



BLOQUE II. OPERACIONES SECUNDARIAS

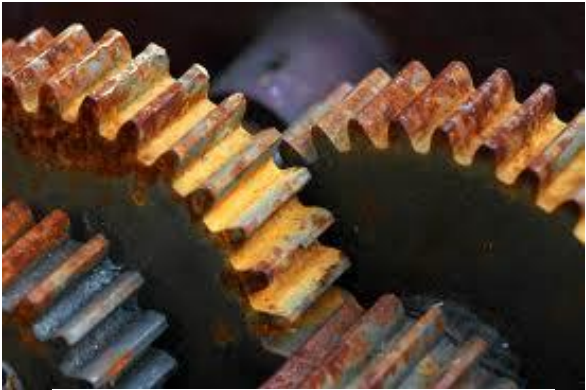
Tema 6. Ingeniería de Superficies





APLICACIONES

Necesidad de la tecnología de superficies



Fenómenos físicos

Calor: daños térmicos

Desgaste

Fractura y fatiga

Creep

Radiactividad

Fenómenos químicos

Corrosión

Solvatación

Reacción con solventes orgánicos

Fenómenos biológicos

Degradación por elementos biológicos.



APLICACIONES

Necesidad de la tecnología de superficies



Fenómenos combinados

Corrosión a alta temperatura

Corrosión-fractura

Corrosión-desgaste

Daño foto-químico

Desgaste y fractura de biomateriales

Coste por degradación de materiales: 100 billones a 1 trillón \$



SECTORES TECNOLÓGICOS

Aplicaciones según los sectores tecnológicos

SECTOR INDUSTRIAL	APLICACIONES
Automoción	<ul style="list-style-type: none">• Recubrimientos embellecedores en componentes de automóvil.• Recubrimientos duros de piezas móviles del motor, etc.
Mecánico	<ul style="list-style-type: none">• Recubrimientos duros para herramientas de corte (brocas, fresas, etc.).• Útiles de moldeo y conformación de piezas, acuñado de moneda, etc.• Recubrimientos tribológicos para piezas móviles (bombas y compresores, maquinaria textil, etc.).
Saneamiento y útiles domésticos	<ul style="list-style-type: none">• Metalización de grifos, tuberías, pomos y tiradores de puertas, etc.
Construcción	<ul style="list-style-type: none">• Recubrimientos térmicos y ópticos para vidrios.



SECTORES TECNOLÓGICOS

Aplicaciones según los sectores tecnológicos

SECTOR INDUSTRIAL	APLICACIONES
Microelectrónica, fotónica y óptica	<ul style="list-style-type: none"> • Capas activas, pasivas y de protección en componentes. • Recubrimientos antirreflectantes, anti-humedad, etc. para lentes, visores, espejos, ventanas etc. • Capas activas y funcionales en discos ópticos.
Dispositivos magnéticos	<ul style="list-style-type: none"> • Capas magnéticas para discos duros, etiquetas magnéticas, etc.
Juguetería y bisutería	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos protectores y decorativos.
Alimentación	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos para empaquetamiento de alimentos y botellas de líquidos para evitar la difusión de la humedad, acción de la luz, etc.
Otros	<ul style="list-style-type: none"> • Sector de biomateriales e implantes • Sensores



APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES

Modificación de propiedades superficiales

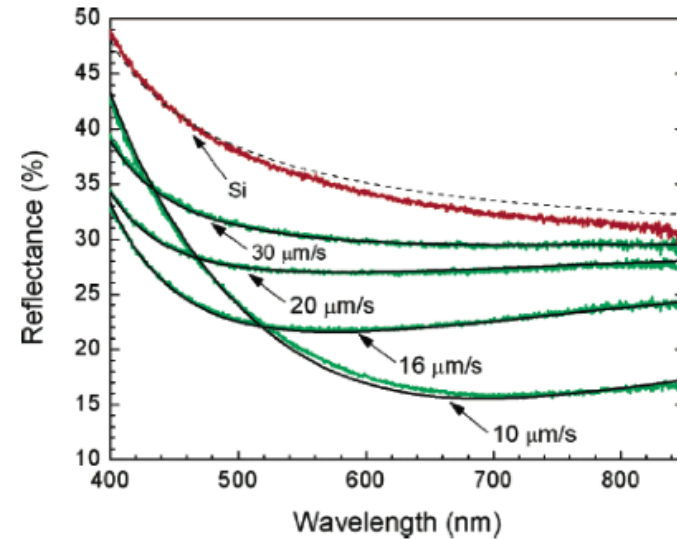
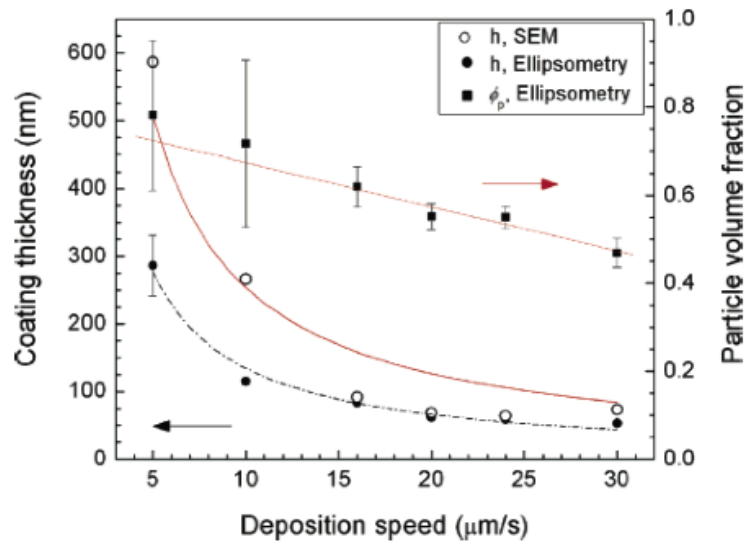
PROPIEDADES		MATERIALES EMPLEADOS
MECÁNICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia al desgaste • Reducción de la fricción 	<ul style="list-style-type: none"> • C(diamante), BN, SiC, TiN, Al₂O₃, SiO₂ • C(grafito), MoS₂, Ag, Pt
QUÍMICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Protección a la corrosión • Pasivación, membranas 	<ul style="list-style-type: none"> • Al₂O₃, SiO₂, Si₃N₄, Cr₂O₃ • SiO₂, Si₃N₄, TiO₂
ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Capas conductoras y superconductoras • Capas semiconductoras • Capas aislantes • Capas ferroeléctricas • Capas magnéticas 	<ul style="list-style-type: none"> • Si(poli), Al, Cu, In₂O₃, TiSi₂, YBaCuO • Si, GaAs • SiO₂, Si₃N₄, SiO_xN_y, Ta₂O₅ • Titanatos, Niobatos • Fe, Fe/Co, Fe₂O₃
ÓPTICAS Y OPTOELECTRÓNICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Capas selectivas • Guías de onda de luz • Detectores y emisores • Dispositivos electro-ópticos 	<ul style="list-style-type: none"> • CdS, BaF₂/ZnS • SiO₂, Si₃N₄, TiO₂ • GaAs, InGaAs, InSb, HgCdTe • LiNbO₃, BaTiO₃, KTiPO₄
OTRAS	<ul style="list-style-type: none"> • Sensores • Capas decorativas • Protección térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • SiO₂, SnO₂, ZrO₂ • Al, Cr, TiN, Au • ZrO₂, MgO, MgAl₂O₄, Ca₂Si₄



TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES

Modificación de propiedades superficiales

Dependencia de las propiedades de los parámetros de la capa superficial

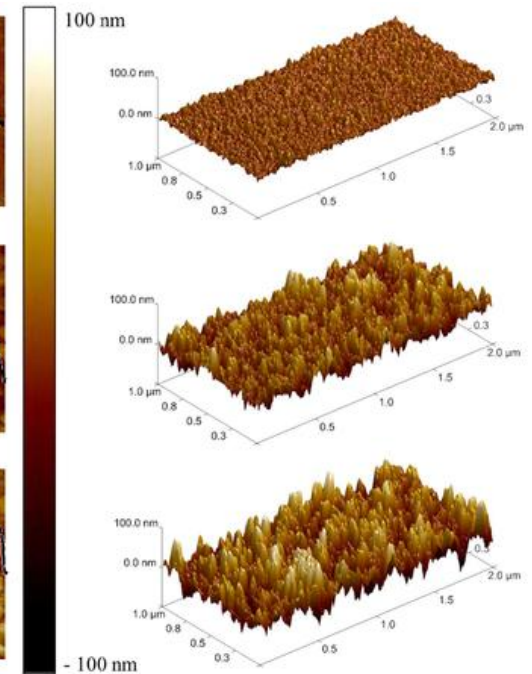
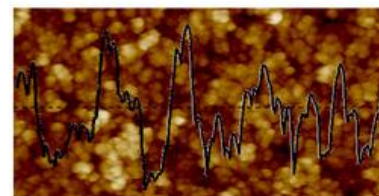
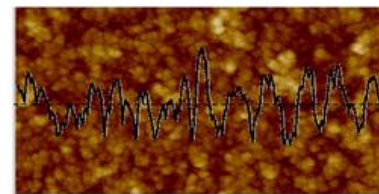
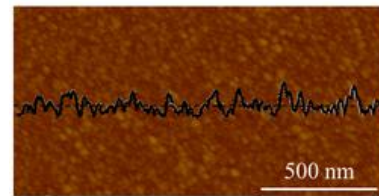
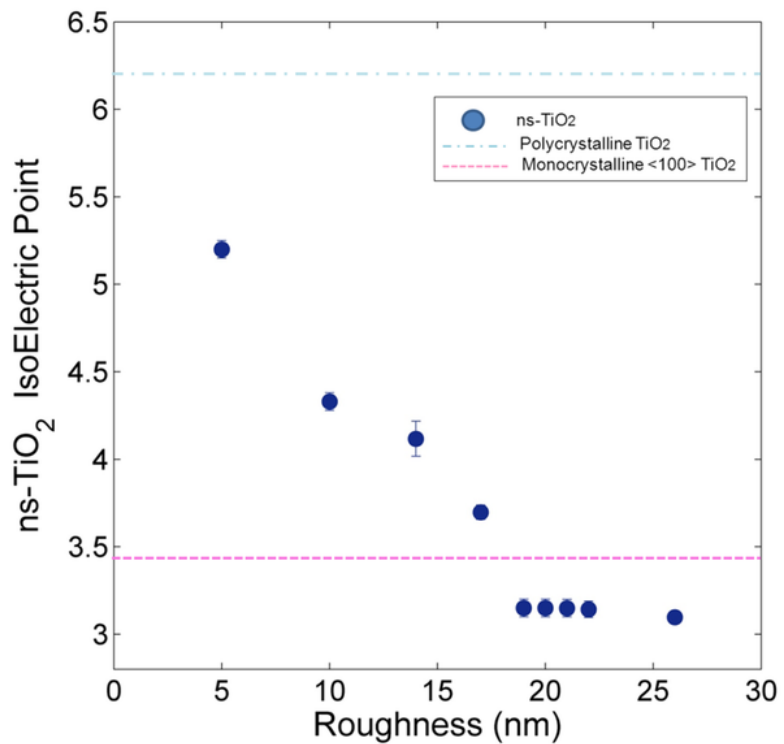




APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES

Modificación de propiedades superficiales

1. Reactividad catalítica superficial



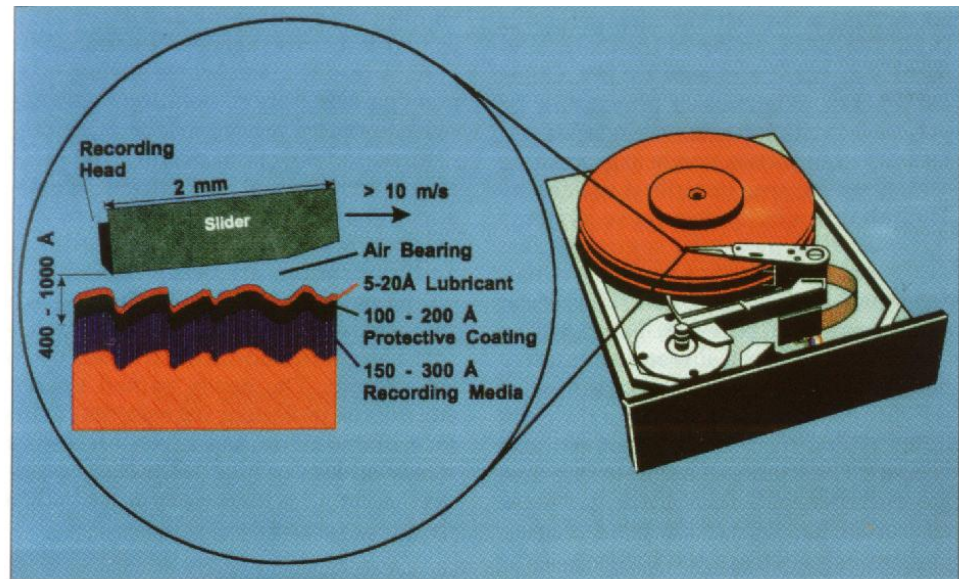
Borghi F et al. 2013



APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES

Modificación de propiedades superficiales

1. Reactividad catalítica superficial
2. Control de la dureza y el rozamiento superficial





APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES

Modificación de propiedades superficiales

1. Reactividad catalítica superficial
2. Control de la dureza y el rozamiento superficial
3. Formación de capas de adhesión
4. Control micro/nano-estructural de la superficie: interacciones de Van der Waals
5. Superficies hidrofóbicas/ hidrofílicas

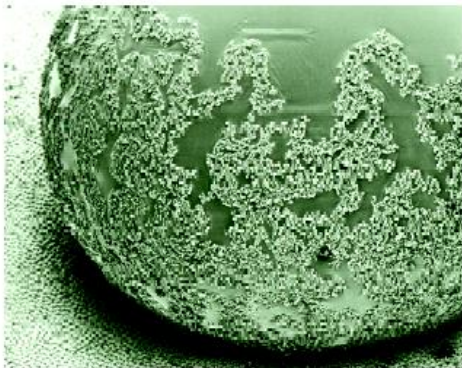


Fig. 2. The pristine leaves of the lotus plant have inspired studies into the superhydrophobic mechanism of self-cleaning. (Credit: BASF.)



Estructura de la hoja de loto:
Pequeños gránulos de 5-10 μm de alto, separados unos 10-15 μm cubiertos por una serie de cristalitos de naturaleza hidrofóbica de 1 nm de diámetro



APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES

Modificación de propiedades superficiales

1. Reactividad catalítica superficial
2. Control de la dureza y el rozamiento superficial
3. Formación de capas de adhesión
4. Control micro/nano-estructural de la superficie: interacciones de Van der Waals
5. Superficies hidrofóbicas/ hidrofílicas

Factores controlantes del ángulo de contacto:

- a) Composición química
- b) Estructura (micro y nano) de la superficie

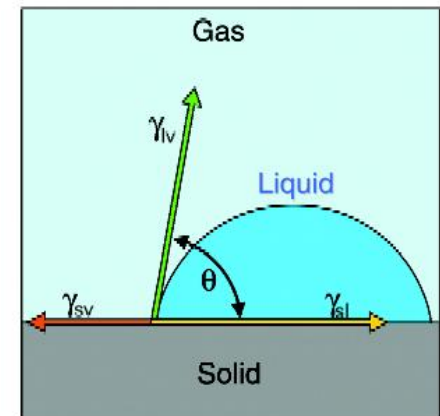


Fig. 1 Wetting of solid surfaces according to Young's equation: $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$, where γ = surface tensions between the three phases. Schematic shows a water drop on a 'normal' surface. For the lotus effect, $\theta > 90^\circ$. (Credit: BASF.)



APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES

Modificación de propiedades superficiales

6. Color y propiedades ópticas



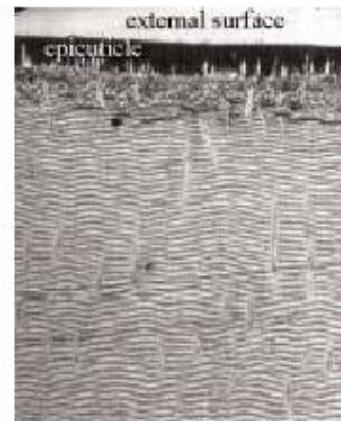
'Milky' wineglass (left) and how it should look (right).
(Courtesy of Himanshu Jain.)

Ejemplo: Aspecto lechoso del vidrio usado (centros de dispersión de luz)



Fig. 1 Morpho butterfly showing characteristic blue iridescence.

El color de ciertas mariposas no se debe a la presencia de pigmentos sino a una cierta microestructura superficial



Observación TEM de la estructura superficial y de las corrugaciones que dan lugar a ciertos efectos de reflexión



APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES

Modificación de propiedades superficiales

7. Topografía superficial biomateriales

Microestructura

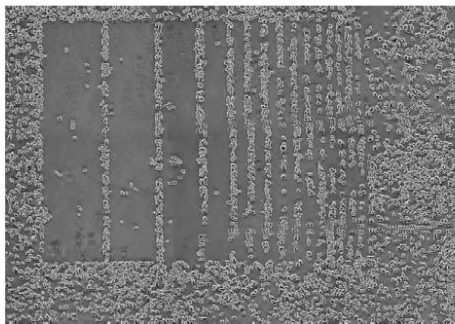


Fig. 2. Micro-patterned growth of epithelial cells (KB nasopharyngeal carcinoma cell line) on a logarithmic stripes pattern. The width of the bars is 50 μm . Their distance varies between 30 μm and 500 μm .

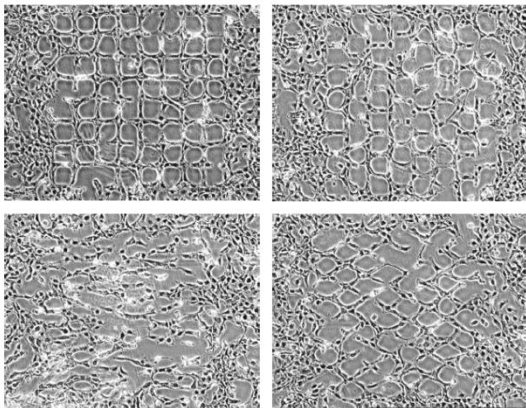


Fig. 3. Micro-patterned growth of fibroblasts (3T3 mouse fibroblast cell line) on different grid patterns. The characteristic dimension of the single pattern elements (free space) is 100 μm and the width of the stripes is 30 μm in each case.

Deformación celular

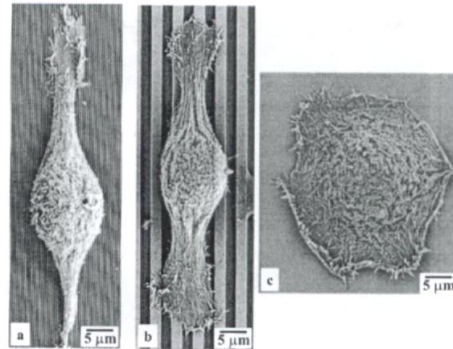
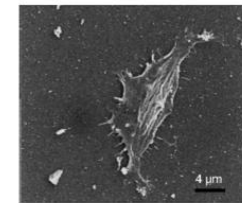
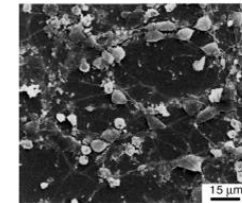


FIG. 3. HCEC align and elongate along grooves and ridges. (a) SEM of a cell aligned along grooves and ridges on a 400 nm pitch. (b) Cell aligned along grooves and ridges on a 4000 nm pitch. (c) On the smooth substrates, cells are mostly round.

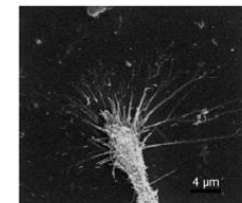
Nanoestructura



(a)



(b)



(c)

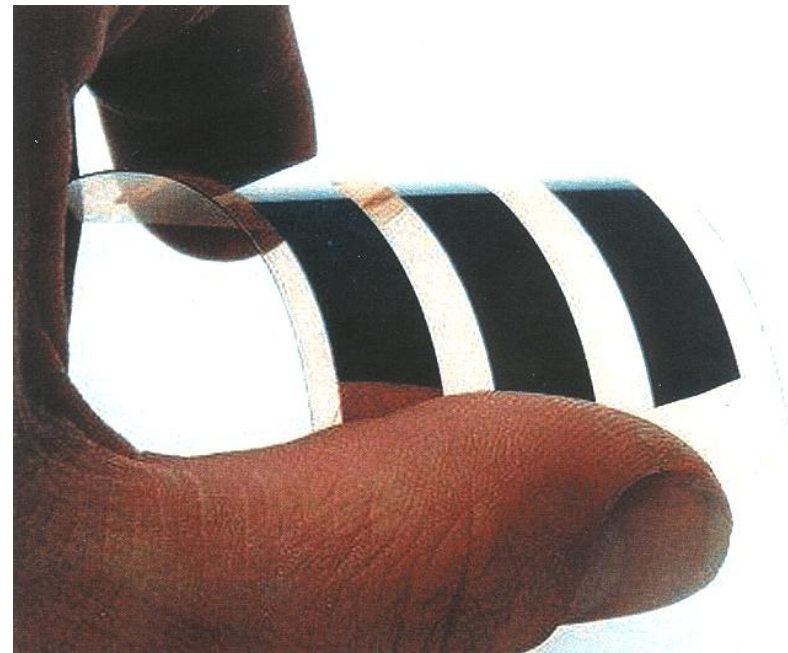
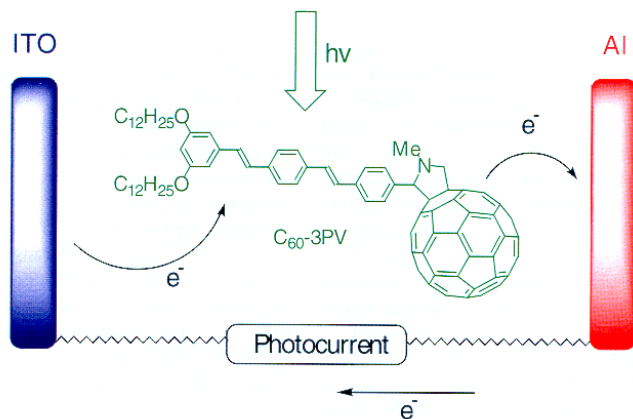
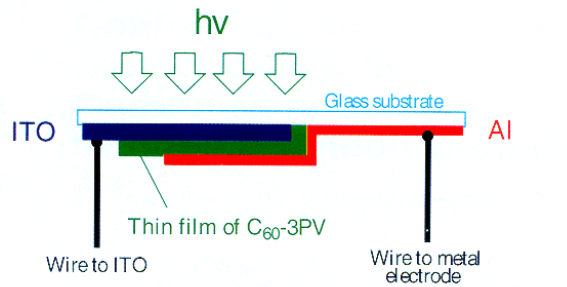
Fig. 1. SEM images of the substrate nigra cells culture in vitro for 2h: (a) on the surface of untreated silicon with $R_q = 2 \text{ nm}$; (b) on an etched surface with $R_q = 2.5 \text{ nm}$; (c) on the etched surface as in (b). A magnified image of growth cone protruded from the axon of a cell.



APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES

Modificación de propiedades superficiales

8. Celdas fotovoltaicas



Esquema de celda fotovoltaica basada en C₆₀ y polímero conductor



SISTEMA CAPA-SUBSTRATO

Propiedades en el sistema

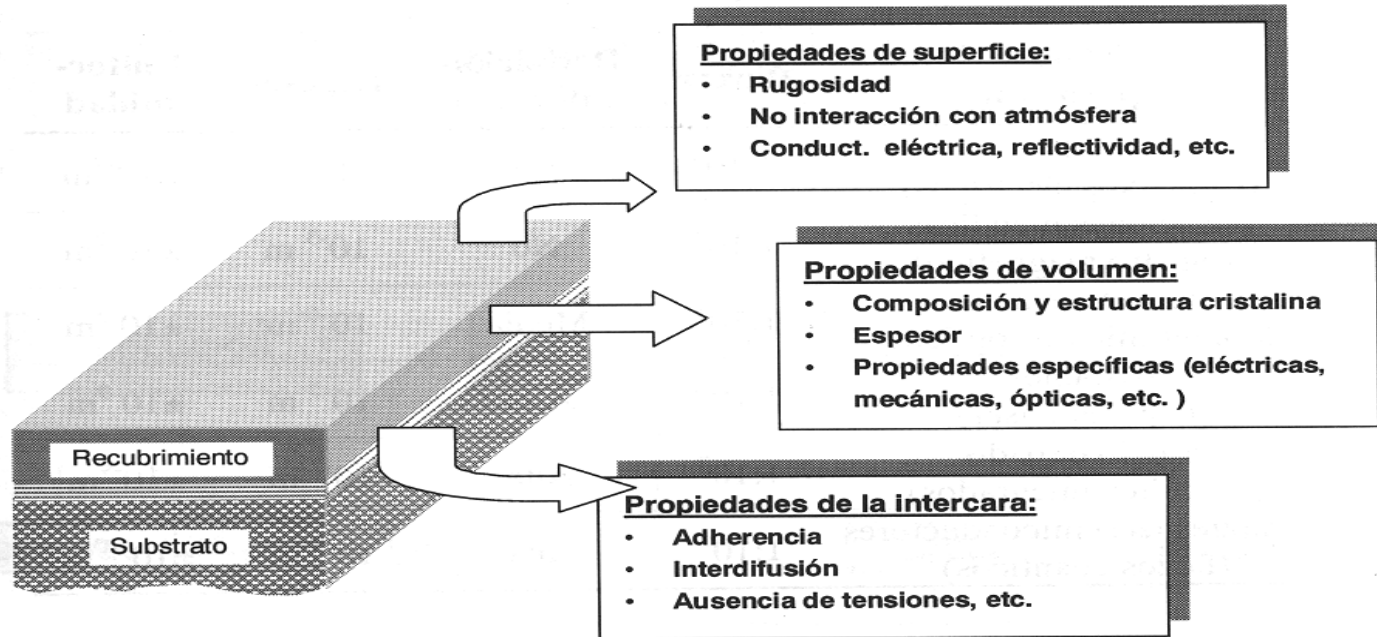


Fig. 2: Características del sistema recubrimiento/substrato, mostrando las propiedades exigidas para cada región del conjunto



APLICACIONES EN EL SECTOR DEL AUTOMÓVIL

The automotive industry can't get by without it: Openair® Plasma treatment

The automotive industry relies on robust, finely tuned processes. These are a basic precondition for achieving consistently high quality. At the same time, durable adhesive bonds and the use of advanced materials are major production parameters when manufacturing parts with complex shapes. Openair® Plasma treatment meets the tough requirements of the automotive industry like no other pretreatment technology and is therefore firmly established in a variety of production processes at leading manufacturers.



Headlights – tightly sealed, cost-saving bonding

Modern headlights using LED technology last for the lifetime of the vehicle, thus eliminating the need to change bulbs. To ensure this longevity, they must be effectively protected to keep all moisture out. [→ more](#)



Car exterior parts – cleaning and activation of complex multi-materials

Plasma treatment is a key technology for achieving stable material combinations and high-quality surface finishes with secure adhesion... [→ more](#)



EPDM profiles – reliable coating and flock coating

EPDM door seals perform two important functions: they act as weatherstrips and reduce the noise level perceived in the vehicle interior. Automobile door seals require specialty surface finishes... [→ more](#)



PlasmaPlus® breakthrough technology: primer-free bonding of windshields

FORD Motor Company has succeeded for the first time in replacing this entire wet-chemical pretreatment with an environmentally friendly, VOC-free and fully automated process - plasma polymer nano-coating with PlasmaPlus® ... [→ more](#)



Car interior parts – rotary plasma jets for uniform surface activation over large areas

The use of plasma jets on industrial robots allows highly precise, rapid and environmentally responsible pretreatment of large three-dimensional car interior parts prior to coating, wrapping, in-mold decoration or in-mold labeling... [→ more](#)



Powertrain / engine electronics – durable and corrosion-resistant sealing of adhesive bondlines

The quality of any seal depends especially on the cleanliness of the contact surfaces. In these critical zones, Openair® Plasma cleaning assures targeted and effective pretreatment with high contour precision... [→ more](#)

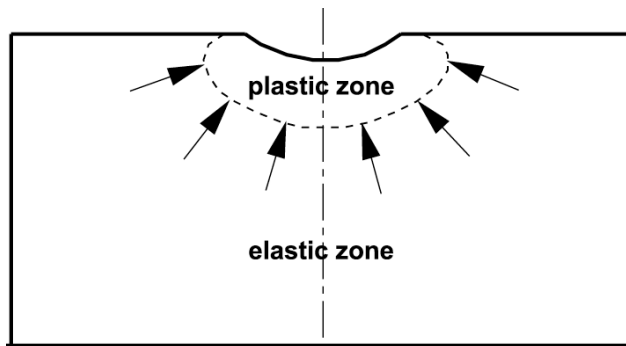
TRATAMIENTOS MECÁNICOS

I. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES MECÁNICOS

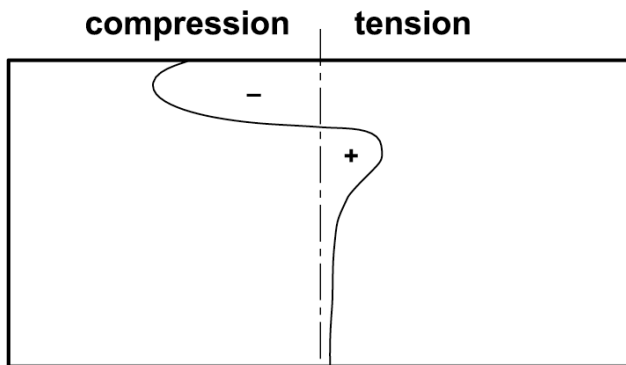
1. Granallado
2. Bruñido o laminación con rodillos
3. Impacto con chorro de agua
4. Impacto con láser
5. Endurecimiento por explosivos



Tecnología

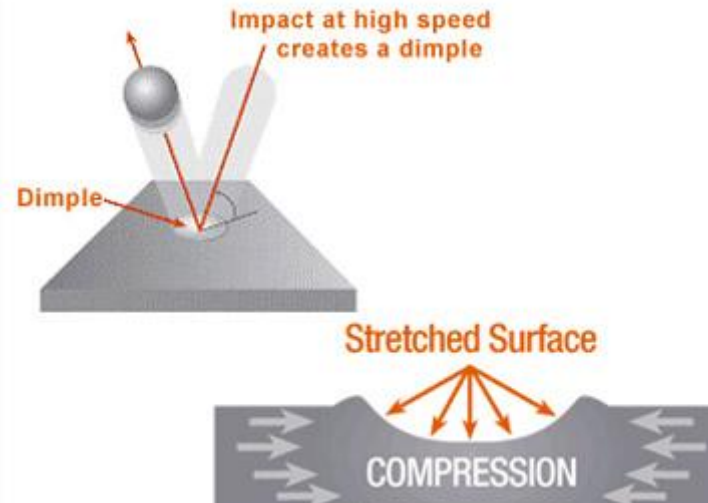


(a)



(b)

Gran importancia industrial: barras, engranajes, muelles, piezas de motores como turbinas o palas de compresores



Propiedades que mejora

Tensiones residuales de compresión:

- Fatiga
- Corrosión bajo tensión
- Corrosión-fatiga
- Agrietamiento por hidrógeno

Deformación plástica:

- Cierre de porosidad superficial
- Resistencia superficial
- Dureza superficial
- Corrosión intercrystalina
- Resistencia al desgaste

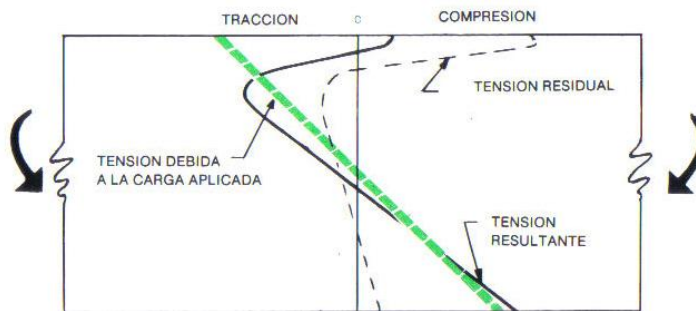


FIG. 7 REPARTICION DE LA TENSION RESULTANTE EN UNA VIGA GRANALLADA SOMETIDA A UNA SOLICITACION EXTERIOR. CURVA RESULTANTE EN TRAZO CONTINUO.

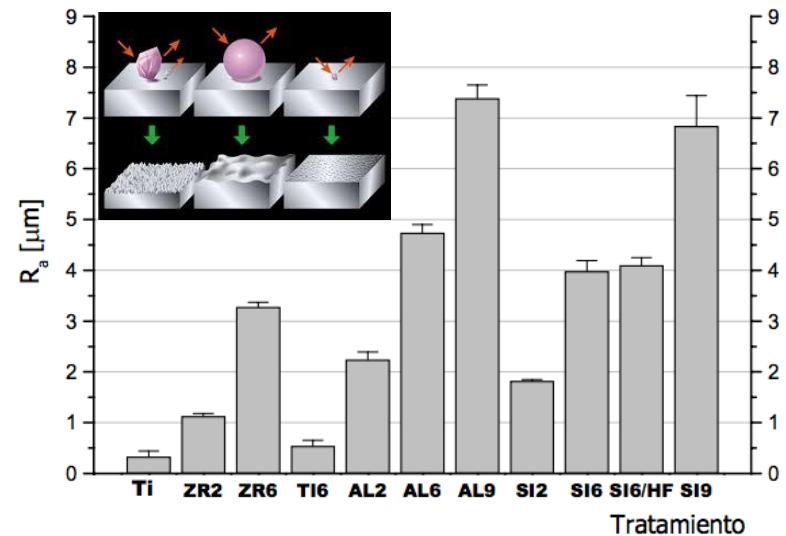
Parámetros

- Tamaño de las partículas
- Material de las partículas
- Morfología de las partículas
- Caudal
- Velocidad de proyección
- Orientación con respecto a la superficie
- Tiempo

Tabla 2.VI Tipos (naturaleza química y tamaño) de partículas abrasivas empleadas en este estudio.

Tipo de partícula	Naturaleza química ¹	Nomenclatura de tamaño de partícula ²	Intervalo de tamaños de partícula
AL2	Al ₂ O ₃	F60	212 – 300 μm
AL6	Al ₂ O ₃	F36	425 – 600 μm
AL9	Al ₂ O ₃	F16	1000 – 1400 μm
SI2	SiC	F60	212 – 300 μm
SI6	SiC	F36	425 – 600 μm
SI9	SiC	F16	1000 – 1400 μm
ZR2	ZrO ₂ -SiO ₂	B60	125 – 250 μm
ZR6	ZrO ₂ -SiO ₂	B30	425 – 600 μm
TI6	TiO ₂	#50 - #70	290 - 570 μm

¹ En la Tabla 2.IV se detalla la composición química completa. ² En el texto del presente Apartado se detalla la norma que regula las nomenclaturas referidas.



Valores de tensiones residuales y profundidad de la capa

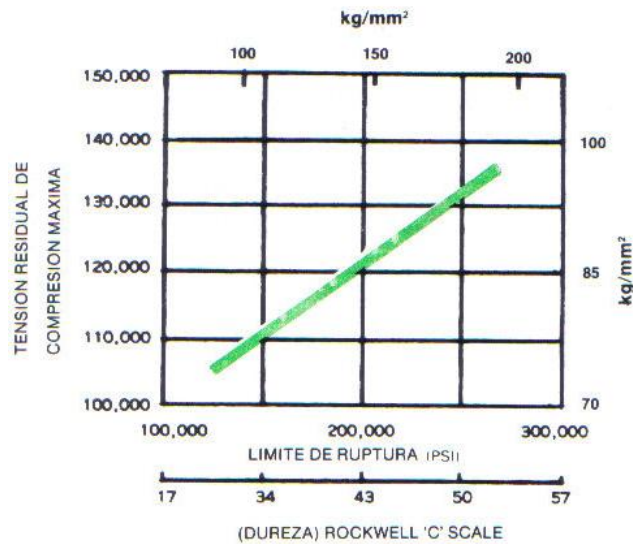


FIG. 4 TENSION RESIDUAL DEBIDA AL SHOT PEENING EN FUNCION DEL LIMITE DE ROTURA DEL ACERO (Ref. 14)

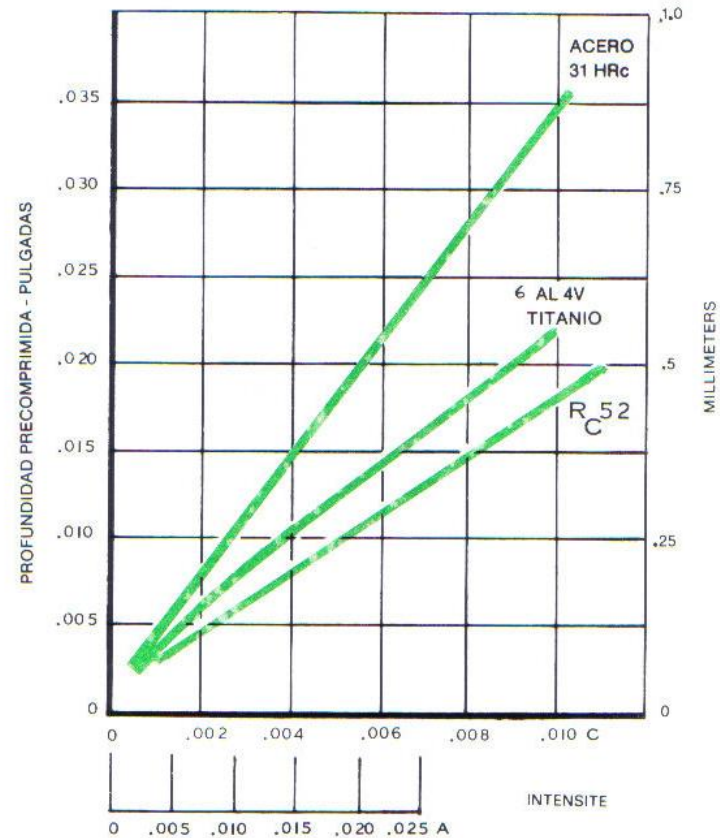
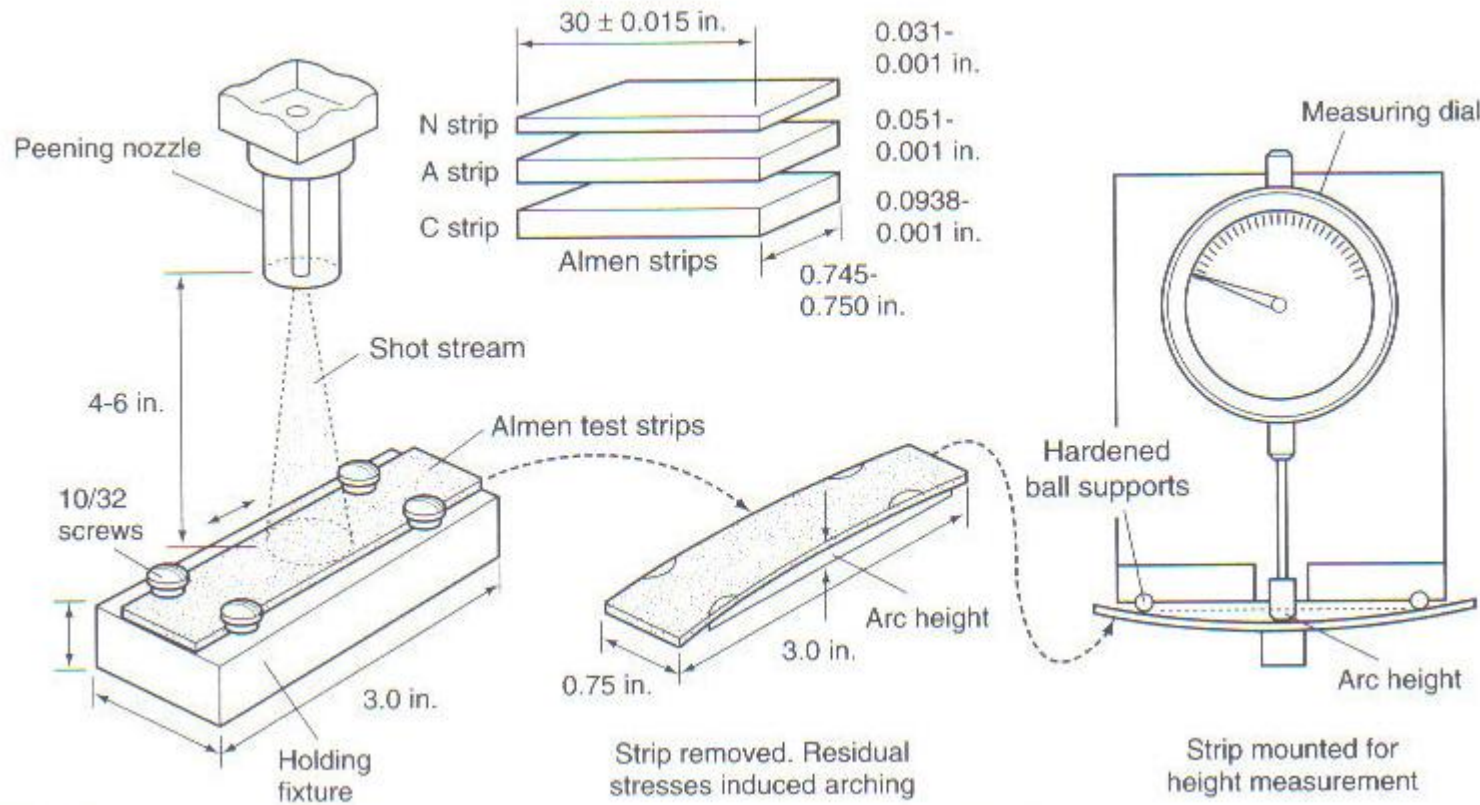


FIG. 5 INFLUENCIA DE LA INTENSIDAD ALMEN EN LA PROFUNDIDAD RECOMPRESIONADA PARA EL ACERO Y EL TITANIO.

Ensayo Almen
 General Motors 1943

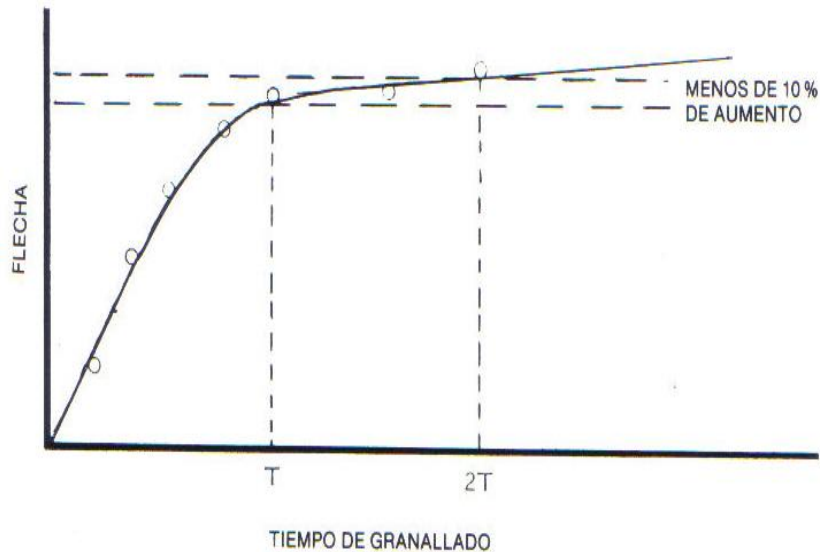
- Intensidad
- Saturación
- Cubrimiento



Ensayo Almen

General Motors 1943

Saturación: aumento de flecha <10%



La intensidad y el tiempo de saturación dependen de:

- Velocidad de la granalla
- Dureza de la granalla

Ejemplos

Árboles y ejes

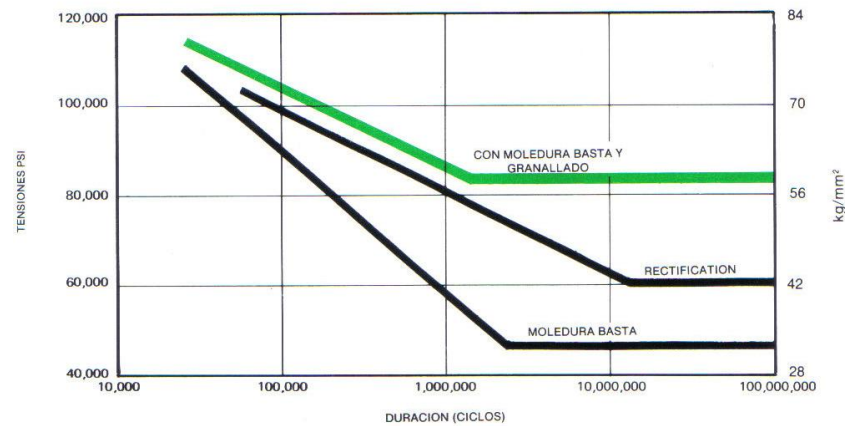
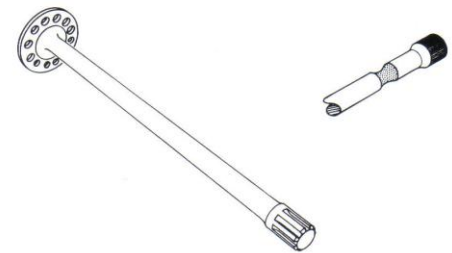
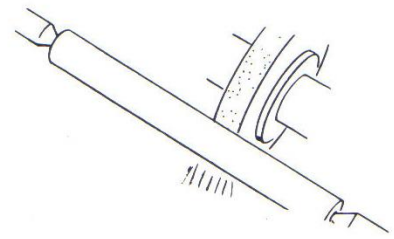


Fig. 24. EL SHOT PEENING AUMENTA EL LIMITE DE RESISTENCIA DE LAS PIEZAS RECTIFICADAS.

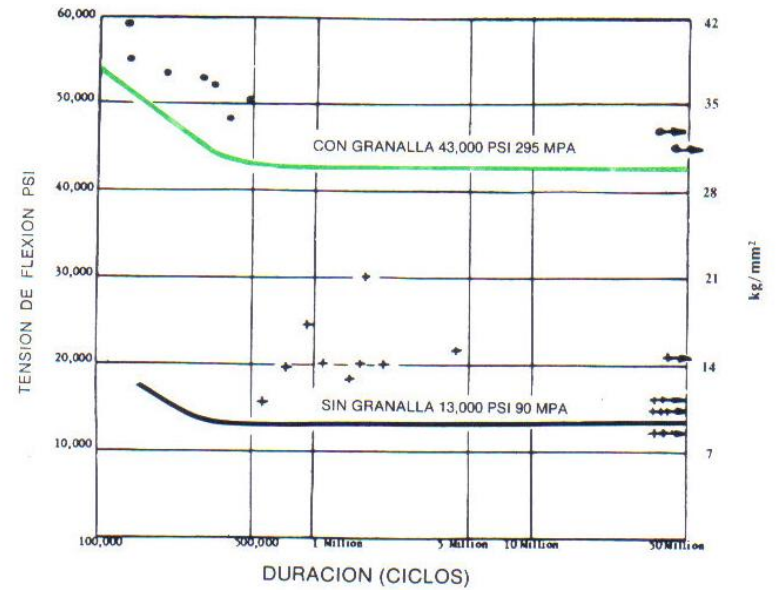
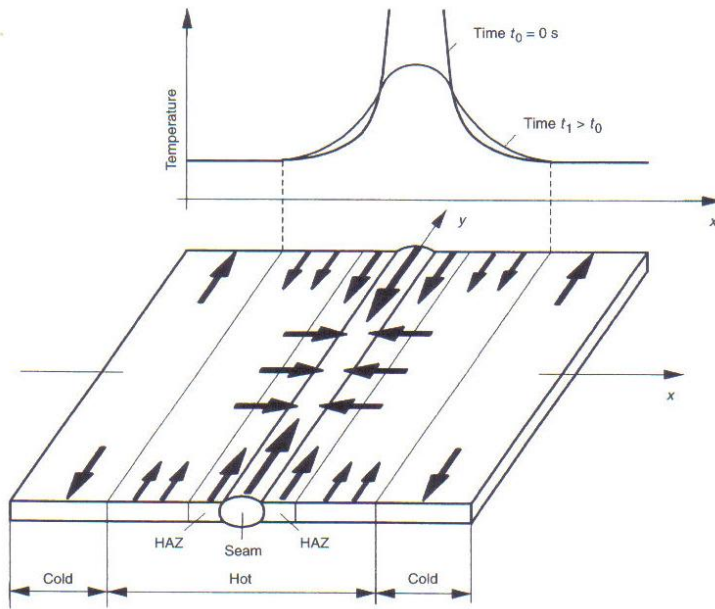


Fig. 12. PRUEBAS DE FATIGA EN EJES TRASEROS.

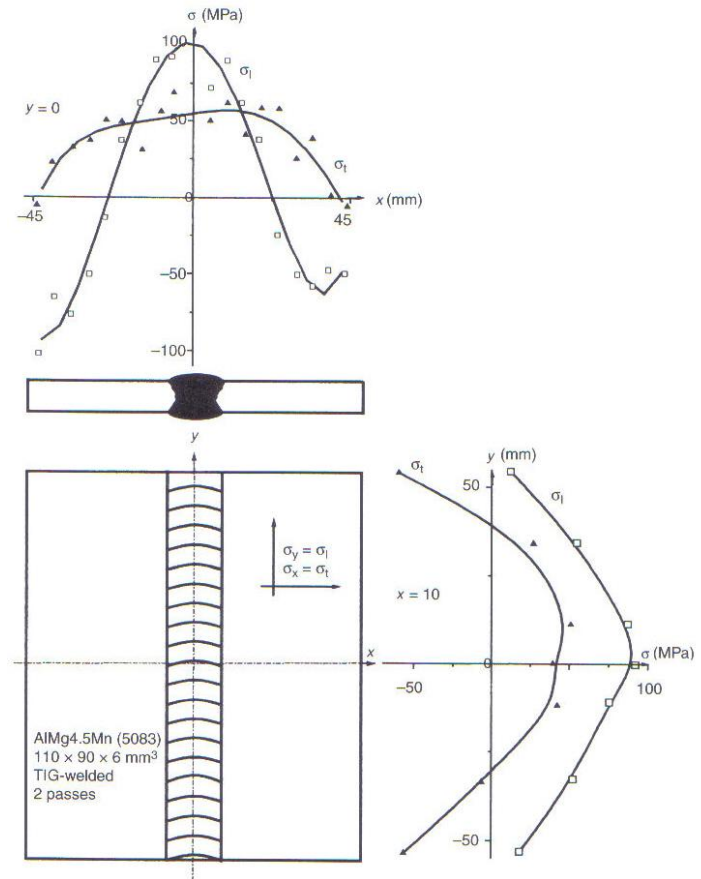
Ejemplos

Soldadura

Contracción tras soldadura



Tensiones residuales



Ejemplos

Soldadura

Efecto del granallado tras la soldadura

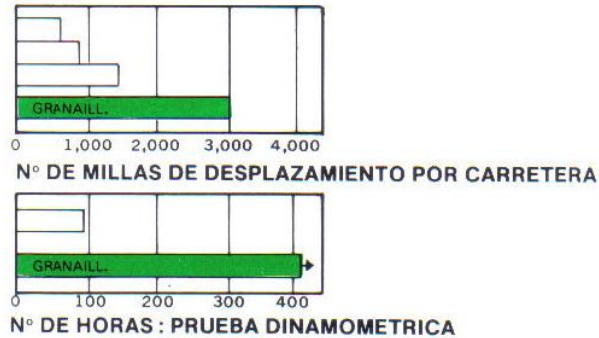
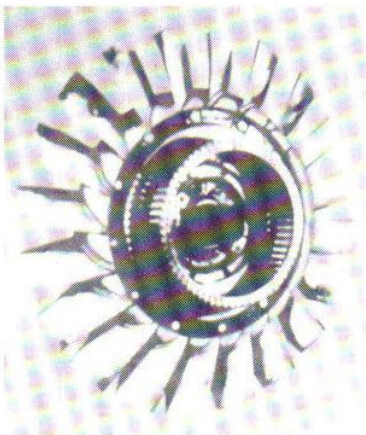
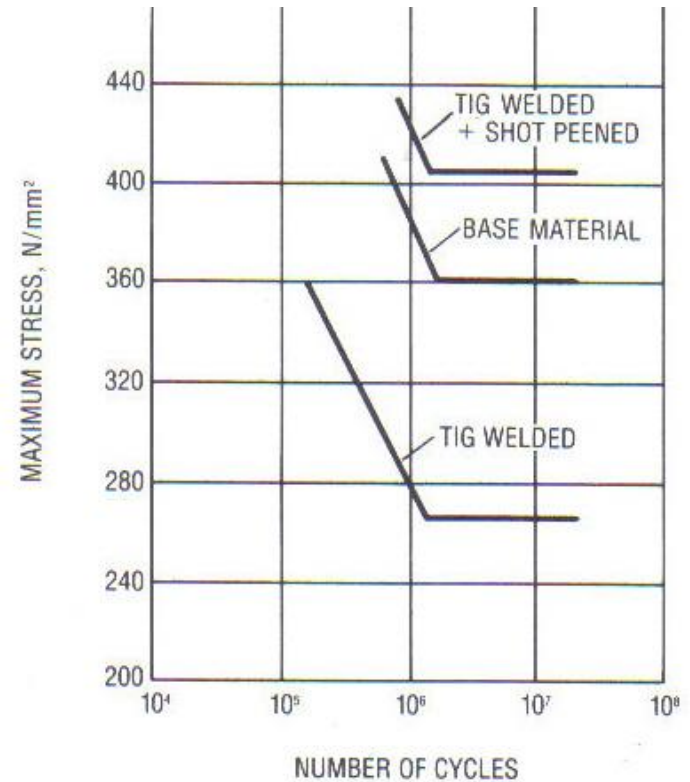


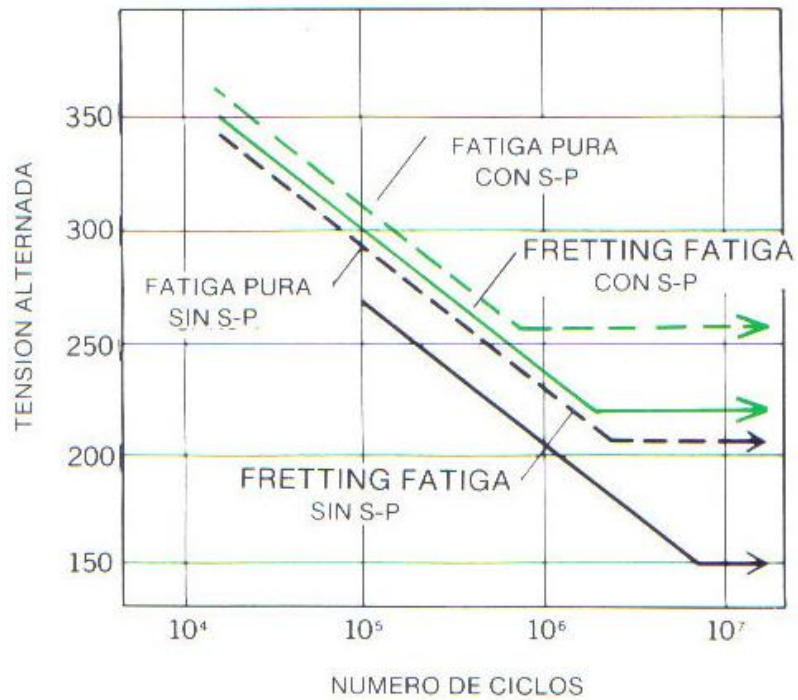
Fig. 31. INFLUENCIA DEL SHOT PEENING DESPUES DE LA ROTURA EN FATIGA DE PALAS DE VENTILADOR SOLDADAS



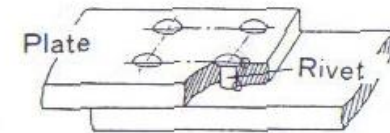
GRANALLADO

Ejemplos

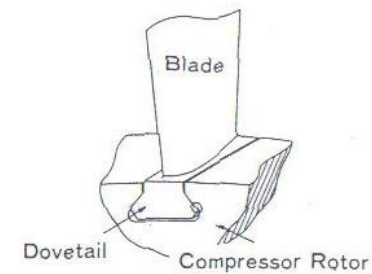
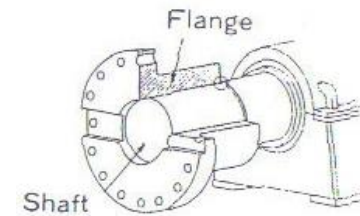
Fretting fatiga



Uniones remachadas



Acoplamiento con ajuste a presión

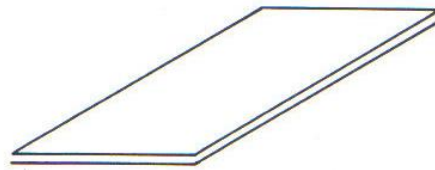




GRANALLADO

Ejemplos

Peen forming



ANTES DEL GRANALLADO

SUPERFICIE GRANALLADO



DESPUES DEL GRANALLADO



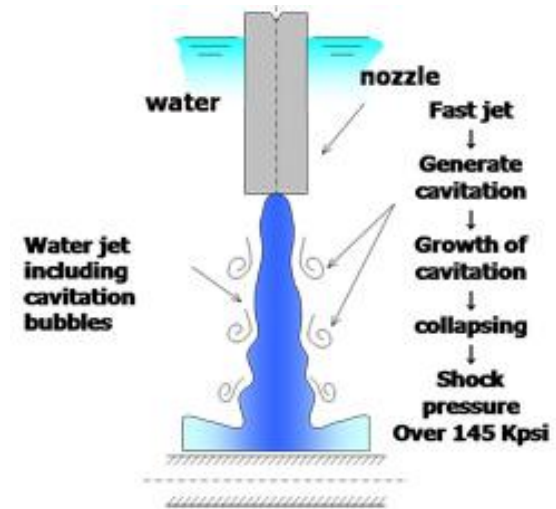
IMPACTO CON CHORRO DE AGUA

Tecnología

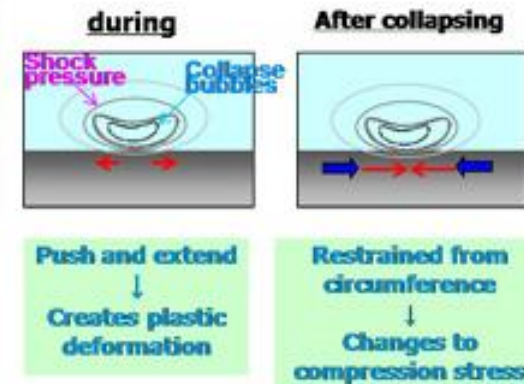
Variables de control:

- Presión
- Velocidad del chorro
- Diseño de la boquilla
- Distancia a la superficie

Se emplean presiones de hasta 400 MPa



On material surface during WJP



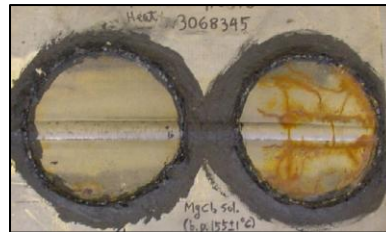


IMPACTO CON LÁSER

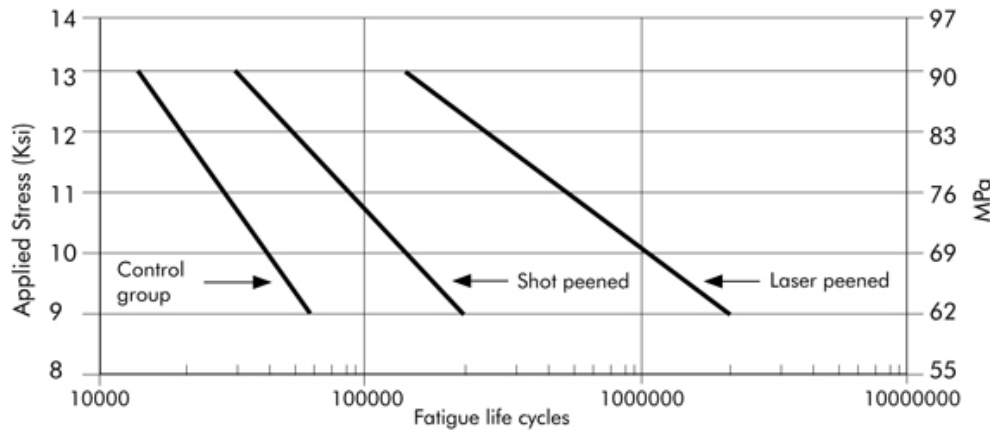
Tecnología

- Intensidad: 100-300 J/cm²
- Pulso: 10-30 ns

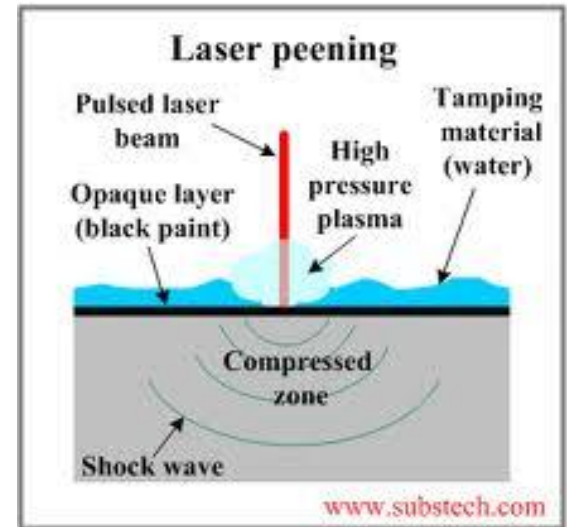
Acero 316: Corrosión bajo tensión



Laser peening de Al 6061-T6



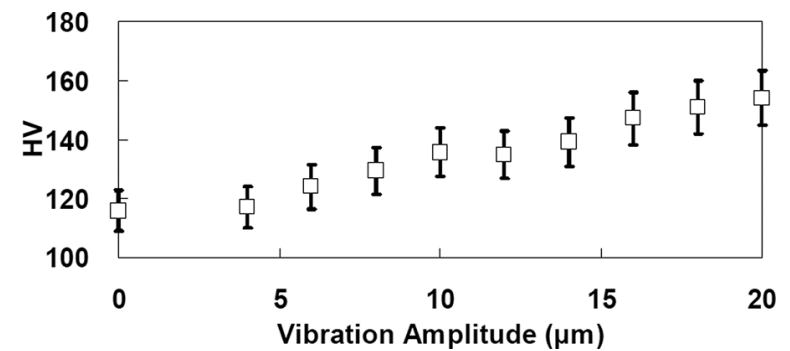
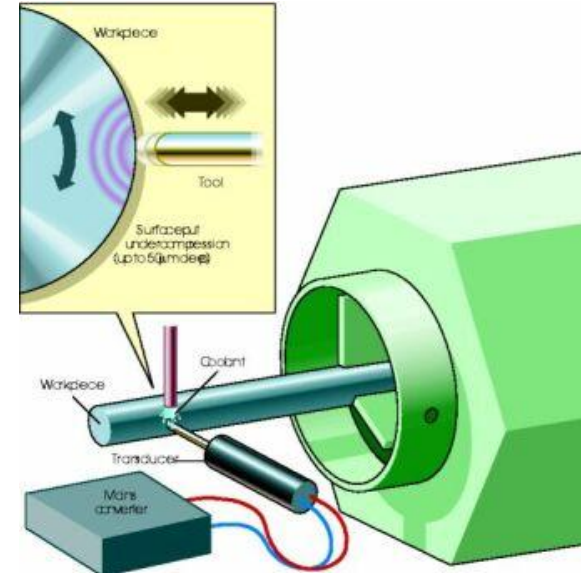
Aerogenerador



IMPACTO CON ULTRASONIDOS

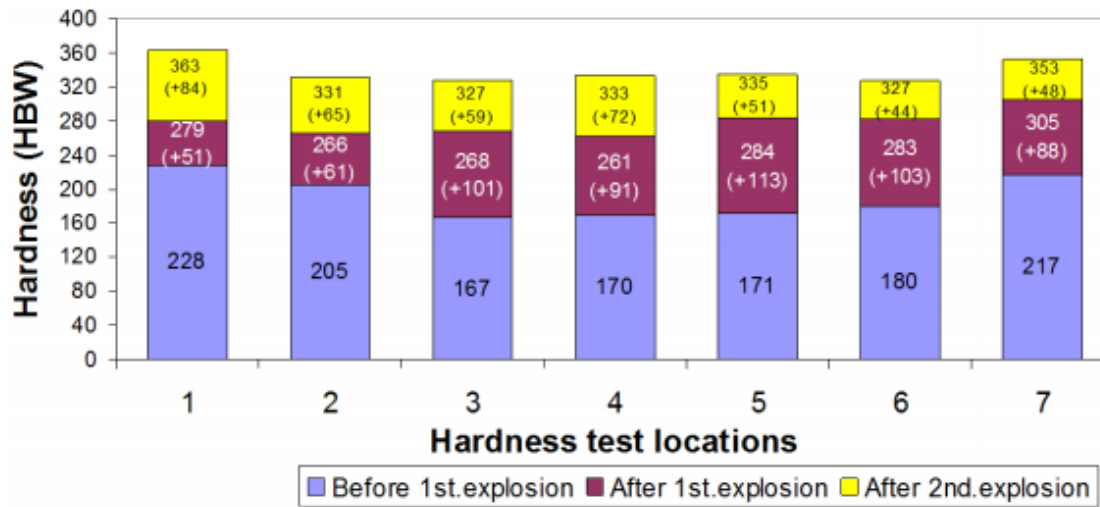
Tecnología

- Transductor piezoeléctrico
- Frecuencia: 22 KHz
- Rugosidad final: 0.2-0.4 μm

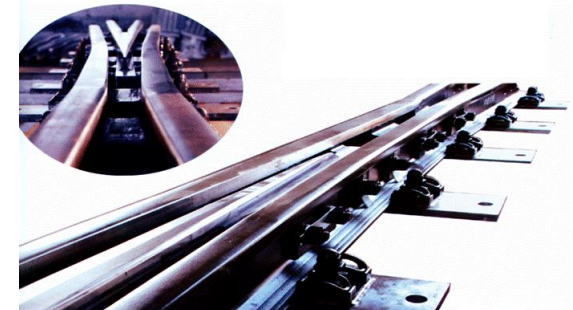
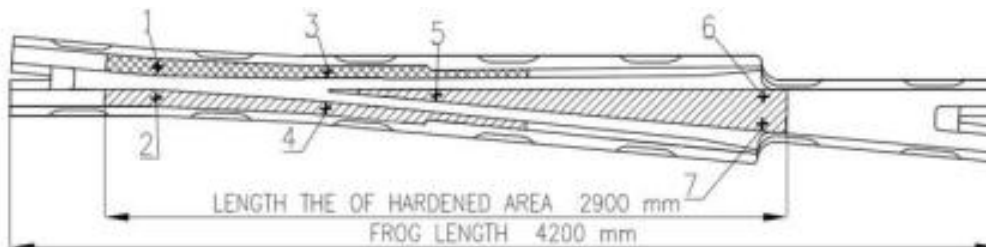
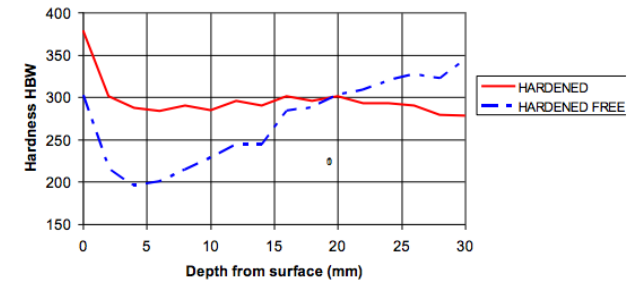


ENDURECIMIENTO POR EXPLOSIVOS

Tecnología



- Presión: hasta 35 GPa
- Tiempo: 2-3 μ s

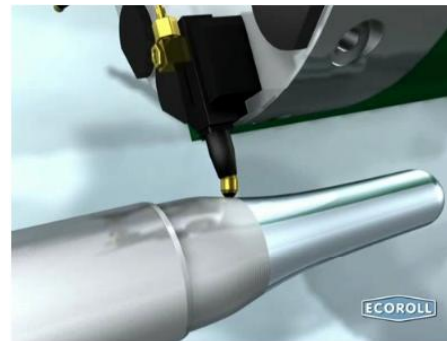
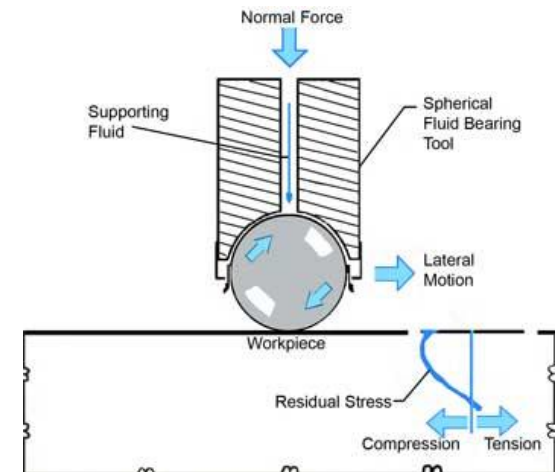
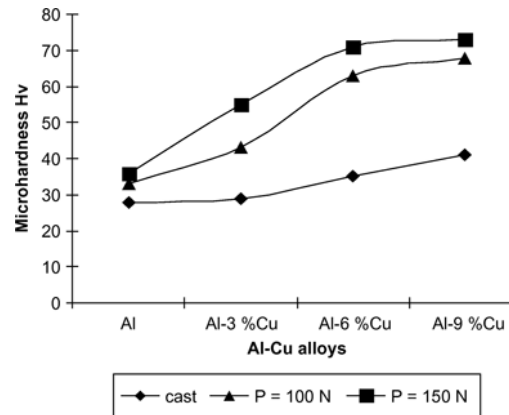


BRUÑIDO O LAMINACIÓN CON RODILLOS SOBRE SUPERFICIES

Tecnología

Incrementos de la vida a fatiga:

- Muelles: 350-1000%
- Engranajes: hasta 500%
- Piñones: 35-350%
- Cáster y rótulas de dirección: hasta 120%
- Ejes y cigüeñales: 100-1000%



TRATAMIENTOS CON LÁSER

II. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES CON LÁSER

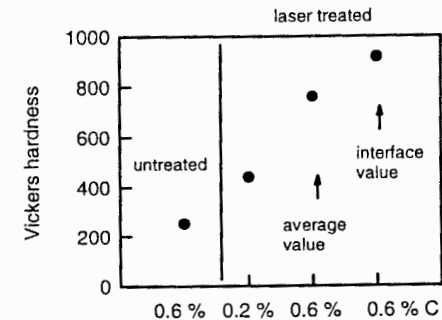
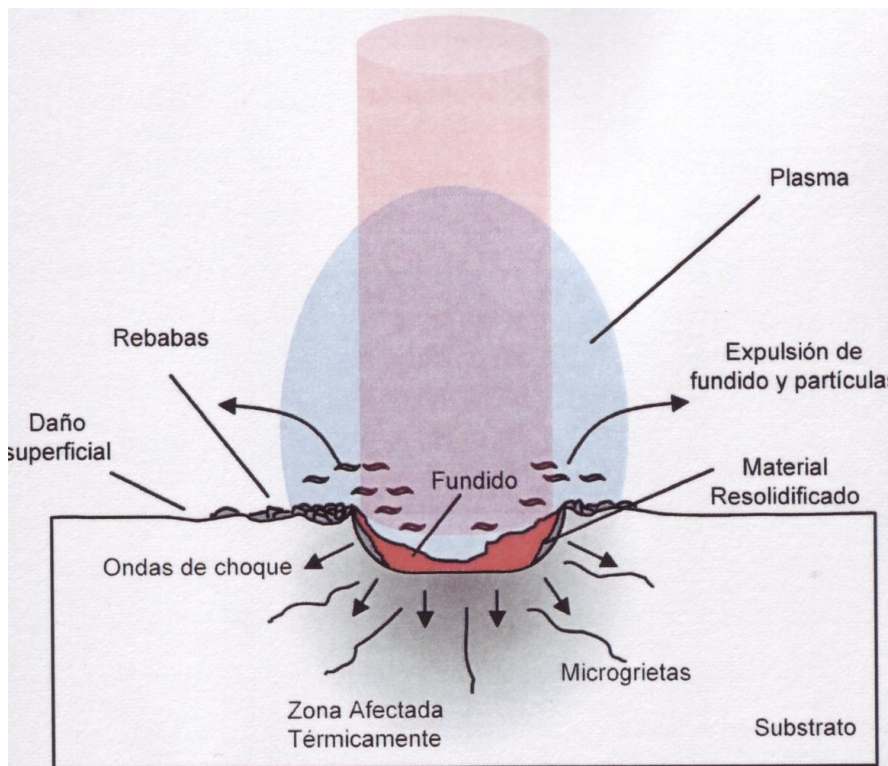


Figure 123 Hardness of untreated (0.6% carbon content) as well as laser-treated steels (values from (Steen, 1991)) for 0.2% carbon content and 0.6% carbon content. In the latter case a typical value ('average') and the maximum value at the interface between laser-treated and untreated material ('interface') are given.

1. Interacción térmica
 - a. Transformación estructural
 - b. Ablación
1. Interacción química
2. Interacción atómica



TÉCNOLOGÍA LÁSER APLICADA A MATERIALES

Aplicaciones

Transformación estructural

Endurecimiento por transformación

Temple superficial

Recocido/recristalización

Vitrificado

Endurecimiento

Dopado

Plaqueado

Aleado superficial

Síntesis de capas finas

Oxidación

Nitruración

Reducción y metalización de óxidos

Modificación superficial de polímeros

Transformaciones químicas

Ablación

Limpieza

Marcaje por ablación

Micromecanizado

Nanomecanizado

Ablación selectiva

Etching fotoquímico

PLD/PLA

Fusión superficial

Texturado

Fusión selectiva

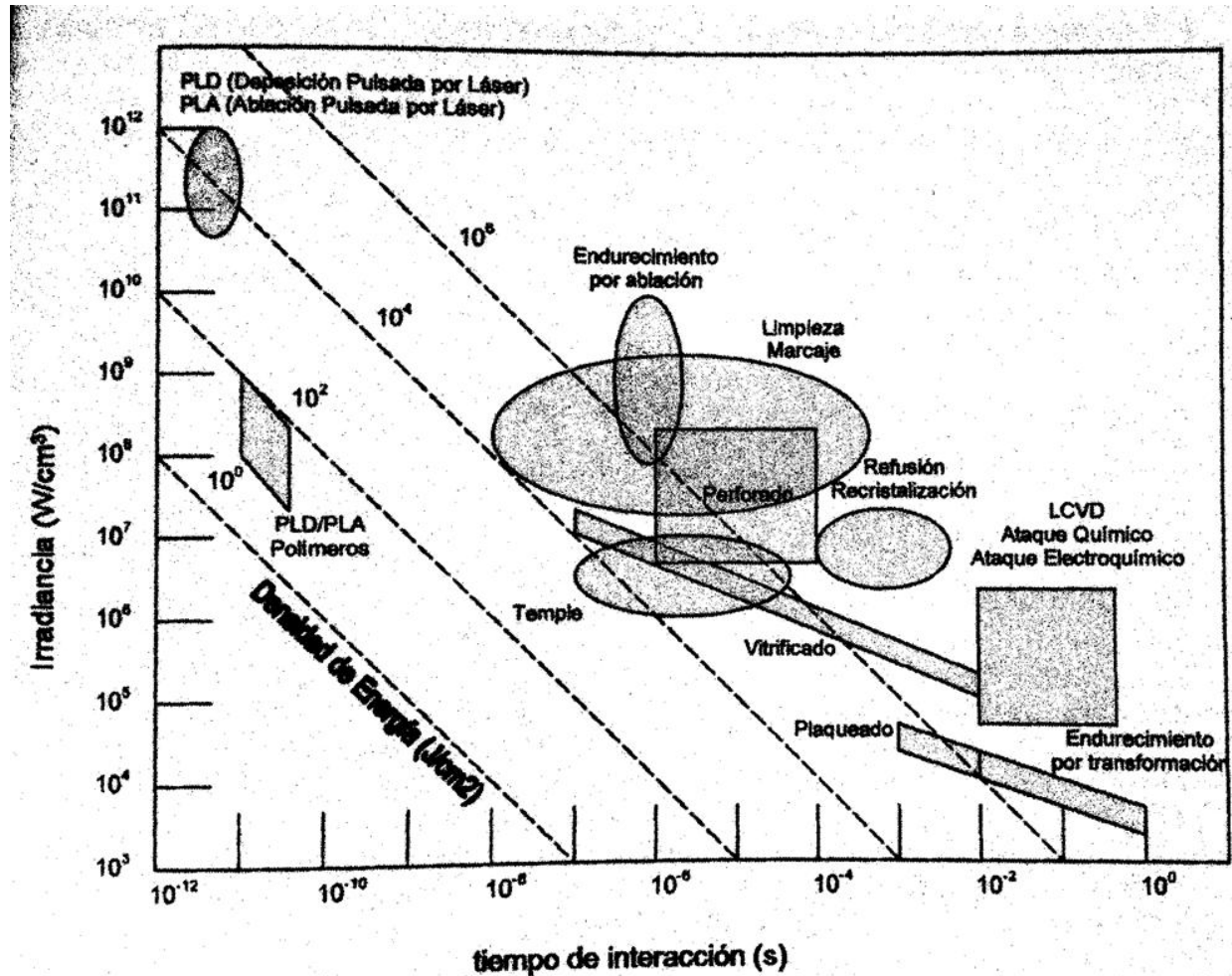
Vitrificado

Soldadura de plásticos

Marcaje por fusión

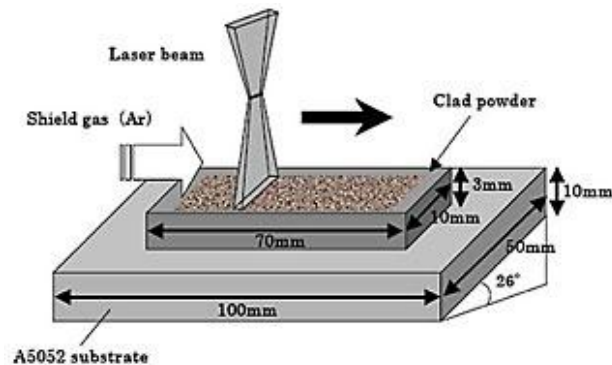
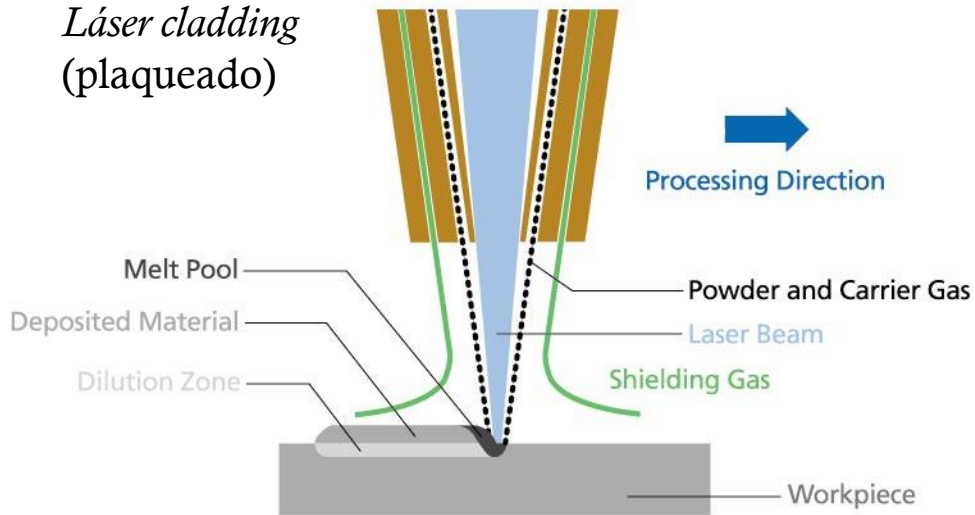
TÉCNOLOGÍA LÁSER APLICADA A MATERIALES

Aplicaciones

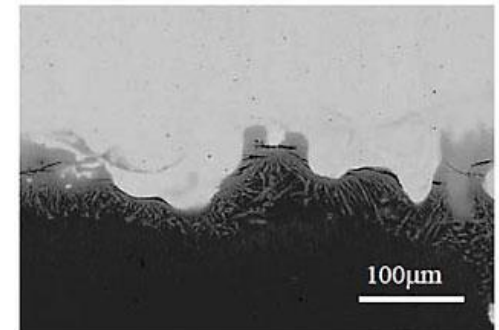


Transformación estructural

Láser cladding (plaqueado)

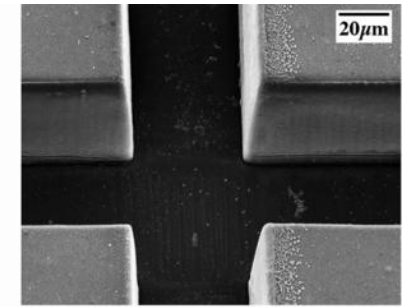
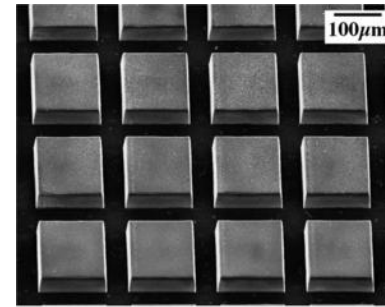
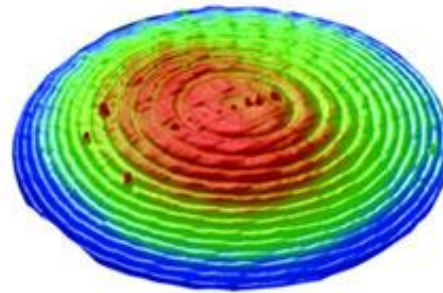


Cr₂O₃ coating with a thickness of ca. 200 μm, deposited using a CO₂ laser and treated with a Nd-YAG laser.



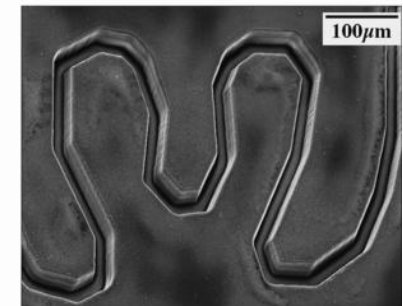
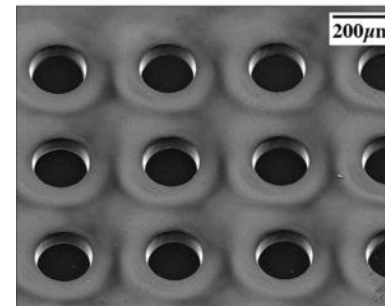
Crack at interface between Fe-Cr-C clad layer and Al substrate

Ablación Láser



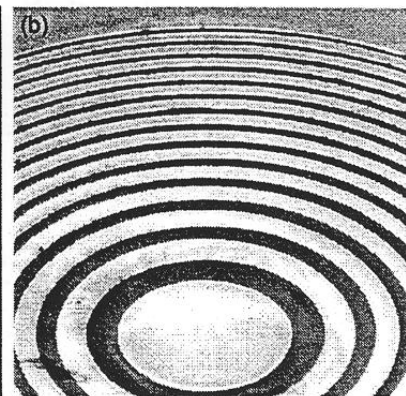
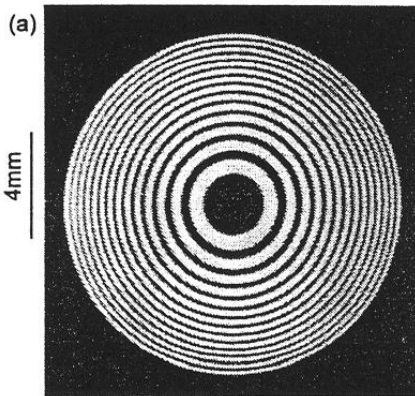
(a)

(b)



(c)

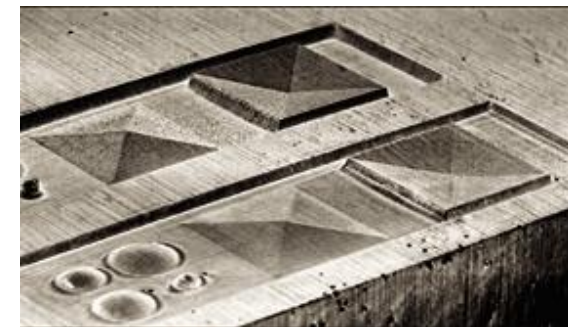
(d)



(a)

(b)

Figure 144 (a) Optical microscope view of a micro Fresnel lens, written in a dielectric mirror (highly reflecting for 248 nm). The lens structure has been obtained by scanning 193 nm laser ablation. (b) SEM picture of a micro Fresnel lens in a gold thin film on a dielectric substrate, written by using a single shot of 248 nm light and applying the mirror of (a). (K.Rubahn and J.Ihleemann, private communication, 1998.)

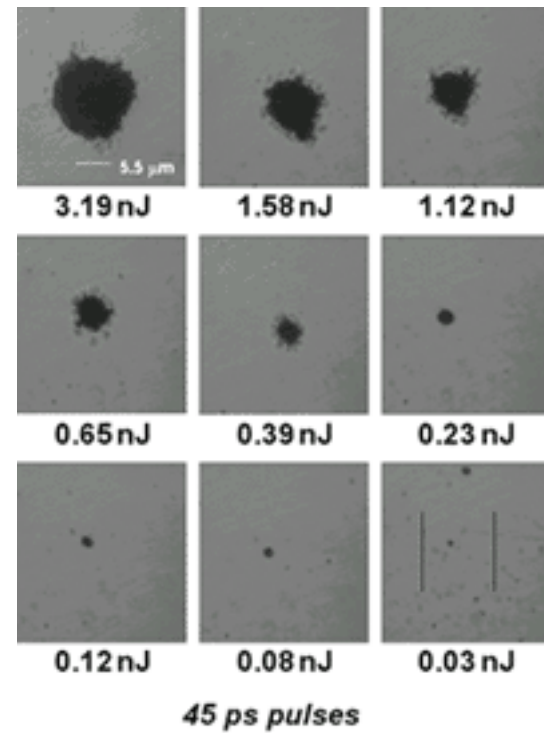
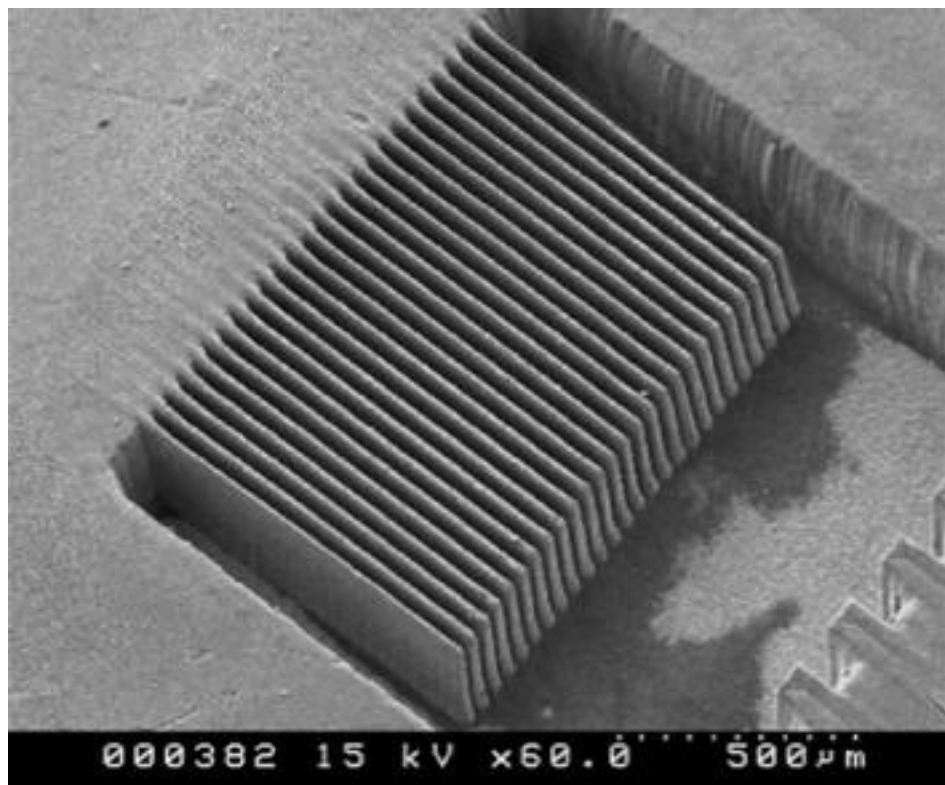


MEMS (Microelectromechanical Systems)



APLICACIONES

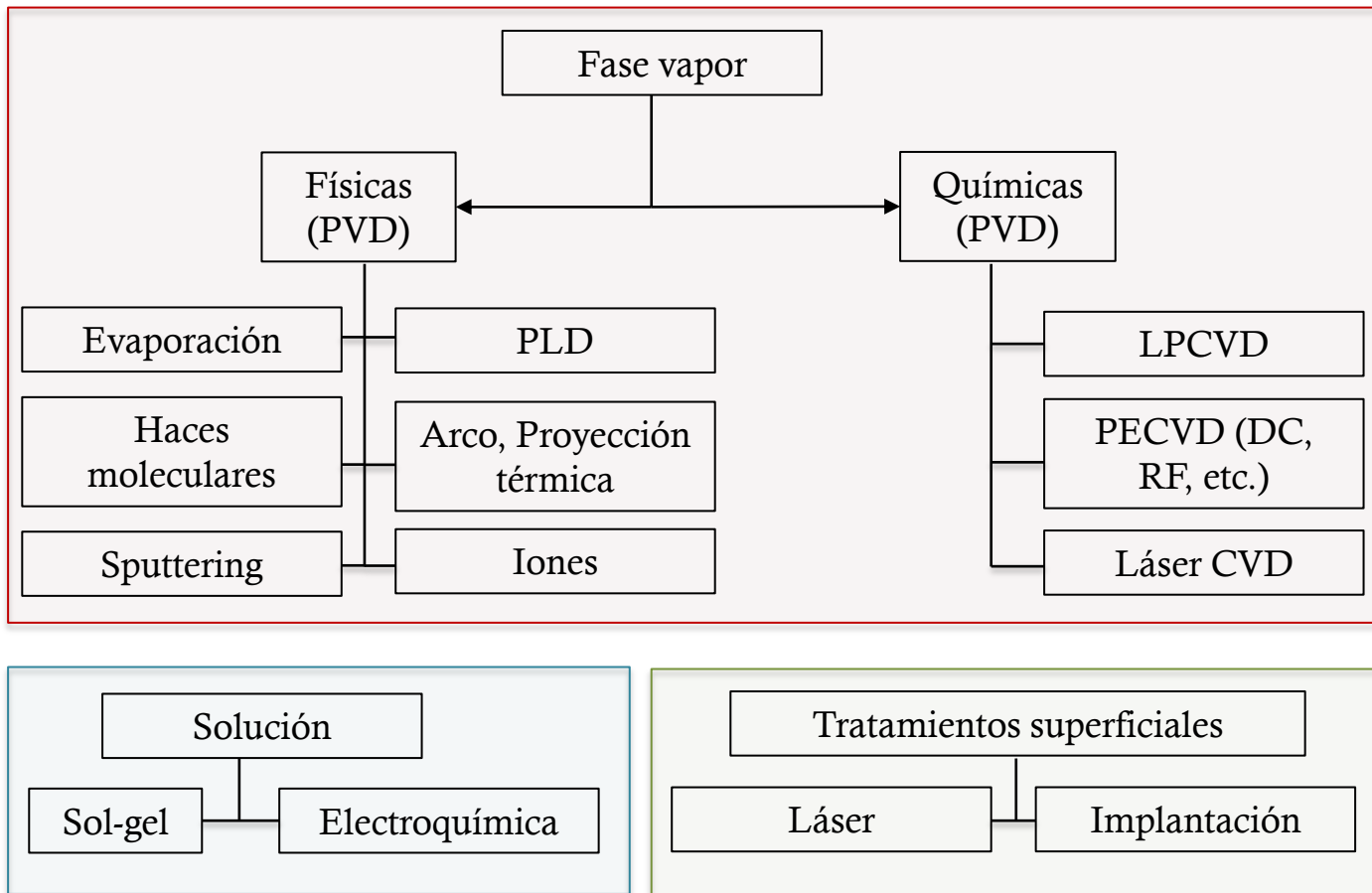
Ablación Láser





Procesos empleados para la tecnología superficial

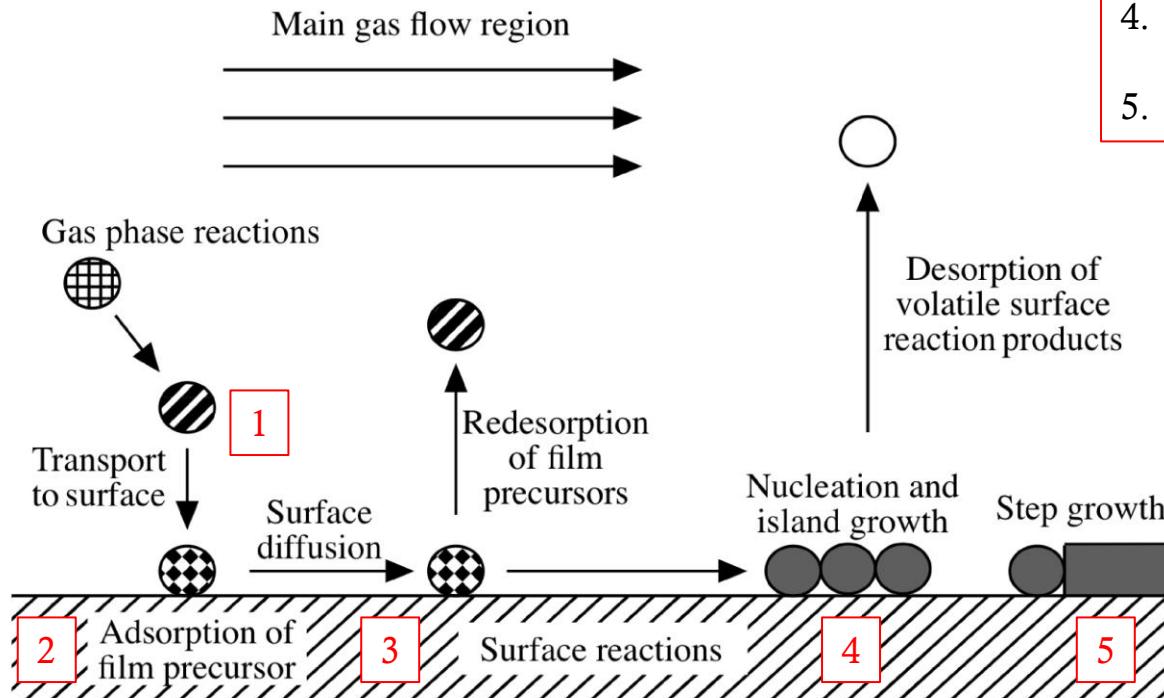
Métodos físicos y químicos



CRECIMIENTO DEL RECUBRIMIENTO

Etapas del crecimiento

1. Llegada de átomos
2. Adsorción/desorción
3. Difusión superficial (adátomo)
4. Nucleación
5. Crecimiento de película



ETAPAS DE CRECIMIENTO DE LÁMINAS DELGADAS

Microestructura de la capa

Modelo de Thornton-Movcham-Demchysim (TMD)

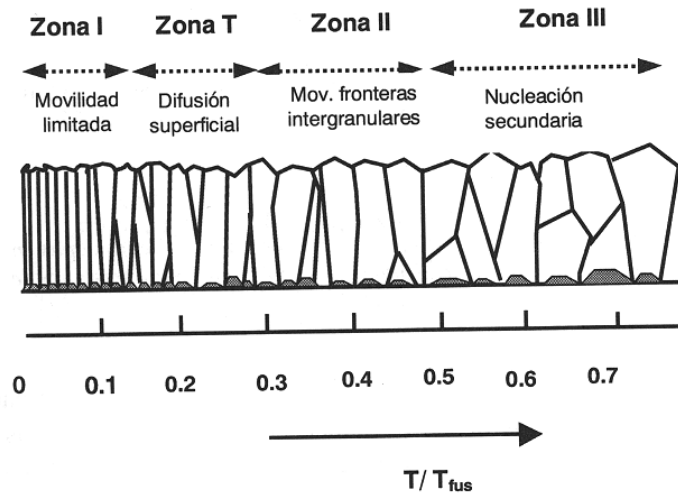
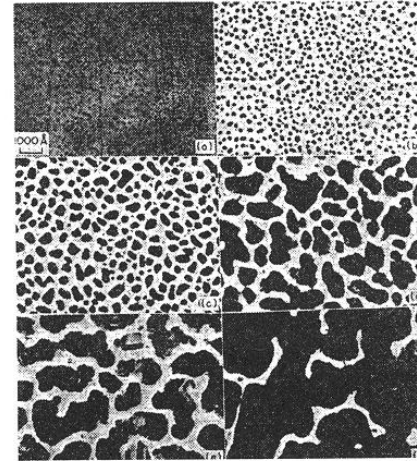
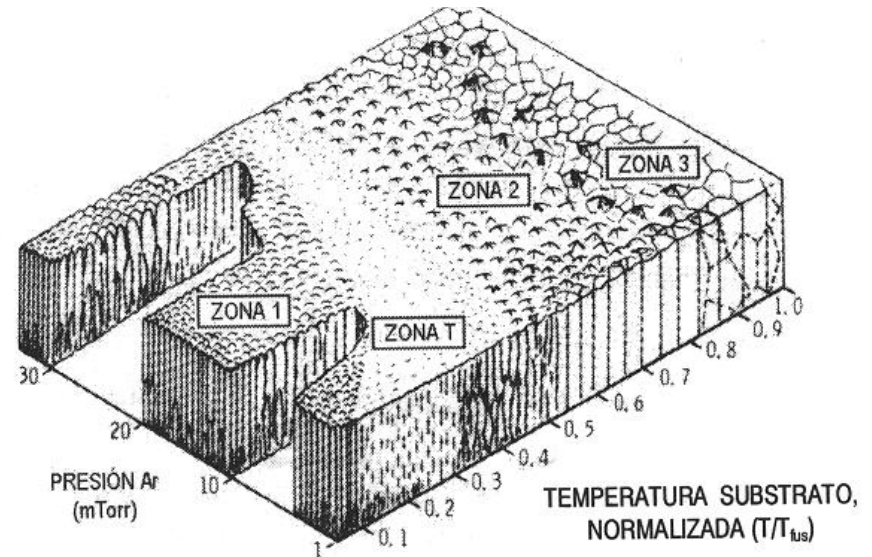


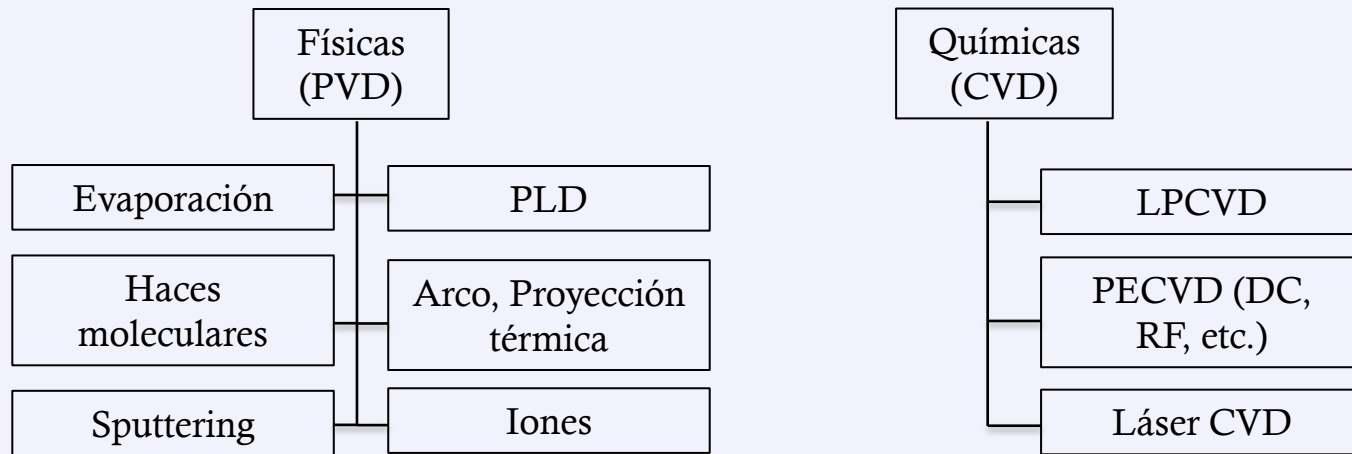
Fig. 12: Esquema de las diferentes zonas de crecimiento de capas delga en función de la temperatura reducida (T/T_{fus})



PROCESOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Métodos físicos y químicos

Fase Vapor



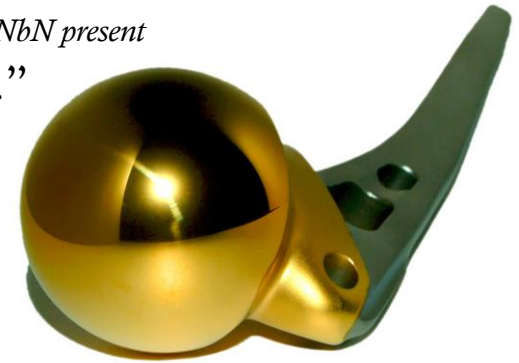
Fase Líquida

Sol-gel

Electroquímica

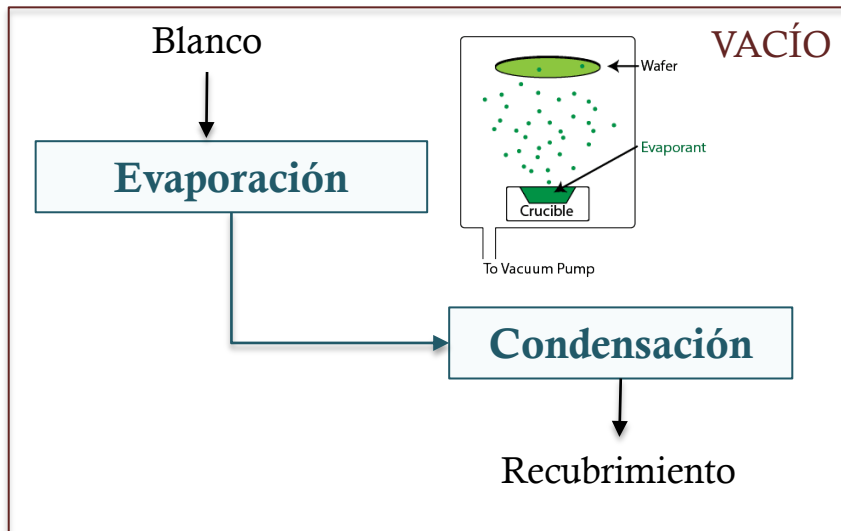
DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

“PVD (Physical Vapor Deposition) coatings with TiN and TiNbN present several advantages in surgical instruments and medical devices.”



DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Tecnología



Principales características:

- Temperatura del substrato $< 500^{\circ}\text{C}$
- Espesor generalmente $< 10 \mu\text{m}$
- Gran variedad de materiales y estequiometrías
- Producción de capas de gran pureza y con espesor preciso.

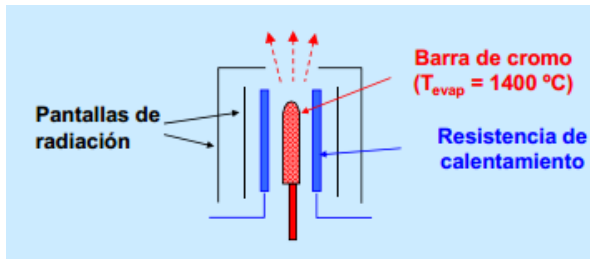
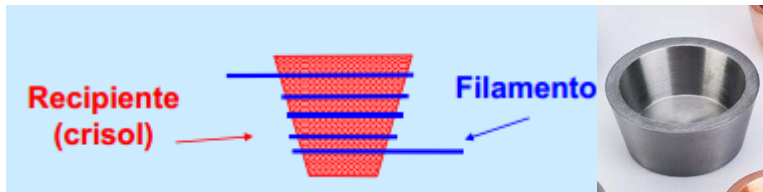
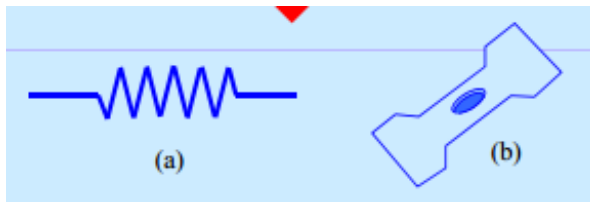
El proceso implica:

- a. Termodinámica de cambio de fase
- b. Cinética de gases
- c. Cinética de condensación

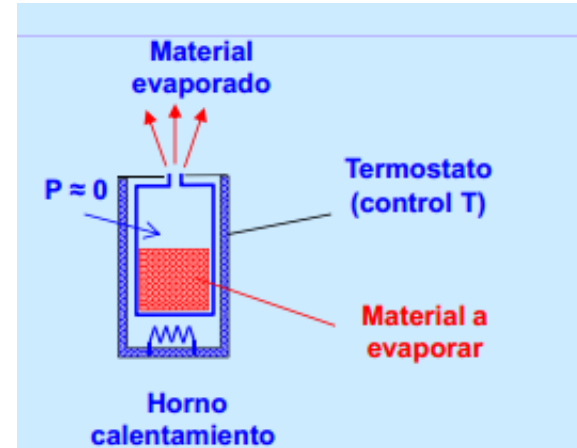
DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Métodos de evaporación térmica

1. Calentamiento resistivo



Celdas de efusión tipo Knudsen



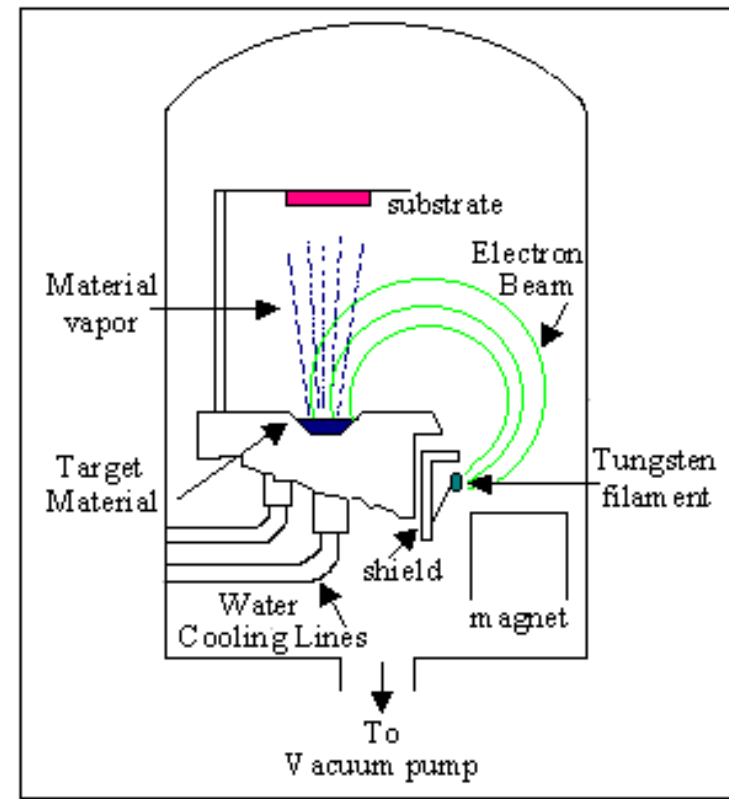
DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Métodos de evaporación térmica

2. Bombardeo de electrones

Características:

- Fuente de electrones: filamento incandescente (W)
- Haz de electrones: 5-10 KeV
- $T > 3000^{\circ}\text{C}$
- $P_{\text{residual}}: 10^{-4} \text{ mbar}$
- La focalización del haz permite calentar exclusivamente la superficie del material



DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Métodos de evaporación térmica

2. Bombardeo de electrones

Aplicaciones:

- Metales no sublimantes
- Compuestos binarios refractarios
- No para recubrimientos de composición compleja

Capas ópticas, pasivantes, duras, sensoras, barrera térmica y decorativas, entre otras



Aluminum Target



Silicon
Sputtering Target



DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Métodos de evaporación térmica

*Evaporación reactiva

Compuesto	Especies predominantes en el vapor (*)	Temperatura fusión (°C)	Temperatura evaporación (°C)	Materiales de soporte
Al ₂ O ₃	Al, O, AlO, Al ₂ O, O ₂ (AlO) ₂	2030	~1800	Mo, W
SiO	SiO	-	1025	Mo, Ta
SiO ₂	SiO, SiO ₂	1730	~ 1250	Mo, Ta, W
TiO ₂	TiO, Ti, TiO ₂	1840	-	-
ZrO ₂	ZrO, O ₂	2700	-	-
ZnS	-	1830 (150 atm)	1000	Mo
CdS	S ₂ , Cd, S,	1750 (150 atm)	670	C, Mo, Ta, W, Al ₂ O ₃
MgF ₂	MgF ₂ , (MgF ₂) ₂ , (MgF ₂) ₃	1263	1130	Mo
CaF ₂	CaF ₂ , CaF	1418	1300	Mo

La evaporación reactiva se emplea cuando las especies predominantes en estado vapor presentan diferente **estequiometría** a la del blanco y el recubrimiento que se desea fabricar.

Se introduce en el proceso una **atmósfera reactiva**.

Metal evaporado	Oxido depositado	Presión O ₂ Torr	Vel. Depos. Å/s	Temp. Substr. °C
Al	Al ₂ O ₃	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	~ 1	400-500
Cr	Cr ₂ O ₃	2x 10 ⁻⁵	~ 2	300-400
Ta	Ta ₂ O ₅	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	~ 2	700-900
Ti	TiO ₂	10 ⁻⁴	-	300
Ba+Ti	BaTiO ₃	10 ⁻²	2-8	770-1025

DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Otros métodos

Proceso	Tecnología	Aplicación
Plateado iónico (<i>Ion plating</i>)	Evaporación asistida por la formación de una descarga eléctrica en forma de plasma entre el blanco (ánodo) y el soporte de los substratos (cátodo).	Capas densas y adherentes.
Arco catódico	Descarga en arco entre un electrodo inerte (ánodo) y el blanco (cátodo).	Capas con propiedades de densidad, dureza y adherencia mejoradas.
Proyección térmica	El material es fundido y proyectado en microgotas hacia el substrato con elevada energía mediante un plasma térmico.	Capas de materiales que no se descompongan antes de la fusión. Materiales refractarios como Al_2O_3 y ZrO_2 .

DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Otros métodos

Proceso	Tecnología	Aplicación
Pulverización catódica <i>(Sputtering)</i>	Bombardeo intenso del blanco (cátodo) con iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma.	Deposición de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco. Materiales compuestos y aleaciones de de dos o más componentes.
Ablación láser	El haz láser se enfoca en el blanco produciendo la ablación, produciendo generalmente un plasma.	Producción de capas de gran variedad de óxidos complejos como superconductores, ferroeléctricos, electro-ópticos o biocompatibles.

DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Plateado iónico (*Ion plating*)

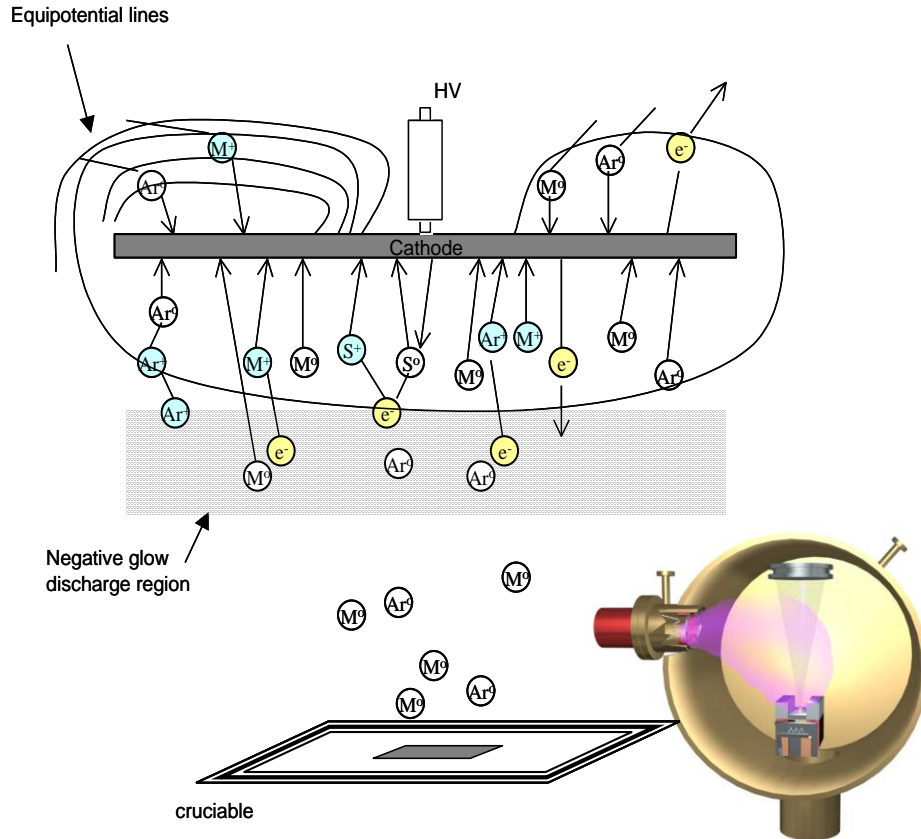
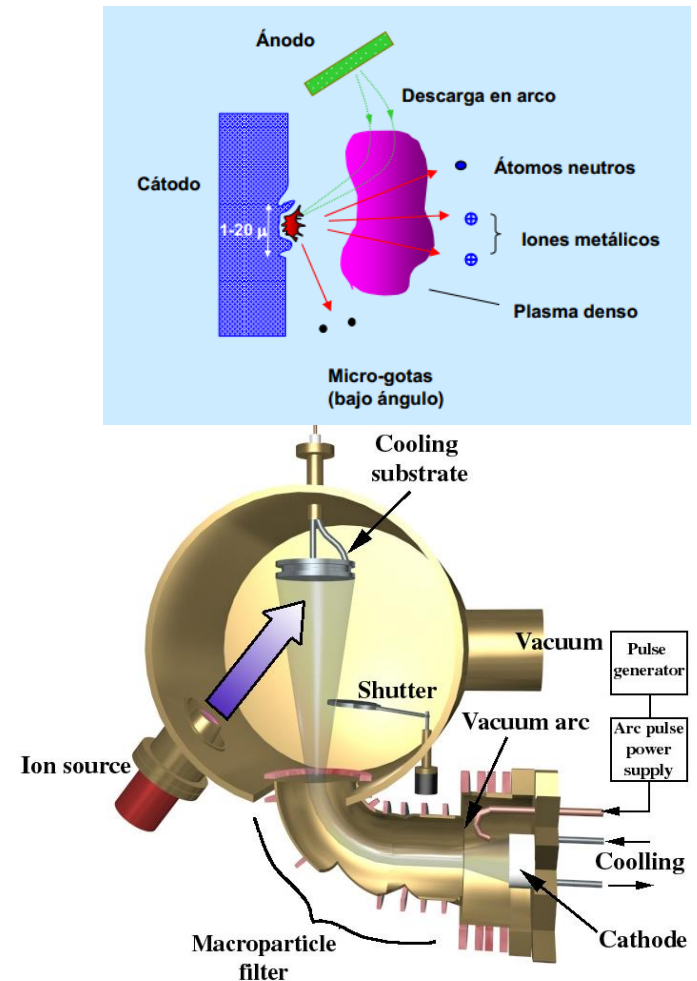


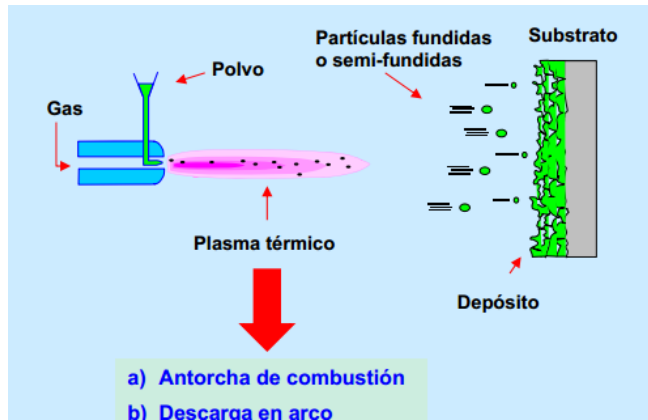
Fig. 2.9. Scheme of the processes occurring by the deposition of a thin film by ion plating. M: evaporated metal, S: substrate material, Ar: argon atoms or ions

Arco catódico

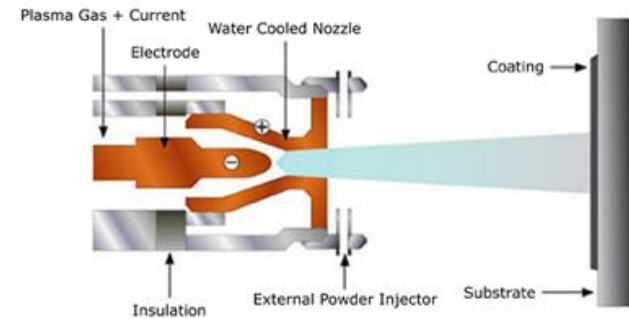


DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

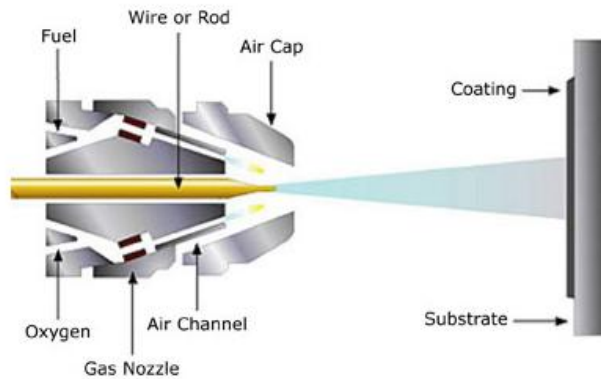
Proyección térmica



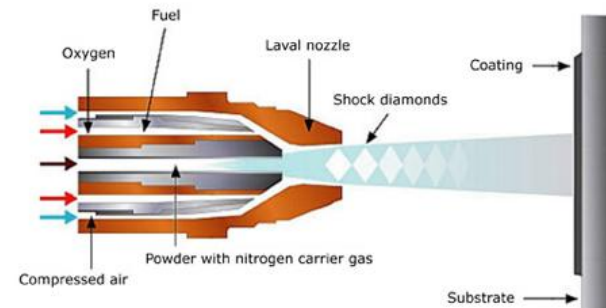
Plasma



Combustión

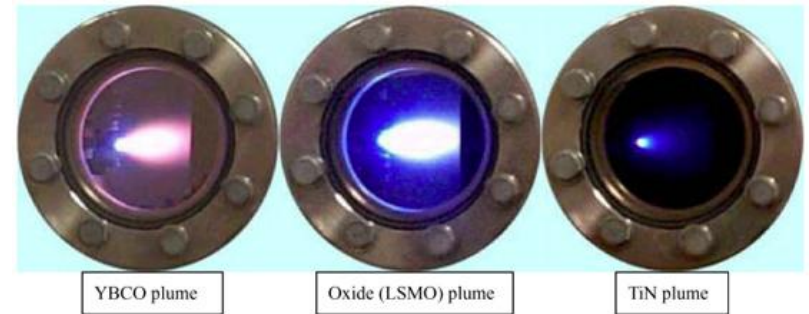
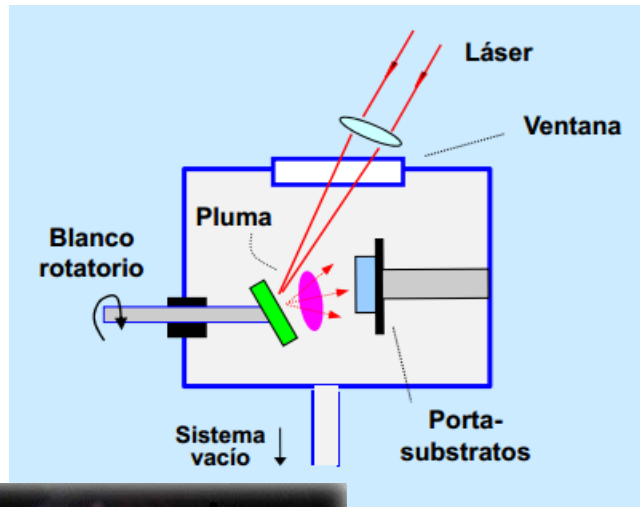


HVOF

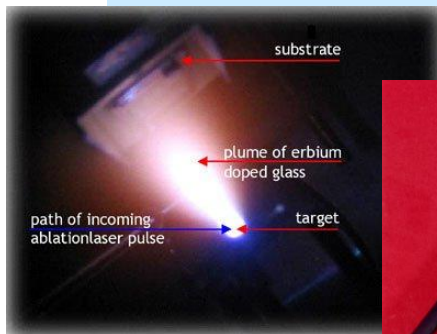


DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Ablación láser

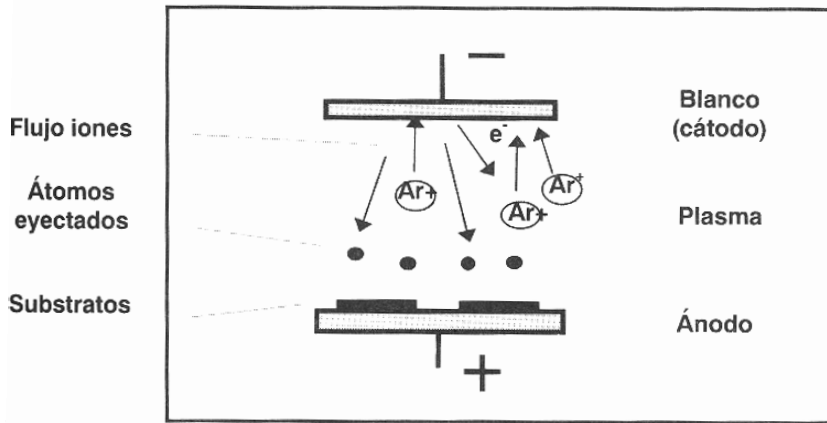


- Pulso del láser: 10-20 ns.
- Energía cinética: 10-100 eV.
- Velocidad de deposición: 0.1 mm s^{-1} (10^4 - 10^5 instantánea).
- Elevada direccionalidad.
- Capacidad de producir fases metaestables de metales o vidrios.

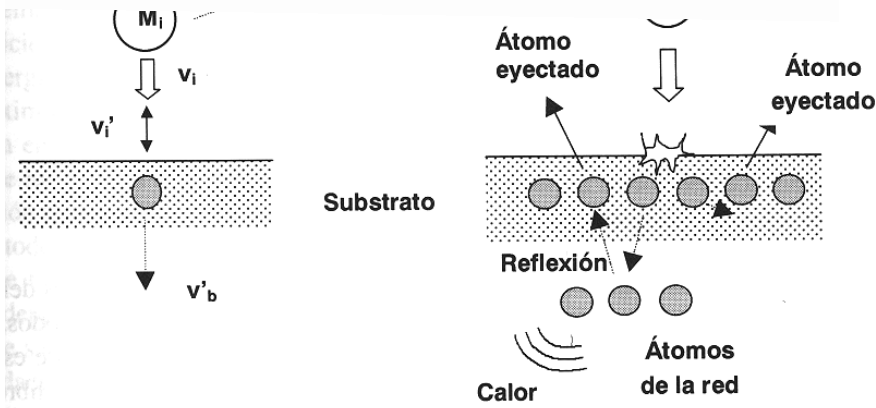


DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD)

Pulverización catódica (*Sputtering*)



<http://www.plansee.com/>



Fundamentos

El material del que se pretende formar la capa se obtiene por **reacción química** de reactivos en la superficie del substrato. Son procedimientos poco o nada direccionales. Los distintos métodos se diferencian en el modo en que se lleva a cabo la reacción y en las condiciones ambientales en que se produce.

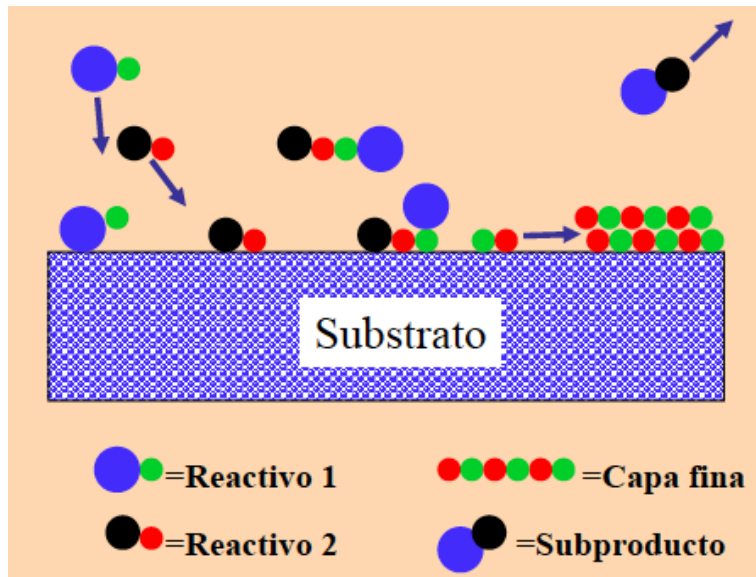
Métodos mas importantes:

- Deposición química en fase vapor (CVD, “Chemical Vapor Deposition”)
- Derivados de Sol-Gel

DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD)

Fundamentos

Los reactivos gaseosos volátiles reaccionan en la superficie o las proximidades del sustrato, dando lugar a un depósito sólido y a subproductos gaseosos



1. Mezcla de reactantes en fase gas
2. Difusión hasta el sustrato
3. Adsorción sobre la superficie

4. Reacción sobre la superficie
5. Difusión superficial de productos
6. Incorporación al retículo

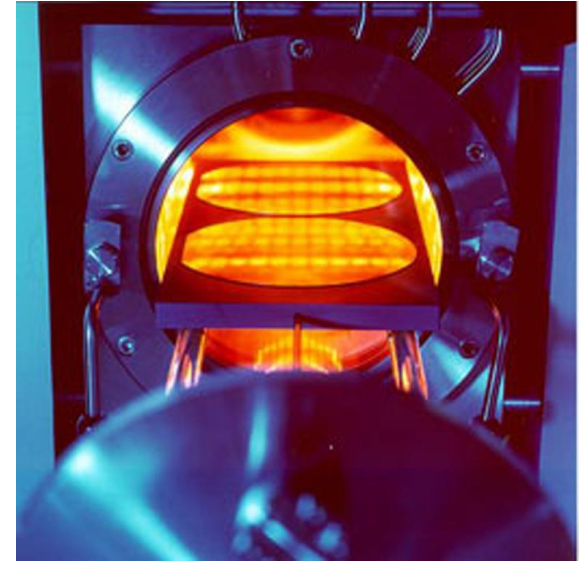
7. Difusión de subproductos
8. Desorción de subproductos
9. Transporte al exterior de subproductos

DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD)

Ventajas e inconvenientes

Ventajas principales de la CVD:

- Sencillez instrumental
- Elevada velocidad de crecimiento
- Substratos de diversa geometría y tamaño
- Versatilidad, adaptabilidad, reproducibilidad, calidad de los depósitos, productividad, bajo precio.



DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD)

Ventajas e inconvenientes

Problemas que presenta la activación térmica:

- Inestabilidad térmica del substrato.
- Contaminación con impurezas del reactor, portamuestras o el substrato.

Otros **medios de activación** (que permiten rebajar la temperatura de deposición):

- Irradiación por medio de fotones UV (lámparas Hg y láseres).
- Haces de electrones.
- Plasmas de gases reactivos.

DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD)

Deposición química en fase vapor (CVD)

CVD: Convencional o de alta temperatura (HTCVD), $T > 800^{\circ}\text{C}$

LTCVD: CVD a P normal y $T < 500^{\circ}\text{C}$ (SiO_2 , 1967)

Spray Pyrolysis: CVD convencional al aire (1975)

OMCVD: CVD con precursores organometálicos, a P atmosférica para compuestos III-V (1968-1977)

LPCVD: CVD a baja presión, para SiO_2 y poli-Si (1962-1973)

PECVD: CVD estimulada por plasma, baja P y T para α -Si, SiO_2 , Si_3N_4 (1965-1975)

UVCVD: CVD estimulada por luz UV, para Si y Si_3N_4 , (1961-1972)

LCVD: CVD estimulada por Láser (1973)

EBCVD: CVD estimulada por haces de electrones (1983)

IBICVD: CVD inducida por bombardeo iónico, para litografía de metales (1986), y óxidos o nitruros (1994)

DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD)

Parámetros del proceso

Variables de diseño del reactor:

- Ángulo de incidencia del gas
- Geometría del flujo de entrada
- Configuración sustrato / portasustrato
- Configuración sustrato / paredes del reactor
- Geometría del flujo de salida

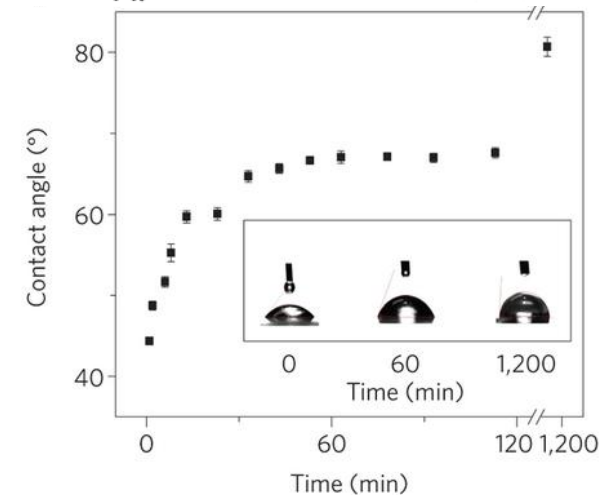
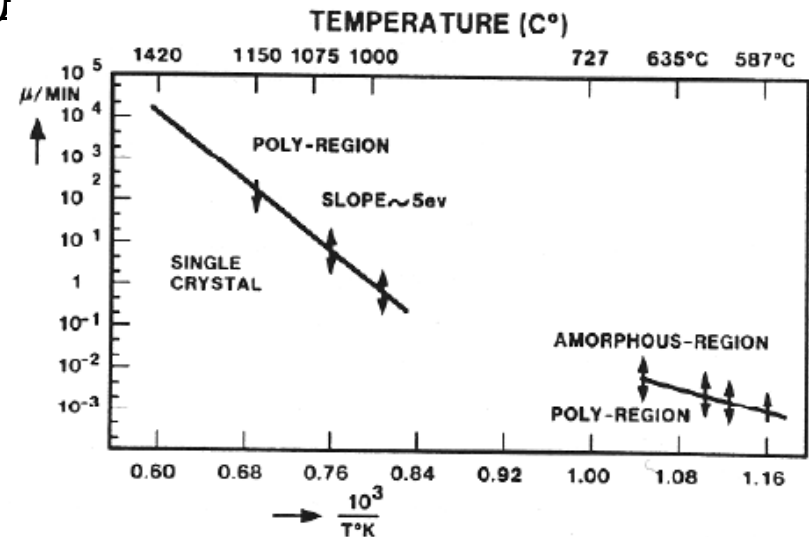


DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD)

Deposición química en fase vapor (CVD)

Variables operacionales:

- Química de la reacción
- Velocidad de flujo de gas
- Composición del gas (cuali y cuantitativa)
- Temperatura del sustrato
- Gradientes de temperatura
- Tiempo de residencia de los reactivos, etc.



DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD)

Reactores

- Homogeneidad térmica
- Homogeneidad composición gas
- Homogeneidad de espesores
- Disminución de impurezas: de las paredes del reactor o del portasubstratos
- Depósitos en las paredes: polvos
- Facilidad y capacidad de carga
- Seguridad personal y ambiental



DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD)

Deposición química en fase vapor mejorada por plasma (PECVD)

Thin film deposition of silicon based materials

- Low temperature deposition
- Good step coverage
- Good adhesion
- Fast deposition rate

Deposition

- SiO₂
- SiN_x
- SiO_xN_y
- a-Si

Process gases

- Silane
- NO₂
- NH₃
- O₂
- N₂

Operation

- Pressure: 600 mT to 1 Torr
- Temp: 300 – 400 °C
- 600W 100 kHz
- Handles 8" wafers to small pieces
- Load-locked
- Touch screen automation

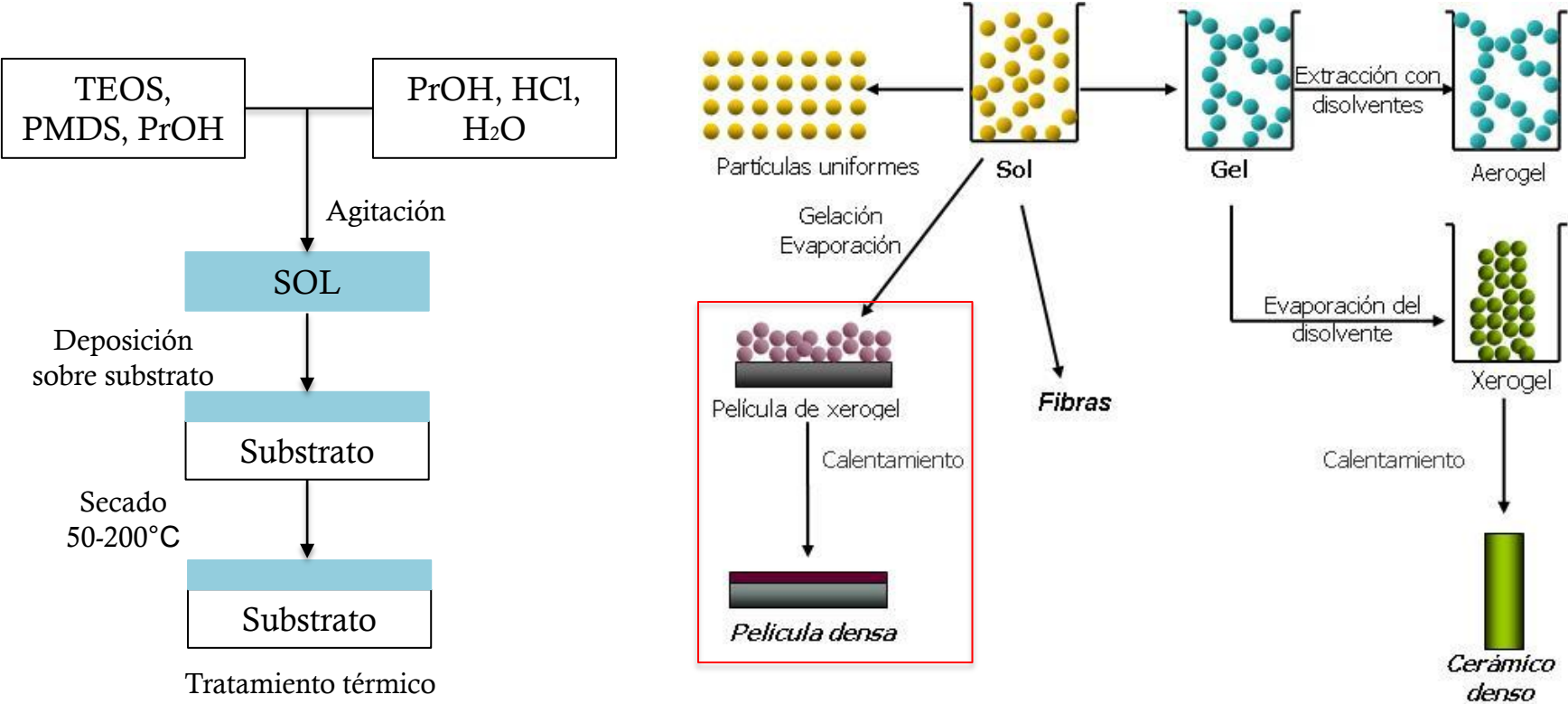
Deposition Rates

SiO₂: 100 nm/min
SiN_x: 100 nm/min



Trion Technology's
Orion II

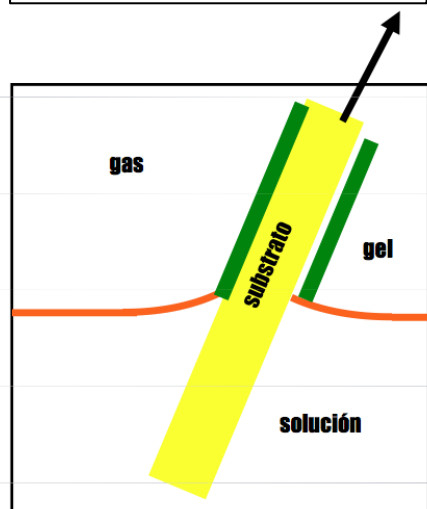
Fundamentos



Hidrólisis y policondensación

Métodos de impregnación del sustrato

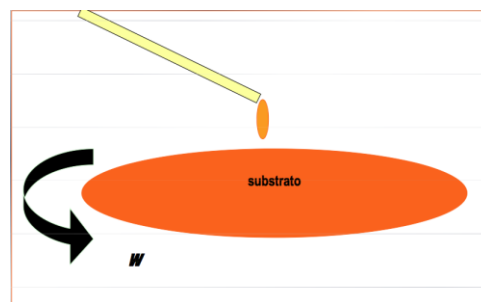
Inmersión y extracción lenta de la disolución
("Dip coating")



$$d = K V^n$$

d: espesor
V: velocidad (2-15 mm/s)
 $1/10 < n < 2/3$

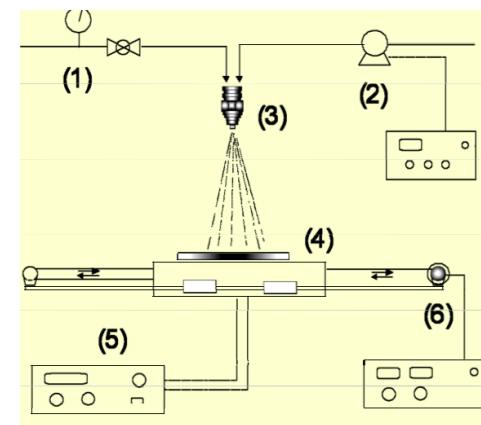
Dispersión por giro del sustrato
("Spin coating")



$$d = Cte \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

d: espesor
ω: frecuencia de giro

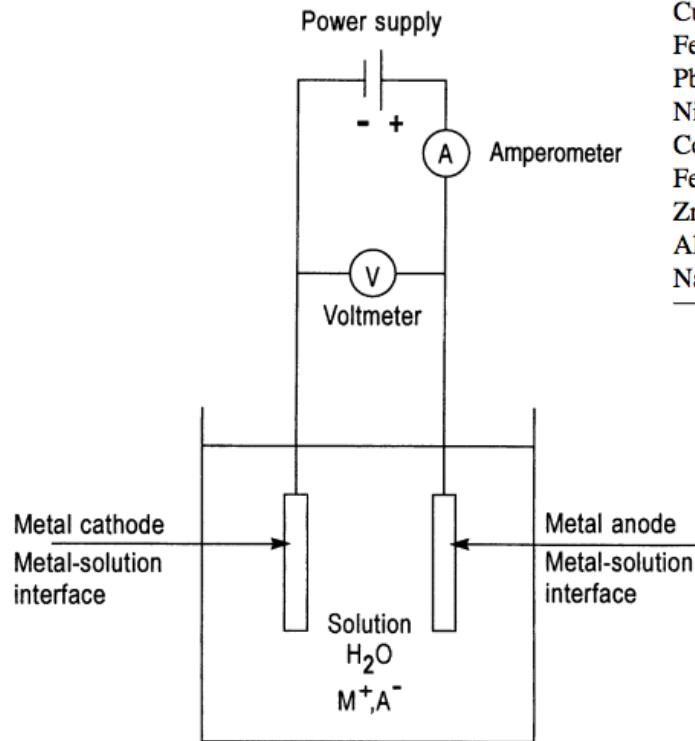
Nebulización sobre sustrato caliente
("Spray")



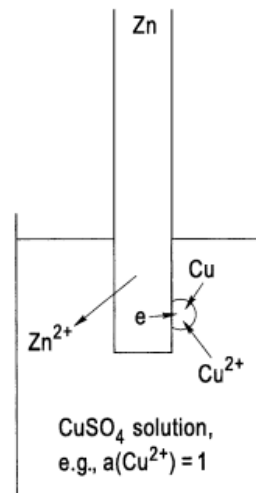
1. Fuente de aire comprimido
2. Bomba o perfusor
3. Boquilla nebulizadora
4. Portamuestras
5. Controlador térmico
6. Motor de pasos

Deposición electroquímica

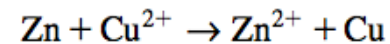
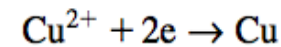
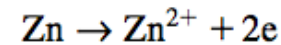
Tecnología



Metal/Metal-Ion Couple	Electrode Reaction	Standard Value (V)
Au/Au ⁺	Au ⁺ + e ⇌ Au	1.692
Au/Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	1.498
Pd/Pd ²⁺	Pd ²⁺ + 2e ⇌ Pd	0.951
Cu/Cu ⁺	Cu ⁺ + e ⇌ Cu	0.521
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	0.3419
Fe/Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3e ⇌ Fe	-0.037
Pb/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0.1262
Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni	-0.257
Co/Co ²⁺	Co ²⁺ + 2e ⇌ Co	-0.28
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	-0.447
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	-0.7618
Al/Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e ⇌ Al	-1.662
Na/Na ⁺	Na ⁺ + e ⇌ Na	-2.71



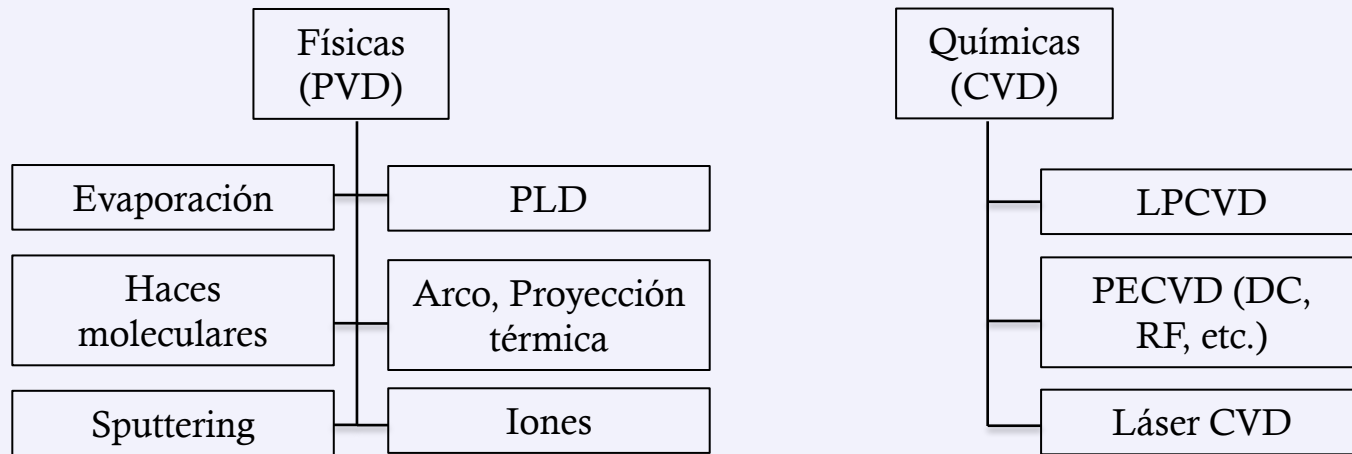
Deposición de Cu sobre una pieza de Zn



PROCESOS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Métodos físicos y químicos

Fase Vapor



Fase Líquida

Sol-gel

Electroquímica