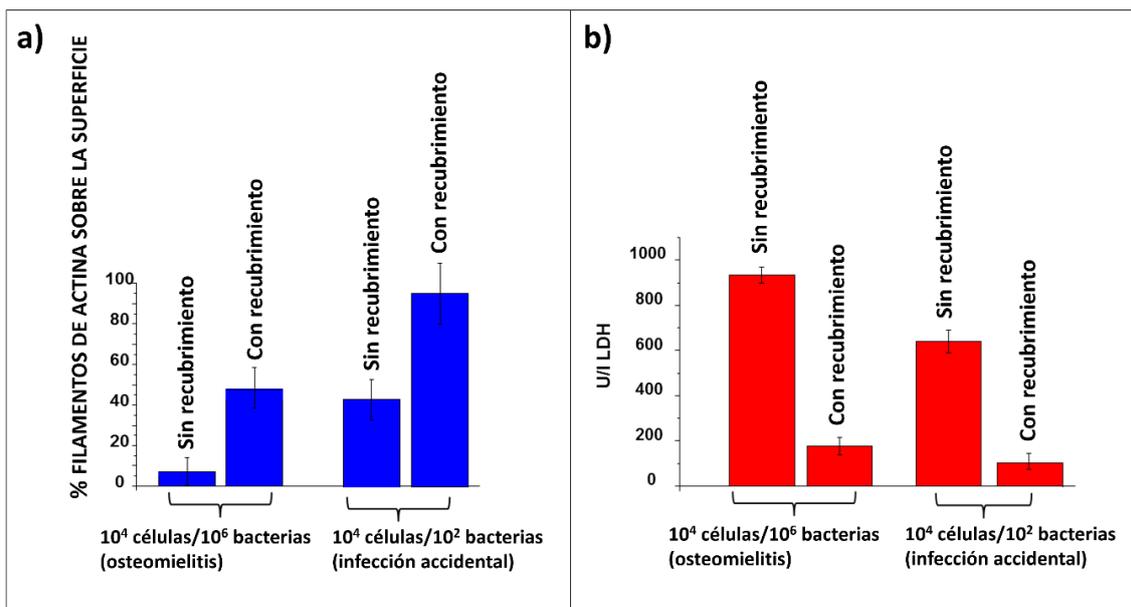
En este caso, la proporción MC3T3-E1/*S. Aureus* utilizada fue de 1:100. Después de 6 h de cultivo, el Ti-6Al-4V estaba cubierto por una cantidad significativa de bacterias que habían colonizado la mayor parte de la superficie del implante (Figura 5.9c). El número

de osteoblastos se redujo significativamente y las células exhibieron una morfología redondeada con un bajo grado de propagación. Por el contrario, la superficie nanocolumnar (Figura 5.9d) mostró un mayor grado de proliferación de osteoblastos, ocupando así una cantidad significativa de superficie (alrededor del 50 %, como se observa en la Figura 5.10a-derecha). Cabe destacar la baja cantidad de *S. Aureus* en esta muestra, en comparación con la cultivada sobre Ti-6Al-4V. Las mediciones de LDH también evidenciaron una destrucción de preosteoblastos mucho menor en el caso de la superficie con recubrimiento nanocolumnar (ver Figura 5.10b-izquierda).



**Figura 5.9.** *Cocultivo competitivo MC3T3-E1/Staphylococcus aureus*: a) relación 100:1 (escenario de infección accidental), región sin recubrimiento después de 6 h; b) relación 100:1 (escenario de infección accidental), región recubierta después de 6 h; c) proporción 1:100 (escenario de osteomielitis), región sin recubrimiento después de 6 h; d) proporción 1:100 (escenario de osteomielitis), región cubierta después de 6 h.

Como comentario final, es importante subrayar que la existencia de las grietas en las placas de fijación reportadas anteriormente implica que el recubrimiento no es completamente homogéneo y, por lo tanto, en base a los resultados presentados en [28], su eficiencia como recubrimiento antibacteriano puede verse afectada. Este problema podría minimizarse haciendo uso de una técnica industrial bastante estándar, mediante la cual el sustrato gira alrededor de un eje determinado para mejorar la homogeneidad de la



**Figura 5.10.** a) Fracción de superficie cubierta por preosteoblastos después de 6 h en escenarios de osteomielitis (izquierda) e infección accidental (derecha); b) niveles de lactato deshidrogenasa (LDH) después de 6 h en escenarios de osteomielitis (izquierda) e infección accidental (derecha).

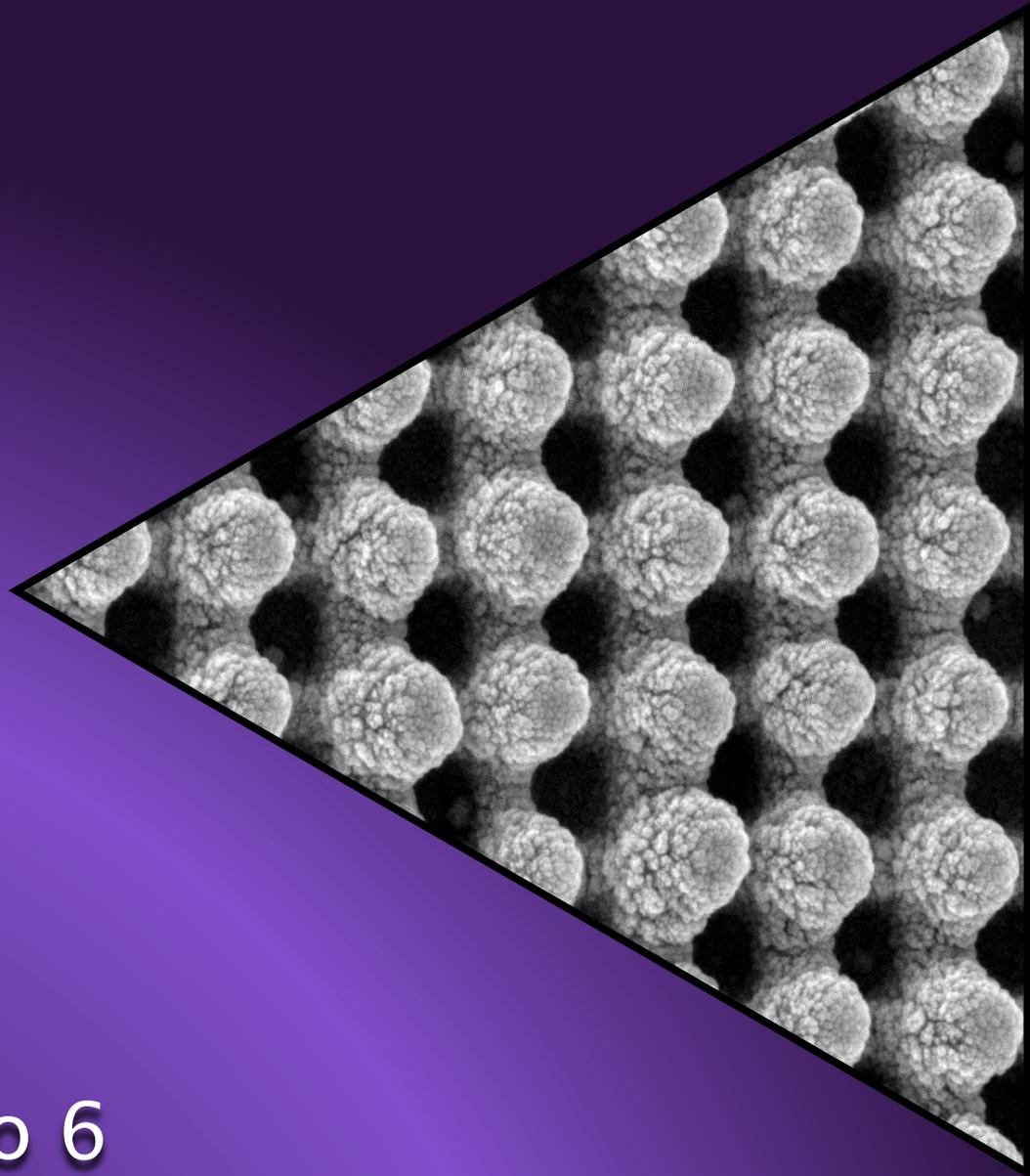
película. En este trabajo no hemos intentado esta propuesta, ya que nuestro objetivo es ampliar una técnica de laboratorio ya descrita que opera sobre sustratos estáticos. Sin embargo, es probable que la existencia de grietas se minimice cuando el sustrato gire alrededor de un eje perpendicular a su superficie (de forma que se mantenga siempre en un plano perpendicular al blanco), por lo que las especies pulverizadas podrían llegar a la película siguiendo un ángulo de incidencia polar constante, pero diferentes ángulos azimutales.

## 5.7. Conclusiones

En este capítulo hemos desarrollamos una nueva geometría para recubrir superficies de dos caras con áreas de hasta ~15 cm<sup>2</sup> con nanocolumnas de Ti mediante pulverización catódica con magnetron en ángulo oblicuo en un reactor semiindustrial, demostrando su validez. Este método se desarrolló calculando las condiciones necesarias para el crecimiento de estas estructuras en un reactor de tamaño de laboratorio y reproduciéndolas en una geometría diferente, apta para recubrir grandes áreas. Para ello se buscó reproducir no sólo la función de distribución del ángulo de incidencia de los átomos de Ti en la fase gaseosa, sino también su energía. Tras comprobar la

homogeneidad y las características de las estructuras nanocolumnares depositadas en diferentes placas de fijación en ambas caras, hemos analizado la funcionalidad antibacteriana del recubrimiento y demostrado su equivalencia con las producidas en un reactor de laboratorio. En particular, se realizaron dos tipos de experimentos: análisis de adhesión bacteriana y formación de biopelículas, y escenarios in vitro competitivos entre osteoblastos y bacterias. En todos estos casos, mostramos el comportamiento opuesto de las superficies con y sin deposición de nanocolumnas respecto a la proliferación de osteoblastos y bacterias, y demostramos que el método propuesto representa una aproximación válida para recubrir grandes superficies por ambos lados en reactores industriales, manteniendo las mismas propiedades que los recubrimientos producidos en laboratorio sobre superficies más pequeñas.





## Capítulo 6

Crecimiento de películas delgadas nanocolumnares sobre sustratos con patrones 1D y 2D en un reactor semiindustrial



En este capítulo de la Tesis Doctoral abordamos el uso de la geometría de ángulo oblicuo desarrollada en el capítulo 5 para depositar películas delgadas nanocolumnares sobre sustratos tallados con patrones 1D y 2D. Así, nos centramos en primer lugar en probar en un reactor semiindustrial las ideas desarrolladas en los capítulos 3 y 4 para la configuración clásica en reactores de laboratorio. Asimismo, exploramos la aplicación de estos principios y, en particular, el principio de crecimiento selectivo por alturas, que permitiría abrir nuevos campos de investigación tecnológica y aplicaciones al permitir controlar la morfología de la película delgada mediante el control topográfico del sustrato. En este sentido, trabajar con sustratos con rugosidad intrínseca, o sometidos a distintos tipos de pulido, es común en el procesado industrial de superficies. De hecho, tal y como comprobamos en el capítulo 4, los distintos tipos de pulido industrial producen cambios topográficos importantes en el sustrato, apareciendo diferentes líneas/patrones en escalas del orden de la micra que podrían afectar fuertemente la microestructura de la película delgada. Además, el tratamiento con láser representa un tipo de procesado industrial bastante común que permitiría definir la topografía del sustrato. Por lo tanto, la posibilidad de controlar las características geométricas de la superficie a recubrir, así como su tallado en diferentes escalas espaciales, abriría un nuevo campo de investigación industrial con numerosas aplicaciones prácticas. En este capítulo exploramos estos principios al crecer películas delgadas de composición  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos con patrones tallados 1D y 2D, descubriendo una vasta fenomenología de interés tanto científico como industrial.

## **6.1. Condiciones experimentales**

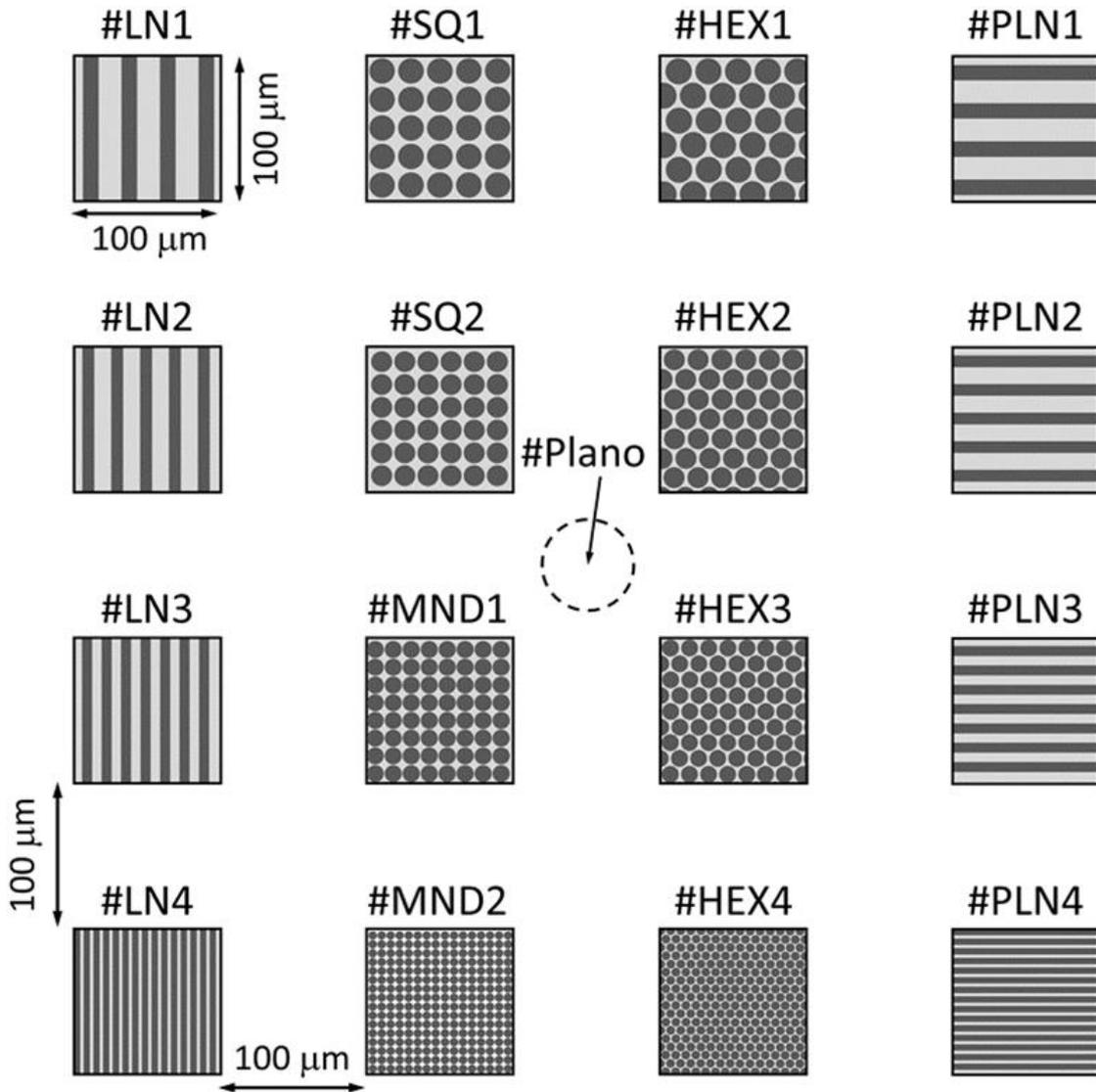
Las películas de  $\text{TiO}_2$  se crecieron en el reactor semiindustrial descrito en el capítulo 2 de esta Tesis Doctoral, empleado por la empresa Nano4Energy S.L. para desarrollos industriales mediante la técnica de pulverización catódica y HiPIMS, y empleando la geometría de ángulo oblicuo desarrollada en el capítulo 5. Las características del reactor y los parámetros experimentales empleados en los procesos de deposición están descritos en la sección 2.1.3 de esta tesis doctoral. La configuración de ángulo oblicuo se realizó tal como ha sido descrito en el capítulo 5: el portasustratos se colocó a 10 cm del blanco y paralelo al mismo, mientras que el sustrato se colocó perpendicular a ambos, de forma que las partículas eyectadas del *racetrack* del blanco llegaban a ambos lados del sustrato con un ángulo oblicuo de  $\sim 80^\circ$  (ver Figura 5.3). Como se demostró en el capítulo 5, esta

## Capítulo 6

configuración asegura que las distribuciones, tanto angulares como de energía, de las partículas que se depositan en el sustrato, coinciden con las que se encuentran en reactores de laboratorio cuando se gira el portasustratos. En las Figuras 3.1c-d se muestran imágenes de microscopía electrónica de una capa de TiO<sub>2</sub> crecida en estas condiciones, mientras que en las Figuras 3.1a-b se muestran los resultados de una simulación, realizada con el modelo descrito en el capítulo 3, para las condiciones experimentales del reactor semiindustrial utilizado. Pueden verse claramente las nanocolumnas que forman la estructura de la lámina delgada, así como el buen acuerdo existente entre simulación y experimento.

Como ya se ha comentado, las películas de TiO<sub>2</sub> se crecieron sobre sustratos tallados con patrones 1D y 2D. Diferentes patrones fueron definidos sobre obleas de Si con orientación (100) usando litografía de imprimación conformal del sustrato (*Substrate conformal Imprint Lithography*, SCIL), con un sol-gel de SiO<sub>2</sub> como fotorresistor [139, 140]. Posteriormente, la capa residual del fotorresistor imprimado se retiró mediante erosión reactiva con iones en un plasma acoplado por inducción (*Inductively Coupled Plasma – Reactive Ion Etching*, ICP-RIE, Sentech SI 500), utilizando un plasma de CHF<sub>3</sub>. Los patrones fueron entonces transferidos al sustrato de Si usando erosión reactiva con iones (RIE, Oxford Plasmalab 100) con un plasma de CF<sub>4</sub>. Finalmente, la capa sol-gel imprimada fue retirada con una solución diluida de HF (ver sección 2.2.3 para una descripción más detallada de la técnica). Se tallaron un total de 16 patrones diferentes, organizados en 4 filas de 4 columnas, cada uno con un tamaño de 100 × 100 μm<sup>2</sup> y separados 100 μm entre sí (ver Figura 6.1). Los patrones corresponden a cuatro geometrías regulares sencillas, definidas en cuatro escalas espaciales diferentes: i) líneas perpendiculares a la dirección del flujo de deposición (#LN1-#LN4), ii) líneas paralelas a la dirección del flujo de deposición (#PLN1-#PLN4), iii) agujeros cilíndricos distribuidos según un patrón hexagonal (#HEX1-#HEX4), y iv) agujeros cilíndricos distribuidos según un patrón cuadrado (#SQ1-#SQ2 y #MND1-#MND4). La región central del sustrato (plana) se tomó como referencia del crecimiento en una superficie plana sin patrón.

Los sustratos tallados, así como las películas depositadas sobre ellos, se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM, FEI Verios 460) del Instituto de Micro y Nanotecnología de Madrid (CSIC), utilizando diferentes aumentos en función de las dimensiones espaciales de cada patrón. Previamente a la



**Figura 6.1.** Esquema del sustrato utilizado en la deposición, conteniendo los 16 patrones diferentes. La zona central fue tomada como referencia para ilustrar el crecimiento sobre un sustrato plano.

deposición, los sustratos también se estudiaron con la técnica de microscopía de sonda de barrido con nanoindentador (SPM, Hysitron TS77 *Select nanoindenter* fabricado por Bruker y disponible en la Universidad Complutense de Madrid, ver sección 2.3.5), encontrando que las regiones talladas en los sustratos tenían en todos los casos una profundidad de al menos 100 nm. Se pudieron también determinar así los tamaños de esas regiones talladas, que se han recogido en la Tabla 6.1. Las características generales de cada patrón son las siguientes:

## Capítulo 6

- Líneas perpendiculares al flujo de deposición (#LN1-#LN4): Estos patrones consisten en surcos rectilíneos, orientados en dirección perpendicular a la dirección de llegada de partículas desde el blanco. El ancho del surco varía de  $\lambda_0 \sim 550$  nm para los surcos más anchos (#LN1) a  $\lambda_0 \sim 250$  nm para los más estrechos (#LN4) (ver Tabla 6.1).

Para visualizar mejor la morfología de estos sustratos, en la Figura 6.2a se presenta la imagen SEM del patrón #LN1, tomada en la zona donde finaliza la región con el patrón, y comienza la zona de sustrato plano. En la Figura 6.3 se muestran imágenes SEM de todos los patrones, necesariamente en una escala mayor, para su comparación.

- Líneas paralelas al flujo de deposición (#PLN1-#PLN4): Estos patrones son equivalentes a los (#LN1-#LN4) descritos anteriormente, con la diferencia de que están rotados  $90^\circ$  respecto a éstos. De esta manera, la dirección de llegada de partículas desde el blanco es paralela a los surcos, en lugar de perpendicular.

Etiqueta del patrón	$\lambda_0$ (nm)	$\Delta_0, \Delta_{FG}$ (nm) Calculados	$\Delta_0, \Delta_{FG}$ (nm) Experimentales
#LN1, #PLN1	550	$\sim 5900$	$\Delta_0 = \Delta_{FG} > 2000$
#LN2, #PLN2	450	$\sim 4300$	$\Delta_0 = \Delta_{FG} > 2000$
#LN3, #PLN3	350	$\sim 2900$	$\Delta_0 = \Delta_{FG} > 2000$
#LN4, #PLN4	250	$\sim 1700$	$\Delta_0 = \Delta_{FG} \sim 2000$
#HEX1	550	$\sim 5900$	$\Delta_0 = \Delta_{FG} > 2000$
#HEX2	400	$\sim 3600$	$\Delta_0 = \Delta_{FG} > 2000$
#HEX3	250	$\sim 1700$	$1500 < \Delta_0 = \Delta_{FG} < 2000$
#HEX4	150	$\sim 780$	$500 < \Delta_0 = \Delta_{FG} < 1000$
#SQ1	550	$\sim 5900$	$\Delta_0 = \Delta_{FG} > 2000$
#SQ2	400	$\sim 3600$	$\Delta_0 = \Delta_{FG} > 2000$
#MND1	$\lambda_{\min} \sim$ ver texto $\lambda_{\max} = 250$	$\Delta_0 \sim$ ver texto $\Delta_{FG} \sim 1700$	$100 < \Delta_0 < 300,$ $1500 < \Delta_{FG} < 2000$
#MND2	$\lambda_{\min} \sim$ ver texto $\lambda_{\max} = 150$	$\Delta_0 \sim$ ver texto $\Delta_{FG} \sim 750$	$500 < \Delta_0 = \Delta_{FG} < 1000$

**Tabla 6.1.** Valores de las longitudes típicas entre las regiones más altas del patrón del sustrato,  $\lambda_0$ , junto con los valores medidos y calculados de  $\Delta_0$  y  $\Delta_{FG}$  (usando las ecuaciones 3.2 y 3.3, respectivamente). En todos los patrones, excepto en el #MND1, se cumple la relación

$$\lambda_{\min} = \lambda_{\max} = \lambda_0$$

- Agujeros con perfil cilíndrico, distribuidos según un patrón hexagonal (#HEX1-#HEX4): Estos patrones consisten en agujeros cilíndricos, con un diámetro que varía de  $\lambda_0 \sim 550$  nm para los agujeros más anchos (#HEX1) a  $\lambda_0 \sim 150$  nm para los más estrechos (#HEX4) (ver Tabla 6.1), distribuidos hexagonalmente. En las Figuras 6.2b-c se presentan las imágenes SEM de los patrones #HEX1 y #HEX4, respectivamente. Es interesante notar como, para el caso de #HEX4, la pequeña separación que existe entre los motivos causa numerosos defectos en el patrón.
- Agujeros con perfil cilíndrico, distribuidos según un patrón cuadrado (#SQ1-#SQ2): Estos patrones consisten también en agujeros cilíndricos, con un diámetro que varía de  $\lambda_0 \sim 550$  nm para los agujeros más anchos (#SQ1) a  $\lambda_0 \sim 400$  nm para los más estrechos (#SQ2) (ver Tabla 6.1), distribuidos de forma cuadrada, como se ilustra en la Figura 6.2d, donde se presenta la imagen SEM del patrón #SQ1.

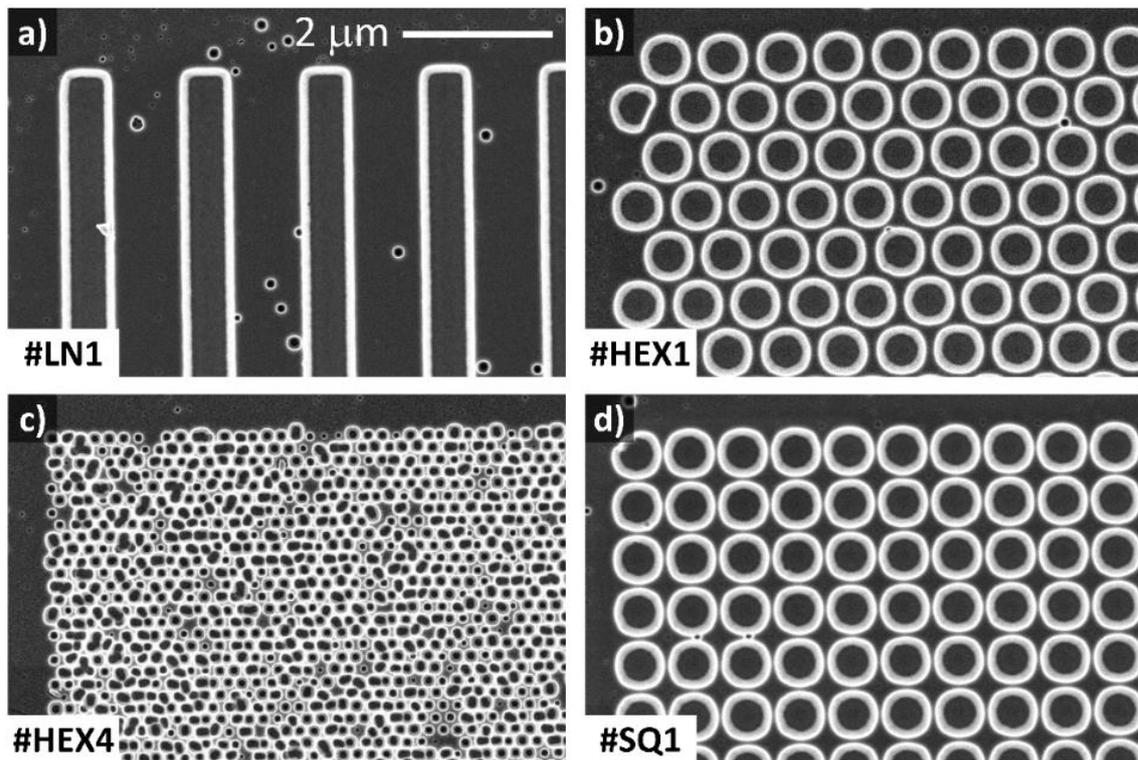


Figura 6.2. Imágenes SEM de cuatro patrones diferentes: a) #LN1, b) #HEX1, c) #HEX4 y d) #SQ1.

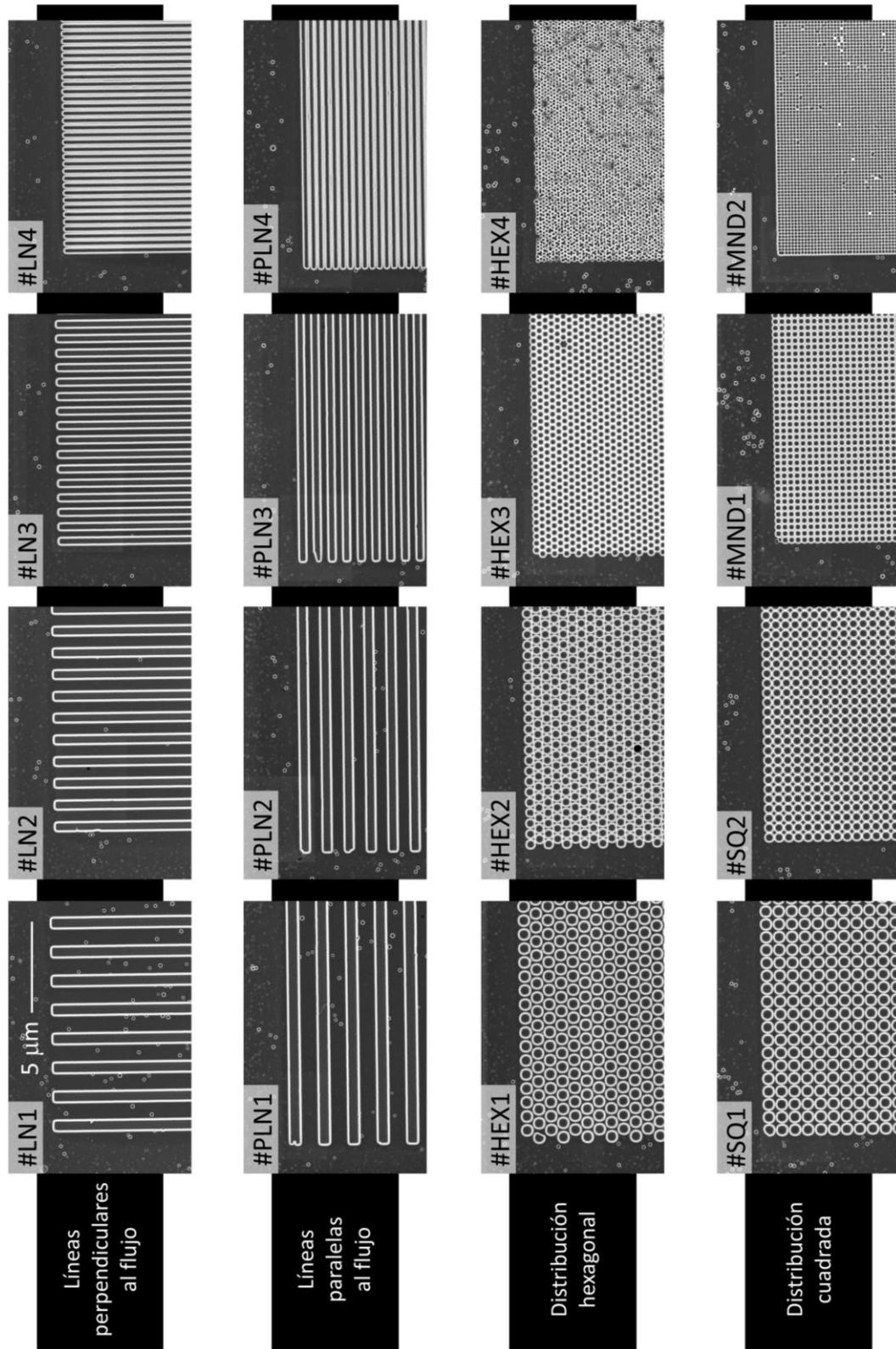
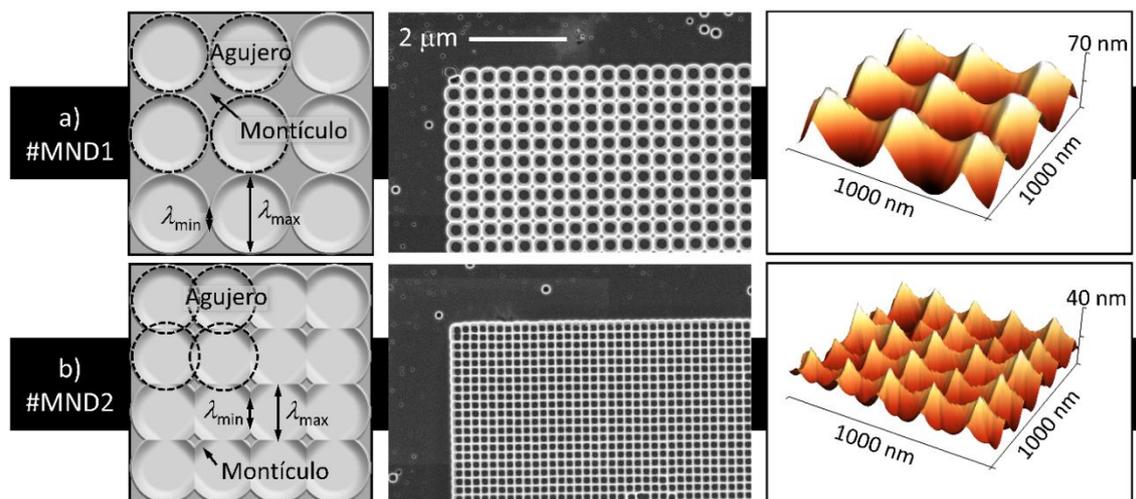


Figura 6.3. Imágenes SEM de los 16 patrones utilizados en este trabajo. La escala es la misma para todas.

- Montículos distribuidos según un patrón cuadrado (#MND1-#MND2): Este tipo de patrón aparece cuando se tallan patrones consistentes en agujeros cilíndricos de la misma forma que para los patrones #SQ1 y #SQ2 descritos más arriba. Sin embargo, para estas condiciones, los agujeros están tan próximos que se solapan, dejando únicamente sin tallar la zona situada entre cuatro agujeros vecinos, que queda como un montículo de mayor altura. En la Figura 6.4 se muestran unos esquemas de la distribución de agujeros que produce estos patrones de montículos, las imágenes SEM de ambos sustratos y las medidas de SPM de las topografías correspondientes. De esta manera, el patrón #MND1 representa el caso en que los agujeros cilíndricos apenas se tocan, lo que resulta en la formación de una distribución cuadrada de montículos conectados por pendientes suaves (ver la topografía del SPM en la Figura 6.4a). La existencia de estas pendientes suaves dificulta determinar el ancho de las zonas talladas del patrón, aunque para el caso #MND1 podemos obtener para la anchura máxima el valor  $\lambda_{max} \sim 250$  nm (ver Tabla 6.1). El valor mínimo de dicha anchura,  $\lambda_{min}$ , se discutirá más adelante, en el apartado 6.2.5. En el caso del patrón #MND2 encontramos un comportamiento similar (ver Figura 6.4b), aunque ahora los montículos son más estrechos y sus pendientes más pronunciadas, debido a la superposición de los agujeros cilíndricos del patrón. De igual manera que en el caso anterior, podemos identificar la anchura máxima de la zona tallada, que para el patrón #MND2 vale  $\lambda_{max} \sim 150$  nm (ver Tabla 6.1), mientras que el valor de  $\lambda_{min}$  se discutirá también más adelante, en el apartado 6.2.5.

Es importante mencionar que, de acuerdo con la caracterización topográfica que se ha hecho de los patrones descritos arriba, las zonas talladas pueden ser descritas con una única longitud característica, excepto para el caso de los patrones #MND1 y #MND2. Asimismo, atendiendo a las imágenes de microscopía electrónica tomadas de los patrones (ver Figuras 6.2 y 6.3), pueden apreciarse numerosos agujeros de pequeño diámetro (menor de 100 nm) repartidos tanto por las regiones que contienen el patrón como por las zonas planas adyacentes. Estos pequeños agujeros aparecen como consecuencia de la técnica litográfica utilizada, y no se han incluido en la discusión de los resultados, dado que, como se verá en los resultados presentados a continuación, no afectan al crecimiento de la lámina delgada para espesores superiores a los 50 nm.

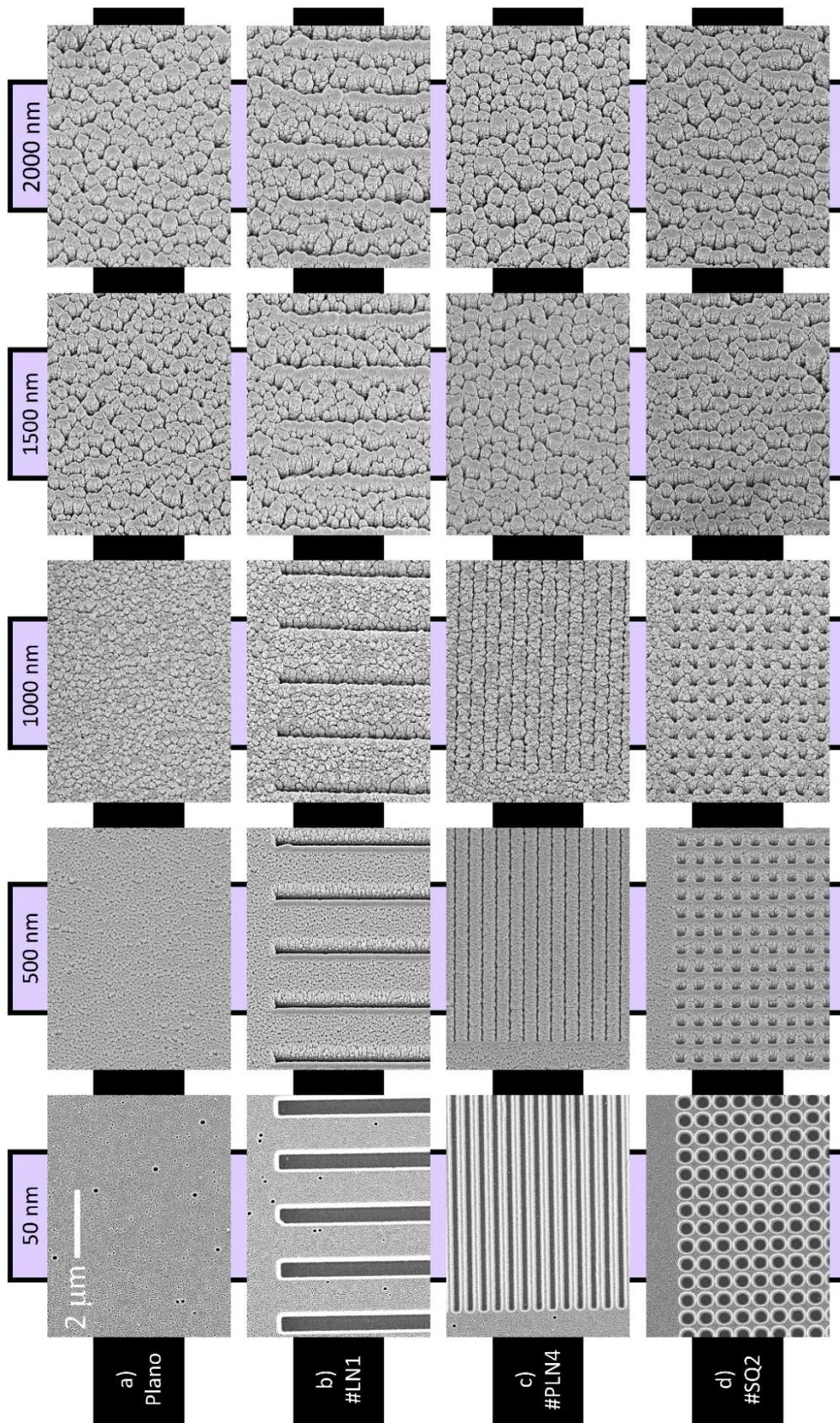


**Figura 6.4.** Análisis de los patrones #MND1 y #MND2, incluyendo un esquema de cómo se producen los patrones (izquierda), imágenes SEM (centro), y la caracterización de la superficie mediante SPM (derecha). a) #MND1 y b) #MND2.

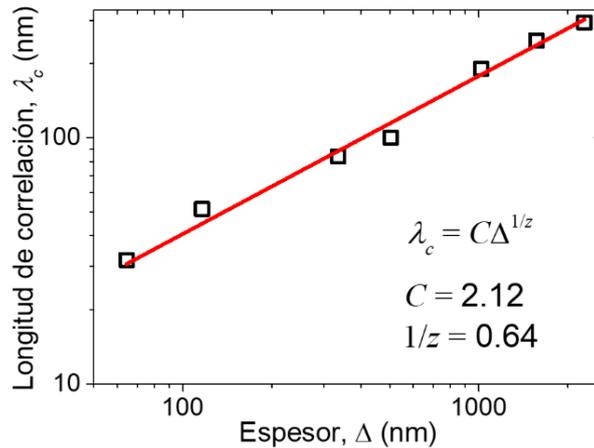
Las capas de  $\text{TiO}_2$  se depositaron en etapas sucesivas sobre los sustratos tallados para poder así estudiar la evolución de la topografía con el espesor. De esta manera, cuando el espesor estimado de la lámina alcanzaba un cierto valor, se detenía el proceso de deposición y se extraía la muestra del reactor. La muestra entonces era caracterizada mediante microscopía electrónica. Tras la caracterización de la capa, la deposición continuaba sobre las mismas láminas, hasta llegar al siguiente valor del espesor estimado de la capa. También se introdujo en el reactor, junto a los sustratos tallados, un sustrato plano de Si sobre el que se hicieron deposiciones sucesivas, así como un sustrato limpio en cada nueva etapa del crecimiento, para monitorizar mejor la variación del espesor de la capa. Los tiempos de deposición de cada uno de estos periodos se ajustaron para obtener espesores totales sucesivos de  $\sim 50, 100, 300, 500, 1000, 1500$  y  $2000$  nm.

## 6.2. Resultados y discusión

En la Figura 6.5a se muestran las imágenes SEM de la vista superior de la capa de  $\text{TiO}_2$  crecida sobre el sustrato de Si plano para espesores entre 50 y 2000 nm. Se puede apreciar con claridad la morfología nanocolumnar de la película, típica del crecimiento en ángulo oblicuo, con valores del diámetro que aumentan con el espesor. A partir de estas imágenes, mediante el cálculo del primer mínimo de la función de correlación de alturas, se obtuvo la longitud de correlación de los motivos de la superficie,  $\lambda_c$ , y su variación con el espesor de la capa,  $\Delta$ . En la Figura 6.6, se representa la variación de  $\lambda_c$  con  $\Delta$  en



**Figura 6.5.** Imágenes SEM de la superficie de las capas crecidas sobre diferentes patrones en función del espesor. a) Superficie plana; b) #LN1; c) #PLN4 y d) #SQ2. Misma escala en todas las imágenes.



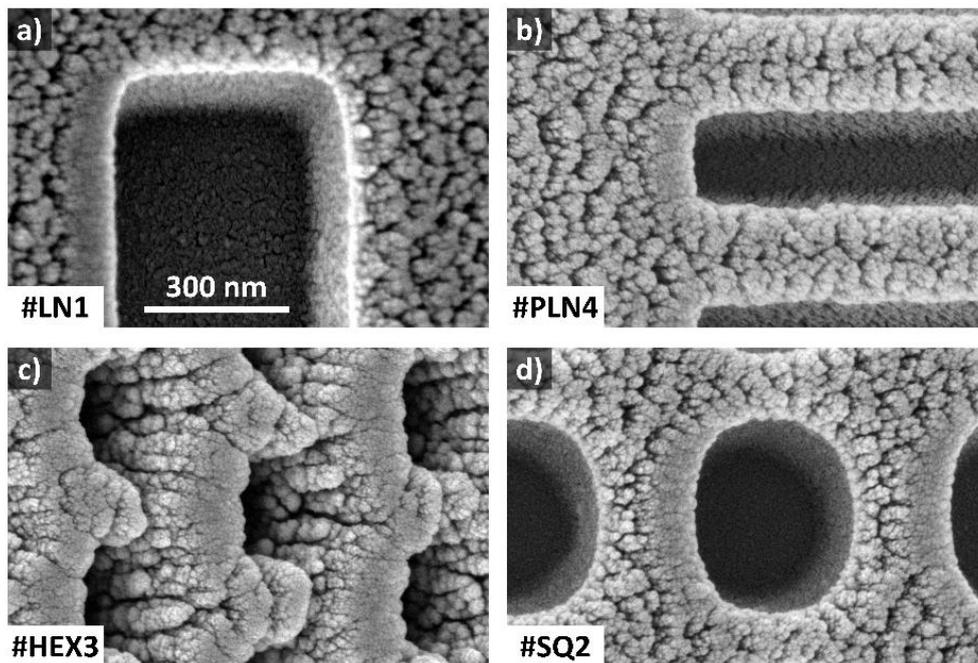
**Figura 6.6.** Longitud de correlación de la película depositada sobre un sustrato plano, en función del espesor de la capa, en representación log-log. Se incluye también el ajuste numérico a la ley de potencias de la ecuación 3.1.

escala logarítmica y puede verse cómo el comportamiento se ajusta bien a una ley de potencias. Un ajuste a los datos experimentales proporciona la relación  $\lambda_c = 2.12 \times \Delta^{0.64}$ , estando  $\lambda_c$  y  $\Delta$  en nanómetros. Esta relación es importante, ya que proporciona valores experimentales para los parámetros  $C$  y  $z$  del modelo de crecimiento sobre patrones que se describió con detalle en el capítulo 3, resultando que para nuestras condiciones  $C = 2.12$  y  $z = 1/0.64 \approx 1.56$ . Es oportuno comentar aquí que, en general,  $\lambda_c$  podría presentar un comportamiento anisotrópico, es decir, podría depender con el espesor de forma diferente para diferentes direcciones sobre la superficie de la muestra (perpendicular o paralela al flujo de las partículas procedentes del blanco). En este caso hemos podido comprobar que el comportamiento de  $\lambda_c$  es mayormente isotrópico, por lo que presentamos un valor de  $\lambda_c$  promediado en todas las direcciones. A continuación, se presentan los resultados para el crecimiento de la película de  $\text{TiO}_2$  sobre los diferentes patrones. Por claridad, se discutirán los resultados obtenidos en diferentes apartados, atendiendo a la geometría del patrón.

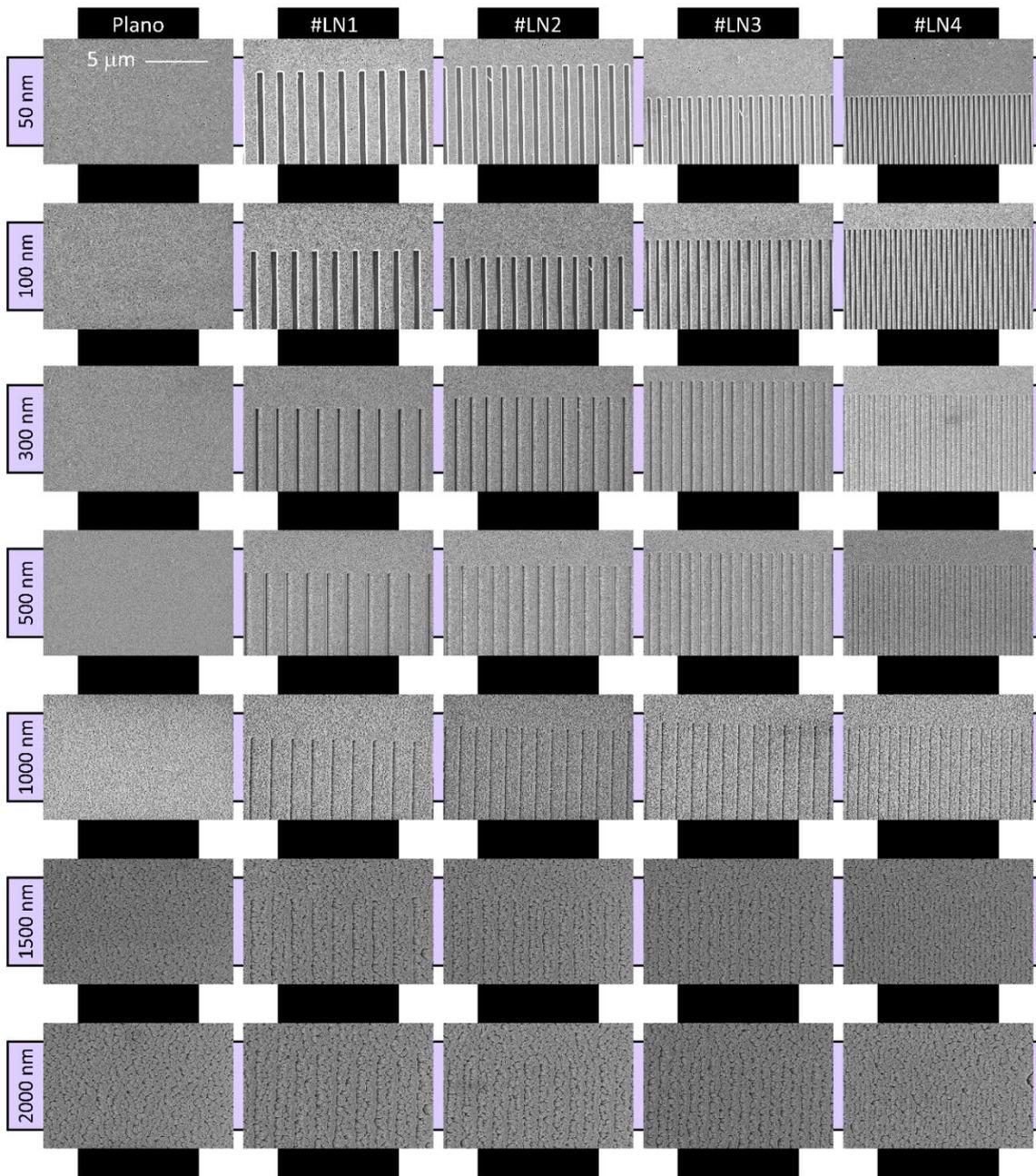
### 6.2.1. Crecimiento sobre patrones #LN1-#LN4

En la Figura 6.5b se muestran las diferentes imágenes SEM de la superficie de las capas crecidas sobre el patrón #LN1 para diferentes valores del espesor  $\Delta$ . Con objeto de facilitar la comparación del crecimiento en estas condiciones con el crecimiento sobre plano, las imágenes se tomaron en la zona donde acaba el patrón y comienza el sustrato sin tallar. A simple vista puede observarse cómo las nanocolumnas crecen en las partes

más elevadas del sustrato, de acuerdo con el principio de selección de alturas descrito en detalle en el capítulo 3. Puede apreciarse también cómo las nanocolumnas tienden a desorganizarse cuanto más crece la capa, a pesar de lo cual se sigue pudiendo observar la influencia del patrón original incluso para los valores mayores de espesor. Esto implica que el Espesor de Olvido (ver definición en capítulo 3) aún no se ha alcanzado, para este patrón, cuando el espesor llega a los 2000 nm. Esto concuerda con la predicción del modelo de crecimiento sobre patrones expuesto en el capítulo 3, que estima que para un surco de anchura  $\lambda_0 = 550$  nm (ver Tabla 6.1), el espesor de olvido será  $\Delta_o \sim 5900$  nm (ver ecuación 3.2), muy por encima del espesor que se alcanza experimentalmente en este trabajo. En la Figura 6.7a podemos ver un detalle de la morfología de la película cuando tiene 100 nm de espesor: se aprecia cómo se ha depositado una pequeña cantidad de material en el interior del surco del patrón, debido a las partículas que, al colisionar con átomos del plasma, pierden su direccionalidad inicial, y llegan a la superficie desde cualquier dirección posible (ver capítulo 1), pudiendo por lo tanto alcanzar el fondo de los surcos. Los resultados para los patrones #LN2 a #LN4 son similares a los discutidos aquí, como puede apreciarse en la Figura 6.8.



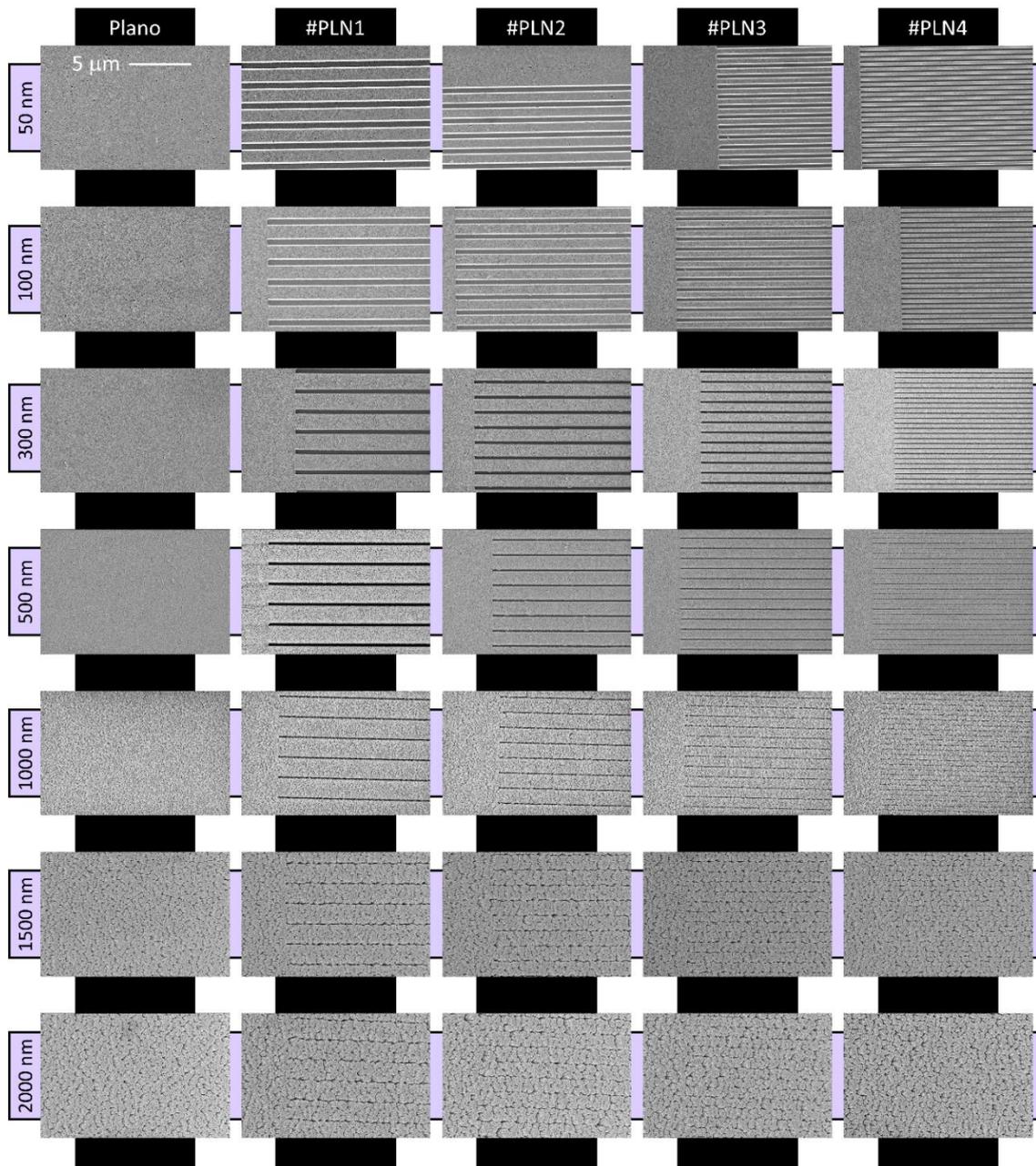
**Figura 6.7.** *Imágenes SEM con detalles de las capas crecidas sobre diferentes patrones: a) #LN1, con 100 nm de espesor; b) #PLN4, con 100 nm de espesor; c) #HEX3, con 300 nm de espesor y d) #SQ2, con 100 nm de espesor. Misma escala para todas.*



*Figura 6.8. Imágenes SEM de la superficie de las capas crecidas sobre los patrones que forman líneas perpendiculares al flujo de la deposición, en función del espesor. Se incluye el crecimiento sobre la superficie plana para facilitar la comparación. Misma escala para todas.*

### **6.2.2. Crecimiento sobre patrones #PLN1-#PLN4**

En la Figura 6.5c se presentan las imágenes SEM de la vista superior de las capas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre el sustrato #PLN4. En la Figura 6.9, en menor detalle, se muestran además las correspondientes a los sustratos #PLN1-#PLN4, que presentan un comportamiento similar. Podemos apreciar cómo de nuevo es la parte superior de los



**Figura 6.9.** *Imágenes SEM de la superficie de las capas crecidas sobre los patrones que forman líneas paralelas al flujo de la deposición, en función del espesor. Se incluye el crecimiento sobre la superficie plana para facilitar la comparación. Misma escala para todas.*

motivos la que presenta un mayor crecimiento, de acuerdo con el principio de selección de alturas (capítulo 3). También se aprecia con claridad cómo los motivos se van extendiendo en la dirección perpendicular al surco (es decir, perpendicular a la dirección de llegada de las partículas, para este tipo de patrones), cubriendo progresivamente los surcos del patrón. Para un espesor de 1500 nm, las estructuras nanocolumnares han recubierto completamente las zonas bajas del patrón original, a pesar de que aún se puede

## Capítulo 6

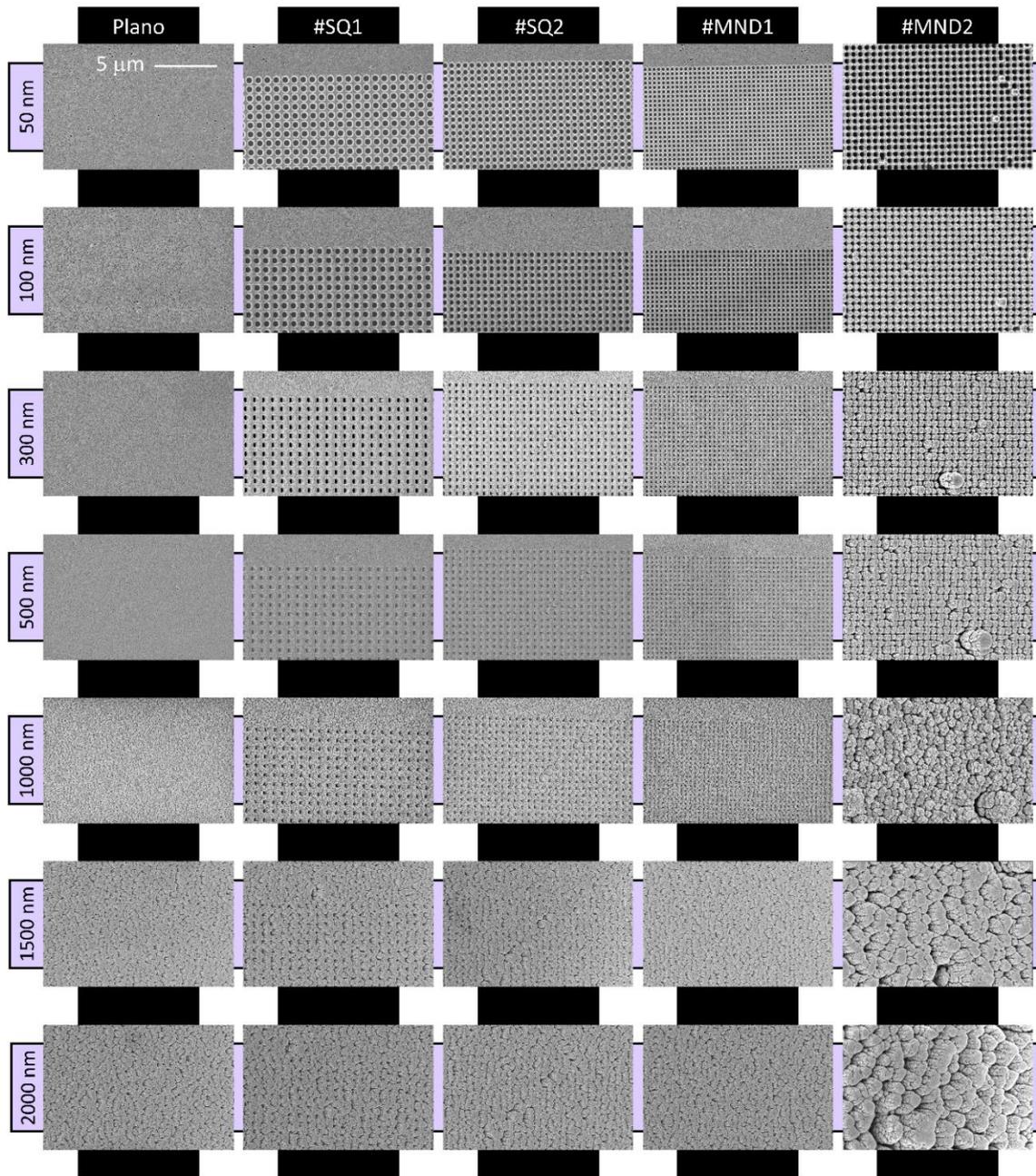
apreciar cierta ordenación en la superficie. Para un espesor de 2000 nm la influencia del patrón parece haber desaparecido por completo de la superficie, lo que coincide con el cálculo del espesor del olvido que proporciona la ecuación 3.2:  $\Delta_o \sim 1700$  nm (ver Tabla 6.1). En la Figura 6.7b se muestra una imagen SEM ampliada de una vista superior de la película crecida con un espesor de 100 nm. De nuevo, puede apreciarse cierta deposición de material en el fondo del surco del patrón, aunque despreciable frente a la deposición en las zonas más altas.

### 6.2.3. Crecimiento sobre patrones #SQ1-#SQ2

Las imágenes SEM de la superficie de las películas crecidas sobre el patrón #SQ2 se muestran en la Figura 6.5d para diferentes valores del espesor, de nuevo para la región del borde entre el patrón y la zona plana del sustrato. En estas figuras se puede observar cómo de nuevo la deposición de material se da preferentemente en las zonas más altas del patrón. Como en los casos anteriores, una pequeña cantidad de material se deposita en el interior de los agujeros que definen el patrón (ver del detalle de la superficie de la capa de 100 nm de espesor en la Figura 6.7d), lo que podemos achacar a la existencia de especies que se difunden con un movimiento de tipo Browniano tras su interacción con el plasma. Respecto a la conservación del patrón con el espesor, aunque el desorden del crecimiento nanocolumnar es grande para los mayores espesores (1500 nm y 2000 nm), todavía puede apreciarse cierto alineamiento en las estructuras, lo que refleja que el proceso de deposición aún no ha llegado al Espesor del Olvido. Esto concuerda con los resultados teóricos que proporciona la ecuación 3.2, que predice un espesor de olvido de  $\sim 3600$  nm (ver Tabla 6.1). Similares resultados se obtienen para el patrón #SQ1, como se muestra en la Figura 6.10.

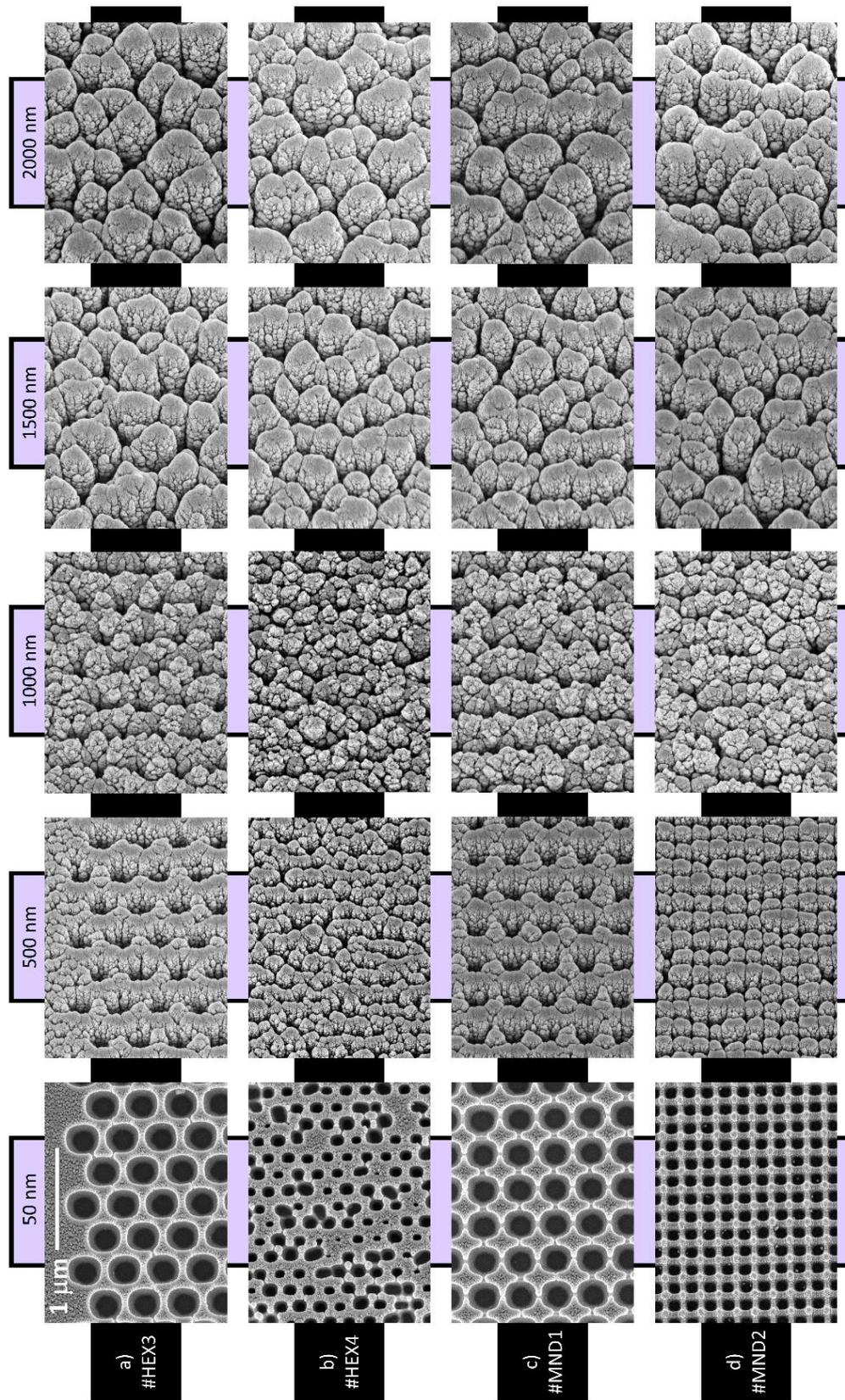
### 6.2.4. Crecimiento sobre patrones #HEX1-#HEX4

La capa crecida sobre el patrón #HEX3 se ilustra en la Figura 6.11a, donde pueden verse las imágenes SEM de la vista superior de las películas de espesor entre 50 nm y 2000 nm. Puede verse con claridad cómo la morfología de la capa sigue a la del patrón hasta el espesor de 1500 nm. Asimismo, se puede apreciar cómo los agujeros del patrón se van cerrando progresivamente (ver Figura 6.7c para una imagen SEM detallada de los agujeros para un espesor de 300 nm), hasta que se alcanza el Espesor del Olvido, lo que debe tener lugar para un espesor de entre 1500 nm y 2000 nm, de acuerdo con la Figura 6.11a. Este resultado experimental coincide con la predicción de la ecuación 3.2 de



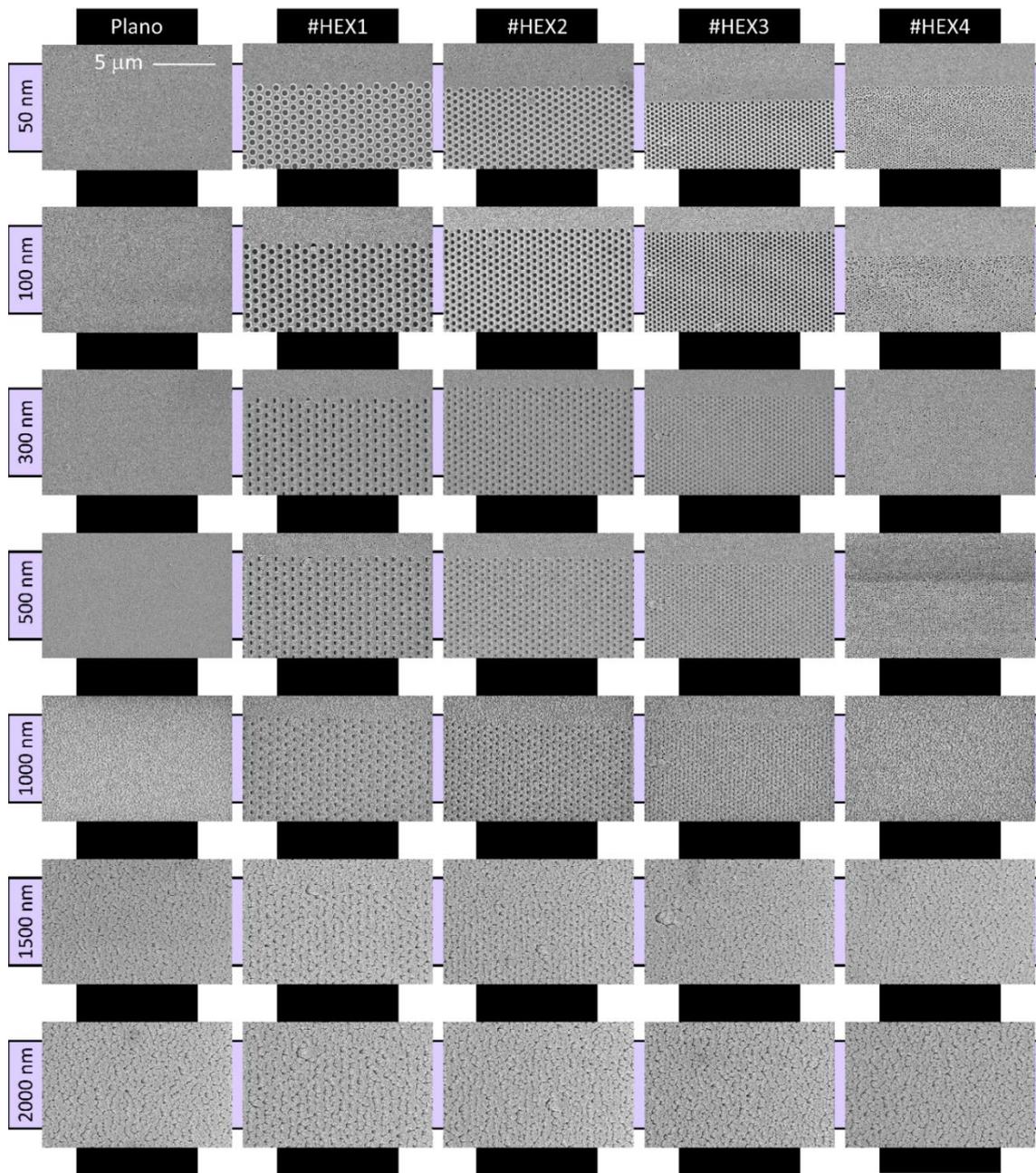
**Figura 6.10.** Imágenes SEM de la superficie de las capas crecidas sobre los patrones distribuidos según una geometría cuadrada en función del espesor. Se incluye el crecimiento sobre la superficie plana para facilitar la comparación. Misma escala para todas, excepto para las capas crecidas sobre el patrón #MND2, que se han ampliado 3x respecto al resto.

$\Delta_o \sim 1700$  nm (ver Tabla 6.1). Resultados similares se obtienen para el crecimiento sobre los patrones #HEX1 y #HEX2 (ver Figura 6.12), aunque en estos casos no se llega a alcanzar el Espesor del Olvido en el rango experimental de este trabajo. El crecimiento sobre el patrón #HEX4 se muestra en la Figura 6.11b, donde se aprecia la existencia de un patrón hexagonal con muchas irregularidades, lo que se debe al propio proceso de



**Figura 6.11.** Imágenes SEM de la superficie de las capas crecidas sobre diferentes patrones, en función del espesor. a) #HEX3, b) #HEX4, c) #MND1, y d) #MND2. Misma escala para todas.

tallado, tal como se comentó en el apartado 6.1. En cualquier caso, se encuentra que se llega al espesor del olvido entre las capas de espesor 500 nm y 1000 nm, de nuevo de acuerdo con el resultado de la ecuación 3.2 ( $\Delta_o \sim 780$  nm, ver Tabla 6.1).



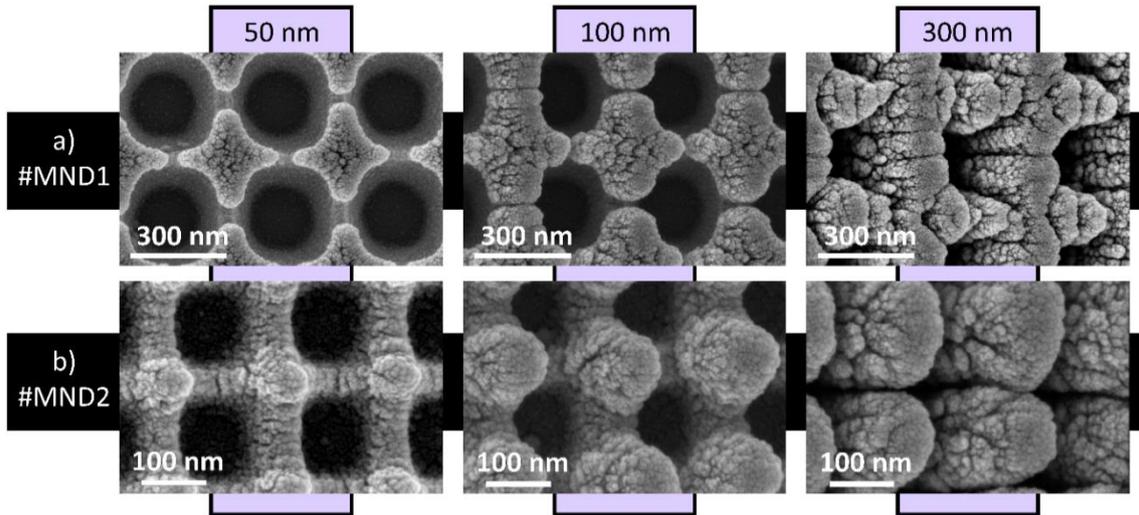
**Figura 6.12.** *Imágenes SEM de la superficie de las capas crecidas sobre los patrones distribuidos según una geometría hexagonal en función del espesor. Se incluye el crecimiento sobre la superficie plana para facilitar la comparación. Misma escala para todas.*

### 6.2.5. Crecimiento sobre patrones #MND1-#MND2

La evolución de la morfología de la superficie de las capas crecidas sobre el patrón #MND1 se muestra en la Figura 6.11c, donde de nuevo pueden verse las imágenes SEM en función del espesor de la capa. Asimismo, en la Figura 6.13a mostramos un detalle aumentado de la morfología de esta película para espesores de 50 nm, 100 nm y 300 nm. Puede observarse cómo, para un espesor de 50 nm, el proceso de crecimiento selectivo en las zonas más altas favorece la deposición, no solo en el vértice de cada montículo, sino también en las partes superiores de las pendientes que conectan a los montículos entre sí, formando estructuras periódicas con forma de cruz. Basándonos en la Figura 6.13a, podemos estimar  $\lambda_{min}$  como la distancia entre las partes más próximas de dichas estructuras, obteniendo un valor de  $\lambda_{min} \sim 50$  nm. Conforme aumenta el espesor de la capa, los motivos siguen creciendo hasta que se tocan entre sí y, posteriormente, se unen (ver Figura 6.11c), formando una estructura cuadrada similar a la encontrada en los patrones #SQ1 y #SQ2 (ver Figura 6.5d). Este comportamiento sugiere que el espesor del olvido se encuentra entre 100 nm y 300 nm, lo que concuerda con el resultado de aplicar la ecuación 3.2: tomando el valor  $\lambda_{min} \sim 50$  nm se obtiene un espesor del olvido de  $\Delta_0 \sim 140$  nm (ver Tabla 6.1). De igual modo que para los casos anteriores, la Figura 6.11c muestra cómo al aumentar el espesor de la película, los motivos nanocolumnares cubren progresivamente los agujeros del patrón original, hasta que finalmente desaparecen y la capa entra en el régimen de Crecimiento Libre para un espesor de entre 1500 nm y 2000 nm. Esto concuerda asimismo con el resultado de la ecuación 3.3, que predice un valor del espesor de Crecimiento Libre de  $\Delta_{FG} \sim 1700$  nm para el valor del tamaño máximo de separación en el patrón ( $\lambda_{max} \sim 250$  nm, ver Tabla 6.1).

La morfología de las capas crecidas sobre el patrón #MND2 se muestra en la Figura 6.11d en función del espesor de la película. Es de destacar en estas capas cómo el crecimiento selectivo sobre las partes más altas de los montículos produce una estructura ordenada de nanopilares. Esta morfología se mantiene hasta espesores por debajo de 1000 nm, para el cual ya se ha sobrepasado el espesor de olvido. Si se observan con detalle las capas crecidas con un espesor de 50 nm (ver Figura 6.13b), puede apreciarse un aspecto importante de la morfología de estas películas: el hecho de que, en este patrón, los montículos presenten pendientes más verticales que las del patrón #MND1, lo que causa que el crecimiento tenga lugar casi exclusivamente en el pico del montículo. En este patrón, por tanto, se puede considerar que existe una única distancia característica: la

separación entre los picos de los montículos (y, por tanto,  $\lambda_{min} = \lambda_{max}$ ). De esta manera, la estructura resultante consiste en nanopilares organizados en una red cuadrada que van creciendo manteniendo dicha estructura hasta los 300 nm (ver Figura 6.13b) e incluso hasta los 500 nm (ver Figura 6.11d). Para un espesor de 1000 nm, ya no se aprecia el patrón original, lo que indica que se ha sobrepasado el Espesor de Olvido, de acuerdo con la predicción de la ecuación 3.2 de  $\Delta_0 \sim 750 \text{ nm}$  (ver Tabla 6.1).



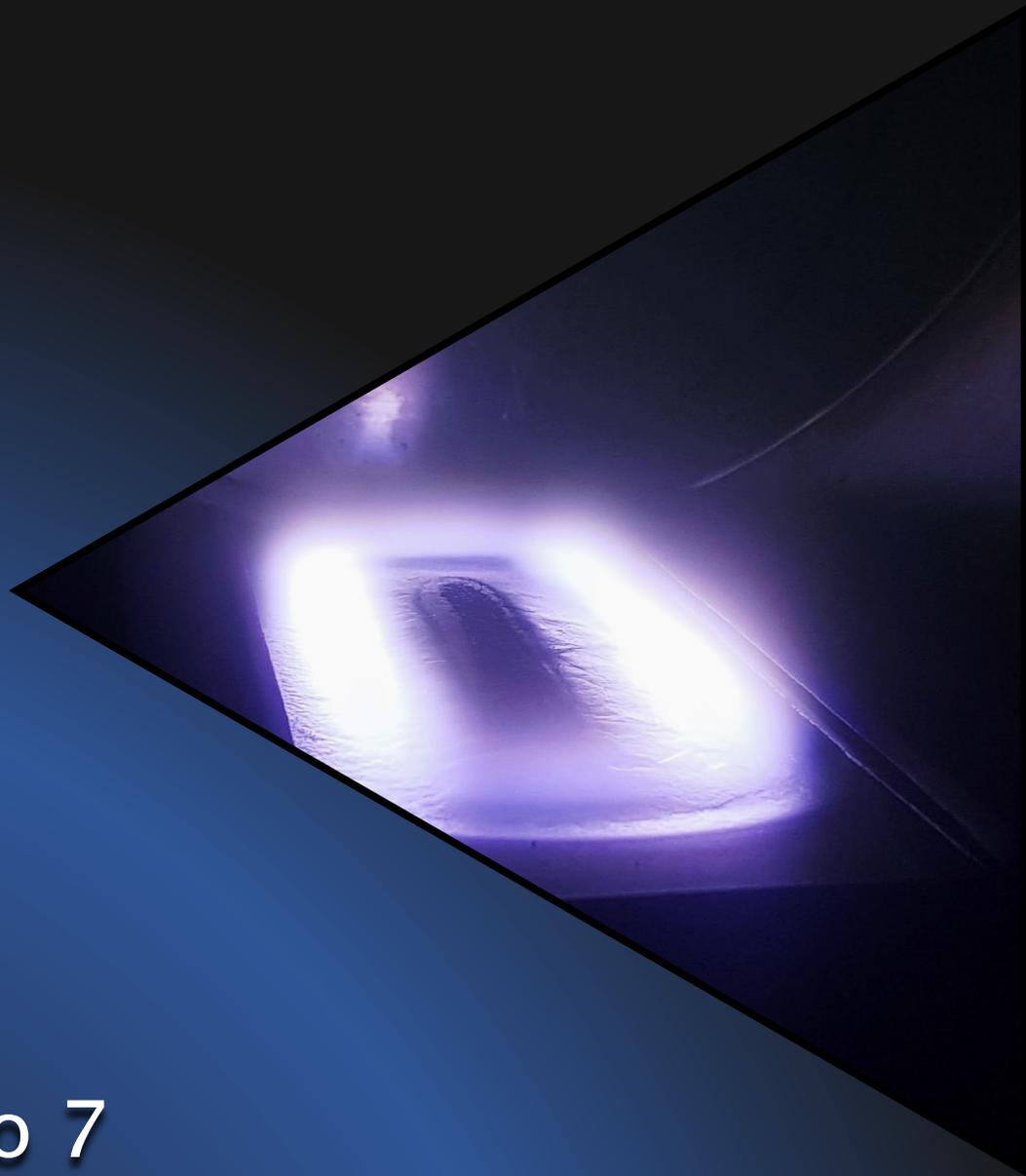
**Figura 6.13.** Imágenes SEM con detalles de las capas crecidas sobre los patrones #MND1 a) y #MND2 b) para espesores de 50 nm, 100 nm y 300 nm.

### 6.3. Conclusiones

Los resultados experimentales que se han mostrado para los 16 patrones diferentes tallados sobre el sustrato, confirman la validez del marco teórico desarrollado en esta Tesis (ver capítulo 3). En particular, los resultados muestran que: i) los elementos de mayor altura en el sustrato son los que definen la morfología de la capa en los primeros estadios del crecimiento; ii) el desarrollo de estructuras nanocolumnares promueve la eliminación, en la superficie de la capa en crecimiento, de las longitudes características más pequeñas del patrón inicial; iii) la ecuación 3.2, que relaciona el espesor del olvido,  $\Delta_0$ , el exponente de engrosamiento,  $1/z$ , y la distancia típica más pequeña entre los elementos más altos del patrón,  $\lambda_{min}$ , concuerda con los resultados experimentales en todos los casos estudiados; y iv) el valor experimental del espesor crítico para el cual la capa llega al régimen de crecimiento libre concuerda con el resultado que proporciona la

## Capítulo 6

ecuación 3.3, que conecta este espesor,  $\Delta_{FG}$ , con el exponente de engrosamiento,  $1/z$ , y con la distancia típica mayor definida por los elementos del patrón inicial,  $\lambda_{max}$ . De esta forma, y de acuerdo con la discusión de los resultados realizada anteriormente, la existencia de un patrón en el sustrato modifica fuertemente los fenómenos de sombreado, afectando al crecimiento colectivo de nanocolumnas. Estos resultados sugieren que, si se controla el patrón del sustrato, se puede controlar la morfología de la película en crecimiento para espesores inferiores a  $\Delta_0$  si se realiza la deposición en ángulo oblicuo. Es más, estos resultados proporcionan las herramientas de carácter fundamental necesarias para realizar el diseño del patrón en función de la morfología deseada para la capa, relacionando la topografía inicial del sustrato, el rango de longitudes de la misma, y el espesor de la capa necesarios para que se obtenga dicha morfología. Estos resultados explican la evolución morfológica de películas delgadas crecidas mediante deposición en ángulo oblicuo, proporcionando un marco conceptual para entender la relación entre el patrón del sustrato y el crecimiento nanocolumnar. Esto podría tener un gran impacto en campos como la plasmónica, donde la estructura geométrica de un sustrato de nanopilares va a definir la respuesta óptica del material; o en la microfluídica, donde podría ser relevante disponer de materiales con canales diseñados para un fin concreto o para aplicaciones médicas o biológicas, con la incorporación de reservorios en la película delgada que pudieran ser usados para distribución de compuestos químicos.



# Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas futuras



En esta Tesis Doctoral se estudia la problemática del diseño y puesta a punto de un sistema de deposición de pulverización catódica en geometría de ángulo oblicuo en escalas y condiciones industriales para operar sobre superficies rugosas de grado industrial. En dicho estudio se han abordado diferentes problemas de carácter fundamental y aplicado a nivel de laboratorio, lo que ha permitido diseñar y operar en dicha geometría sobre sustratos industriales en un reactor de escala semiindustrial. A continuación, mencionamos los resultados más relevantes obtenidos en esta Tesis Doctoral.

- Se ha llevado a cabo un análisis de los procesos atomísticos fundamentales relevantes para la formación de estructuras nanocolumnares al operar dos reactores de laboratorio de pulverización catódica en ángulo oblicuo, concluyendo que:
  - Las condiciones de crecimiento deben propiciar que las especies a depositar lleguen a la superficie a lo largo de una dirección preferente. Esto implica que la presión de trabajo y distancia blanco-película deben ser lo suficientemente pequeñas como para minimizar el grado de termalización de las especies eyectadas.
  - Además de llegar a lo largo de una dirección preferente, las especies eyectadas deben llegar a la superficie a lo largo de una dirección oblicua con respecto a la normal del sustrato. En condiciones normales, y en reactores de laboratorios, esta condición se alcanza rotando el sustrato con respecto al blanco.
  - Debido a la naturaleza de los procesos de sombreado y responsables del crecimiento poroso nanocolumnar, el proceso de adsorción atómica sobre la superficie debe tener lugar en condiciones de baja movilidad superficial, esto es, se ha de operar a bajas temperaturas, para evitar el recubrimiento de las zonas sombreadas.
- La aplicación de la geometría de ángulo oblicuo sobre sustratos de tipo industrial implica su uso en superficies de baja planicidad. Así, en una primera aproximación, se ha estudiado cómo la topografía del sustrato afecta el crecimiento nanocolumnar en reactores de laboratorio.
  - Se ha demostrado el Principio de Selectividad por Alturas en las primeras etapas del crecimiento de la película, por el que las zonas más altas de la

topografía del sustrato crecen verticalmente más rápido que las más bajas, resultando en un crecimiento de acuerdo al patrón definido por dichas zonas.

- Se ha mostrado que las distancias típicas entre los elementos más altos del sustrato definen diferentes etapas del crecimiento de la película, y, en particular, dos espesores críticos: el llamado Espesor de Olvido, que determina el momento en el que las distancias más cortas del patrón comienzan a no ser visibles en la superficie de la película, y el espesor del Crecimiento Libre, por encima del cual, la morfología superficial de la película es independiente de la topografía del sustrato.
- El Principio de Selectividad por Alturas y la existencia de los Espesores de Olvido y de Crecimiento Libre se han demostrado experimentalmente al crecer películas de  $\text{SiO}_2$  sobre un sustrato que contiene arrugas superficiales, así como su relación con las distancias típicas que definen las zonas más altas del sustrato.
- Los principios desarrollados que explican la influencia de la topografía del sustrato en el crecimiento nanocolumnar se han aplicado al estudiar el crecimiento de películas de W sobre sustratos de acero inoxidable de grado industrial tras someterlo a diferentes tipos de pulido. Este estudio se realizó no sólo para ver la problemática del crecimiento sobre sustratos reales con baja planicidad, sino también para estudiar la difusión de Li líquido sobre la película, con vistas a su uso como pared en reactores de fusión nuclear.
  - Se ha demostrado que el tipo de pulido afecta fuertemente a la topografía superficial del sustrato en escalas de la micra.
  - El crecimiento de películas delgadas en geometría de ángulo oblicuo sobre los sustratos pulidos demostraba la validez de los principios desarrollados, ilustrando cómo la topografía de éstos condicionaba fuertemente el crecimiento nanocolumnar,
  - Se demostró que la distribución de estructuras columnares afectaba fuertemente la difusión del Li en el material, abriendo la puerta a su uso como técnica aplicable en el diseño y construcción de paredes de reactores nucleares de fusión.
- Tras identificar los procesos atomísticos fundamentales responsables del crecimiento nanocolumnar, se ha realizado una propuesta de geometría de ángulo

oblicuo escalada para operar en un reactor industrial. Esta propuesta se desarrolló mediante el estudio de las condiciones para el crecimiento de las nanocolumnas en un reactor de tamaño de laboratorio para reproducirlas en otra geometría adaptada, apta para recubrir áreas más grandes. Para ello se buscó reproducir no sólo la función de distribución angular de llegada de los átomos en la fase gaseosa, sino también su energía.

- El diseño se realizó con el objetivo de recubrir una placa de fijación de implantes de 15 cm<sup>2</sup> con nanocolumnas de Ti por las dos caras. Este tipo de estructuras crecidas sobre pequeñas superficies y a nivel de laboratorio son conocidas por poseer propiedades antibacterianas y de biointegración incluso en ausencia de antibióticos, por lo que el escalado de la técnica a tamaños típicos de dichos implantes podría suponer un avance tecnológico importante.
- El diseño se puso en práctica en un reactor de tipo semiindustrial, comprobando el crecimiento de las capas nanocolumnares y la existencia de un recubrimiento homogéneo.
- Se comprobó la funcionalidad antibacteriana de las capas en comparación con la de una capa producida en el reactor de laboratorio. En particular, se realizaron dos tipos de experimentos: análisis de adhesión bacteriana y formación de biopelículas y escenarios in vitro competitivos entre osteoblastos y bacterias. En todos estos casos, mostramos el comportamiento opuesto de las superficies con y sin deposición de nanocolumnas respecto a la proliferación de osteoblastos y bacterias, y demostramos que la geometría propuesta representa una aproximación válida para recubrir grandes superficies por ambas caras en reactores industriales, manteniendo las mismas propiedades que los recubrimientos producidos en reactores de laboratorio.
- Como aplicación final de los resultados anteriores, se ha utilizado la geometría propuesta en un reactor de tipo semiindustrial para crecer estructuras nanocolumnares sobre sustratos tallados con diferentes patrones.
  - Los resultados experimentales del crecimiento nanocolumnar sobre 16 patrones diferentes confirman la validez de las ideas desarrolladas en esta Tesis Doctoral.

- Los resultados muestran que: i) los elementos de mayor altura en el sustrato son los que definen la morfología de la capa en los primeros estadios del crecimiento; ii) el desarrollo de estructuras nanocolumnares promueve la eliminación de las longitudes características más pequeñas del patrón inicial; iii) se demuestra la relación entre el Espesor de Olvido, el exponente de engrosamiento y las distancias que definen los elementos más altos del patrón; y iv) el espesor crítico para el cual la capa llega al régimen de crecimiento libre concuerda con el predicho por nuestro estudio.
- Estos resultados sugieren que, si se controla el patrón del sustrato, se puede diseñar la morfología de la película a la carta para espesores inferiores al Espesor de Olvido.
- Los resultados obtenidos proporcionan las herramientas de carácter fundamental necesarias para realizar el diseño del patrón en función de la morfología deseada para la capa. Esto podría tener un gran impacto en campos como la plasmónica, donde la estructura geométrica de un sustrato de nanopilares va a definir la respuesta óptica del material; o en la microfluídica, donde podría ser relevante disponer de materiales con canales diseñados para un fin concreto; o para aplicaciones médicas o biológicas, con la incorporación de reservorios en la película delgada que pudieran ser usados para distribución de compuestos químicos.

**Perspectivas futuras:** los resultados presentados en esta Tesis Doctoral abren numerosos campos de desarrollo en diferentes áreas de investigación. Por un lado, la descripción de la relación entre la topografía del sustrato y el crecimiento nanocolumnar permite el uso práctico de las técnicas de litografía superficial del sustrato como técnicas efectivas de control nanoestructural de la película delgada. Tal y como hemos mostrado, incluso con un patrón topográfico regular se pueden conseguir formas complejas de crecimiento, *e. g.* estructuras periódicas en forma de cruz, de nanopilares ordenados siguiendo una geometría cuadrada o hexagonal, e incluso estructuras ordenadas de huecos. Solamente esta línea abre numerosas posibilidades en campos tecnológicos tan diversos como la plasmónica, biomedicina, microfluídica, sensorica, etc. Asimismo, la problemática del escalado completo de la geometría de ángulo oblicuo a condiciones de producción en

serie, tales como en plantas de procesado *roll-to-roll*, también representa un reto de primera magnitud. En esta Tesis Doctoral nos hemos centrado en escalar la técnica para recubrir homogéneamente una superficie de hasta 15 cm<sup>2</sup>. Sin embargo, el escalado completo nos llevaría a estudiar cómo recubrir superficies de hasta varios m<sup>2</sup>, similares a las utilizadas en plantas de producción en serie. Si bien los estudios fundamentales realizados en esta Tesis Doctoral permiten determinar las condiciones necesarias y suficientes para el crecimiento nanocolumnar, el escalado a tamaños aún más grandes implicaría añadir elementos adicionales, tales como colimadores, chimeneas, sustratos móviles, etc. Ambas líneas de trabajo aparecen como continuación natural de esta Tesis Doctoral, demandando ambas un estudio exhaustivo que podría abordarse en un futuro próximo.



# Bibliografía

- [1] K. Seshan, D. Schepis. *The handbook of Thin Film Deposition*. Elsevier. ISBN 978-0-12-812311-9 (2018).
- [2] S. Zhu, J. Cheng, Z. Qiao, J. Yang. *High temperature solid-lubricating materials: A review*. Tribology International **133**, 206-223 (2019).
- [3] S. Galie, C. García-Gutiérrez, E.M. Miguélez, C.J. Villar, F. Lombo. *Biofilms in the food industry: Health Aspects and Control Methods*. Frontiers in Microbiology **9**, 898 (2018).
- [4] R. Vassen, X. Cai, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver. *Zirconates as new materials for thermal barrier coatings*. Journal of the American Ceramic Society **83(8)**, 2023 (2000).
- [5] M. Arik, A. Bar-Cohen, S.M. You. *Enhancement of pool boiling critical heat flux in dielectric liquids by microporous coatings*. International Journal of Heat and Mass Transfer **50(5-6)**, 997 (2007).
- [6] A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, A. Palmero. *Perspectives on oblique angle deposition of thin films: from fundamentals to devices*. Progress in Materials Science **76**, 59 (2016).
- [7] García-Valenzuela, C. López-Santos, R. Álvarez, V. Rico, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero. *Structural control in porous/compact multilayer systems grown by magnetron sputtering*. Nanotechnology **28**, 465605 (2017).
- [8] J.A.Santiago. *Novel HiPIMS processes for DLC coatings. Development of novel HiPIMS processes for the deposition of DLC coatings whit enhanced tribomechanical performance*. Doctoral Thesis (2020).
- [9] D.M.Cunha and M. Huijben. M. *Lithium-based vertically aligned nanocomposites for three-dimensional solid-state batteries*. MRS Bulletin **46**, 152-158 (2021).
- [10] A. García-Valenzuela, C. López-Santos, V. Rico, R. Álvarez, A. Palmero, A.R. González-Elipe. *Environmentally tight TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> porous 1D-photonic structures*. Advanced Materials & Interfaces **6**, 1801212 (2019).
- [11] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G.B: Thompson, E. Barthel, G.L. Doll, C.E. Murray, C.H. Stoessel, L. Martínu. *Stress in thin films and coatings: current status, challenges and prospects*. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films **36(2)**, 020801 (2018).
- [12] Z.-G. Gu, J. Zhang. *Epitaxial growth and applications of oriented metal-organic framework thin films*. Coordination Chemistry Reviews **378**, 513 (2019).
- [13] Stunning free images & royalty free stock. Disponible en: <https://pixabay.com/> (último acceso en febrero de 2022).
- [14] J.R. Roth. *Industrial Plasma Engineering. Volume 2: Applications to nonthermal plasma processing*. Institute of Physics Publishing. ISBN: 0 7503 0544 4 (2001).
- [15] R.K. Waits. *Planer magnetron sputtering. Thin Film Processes*. J.L. Vossen&W.Kern Ch II-4, 131-73. ISBN 0-12-728250-5 (1978). Edinson`s vacuum coating patents AVS Newsletter May/June, 18-19 (1997).

- [16] NACE International. Assessment of the global cost of corrosion. Disponible en: <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx> (último acceso en febrero de 2022).
- [17] Fortune Business Insights. Nanocoatings Marke Size, Share & COVID-19 Impact Analysis. Disponible en: <https://www.fortunebusinessinsights.com/nanocoatings-market-105023> (último acceso en febrero de 2022).
- [18] J. Rogers, Y. Huang, O.G. Schmidt, D.H. Gracias. *Origami MEMS and NEMS*. MRS Bulletin **41(2)**, 123 (2016).
- [19] S.-W Hwang, D.-H. Kim, H. Tao, T.-I. Kim, S. Kim, K. J. Yu, B. Panilatitis, J.-W Jeong, J.-K Song, F.G. Omenetto. *Materials and fabrication processes for transient and bioresobable high-performance electronics*. Advanced Functional Materials **23(33)**, 4087 (2013).
- [20] N. Yu, F. Capasso. *Flat optics with designer metasurfaces*. Nature Materials **13(2)**, 139 (2014).
- [21] J.J. Richardson, M. Björnmalm, F. Caruso. *Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms*. Science **348(6233)**, 2491 (2015).
- [22] J. Yang, D. Uan, T.S. Jones. *Molecular Template Growth and Its Applications in Organic Electronics and Optoelectronics*. Chemical Reviews **115(11)**, 5570 (2015).
- [23] Y. Chen, M. He, J. Peng, Y. Sun, Z. Liang. *Structure and growth control of organic-inorganic halide perovskites for optoelectronics: from polycrystalline films to single crystals*. Advanced Science **3(4)**, 1500392 (2016).
- [24] M.F.L. de Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, A.J. Hart. *Carbon nanotubes: present and future commercial applications*. Science **339(6119)**, 535 (2013).
- [25] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi. *Thin Film Materials Technology: Sputtering of compound materials*. Elsevier Inc. Chapter: Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials. ISBN: 978-081551931-7 (2004).
- [26] H. Chatham. *Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates*. Surface and Coatings Technology **78(1-3)**, 1 (1996).
- [27] C.G. Granqvist. *Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices*. Thin Solid Films **564**, 1 (2014).
- [28] Izquierdo-Barba, J.M. García-Martín, R. Álvarez, A. Palmero, J. Esteban, C. Pérez-Jorge, D. Arcos, M. Vallet-Regi. *Nanocolumnar coatings with selective behaviour towards osteoblast and Staphylococcus aureus proliferation*. Acta Biomaterialia **15**, 20 (2015).
- [29] D. Berman, A. Ardemir, A.V. Sumant. *Approaches for Achieving Superlubricity in Two-Dimensional Materials*. ACS Nano **12(3)**, 2122 (2018).
- [30] T. Ibatan, M.S. Uddin, M.A.K. Chowdhury. *Recent Development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders*. Surface and Coatings Technology **272**, 102 (2015).
- [31] J.M. Albella. *Capas delgadas y modificación superficial de materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. ISBN: 978-84-00-10438-2 (2018).
- [32] D.R. Nicholson. *Introduction to Plasma Theory*. John Wiley & Sons Inc. ISBN: 0-471-09045-X (1983).
- [33] M. Lieberman, A. J. Lichtenberg. *Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley-Interscience. ISBN 978-0-471-72001-1 (2005).

- [34] F.F. Chen. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. Second Edition. Volume 1: Plasma Physics*. Plenum Press. ISBN: 0-306-41332-9 (1984).
- [35] J.T. Gudmundsson. *Physics and technology of magnetron sputtering discharges*. Plasma Sources Science and Technology **29**, 113001-53(2020).
- [36] J. de la Rubia, J.J. Brey. *Introducción a la mecánica estadística*. Ediciones del Castillo. ISBN: 84-219-0164-8 (1978).
- [37] C.Guyon, A.Barkallah, F.Rousseau, K.Giffard, D.Morvan, M.Tatoulian. *Deposition of cobalt oxide thin films by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) for catalytic applications*. Surface and Coatings Technology **206**, 7. 1673-1679 (2011).
- [38] ChengwuShi, Gaoyang Shi, Zhu Chen, Pengfei Yang, Min Yao. *Deposition of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films by vacuum thermal evaporation from single quaternary compound source*. Materials Letters **73**, 89-91 (2012).
- [39] M.P. Ferraz, F.J. Monteiro, D. Gião, B. León, P. González, S. Liste, J. Serra, J. Arias, M. Pérez-Amor. *CaO- $P_2O_5$  Glass-Hydroxyapatite Thin Films Obtained by Laser Ablation: Characterisation and In Vitro Bioactivity Evaluation*. Key Engineering Materials **254-256**, 347-350 (2004).
- [40] A. Méndez, M.A. Monclús, J.A. Santiago, I. Fernández-Martínez, T.C. Rojas, J. García-Molleja, M. Avella, N. Dams, M. Panizo-Laíz, J.M. Molina-Aldareguia. *Effect of Al content on the hardness and thermal stability study of AlTiN and AlTiBN coatings deposited by HiPIMS*. Surface and Coatings Technology **422**, 127513 (2021).
- [41] D. Depla, S. Mahieu (editors). *Reactive Sputter Deposition*. Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-540-76662-9 (2008).
- [42] A. Palmero, E.D. van Hattum, W.M. Arnoldbik, A.M. Vredenberg, F.H.P.M. Habraken. *Characterization of the plasma in a radio-frequency magnetron sputtering system*. Journal of Applied Physics **95(12)**, 7611 (2004).
- [43] K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera. *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS. 2nd edition*. ISBN: 9781437734843 (2012).
- [44] K. Strickmans, R. Schelfhout, D. Depla. *Tutorial: Hysteresis during the reactive magnetron sputtering process*. Journal of Applied Physics **124**, 241101 (2018).
- [45] R. Álvarez, A. García-Valenzuela, V. Rico, J.M. García-Martín, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, A. Palmero. *Kinetic Energy-Induced Growth Regimes of Nanocolumnar Ti Thin Films Deposited by Evaporation and Magnetron Sputtering*. Nanotechnology **30**, 475603 (2019).
- [46] R. Álvarez, C. López-Santos, F. J. Ferrer, V. Rico, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, A. Palmero. *Modulating Low Energy Ion Plasma Fluxes for the Growth of Nanoporous Thin Films*. Plasma Processes and Polymers **12**, 719 (2015).
- [47] J. F. Ziegler, SRIM (2013). Disponible en: <https://www.srim.org> (último acceso en febrero de 2022).
- [48] J. M. García-Martín, R. Álvarez, P. Romero-Gómez, A. Cebollada, A. Palmero. *Tilt angle control of nanocolumns grown by glancing angle sputtering at variable argon pressures*. Applied Physics Letters **97**, 173103 (2010).

- [49] R. Álvarez, J.M. García-Martín, M.C. López-Santos, V. Rico, F.J. Ferrer, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, A. Palmero. *On the Deposition Rates of Magnetron Sputtered Thin Films at Oblique Angles*. Plasma Processes and Polymers **11**, 571 (2014).
- [50] R. Álvarez, P. Romero-Gómez, J. Gil-Rostra, J. Cotrino, F. Yubero, A. Palmero, A.R. González-Elipe. *On the microstructure of thin films grown by an isotropically directed deposition flux*. Journal of Applied Physics **108**, 064316 (2010).
- [51] J. A. Thornton. *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology **11**, 666 (1974).
- [52] J. A. Thornton. *Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology **12**, 830 (1975).
- [53] A. Siad, A. Besnard, C. Nouveau, P. Jacquet. *Critical angles in DC magnetron glad thin films*. Vacuum **131**, 305 (2016).
- [54] K. van Aeken, SIMTRA. Disponible en: <https://www.draft.ugent.be> (último acceso en febrero de 2022).
- [55] K. van Aeken, S. Mahieu, D. Depla. *The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: A Monte Carlo simulation*. Journal of Applied Physics **41**, 205307 (2008).
- [56] R. Álvarez, P. Romero-Gómez, J. Gil-Rostra, J. Cotrino, F. Yubero, A.R. González-Elipe, A. Palmero. *Growth of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering and PECVD by the incorporation of non-directional deposition fluxes*. Physica Status Solidi A **210(4)**, 796 (2013).
- [57] A. Palmero, H. Rudolph, F.H.P.M. Habraken. *Generalized Keller-Simmons Formula for Nonisothermal plasma-assisted sputtering depositions*. Applied Physics Letters **89**, 211501 (2006).
- [58] R. Álvarez, J.M. García-Martín, M. Macías-Montero, L. González-García, J.C. González, V. Rico, J. Perlich, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero. *Growth regimes of porous gold thin films deposited by magnetron sputtering at oblique incidence: from compact to columnar microstructures*. Nanotechnology **24**, 045604 (2013).
- [59] A. García-Valenzuela, R. Álvarez, J.P. Espinos, V. Rico, J. Gil-Rostra, A. Palmero, A.R. González-Elipe. *SiO<sub>x</sub> by magnetron sputtered revisited: tailoring the photonic properties of multilayers*. Applied Surface Science **488**, 791 (2019).
- [60] M. Martín, P. Salazar, R. Álvarez, A. Palmero, C. López-Santos, J.L. González-Mora, A.R. González-Elipe. *Cholesterol biosensing with a polydopamine-modified nanostructured platinum electrode prepared by oblique angle physical vacuum deposition*. Sensors and Actuators B: Chemical **240**, 37–45 (2017).
- [61] J.J. Steele, G.A. Fitzpatrick, M.J. Brett. *Capacitive humidity sensors with high sensitivity and subsecond response times*. IEEE Sensors Journal **7(6)**, 955 (2007).
- [62] M.R. Kupsta, M.T. Taschuk, M.J. Brett, J.C. Sit. *Reactive ion etching of columnar nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films for modified relative humidity sensor response time*. IEEE Sensors Journal **9(12)**, 1979 (2009).

- [63] M.T. Taschuk, J.J. Steele, A.C. van Popta, M.J. Brett. *Photocatalytic regeneration of interdigitated capacitor relative humidity sensors fabricated by glancing angle deposition*. Sensors and Actuators B: Chemical **134(2)**, 666 (2008).
- [64] J.J. Steele, M.T. Taschuk, M.J. Brett. *Nanostructured metal oxide thin films for humidity sensors*. IEEE Sensors Journal **8(8)**, 1422 (2008).
- [65] N.A. Beckers, M.T. Taschuk, M.J. Brett. *Selective room temperature nanostructured thin film alcohol sensor as a virtual sensor array*. Sensors and Actuators B: Chemical **176**, 1096 (2013).
- [66] J.K. Kwan, J.C. Sit. *High sensitivity Love-wave humidity sensors using glancing angle deposited thin films*. Sensors and Actuators B: Chemical **173**, 164 (2012).
- [67] J.K. Kwan, J.C. Sit. *Acoustic wave liquid sensors enhanced with glancing angle-deposited thin films*. Sensors and Actuators B: Chemical **181**, 715 (2013).
- [68] M. Oliva-Ramírez, L. González-García, J. Parra-Barranco, F. Yubero, A. Barranco, A.R. González-Elipe. *Liquids Analysis with Optofluidic Bragg Microcavities*. ACS Applied Materials and Interfaces **5**, 6743 (2013).
- [69] Y. Rahmawan, H. Yoon, M.W. Moon, H.G. Jeong, K.Y. Suh. *Janus-faced micro and nanopillars for geometry and surface chemistry controllable bioinspired dry adhesives*. Journal of Adhesion Science and Technology **28(3-4)**, 367 (2012).
- [70] W.J. Khudhayer, R. Sharma, T. Karabacak. *Hydrophobic metallic nanorods with Teflon nanopatches*. Nanotechnology **20**, 275302 (2009).
- [71] G.K. Kannarpady, K.R. Khedir, H. Ishihara, J. Woo, O.D. Oshin, S. Trigwell, C. Ryerson, A.S. Biris. *Controlled Growth of Self-Organized Hexagonal Arrays of Metallic Nanorods Using Template-Assisted Glancing Angle Deposition for Superhydrophobic Applications*. ACS Applied Materials & Interfaces **3**, 2332 (2011).
- [72] M. Macías-Montero, A. Borrás, R. Álvarez, A.R. González-Elipe. *Following the Wetting of One-Dimensional Photoactive Surfaces*. Langmuir **28**, 15047 (2012).
- [73] T. Fujii, Y. Aoki, H. Habazaki. *Fabrication of Super-Oil-Repellent Dual Pillar Surfaces with Optimized Pillar Intervals*. Langmuir **27**, 11752 (2011).
- [74] A. Vitrey, R. Álvarez, A. Palmero, M.U. González, J.M. García-Martín. *Fabrication of black-gold coatings by glancing angle deposition with sputtering*. Beilstein Journal of Nanotechnology **8**, 434 (2017).
- [75] M.S. Rodrigues, D. Costa, R.P. Domingues, M. Apreutesei, P. Pedrosa, N. Martín, V.M. Correlo, R.L. Reis, E. Alves, N.P. Barradas, P. Sampaio, J. Borges, F. Vaz. *Optimization of nanocomposite Au/TiO<sub>2</sub> thin films towards LSPR optical-sensing*. Applied Surface Science **438**, 74 (2018).
- [76] A. von Bohlen, R. Klockenkämper. *Parasitic ion-implantation produced by a Kaufman-type ion source used for planar etching of surfaces*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **382**, 1975–1980 (2005).
- [77] M.A. Verschuuren. *Substrate Conformal Imprint Lithography for Nanophotonics*. Ph.D. Thesis Utrecht University. ISBN 978-90-74445-93-1 (2010).
- [78] J.B. Pawley (editor). *Handbook of Biological Confocal Microscopy (3rd ed.)*. Berlin: Springer. ISBN 0-387-25921-X (2006).

- [79] V. Darrort, M. Troyon, J. Ebothe, C. Bissieux, C. Nicollin. *Quantitative study by atomic-force microscopy and spectrophotometry of the roughness and brightness of electrodeposited nickel in the presence of additives*. Thin solid films. **265 (1-2)**, 52-57 (1995).
- [80] D. Nečas, P. Klapetek. *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*. Open Physics **10 (1)**, 181-188 (2012).
- [81] A. García-Valenzuela, S. Muñoz-Piña, G. Alcalá, R. Álvarez, B. Lacroix, A.J. Santos, J. Cuevas-Maraver, V. Rico, R. Gago, L. Vázquez, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero. *Growth of nanocolumnar thin films on patterned substrates at oblique angles*. Plasma Process Polymers 16(2), 1800135 (2018).
- [82] S. Muñoz-Piña, A.M. Alcaide, B. Limones-Ahijón, M. Oliva-Ramírez, V. Rico, G. Alcalá, M. U. González, J.M. García-Martín, R. Álvarez, D. Wang, P. Schaaf, A. R. González-Elipe, A. Palmero. *Thin Film Nanostructuring by Surface Patterning at Oblique Angles*. Surface & Coatings Technology (accepted for publication, 2021).
- [83] M. Pelliccione and T.-M. Lu. *Evolution of Thin Film Morphology*. Springer-Verlag, Berlin. ISBN 978-1441925800 (2008).
- [84] A. L. Barabási and H. E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, Cambridge, England (1995).
- [85] M. Castro, R. Gago, R. Cuerno, J. Muñoz-García, L. Vázquez. *Stress-induced solid flow drives surface nanopatterning of silicon by ion-beam irradiation*. Physical Review B **86**, 214107 (2012).
- [86] J. Muñoz-García, L. Vázquez, M. Castro, R. Gago, A. Redondo-Cubero, A. Moreno-Barrado, R. Cuerno. *Self-organized nanopatterning of silicon surfaces by ion beam sputtering*. Materials Science and Engineering: R: Reports **86**, 1 (2014).
- [87] D. Nečas, P. Klapetek. *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*. Cent. Eur. J. Phys. **10**, 181 (2012).
- [88] R. Wenninger, R. Albanese, R. Ambrosino, F. Arbeiter, J. Aubert, C. Bachmann, L. Barbato, T. Barrett, M. Beckers, W. Biel, L. Boccaccini, D. Carralero, D. Coster, T. Eich, A. Fasoli, G. Federici, M. Firdaouss, J. Graves, J. Horacek, M. Kovari, S. Lanthaler, V. Loschiavo, C. Lowry, H. Lux, G. Maddaluno, F. Maviglia, R. Mitteau, R. Neu, D. Pfefferle, K. Schmid, M. Siccinio, B. Sieglin, C. Silva, A. Snicker, F. Subba, J. Varje, H. Zohm. *The DEMO wall load challenge*. Nuclear Fusion **57**, 046002 (2017).
- [89] Lipschultz, X. Bonnin, G. Counsell, A. Kallenbach, A. Kukushkin, K. Krieger, A. Leonard, A. Loarte, R. Neu, R.A. Pitts, T. Rognlien, J. Roth, C. Skinner, J.L. Terry, E. Tsitrone, D. Whyte, S. Zweben, N. Asakura, D. Coster, R. Doerner, R. Dux, G. Federici, M. Fenstermacher, W. Fundamenski, P. Ghendrih, A. Herrmann, J. Hu, S. Krasheninnikov, G. Kirnev, A. Kreter, V. Kurnaev, B. LaBombard, S. Lisgo, T. Nakano, N. Ohno, H.D. Pacher, J. Paley, Y. Pan, G. Pautasso, V. Philipps, V. Rohde, D. Rudakov, P. Stangeby, S. Takamura, T. Tanabe, Y. Yang and S. Zhu. *Plasma-surface interaction, scrape-off layer and divertor physics: implications for ITER*. Nuclear Fusion **47**, 1189 (2007).
- [90] M. Rieth, S.L. Dudarev, S.M. González de Vicente, J. Aktaa, T. Ahlgren, S. Antusch, D.E.J. Armstrong, M. Balden, N. Baluc, M.-F. Barthe, W.W. Basuki, M. Battabyal, C.S. Becquart, D.

- Blagoeva, H. Boldyryeva, J. Brinkmann, M. Celino, L. Ciupinski, J.B. Correia, A. De Backer, C. Domain, E. Gaganidze, C. García-Rosales, J. Gibson, M.R. Gilbert, S. Giusepponi, B. Gludovatz, H. Greuner, K. Heinola, T. Höschen, A. Hoffmann, N. Holstein, F. Koch, W. Krauss, H. Li, S. Lindig, J. Linke, Ch. Linsmeier, P. López-Ruiz, H. Maier, J. Matejcek, T.P. Mishra, M. Muhammed, A. Muñoz, M. Muzyk, K. Nordlund, D. Nguyen-Manh, J. Opschoor, N. Ordás, T. Palacios, G. Pintsuk, R. Pippan, J. Reiser, J. Riesch, S.G. Roberts, L. Romaner, M. Rosinski, M. Sanchez, W. Schulmeyer, H. Traxler, A. Ureña, J.G. van der Laan, L. Veleva, S. Wahlberg, M. Walter, T. Weber, T. Weitkamp, S. Wurster, M.A. Yar, J.H. You, A. Zivelongh. *Recent progress in research on tungsten materials for nuclear fusion applications in Europe*. Journal of Nuclear Materials **432(1–3)**, 482-500 (2013).
- [91] J. Roth, K. Schmid. *Hydrogen in tungsten as plasma-facing material*. Physica Scripta **2011**, 014031 (2011).
- [92] R. Parker, G. Janeschitz, H.D. Pacher, D. Post, S. Chiochio, G. Federici, P. Ladd, Iter Joint Central Team, Home Teams. *Plasma-wall interactions in ITER*. Journal of Nuclear Materials **241–243**, 1-26 (1997).
- [93] A.W. Carruthers, H. Shahmir, L. Hardwick, R. Goodall, A.S. Gandy, E.J. Pickering. *An assessment of the high-entropy alloy system VCrMnFeAl<sub>x</sub>*. Journal of Alloys and Compounds **888**, 161525 (2021).
- [94] Y. Zhai, B. Berlinger, C. Barth, C. Senatore. *Design, construction and testing of no-insulation small subscale solenoids for compact tokamaks*. Superconductor Science and Technology **34**, 105003 (2021).
- [95] R.E. Nygren, F.L. Tabarés. *Liquid surfaces for fusion plasma facing components-A critical review. Part I: Physics and PSI*. Nuclear Materials and Energy **9**, 6-21 (2016).
- [96] D.N. Ruzic, W. Xu, D. Andruczyk, M.A. Jaworski. *Lithium-metal infused trenches (LiMIT) for heat removal in fusion devices*. Nuclear Fusion **51**, 102002 (2011).
- [97] V.A. Evtikhin, I.E. Lyublinski, A.V. Vertkov, V.G. Belan, I.K. Konkashbaev, L.B. Nikandrov. *Calculation and experimental investigation of fusion reactor divertor plate and first wall protection by capillary-pore systems with lithium*. Journal of Nuclear Materials **271–272**, 396-400 (1999).
- [98] F.L. Tabarés. *Present status of liquid metal research for a fusion reactor*. Plasma Physics and Controlled Fusion **58**, 014014 (2016).
- [99] T.F. Lin, T.A. Palmer, K.C. Meinert, N.R. Murray, R. Majeski. *Capillary wicking of liquid lithium on laser textured surfaces for plasma facing components*. Journal of Nuclear Materials **433(1-3)**, 55-65 (2013).
- [100] S. Hammouti, B. Holybee, M. Christenson, M. Szott, K. Kalathiparambil, S. Stemmley, B. Jurczyk, D.N. Ruzic. *Wetting of liquid lithium on fusion-relevant materials microtextured by femtosecond laser exposure*. Journal of Nuclear Materials **508**, 237-248 (2018).
- [101] D.N. Ruzic, M. Szott, C. Sandoval, M. Christenson, P. Fflis, S. Hammouti, K. Kalathiparambil, I. Shchelkanov, D. Andruczyk, R. Stubbers, C. Joel Foster, B. Jurczyk. *Flowing liquid lithium plasma-facing components - Physics, technology and system analysis of the LiMIT system*. Nuclear Materials and Energy **12**, 1324-1329 (2017).

- [102] C-C. Lin, C-C. Hu. *Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model*. *Electrochimica Acta* **53**(8), 3356-3363 (2008).
- [103] López-Santos, R. Álvarez, A. García-Valenzuela, V. Rico, M. Loeffler, A.R. González-Elípe, A. Palmero. *Nanocolumnar association and domain formation in porous thin films grown by evaporation at oblique angles*. *Nanotechnology* **27**, 395702 (2016).
- [104] R. Álvarez, A. Palmero. *Software IDUN for determination of domains in an image*. (2016). Disponible en: <https://nanoscops.icms.us-csic.es/software/idun/> (último acceso en febrero de 2022).
- [105] A.I. Pereira, P. Pérez, S.C. Rodrigues, A. Mendes, L.M. Madeira, C.J. Tavares. *Deposition of Pd–Ag thin film membranes on ceramic supports for hydrogen purification/separation*. *Materials Research Bulletin*. **61**, 528–533 (2015).
- [106] A. Gutiérrez, G. Domínguez-Cañizares, J.A. Jiménez, I. Preda, D. Díaz-Fernández, F. Jiménez-Villacorta, G.R. Castro, J. Chaboy, L. Soriano. *Hexagonally-arranged-nanoporous and continuous NiO films with varying electrical conductivity*. *Applied Surface Science* **276**, 832-837 (2013).
- [107] J. Wang, H. Wang, J. Xie, A. Yang, A. Pei, C.-L. Wu, F. Shi, Y. Liu, D. Lin, Y. Gong, Y. Cui. *Fundamental study on the wetting property of liquid lithium*. *Energy Storage Materials* **14**, 345-350 (2018).
- [108] P. Fiflis, A. Press, W. Xu, D. Andruczyk, D. Curreli, D.N. Ruzic. *Wetting properties of liquid lithium on select fusion relevant surfaces*. *Fusion Engineering and Design* **89**(12), 2827-2832 (2014).
- [109] X. Sun, S. Xiao, H. Deng, W. Hu. *Molecular dynamics simulation of wetting behaviors of Li on W surfaces*. *Fusion Engineering and Design* **117**, 188-193 (2017).
- [110] S.D. Puckett, E. Taylor, T. Raimondo, T.J. Webster. *The relationship between the nanostructure of titanium surfaces and bacterial attachment*. *Biomaterials* **31**, 706 (2010).
- [111] Z. Jahed, P. Lin, B.B. Seo, M.S. Verma, F.X. Gu, T.Y. Tsui, M.R. Mofrad. *Responses of Staphylococcus aureus bacterial cells to nanocrystalline nickel nanostructures*. *Biomaterials* **35**, 4249 (2014).
- [112] T.J. Webster, J.U. Ejiófor. *Increased osteoblast adhesion on nanophase metals: Ti, Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, and CoCrMo*. *Biomaterials* **25**, 4731 (2004).
- [113] P.T. De Oliveira, S.F. Zalzal, M.M. Beloti, A.L. Rosa, A. Nanci. *Enhancement of in vitro osteogenesis on titanium by chemically produced nanotopography*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **80**, 554 (2007).
- [114] M. Kazemzadeh-Narbat, B.F. Lai, C. Ding, J.N. Kizhakkedathu, R.E. Hancock, R. Wang. *Multilayered coating on titanium for controlled release of antimicrobial peptides for the prevention of implant-associated infections*. *Biomaterials* **34**, 5969 (2013).
- [115] S. Mei, H. Wang, W. Wang, L. Tong, H. Pan, C. Ruan, Q. Ma, M. Liu, H. Yang, L. Zhang et al. *Antibacterial effects and biocompatibility of titanium surfaces with graded silver incorporation in titania nanotubes*. *Biomaterials* **35**, 4255 (2014).
- [116] H. Cheng, W. Xiong, Z. Fang, H. Guan, W. Wu, Y. Li, Y. Zhang, M.M. Álvarez, B. Gao, K. Huo et al. *Strontium (Sr) and silver (Ag) loaded nanotubular structures with combined osteoinductive and antimicrobial activities*. *Acta Biomaterialia* **31**, 388 (2016).

- [117] C.M. Bhadra, V.K. Truong, V.T.H. Pham, M. Al Kobaisi, G. Seniutinas, J.Y. Wang, S. Juodkazis, R.J. Crawford, E.P. Ivanova. *Antibacterial titanium nano-patterned arrays inspired by dragonfly wings*. Scientific Reports **5**, 16817 (2015).
- [118] S. Bagherifard, D.J. Hickey, A.C. de Luca, V.N. Malheiro, A.E. Markaki, M. Guagliano, T.J. Webster. *The influence of nanostructured features on bacterial adhesion and bone cell functions on severely shot peened 316L stainless steel*. Biomaterials **73**, 185 (2015).
- [119] D.M. Cruz, M.U. González, W. Tien-Street, M.F. Castro, A.V. Crua, I. Fernández-Martínez, L. Martínez, Y. Huttel, T.J. Webster, J.M. García-Martín *et al.* *Synergic antibacterial coatings combining titanium nanocolumns and tellurium nanorods*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine **17**, 36 (2019).
- [120] A. Anders. *Plasma and ion sources in large area coating: A review*. Surface&Coatings Technology **200**, 1893 (2005).
- [121] A. Walter, D. Sigumonrong, T. El-Raghy, J. Schneider. *Towards large area deposition of Cr<sub>2</sub>AlC on steel*. Thin Solid Films **515**, 389 (2006).
- [122] U. Betz, M.K. Olsson, J. Marthy, M. Escolá, F. Atamny. *Thin films engineering of indium tin oxide: Large area flat panel displays application*. Surface&Coatings Technology **200**, 5751 (2006).
- [123] J.-H Choi, Y.-M Kim, Y.-W Park, T.-H Park, J.W. Jeong, H.-J Choi, E.H. Song, J.-W Lee, C.-H Kim, B.-K Ju. *Highly conformal SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminate gas-diffusion barriers for large-area flexible electronics applications*. Nanotechnology **21**, 475203 (2010).
- [124] J. Ollitrault, N. Martín, J.-Y Rauch, J.-B Sánchez, F. Berger. *Improvement of ozone detection with GLAD WO<sub>3</sub> films*. Materials Letters **155**, 1 (2015).
- [125] Sengstock, M. Lopian, Y. Motemani, A. Borgmann, C. Khare, P.J.S. Buenconsejo, T.A. Schildhauer, A. Ludwig, M. Köller. *Structure-related antibacterial activity of a titanium nanostructured surface fabricated by glancing angle sputter deposition*. Nanotechnology **25**, 195101 (2014).
- [126] Y.J. Yoo, J.H. Lim, G.J. Lee, K.I. Jang, Y.M. Song. *Ultra-thin films with highly absorbent porous media fine-tunable for coloration and enhanced color purity*. Nanoscale **9**, 2986 (2017).
- [127] Y. Liu, Y. Zhao, Y. Feng, J. Shen, X. Liang, J. Huang, J. Min, L. Wang, W. Shi. *The influence of incident angle on physical properties of a novel back contact prepared by oblique angle deposition*. Applied Surface Science **363**, 252 (2016).
- [128] B. Polat, O. Keles. *The effect of copper coating on nanocolumnar silicon anodes for lithium ion batteries*. Thin Solid Films **589**, 543 (2015).
- [129] V. Godinho, P. Moskovkin, R. Álvarez, J. Caballero-Hernández, R. Schierholz, B. Bera, J. Demarche, A. Palmero, A. Fernández, S. Lucas. *On the formation of the porous structure in nanostructured a-Si coatings deposited by dc magnetron sputtering at oblique angles*. Nanotechnology **25**, 355705 (2014).
- [130] R. Schierholz, B. Lacroix, V. Godinho, J. Caballero-Hernández, M. Duchamp, A. Fernández. *STEM-EELS analysis reveals stable high-density He in nanopores of amorphous silicon coatings deposited by magnetron sputtering*. Nanotechnology **26**, 75703 (2015).

- [131] A. García-Valenzuela, R. Álvarez, V. Rico, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, A. Palmero. *Growth of nanocolumnar porous TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering using particle collimators*. Surface & Coatings Technology **343**, 172 (2018).
- [132] K.M. Krause, M.T. Taschuk, M.J. Brett. *Glancing angle deposition on a roll: Towards high-throughput nanostructured thin films*. Journal of Vacuum Science and Technology A **31**, 31507 (2013).
- [133] N. Ziegler, C. Sengstock, V. Mai, T.A. Schildhauer, M. Köller, A. Ludwig, *Glancing-Angle Deposition of Nanostructures on an Implant Material Surface*. Nanomaterials **9**, 60 (2019).
- [134] V.T.H. Pham, V.K. Truong, A. Orłowska, S. Ghanaati, M. Barbeck, P. Booms, A. J. Fulcher, C.M. Bhadra, R. Buividas, V. Baulin *et al.* *Race for the Surface: Eukaryotic Cells Can Win*. ACS Applied Materials&Interfaces **8**, 22025 (2016).
- [135] R. Álvarez, J.M. García-Martín, A. García-Valenzuela, M. Macías-Montero, F.J. Ferrer, J. Santiso, V. Rico, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero. *Nanostructured Ti thin films by magnetron sputtering at oblique angles*. Journal of Physics D: Applied Physics **49**, 045303 (2016).
- [136] Izquierdo-Barba, L. Santos-Ruiz, J. Becerra, M.J. Feito, D. Fernández-Villa, M.C. Serrano, I. Díaz-Güemes, B. Fernández-Tomé, S. Enciso, F.M. Sánchez-Margallo *et al.* *Synergistic effect of Silydroxyapatite coating and VEGF adsorption on Ti6Al4V-ELI scaffolds for bone regeneration in an osteoporotic bone environment*. Acta Biomaterialia **83**, 456 (2019).
- [137] J. Dervaux, P.-A. Cormier, P. Moskovkin, O. Douheret, S. Konstantinidis, R. Lazzaroni, S. Lucas, R. Snyders. *Synthesis of nanostructured Ti thin films by combining glancing angle deposition and magnetron sputtering: A joint experimental and modeling study*. Thin Solid Films **636**, 644 (2017).
- [138] J.C. Stover. *Optical Scattering: Measurement and Analysis*. SPIE Optical Engineering Press: Bellingham, WA, USA. ISBN: 9781628418408 (2012).
- [139] R. Ji, M. Hornung, M.A. Verschuuren, R. van de Laar, J. van Eekelen, U. Plachetka, M. Moeller, C. Moormann. *UV enhanced substrate conformal imprint lithography (UV-SCIL) technique for photonic crystals patterning in LED manufacturing*. Microelectronic Engineering **87(5-8)**, 963 (2010).
- [140] Wang, R. Ji, P. Schaaf. *Formation of precise 2D Au particle arrays via thermally induced wetting on pre-patterned substrates*. Beilstein J. Nanotechnol **2**, 318 (2011).

# Anexo - Publicaciones

Los resultados científicos desarrollados en esta Tesis Doctoral se basan en los publicados en los siguientes artículos:

- R. Álvarez, **S. Muñoz-Piña**, M.U. González, I. Izquierdo-Barba, A. Palmero, M. Vallet-Regi, A. R. González-Elipe, J. M. García-Martín. *Antibacterial Nanostructured Ti Coatings by Magnetron Sputtering: From Laboratory Scales to Industrial Reactors*. *Nanomaterials* **9**, 1217 (2019).
- A. García-Valenzuela, **S. Muñoz-Piña**, G. Alcalá, R. Álvarez, B. Lacroix, A. J. Santos, J. Cuevas-Maraver, V. Rico, R. Gago, L. Vázquez, J. Cotrino, A.R. González-Elipe, A. Palmero. *Growth of nanocolumnar thin films on patterned substrates at oblique angles*. *Plasma Processes and Polymers* **16**, e1800135 (2019).
- **S. Muñoz-Piña**, A. García-Valenzuela, E. Oyarzábal, J. Gil-Rostra, V. Rico, G. Alcalá, R. Álvarez, F.L. Tabarés, A. Palmero, A.R. González-Elipe. *Wetting and spreading of liquid lithium onto nanocolumnar tungsten coatings tailored through the topography of stainless steel substrates*. *Nuclear Fusion* **60**, 126033 (2020).
- **S. Muñoz-Piña**, A.M. Alcaide, B. Limones-Ahijón, M. Oliva-Ramírez, V. Rico, G. Alcalá, M. U. González, J.M. García-Martín, R. Álvarez, D. Wang, P. Schaaf, A. R. González-Elipe, A. Palmero. *Thin Film Nanostructuring at Oblique Angles by Substrate Patterning*. *Surface & Coatings Technology* **436**, 128293 (2022).



La presente Tesis Doctoral con Mención de Doctorado Industrial ha sido financiada por la Consejería de Educación e Investigación de la Comunidad de Madrid bajo el proyecto IND2017/IND-7668.



