

## INTRODUCCIÓN

# Tratamientos de superficie y capas delgadas

JOSÉ M. ALBELLA\*

### 1. QUÉ SE ENTIENDE POR «SUPERFICIE» Y «CAPA DELGADA»

Es bien conocido que las propiedades macroscópicas de un material dependen en gran parte del estado de su superficie (composición, tipo de enlace, estructura cristalina, morfología, etc.) ya que la interacción del material con el mundo exterior se realiza en muchos casos a través de su superficie. Las diversas aplicaciones derivadas de esta interacción requieren el acondicionamiento de la superficie para las operaciones a las que está destinado el material. Este proceso de acondicionamiento puede llevarse a cabo bien sea mediante la modificación de la composición y estructura del material desde la superficie hacia el interior (por ejemplo, mediante el bombardeo con especies atómicas activas que se incorporan en el interior del material), o a través del depósito sobre la misma superficie de una capa delgada con la composición requerida. Evidentemente, estos tratamientos de modificación del estado de la superficie permiten optimizar sus propiedades de acuerdo con las aplicaciones a las que está destinado el material.

Un factor determinante en el comportamiento de un material es no solo la naturaleza de la superficie externa sino también de las primeras capas atómicas del interior. Cuando existe una capa depositada el cambio de las propiedades del conjunto puede ser aún mayor. En el interior de un pequeño volumen de un cristal perfecto, o incluso en el de un material amorfo, los átomos están sujetos a fuerzas de enlace provenientes de los átomos próximos, compensadas en todas las direcciones. Sin embargo, esto no ocurre con los átomos de la superficie y/o de la intercara de la capa depositada. En estos casos, los átomos de las superficies limitantes (incluyendo las internas en el caso de una estructura multicapa) están sujetos a una asimetría en la direccionalidad de las fuerzas de enlace, no compensadas por los átomos del interior. Como consecuencia de ello, la energía potencial de los átomos situados en las

---

\* Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC (jmalbella@icmm.csic.es).

capas próximas a la superficie (o en las intercaras) es más elevada que la de los átomos del interior del material masivo (que se encuentran en posiciones más estables, de menor energía potencial). Para tener en cuenta este hecho, a menudo se utiliza el concepto de «energía de superficie» que determina la habilidad de los átomos de una superficie para interaccionar (o reaccionar) con nuevos átomos o moléculas que alcanzan la superficie, como es el caso de las especies adsorbidas cuando el material se expone a la atmósfera ambiente (Cap. 3). Estas consideraciones pueden ser aplicadas también a las intercaras internas de la(s) capa(s) depositada(s) sobre un sustrato, en las cuales a menudo presentan tensiones no compensadas entre los átomos próximos a un lado y otro de la capa límite que generan inestabilidades en la adhesión del conjunto capa/sustrato (Cap. 21).

En cada caso, las propiedades de la superficie modificada por un tratamiento superficial de difusión o por el depósito de una capa delgada son controlables mediante la técnica utilizada en el proceso de modificación. Según se describe en capítulos subsiguientes, salvo en los casos de epitaxia controlada de capas delgadas, las condiciones impuestas bien sean en el tratamiento superficial o en el depósito de capas generalmente impiden que se alcance una situación de equilibrio en los átomos que alcanzan la superficie y se incorporan en el interior del material. Resultan así, en gran número de casos, compuestos cuya composición y estructura de enlace es compleja, y, por tanto, muy diferente a la que se obtiene por los métodos ordinarios de síntesis del material masivo. De hecho, el número de defectos presente en una capa delgada puede exceder hasta en cinco órdenes de magnitud a los de material obtenido por métodos convencionales.

Como resultado de todo ello, tras un tratamiento de modificación superficial existe una variación gradual, tanto en la estructura atómica como en las propiedades, al pasar desde la superficie externa (o desde la interfase con el sustrato) hacia el interior del material. En materiales con estructura atómica muy ordenada, a menudo se considera que la región de transición puede estar formada por unas 2 a 10 capas atómicas (aproximadamente de 0,5 a 3 nm de espesor). Estas primeras capas atómicas juegan un papel fundamental en numerosas aplicaciones de los recubrimientos, y de ahí se deriva la necesidad de disponer de un conocimiento muy detallado de su composición y estructura de enlace a lo largo del espesor del material tratado de la película de depositada.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Generalmente, los términos «capa, lámina o película delgada (o fina)» se utilizan indistintamente para el depósito sobre superficies planas, con espesor inferior a 1  $\mu\text{m}$ , situación habitual en estudios de tipo fundamental (incluidos los fenómenos cuánticos, que se presentan en el rango de espesores inferiores a 1 nm). Por otro lado, el término «recubrimiento» se reserva para aplicaciones en las que el material se deposita en toda la superficie de un objeto tridimensional, a menudo con grosor elevado (hasta varias decenas de  $\mu\text{m}$ ). Los depósitos de mayor espesor ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ) se conocen como «capa gruesa» (*thick film*), los cuales suelen estar asociados a las tecnologías de impresión de componentes discretos miniaturizados formados por pastas de materiales cerámicos y metálicos.

## 2. LA TECNOLOGÍA DE TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LOS MODERNOS PROCESOS DE FABRICACIÓN

La tecnología de recubrimientos y capas delgadas constituye una parte importante de los denominados tratamientos de modificación superficial o, abreviadamente, «tratamientos de superficie» los cuales pueden incluir, además del depósito de capas externas al material, otros procesos de modificación de las primeras capas atómicas de la superficie mediante la difusión de átomos de diferente naturaleza hacia el interior del material. El objetivo último de estos tratamientos es la modificación de las propiedades de superficie de un material, dirigido a obtener una mejora en sus prestaciones, en muchos casos, para realizar una función específica (tratamientos funcionales). Se obtiene así un *composite*, en el que el material de base o sustrato aporta unas características básicas, bien sea como simple soporte mecánico, o bien con unas propiedades específicas (resistencia mecánica, polarización magnética, etc., según el caso), mientras que la región de la superficie modificada ofrece propiedades distintas, y a menudo muy superiores, a las del propio sustrato (dureza, estabilidad química, biocompatibilidad, etc.). Es interesante señalar que en muchas de las aplicaciones, la pequeña cantidad de masa aportada en el tratamiento es suficiente para determinar las propiedades de todo el conjunto.

### 2.1. Aplicaciones industriales de los tratamientos de modificación superficial

Inicialmente, uno de los mayores logros de la tecnología de capas delgadas fue su contribución al desarrollo de los dispositivos y circuitos integrados de micro- y opto-electrónica. De hecho, prácticamente todos los dispositivos de estado sólido están formados hoy día por una arquitectura compleja de capas de diversos materiales sobre un sustrato, generalmente de tipo semiconductor. Al mismo tiempo, las exigencias en estos dispositivos, cada vez más estrictas en lo que se refiere a sus características de funcionamiento (tamaño, velocidad de respuesta, sensibilidad, estabilidad, etc.), obligaron a la consecución de capas delgadas con mejores prestaciones en cuanto a sus propiedades físico-químicas. Todo ello ha sido posible gracias a los avances extraordinarios en los últimos 50 años, tanto en las técnicas de tratamientos superficial y depósito de capas como en las de caracterización y análisis.

El conocimiento y la comprensión de los problemas asociados a la tecnología de capas delgadas de micro- y opto -electrónica se ha trasladado paulatinamente a otros sectores importantes de la producción. La automoción, protección mecánica y metalúrgica (corrosión), construcción, sensores, energía solar, alimentación, cerámicas, etc., son algunos de los sectores que se han visto enormemente beneficiados de los progresos alcanzados en el desarrollo de recubrimientos y capas delgadas. Se trata de un mercado en continuo crecimiento, con un valor aproximado de  $4 \cdot 10^3$  M€ para Europa,<sup>2</sup> en el momento actual (2017-2018). La tabla 1 recoge un listado de las múltiples aplicaciones industriales de los tratamientos superficiales, la mayoría de

<sup>2</sup> «Europe Thin Films Material Marker», *Micromarket Monitor* (<http://www.micromarketmonitor.com/market/europe-thin-films-material-4027747411.html>).

ellas perfectamente establecidas y de uso rutinario. A la vista de estos ejemplos, se puede afirmar que los recubrimientos y capas delgadas aparecen en muchos aspectos de nuestra vida cotidiana aunque no tengamos una percepción clara de su presencia.

Obviamente, el abanico de materiales en capa delgada utilizados para cubrir esas necesidades es también muy variado, y va desde elementos simples, como silicio, carbono, aluminio, titanio, cromo, etc., hasta compuestos binarios y ternarios de diferente naturaleza, tales como los óxidos, nitruros, carburos, siliciuros, niobatos, titanatos, perovskitas, etc., cada uno de ellos con su particular estructura y propiedades. Particularmente interesantes son las nuevas estructuras nanométricas, monodimensionales (1D) y bidimensionales (2D), desarrolladas en los últimos años, tales como las capas de grafeno, bisulfuro de molibdeno, los pozos y puntos cuánticos de materiales semiconductores, etc., que ofrecen nuevas propiedades y aplicaciones. Las propiedades finales de todos estos materiales particulares dependen enormemente del proceso y de las condiciones empleadas en la deposición, con estrictos requerimientos en muchos casos. No es de extrañar que sus propiedades hayan sido ampliamente investigadas en laboratorios de todo el mundo, existiendo una amplia documentación sobre los métodos y técnicas más adecuadas para su producción.

**Tabla 1.** Sectores tecnológicos usuarios de los tratamientos de modificación superficial

<b>Automoción</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrimientos duros y tribológicos en piezas móviles del motor.</li> <li>• Recubrimientos embellecedores en componentes.</li> <li>• Capas ópticas para faros y espejos retrovisores.</li> </ul>
<b>Mecánico y metalúrgico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrimientos duros para herramientas de corte (brocas, fresas, etc.), útiles de moldeado, acuñación de moneda, etc.</li> <li>• Recubrimientos tribológicos para piezas móviles (bombas y compresores, maquinaria textil, etc.).</li> <li>• Tratamientos de protección frente a la corrosión o en condiciones extremas (temperatura, fatiga, etc.).</li> </ul>
<b>Captación y ahorro de energía</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recubrimientos térmicos y ópticos para grandes paneles arquitectónicos de vidrio.</li> <li>• Capas selectivas de absorción solar térmica.</li> <li>• Capas antirreflectantes de células solares.</li> </ul>
<b>Dispositivos de micro- y optoelectrónica, magnéticos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capas activas, pasivas en componentes electrónicos.</li> <li>• Recubrimientos antirreflectantes, anti-humedad, etc., para lentes, visores, espejos, ventanas, etc.</li> <li>• Capas activas y funcionales en discos ópticos, etiquetas magnéticas, sensores, etc.</li> </ul>
<b>Otros...</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capas bioactivas para implantes e instrumentación quirúrgica.</li> <li>• Recubrimientos cerámicos antirrayado, autolimpiables, etc.</li> <li>• Recubrimientos decorativos y embellecedores (joyería, útiles domésticos)</li> </ul>

## 2.2. Requerimientos exigidos en el sistema superficie tratada/sustrato

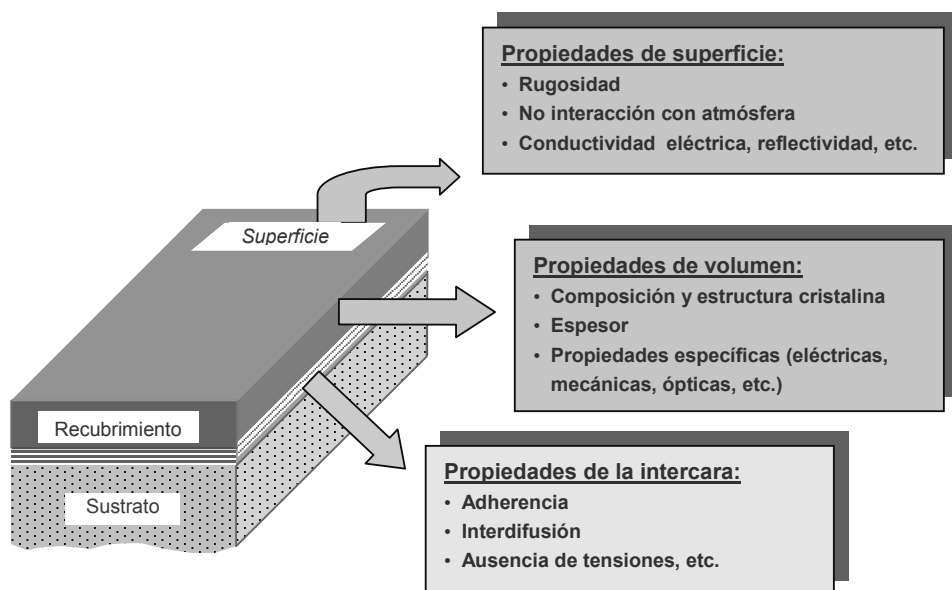
Llegados a este punto, conviene señalar los requerimientos exigidos a los recubrimientos para alcanzar las especificaciones de funcionalidad en las aplicaciones a las cuales van destinados. En la mayoría de ellas, tanto la selección del material como sus propiedades físico-químicas demandan requisitos muy variados, tal como se muestra en algunos ejemplos de la tabla 2. En el caso particular de los circuitos y dispositivos eléctricos, magnéticos y ópticos actuales, las exigencias impuestas son aún mucho más estrictas en lo que se refiere a composición, pureza, espesor y homogeneidad en superficies grandes, definición de las intercaras, estructura, etc., y afectan no solo al material de la capa sino también a su superficie externa y a la intercara recubrimiento/sustrato.

**Tabla 2.** Requerimientos exigidos en algunas aplicaciones de las capas delgadas

<b>Ejemplos de aplicación</b>	<b>Requerimientos</b>
Superficies reflectantes	Baja rugosidad
Barreras térmicas para hélices de turbina	Baja conductividad térmica. Estabilidad a T altas
Recubrimientos de válvulas y otros componentes mecánicos sujetos a condiciones extremas de funcionamiento	Resistencia a la corrosión. Estabilidad química a T altas. Resistencia mecánica
Protección de herramientas de corte de piezas mecánicas	Estabilidad a T altas. Resistencia mecánica. Dureza. Resistencia al desgaste
Reactores catalíticos	Superficie específica alta (tamaño poro nanométrico). Actividad química
Células solares fotovoltaicas	Capas aislantes antirreflexivas, semiconductoras o metálicas
Paneles de vidrio arquitectónicos	Espesor nanométrico. Absorción y reflexión óptica selectiva. Estabilidad química
Implantes biomédicos, órganos artificiales, válvulas cardíacas, etc.	Bio-compatibilidad. Resistencia corrosión y desgaste
Dispositivos micro- y opto- electrónicos, magnéticos	Espesor nanométrico. Alto grado de ordenamiento cristalino. Intercaras bien definidas

Debido a ello, en el diseño de las capas delgadas y recubrimientos es muy conveniente considerar y analizar separadamente cada una de las regiones del conjunto, tal como se ha señalado anteriormente (Fig. 1):

- Así, en primer lugar tenemos *la superficie externa de la capa*, que ha de ofrecer, además de una buena estabilidad en contacto con la atmósfera ambiente, algunas propiedades especiales, requeridas en su diseño. Por ejemplo, en contactos móviles puede ser necesario una baja rugosidad de la superficie para disminuir el coeficiente de rozamiento o el desgaste, o bien, si se trata de superficies reflectantes, la reflectancia de la superficie debe ser muy elevada. La resistencia a la corrosión suele ser también una propiedad determinante en un gran número de aplicaciones.
- Por otro lado hay que considerar las *propiedades de volumen* del propio material que forma la capa: composición, estructura y morfología adecuadas, según sea la función que ha de realizar. Las pistas de interconexión entre los componentes de un circuito integrado, por ejemplo, han de tener una conductividad lo más alta posible, y por supuesto una buena estabilidad térmica y resistencia a la electromigración (degradación del conductor por efecto de corrientes de alta intensidad). En muchas de las aplicaciones mecánicas, la dureza y la resistencia mecánica del recubrimiento son un requisito indispensable para su aplicación.
- Las capas atómicas que forman la *intercara* en contacto con el sustrato, juegan también un papel fundamental en la utilización práctica de la película. En esta



**Figura 1.** Características del sistema recubrimiento/sustrato, mostrando las propiedades exigidas para cada región del conjunto.