



TRABAJO FIN DE MÁSTER

“PUESTA A PUNTO DE UN EQUIPO PARA LA FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS MEDIANTE MAGNETRÓN SPUTTERING”

Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de
Materiales

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Alumno: Koldo Alzueta Huarte

Tutores: Jose Antonio García Lorente

Eva Gutierrez Berasategui

Lucia Mendizabal Ortiz

Pamplona, 18 de Junio de 2015

RESUMEN	3
ABSTRACT	4
LISTA DE PALABRAS CLAVE	5
1. ESTADO DEL ARTE	7
1.1. NANOCIENCIA Y NANOPARTÍCULAS	7
1.1.1 APLICACIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS	8
1.1.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	11
1.2. MAGNETRÓN SPUTTERING	14
1.2.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS	14
1.3. SISTEMA DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS CON FUENTE DE GAS DE AGREGACIÓN	20
1.3.1 SISTEMA DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS CON FUENTE DE AGREGADOS MÚLTIPLE. POSIBILIDADES DE LA TÉCNICA	23
1.3.2 DINÁMICA DE CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE LOS AGREGADOS	24
1.3.3 PARÁMETROS QUE AFECTAN AL CRECIMIENTO DE LOS AGREGADOS	25
1.3.4 VIDA OPERACIONAL Y EROSIÓN DE LOS BLANCOS	27
1.3.5 CARGA ELÉCTRICA Y VELOCIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS	30
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	32
2.1. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)	32
2.2. MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)	34
2.3. CARACTERIZACIÓN EFICIENCIA ANTIBACTERIANA	35
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
3.1. FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CON UNA FUENTE DE AGREGADOS NANOGEN 50 MANTIS DEPOSITION LTD	39
3.2. OPTIMIZACIÓN DE PROCESO DE FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE COMO PRUEBA CONCEPTO	43
3.2.1 INFLUENCIA DEL FLUJO DE HELIO	44
3.2.2 INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE PROCESO	54
3.2.3 REPETITIVIDAD DEL EQUIPO	62
4. ENSAYOS BACTERICIDAS	71
4.1. NANOPARTÍCULAS DE COBRE COMO AGENTES BIOCIDAS	71
4.2. TEST DE EFICACIA ANTIBACTERIANA	72
5. CONCLUSIONES	74
6. BIBLIOGRAFÍA	75

RESUMEN

La fabricación y el posterior estudio de las propiedades de nanopartículas metálicas es una de las líneas de trabajo que despiertan mayor interés en nanociencia. La influencia de la superficie a escala nanométrica aumenta de manera exponencial respecto al enfoque macroscópico, donde los volúmenes son muy grandes y el papel de la superficie pierde peso específico en el cociente Superficie/volumen. Este hecho convierte a la nanotecnología en algo más que en una simple solución para miniaturizar materiales, ya que les confiere a estos unas propiedades distintas y no observadas anteriormente en sus materiales en volumen: nuevas propiedades magnéticas, biomédicas, catalíticas, ópticas, eléctricas... entre muchas otras.

Hoy en día la fabricación de nanopartículas a escala industrial presenta problemas, ya que las técnicas húmedas químicas empleadas hasta ahora dificultan la propia automatización del proceso, aparte de emplear precursores líquidos perjudiciales para el medio ambiente. Además, son procesos que constan de varios pasos y se requiere de la manipulación de las nanopartículas.

La estandarización del proceso de síntesis de las nanopartículas adquiere una importancia de primera magnitud, ya que se ha establecido que muchas de las propiedades intrínsecas de estas nanopartículas están estrechamente relacionadas con el tamaño, forma y carga superficial de las mismas.

Con el objetivo de solventar dichos inconvenientes, se propone la fabricación de nanopartículas en condiciones de alto vacío, siendo el método físico de pulverización catódica (Sputtering) uno de los más emergentes en este campo. Esta técnica, conocida también por muchos autores como *inert gas condensation (IGC)* ha demostrado ser capaz de fabricar nanopartículas de alta pureza, con un control preciso de los parámetros que definen las propiedades finales de las nanopartículas. Además, presentan la ventaja de que las nanopartículas se obtienen en un solo paso, pudiéndose depositar directamente sin que se precise manipulación alguna de las mismas.

En el proyecto que se presenta, se realiza la puesta a punto de un equipo para la fabricación de nanopartículas mediante magnetrón Sputtering. Las nanopartículas fabricadas son de cobre, las cuales serán expuestas a ensayos antibacterianos para caracterizar su actividad biocida.

ABSTRACT

Manufacturing and further study of the properties of metal nanoparticles is one of the lines of work of most interest in nanoscience. The influence of nanoscale surface increases exponentially compared to the macroscopic approach, where volumes are very large and the role of the surface loses weight in the ratio surface / volume. It makes nanotechnology more than a simple solution to miniaturize materials as gives them some different properties, not previously seen in material volume: new magnetic properties, biomedical, catalytic, optical, electrical ... between many others.

Today the manufacture of nanoparticles at industrial scale presents problems because wet chemical techniques employed until now hinder automation of the process itself beyond using liquid precursors harmful to the environment. Moreover, processes are comprised of several steps and manipulation of nanoparticle is required.

Standardizing the process of synthesizing nanoparticles has a relevance of first magnitude, since it has been established that many intrinsic properties of these nanoparticles are closely related to the size, shape and surface charge of the same.

In order to overcome these drawbacks, the manufacture of nanoparticles in high vacuum conditions is proposed, being the physical sputtering method (sputtering) one of the most emerging in this field. This technique, known by many authors as inert gas condensation (IGC) also has proved capable to producing high purity nanoparticles with precise control of the parameters that define the properties of nanoparticles. Furthermore, they have the advantage that the nanoparticles are obtained in one step, and can be deposited directly without any manipulation.

In the presented project, the development of equipment for the manufacture of nanoparticles by magnetron sputtering is performed. The nanoparticles are made of copper, which will be exposed to antibacterial tests to characterize its biocidal activity.

LISTA DE PALABRAS CLAVE

A= Amperios

AFM= Atomic Force Microscope o Microscopio de Fuerza Atómica

Ar= Gas Argón

Ar⁺= Iones positivos de gas Argón

Bias= Potencial eléctrico negativo aplicado al sustrato

Cámara de agregación= Cámara de vacío donde se realiza el proceso

Cámara de deposición= Cámara de vacío donde se realiza el depósito

Core-shell= Nanopartículas de núcleo (core) y corteza (shell)

Cluster= Agregados de agentes atómicos

Cu= Cobre

CuNps= Nanopartículas de Cobre

CVD = Chemical Vapor Deposition

Deposito= Capa de nanopartículas sobre el sustrato

DC= Corriente Continua

eV= Energía de las partículas (electro-voltios)

Groove= Volumen de erosión del blanco

He= Gas Helio

IGC= Inert Gas Condensation

KW/h= KiloWattios por hora

Linear Position= Posición de la fuente de agregados en el interior de la cámara de agregación

Mbar= Milibar

Min= Minuto

Muestra= Sustrato de Silicio donde se realiza el deposito

Nanogen= Fuente de agregados

Nps= Nanopartículas

Nm = Nanómetro

Proceso= *Proceso de Sputtering*

PVD= *Physical Vapor Deposition*

Race-track= *Zona de máxima erosión del blanco*

SEM= *Scanning Electron Microscope o Microscopio Electrónico de Barrido*

Si= *Silicio*

Sputtering= *Pulverización catódica*

Target=*Blanco metálico*

V= *Voltio*

W=*Wattio*

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. NANOCIENCIA Y NANOPARTÍCULAS

La nanotecnología consiste en la ingeniería de miniaturizar elementos con el propósito de fabricar novedosos dispositivos funcionales a escala nanométrica. El término Nanotecnología es relativamente moderno. La primera vez que se empleó esta palabra fue en 1974 por parte del investigador japonés Norio Taniguchi de la Universidad de Ciencias de Tokio con la finalidad de describir los procesos de manipulación de la materia a nivel atómico y molecular en busca de una mejora en la ciencia de los materiales. Su definición consistía básicamente en procesos de deformación, consolidación y separación de materiales átomo a átomo y molécula a molécula. El prefijo nano en la palabra nanotecnología significa una milmillonésima (1×10^{-9}); por lo tanto la Nanotecnología es la ciencia que estudia las estructuras de los materiales con dimensiones del orden de una milmillonésima parte del metro.

El termino Nanopartícula (de aquí en adelante Nps) se emplea para describir partículas con un tamaño comprendido entre 1 y 100nm, al menos en una de las tres dimensiones posibles. Una de las particularidades es que poseen características propias, debatiéndose entre las leyes de la física clásica y la física cuántica. La fabricación de los primeros sistemas de baja dimensionalidad, permitieron observar como a medida que el cociente superficie/volumen aumentaba, las propiedades ya bien conocidas de los materiales en volumen se alteraban, estableciendo nuevas líneas de trabajo.

Las Nps sirven como unidades básicas de construcción para diversas aplicaciones en la nanotecnología. Como se acaba de apuntar, a esta escala de tamaño, las propiedades físicas y química de las Nps cambian en aspectos fundamentales con respecto a los materiales macroscópicos. Estos efectos se deben principalmente a dos motivos; en primer lugar, a la gran cantidad de átomos en la superficie de las Nps en comparación con su interior y, en segundo lugar, al incremento en la superficie específica (relación entre el área y el volumen) de las nanopartículas [1].

Entre las fascinantes propiedades de las NPs metálicas destaca la aparición de plasmones de superficie localizados cuya naturaleza cuántica es consecuencia directa del pequeño tamaño de las NPs, del desarrollo de nanocaras cristalinas bien definidas y de que la mayoría de sus átomos están en la superficie. Los electrones de la superficie son capaces así de interactuar con la radiación electromagnética en una manera muy compleja y altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las NPs, y además, de las condiciones físicas y químicas del medio circundante alrededor de las mismas [2].

Un problema inevitable asociado a las estructuras en este rango de tamaño es su inestabilidad intrínseca durante largos períodos de tiempo. Las nanopartículas tienden a formar aglomerados para reducir su alto cociente superficie/volumen. Asimismo, si presentan una naturaleza magnética, ésta puede desaparecer debido a la oxidación al aire. Es por ello que, para su aplicación tecnológica se deben: i) depositar sobre un sustrato o dispersar en soluciones con agentes antiaglomerantes para evitar los aglomerados de nanopartículas; y/o ii)

desarrollar vías de protección con el fin de estabilizar químicamente las nanopartículas y evitar su degradación durante o después de su fabricación [3].

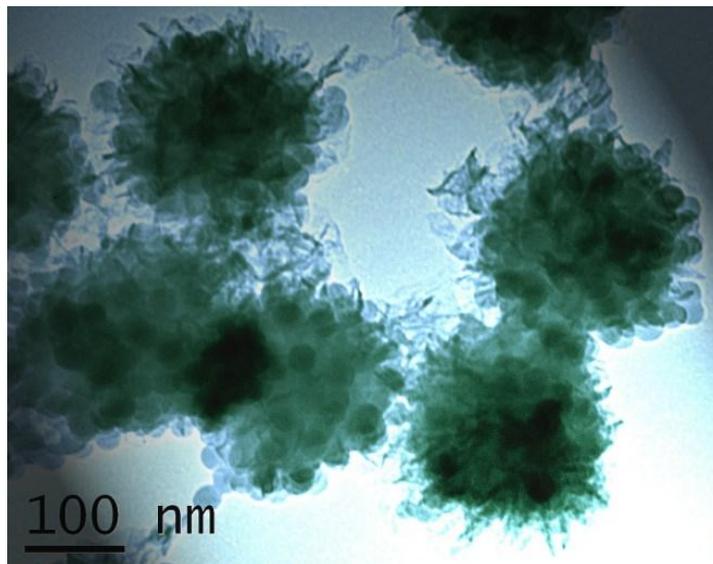


Figura 1: Las nanopartículas tienden a formar aglomerados agrupándose entre sí.

1.1.1 APLICACIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas tienen una gran variedad de aplicaciones en múltiples campos. A continuación se citan algunos de ellos:

- **Nanopartículas en aplicaciones médicas:** Cuando un fármaco, o molécula biológicamente activa, se administra en una forma convencional (comprimido, inyectable, etc.), el fármaco es liberado rápidamente al medio biológico y su comportamiento en el organismo es completamente dependiente de su estructura química. Al distribuirse en el organismo, las moléculas de fármaco son capaces de llegar al tejido enfermo pero, al mismo tiempo, alcanzar regiones o tejidos sanos induciendo efectos secundarios o indeseables.

Por el contrario, cuando la molécula activa se administra bajo forma de nanopartículas, son las propiedades físico-químicas de éstas (tamaño, características superficiales) las que condicionan la distribución de la nanomedicina en el organismo y su concentración en su lugar de acción. Una vez alcanzada esa región enferma, las nanopartículas transportadoras del fármaco deben controlar la liberación de su contenido. El hecho de poder concentrar el fármaco en su lugar de acción o de absorción ofrece la posibilidad de minimizar los efectos secundarios y aumentar el índice terapéutico. Este planteamiento es de vital importancia en el desarrollo de nuevos medicamentos para el tratamiento del cáncer [4].

- **Nuevos catalizadores en el campo de la energía:** En los últimos años, han sido numerosas las investigaciones en el desarrollo de métodos para reducir la contaminación de los gases emitidos por los vehículos con motores de combustión. Para reducir la emisión de gases tóxicos tales como el monóxido de carbono o los óxidos de nitrógeno se utilizan catalizadores que aceleran la velocidad de las reacciones químicas. De esta manera los contaminantes reaccionan entre sí dando lugar a compuestos que no son nocivos, como el agua, nitrógeno y dióxido de carbono. Actualmente, se desarrollan catalizadores a través de nanopartículas de metales activos como cobalto y plata.

Por otra parte, una de las aplicaciones novedosas de los catalizadores hace referencia a su incorporación en la fabricación de pilas de combustible para la generación de hidrógeno, donde se trabaja en catalizadores que contienen nanopartículas metálicas (de rodio y paladio) fijadas a un soporte de óxido de cerio. Este catalizador es muy eficiente en la producción de hidrógeno, un producto que puede sustituir el uso de los combustibles fósiles antes de que se agoten y permitir cambiar el modelo energético actual por uno más sostenible y respetuoso con el medio ambiente. En el caso de la producción del hidrógeno, se ha descubierto que para producirlo es necesario que los átomos del catalizador estén en unas posiciones determinadas. Estas posiciones permiten el intercambio de electrones de forma adecuada entre las nanopartículas metálicas y el apoyo de óxido de cerio en el momento que se rompen y forman nuevos enlaces químicos para producir hidrógeno a partir de H₂O [5].

- **Nanopartículas en la construcción y en el refuerzo de materiales:** Uno de los principales usos de las nanopartículas es como agentes de refuerzo o como cargas funcionales de otros materiales. Las nanopartículas de carbono por ejemplo, permiten una reducción de peso del material donde van incluidas y la obtención de materiales con mayor resistencia al impacto, conductividad eléctrica, resistencia, estabilidad térmica, resistencia al fuego, estabilidad dimensional,...

Son muchas las aplicaciones en las que se está estudiando la inclusión de nanopartículas de carbono, como por ejemplo en materiales aislantes. Estas nanopartículas también son adecuadas para el desarrollo de materiales estructurales, de tal manera que se pueden utilizar en cemento y hormigón armado. Además de estas aplicaciones, la inclusión de las nanopartículas en el campo de la ciencia de materiales puede abarcar aspectos tales como la modificación de superficies, la fabricación de biosensores y dispositivos electrónicos moleculares y la mejora de las propiedades de determinados materiales diseñados para trabajar en condiciones extremas [6].

En la siguiente tabla se pueden observar los campos donde la aplicación de nanopartículas tiene más impacto, así como las aplicaciones y el tipo de nanopartículas que se emplea en cada caso [7]:

APLICACIÓN	TIPO DE NANOPARTÍCULAS
<u>POTENCIA/ENERGÍA</u>	
<i>Células solares sensibilizadas por colorante</i>	<i>TiO₂ el más empleado. ZnO y Au</i>
<i>Almacenamiento de hidrógeno</i>	<i>Nanopartículas híbridas metálicas</i>
<i>Mejora de los materiales para ánodo y cátodo para pilas de combustible</i>	<i>Nanoarcillas, CNTs y NPs en CNTs</i>
<i>Catalizadores ambientales</i>	<i>TiO₂, Cerio</i>
<i>Catalizadores para automoción</i>	<i>Nps cerámicas óxidos metálicos (cerio,zirconio) y metales (Pt,Rh,Pd y Ru)</i>
<u>SALUD/MEDICINA</u>	
<i>Promotores de crecimiento óseo</i>	<i>Hidroxiapatita(HAp) cerámica</i>
<i>Protectores solares</i>	<i>ZnO y TiO₂</i>
<i>Apósitos para heridas antibacterianas</i>	<i>Ag</i>
<i>Fungicidas</i>	<i>Nanopartículas Cu₂O</i>
<i>Biolabeling y detección</i>	<i>Nanopartículas de plata y coloides de oro</i>
<i>Agentes de contraste de MRI</i>	<i>Óxidos de hierro ultrapequeños: Fe₃O₄ y Fe₂O₃</i>
<u>INGENIERÍA</u>	
<i>Herramientas de corte</i>	<i>ZrO₂ y Al₂O₃ cerámicos no-óxidos (WC,TaC,TiC) y Co</i>
<i>Recubrimientos resistentes al desgaste/a la abrasión</i>	<i>Nanopartículas de alumina y Y-Zr₂O₃</i>
<i>Nanoarcilla polímero reforzado con composites</i>	<i>Organoarcillas (sepiolite, laponite y smectite). Silicagets y POSS</i>
<i>Pigmentos</i>	<i>Pb,Zn,Mg y Ag. Otras NPs metálicas incluyendo ViO, AlO, CdO y otras</i>
<i>Tintas: conductores, magnéticos, etc (utilizando polvos de metal)</i>	<i>Buenos conductores como la plata</i>
<i>Mejora estructural y física de polímeros y materiales compuestos</i>	<i>Nanoarcillas, nanoóxidos y nanohidroxidos de metal. Montmorillonita modificada orgánicamente, TiO₂, Y₂O₃ o SiO₂</i>
<u>UTENSILIOS DE CONSUMO</u>	
<i>Barrera de embalaje utilizando silicatos</i>	<i>Nanoarcillas, en particular bentonita y kaolinita</i>
<i>Vidrio autolimpiable</i>	<i>TiO₂</i>
<u>MEDIO AMBIENTE</u>	
<i>Tratamientos de agua (foto-catálisis)</i>	<i>Cerámicas óxidos metálicos, TiO₂</i>
<u>ELECTRÓNICA</u>	
<i>Nanoescala partículas magnéticas para la alta densidad de almacenamiento de datos</i>	<i>Fe solo o en combinación con otros metales (o no metales), CoPt o FePt</i>
<i>Circuitos electrónicos</i>	<i>Plata, cobre y nanopartículas de Al</i>
<i>Ferro-líquido (utilizando materiales magnéticos)</i>	<i>Fe(posiblemente recubiertas con una capa de carbono), Co, FeCo y Fe₃O₄</i>
<i>Optoelectrónica dispositivos tales como interruptores (por ejemplo, usando las tierras raras dopadas cerámica)</i>	<i>Gd₂O₃ o Y₂O₃ dopados con Eu, Tb, Er, Ce</i>
<i>Química mecánica planarización- CMP</i>	<i>Alumina, silica y cerio</i>

Tabla 1: Aplicaciones de las nanopartículas.

1.1.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

A pesar de las enormes ventajas que supone la introducción de las nanopartículas en las actividades industriales y en las ciencias aplicadas, su fabricación a nivel industrial es un problema que todavía no está resuelto, dado que muchos de los métodos empleados hasta ahora presentan una serie de problemas que conviene valorar.

Por lo que se refiere a su obtención, la síntesis de NPs puede realizarse tanto en estado gaseoso como líquido y sólido. En la mayoría de los casos, y como se acaba de comentar, la superficie de las NPs debe ser modificada adecuadamente para pasivar o estabilizar el sistema. Esto se suele llevar a cabo modificando la reactividad química y las interacciones interpartículas.

Los métodos de síntesis de NPs se dividen en dos grandes bloques, denominados con la nomenclatura anglosajona como Top-Down (de arriba abajo) y Bottom-up (de abajo arriba) [8].

➤ Método "Top-Down"

Este método consiste en obtener las NPs a partir de un material macroscópico. Dentro de esta ruta englobaríamos métodos como la litografía, la molienda, y aquellos que emplean ácidos fuerte o ultrasonidos para fragmentar el material de partida y obtener partículas de tamaño nanométrico.

➤ Método "Bottom Up"

Las pinceladas maestras de Feynman asentaron el comienzo de la aproximación "bottom-up" de crecimiento aditivo, es decir, la generación de un objeto final, como producto de ensamblar cada uno de los elementos particulares que lo constituyen. En relación a las técnicas Top-Down, estos métodos presentan una serie de ventajas entre las que se encuentran: Mayor control del tamaño de las NPs, menor grado de polidispersión del sistema, mayor control de los procesos de estabilización, ya que a menudo se utilizan sistemas autoensamblados cuyas propiedades pueden modularse con gran facilidad, mayor versatilidad para anclar moléculas que resulten útiles en las aplicaciones para las que están diseñadas, etc.

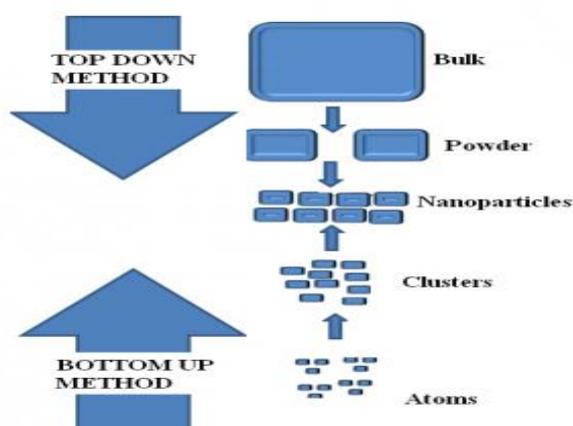


Figura 2: Representación esquemática de las dos rutas que existen en la obtención de NPs.

Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba”, para la síntesis de nanopartículas, siendo hasta ahora los más empleados aquellos que utilizan procedimientos químicos. Estos procesos se inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos.

Estas técnicas presentan algunas limitaciones intrínsecas; en particular no todos los elementos pueden sintetizarse en forma de nanopartículas y, por lo general, en los procesos intervienen disolventes, surfactantes y otros elementos que no pueden eliminarse completamente del producto final, y se sabe que trazas de dopantes pueden modificar radicalmente sus propiedades [8,9]. Por otra parte, el hecho de que sean procesos manuales y el empleo de precursores complejos, hace que sean difíciles de automatizar o monitorizar, por lo que puede haber ausencia de homogeneidad en las nanopartículas cuando se lleva a una escala de producción más elevada. Además, son procesos en los que la síntesis de nanopartículas consta de varias etapas y en los que es necesaria una manipulación de las nanopartículas.

Por otro lado en los procesos químicos surgen cada vez más consideraciones acerca del uso de productos nocivos para el medio ambiente, al utilizarse disolventes medioambientalmente contaminantes [9]. Además, en estos procesos se produce una gran cantidad de desecho.

Una de las vías húmedas más empleadas en la obtención de nanopartículas es la síntesis sol-gel. Este método consiste en obtener una red integrada (gel) a partir de una disolución (sol) que actúa como precursor para obtener NPs de óxidos metálicos mayoritariamente. El estado de gel se puede alcanzar mediante la eliminación del disolvente o bien por el envejecimiento de la disolución. Este último método facilita las reacciones de hidrólisis y condensación quedando el disolvente embebido entre los polímeros de óxidos que se forman. Una vez obtenido el gel se produce el secado, y una posterior calcinación. Suelen emplearse sales precursoras en forma de alcóxidos [10].

Al igual que pasa con el sol-gel, el resto de técnicas húmedas están quedando poco a poco en desuso debido a los problemas que presentan. A los ya mencionados (precursores tóxicos, gran cantidad de desecho, imposibilidad de automatizar el proceso), se une el difícil control del tamaño de las nanopartículas, ya que este depende de aspectos tales como la cantidad de precursor empleado o el tiempo de reacción. Dependiendo de las aplicaciones de las Nps, el control del tamaño de las mismas es un aspecto crucial (no es el caso por ejemplo de las nanopartículas de óxido de titanio empleadas en filtros solares, donde el tamaño de las Nps no es tan importante), por lo que estos procedimientos no son una buena solución, de tal manera que se plantean alternativas.

Una de ellas es la posibilidad de fabricar nanopartículas de una elevada pureza (sin surfactantes ni restos de disolventes) cuando se utilizan sistemas de alto vacío. Estos procesos no están limitados por la termodinámica de reacciones químicas de manera que pueden fabricarse sistemas complejos no sintetizables mediante otros métodos.

Los métodos de síntesis de nanopartículas que mayor interés están despertando en la actualidad y que mayor campo de investigación ofrecen son los referentes a la síntesis en fase gaseosa, la cual se basa en la nucleación homogénea a partir de vapor sobresaturado y el posterior crecimiento de la partícula [11,12]. Los núcleos pueden ser amorfos o cristalinos, que

permiten formar NPs amorfas o cristalinas. Las técnicas más empleadas se basan en el calentamiento y evaporación de un precursor junto con una corriente de gas. El vapor sobresaturado puede formar núcleos que crecen por colisión y condensación, dando lugar a partículas de distinta distribución de tamaños y morfologías. Dependiendo de los procesos de calentamiento y enfriamiento encontramos varias técnicas como la pirolisis en llama (TiO_2), reactores de flujo (Ag, Ga, Al, PbS, Pb, Si, Ge), el CVD, plasmas térmicos o de microondas (metales y óxidos metálicos), **sputtering** (donde el vapor sobresaturado se condensa formando *clusters* que se agregan a través de un gas inerte y posteriormente son depositados bajo condiciones de alto vacío) y ablación láser.

La técnica CVD (Chemical Vapor Deposition), resuelve en gran parte las desventajas que presentan las vías húmedas en cuanto a ser una técnica monitorizable, donde mediante el control automático de los parámetros de proceso se puede llegar a controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas. Sin embargo, esta técnica utiliza precursores tóxicos, provocando emisiones contaminantes para el medio ambiente [13].

La deposición física de vapor (PVD) en su variante de pulverización catódica (*sputtering*), se presenta como una de las alternativas más atractivas hoy en día ya que aparte de ser una técnica no tóxica y benévola con el medio ambiente permite monitorizar y versatilizar el proceso mediante el control de parámetros del mismo, lo cual supone un avance de gran importancia de cara a poder industrializar el proceso [14]. El ritmo de crecimiento de las nanopartículas actualmente es lento, pero se puede modular e incrementar, por ejemplo, mediante la introducción de un mayor número de fuentes. Además, esta técnica permite sintetizar las nanopartículas en un solo paso, ni necesidad de que estas sean manipuladas ya que se depositan directamente sobre el sustrato final.

Por tanto, en el presente proyecto se plantea la puesta a punto de un equipo para la fabricación de nanopartículas mediante magnetrón Sputtering utilizando el Cobre como material experimental, donde el interés se va a centrar en estudiar los fundamentos básicos de la técnica así como identificar y caracterizar los parámetros que influyen en el tamaño de las nanopartículas.

Las propiedades de las nanopartículas de cobre han sido ampliamente estudiadas durante los últimos años, destacando entre todas ellas su capacidad antibacteriana, la cual está definitivamente relacionada con el tamaño de las Nps. Por tanto, el hecho de poder obtener nanopartículas de alta pureza, con control de tamaño y sin emisiones tóxicas, hacen que el sputtering se nos presente como una técnica más que interesante.

1.2. MAGNETRÓN SPUTTERING

En este capítulo se describe la técnica empleada en la realización de este proyecto para la fabricación de nanopartículas; la pulverización catódica (*sputtering*) con magnetrón. El depósito de materiales a partir de la técnica seleccionada presenta numerosas ventajas, destacando entre ellas la limpieza del proceso, lo que permite obtener nanopartículas de alta pureza. En cambio, el hecho de que la técnica se deba llevar a cabo en condiciones de alto vacío supone en muchos casos una desventaja, ya que se precisa de tiempo y de unos equipos específicos, aunque ello facilita la propia automatización del proceso. A continuación se especifica las características de esta técnica.

1.2.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS

Esta técnica consiste en un proceso de bombardeo iónico en el interior de una cámara de vacío del material que se desea depositar, denominado blanco, mediante iones energéticos procedentes de un gas mantenido a baja presión. Los iones que forman el plasma son excitados y acelerados hacia el blanco a través de un fuerte campo eléctrico.

El electrodo negativo atrae a los iones (cargados positivamente). De este modo, los iones colisionan con el blanco, arrancando átomos y electrones. Estos electrones, repelidos por el potencial negativo del cátodo, son también acelerados por el campo eléctrico y encuentran en su recorrido nuevos átomos a los que también ionizan (provocando la emisión de luz en la superficie del cátodo), repitiéndose de nuevo el proceso. Este proceso se denomina descarga. Cuando los electrones secundarios se alejan del blanco, son recogidos por el ánodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso. Finalmente, se alcanza un estado de equilibrio, estabilizándose el plasma por la compensación entre ionizaciones y neutralizaciones. Se eyectan los átomos del blanco arrancados y se depositan sobre el sustrato [15,16,19].

Únicamente los átomos que adquieren mucha energía consiguen abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en forma de calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

Habitualmente el gas que se utiliza en la descarga es un gas inerte de masa elevada, donde los iones de dicho gas presenten una masa lo suficientemente grande para que la transmisión de momento a los átomos del blanco sea eficiente. Comúnmente se escoge argón (masa atómica =40) por su baja reactividad e inferior coste.

La figura 3 muestra un esquema de la descarga eléctrica en un sistema de sputtering. Como puede observarse, el electrodo superior, que está conectado al terminal negativo de la fuente de alimentación, actúa como cátodo de la descarga eléctrica, y está formado por el material a

evaporar. Este cátodo, también denominado blanco de sputtering, es el que está sometido al bombardeo intenso de los iones positivos.

Los sustratos a recubrir están colocados sobre el ánodo, aunque pueden situarse sobre un soporte auxiliar frente al cátodo. El electrodo que actúa de ánodo está formado por un material conductor (generalmente, acero inoxidable) y suele estar conectado al potencial de tierra, junto con la campana de vacío, por razones de seguridad.

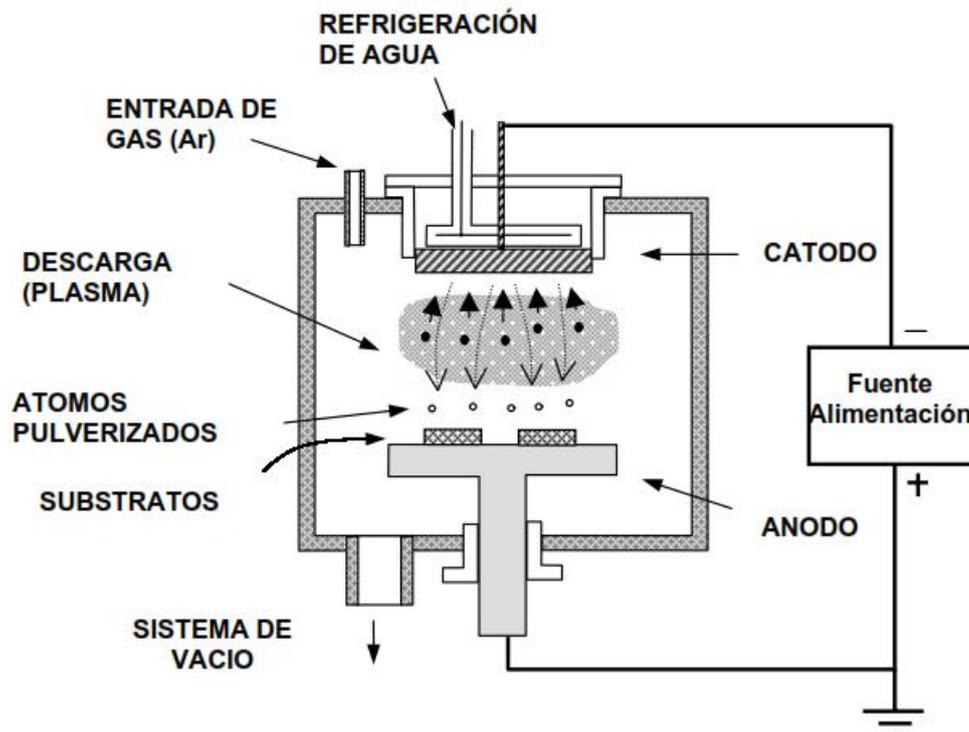


Figura 3: Esquema del proceso de bombardeo en un equipo de deposición mediante sputtering [15].

En cualquier caso, la técnica de sputtering se presenta como una de las técnicas más avanzadas y con mejores características para efectuar el depósito de un gran número de materiales en. Debido a ello, no es de extrañar el alto grado de popularidad que ha alcanzado la técnica en los últimos años, siendo empleada en numerosas aplicaciones a nivel industrial.

Según se ha mencionado, en el proceso de sputtering los iones positivos del plasma son acelerados hacia el cátodo, bombardeando la superficie y produciendo la eyección de los átomos cuando la energía transferida es suficiente para superar la energía local de enlace. En la figura 4 se da un esquema de la situación inicial. En un proceso de colisión ideal entre dos partículas independientes, de tipo elástica, la partícula incidente después del choque cambia su velocidad y al mismo tiempo la partícula del blanco, inicialmente en reposo, sufre un empuje hacia el interior [17].

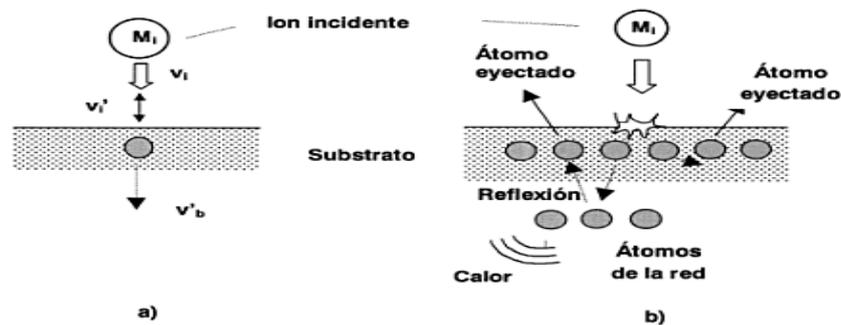


Figura 4: Proceso de colisión entre los iones del plasma y los átomos de la superficie del blanco: a) Colisión ideal, de tipo elástico, entre dos partículas independientes. b) Esquema de los diferentes sucesos que pueden ocurrir en el proceso real de sputtering de tipo inelástico [17].

El proceso de colisión en el caso real de sputtering es mucho más complejo (Figura 4 b). Si en el caso ideal no existe posibilidad de que la partícula bombardeada salga expulsada en la misma dirección que la partícula incidente, la situación es perfectamente factible cuando se considera una secuencia de colisiones múltiples entre los átomos del blanco, que están unidos entre sí con una cierta energía de enlace.

Dos fenómenos importantes pueden contribuir en este caso al sputtering o eyección de los átomos del blanco: i) La interacción directa, de baja energía, en la que la partícula incidente golpea simultáneamente dos átomos de la superficie, o lo hace con una cierta inclinación, transfiriendo una componente lateral del momento a un átomo vecino, iniciando así la eyección en un efecto tipo 'pala' (scooping), o bien, ii) La interacción de mayor energía en la que intervienen un gran número de átomos del interior en una colisión en cascada, provocando la salida de átomos como consecuencia de un efecto de 'reflexión' de un átomo del interior.

Por otra parte, la eficiencia o rendimiento de sputtering constituye uno de los parámetros más útiles para caracterizar el proceso de eyección de átomos metálicos y se define como el valor medio del número de átomos arrancados del blanco por partícula incidente. En cualquier caso, se sabe que este valor depende de la naturaleza del blanco (masa) y del estado de la superficie del mismo (topografía) al igual que de las partículas de bombardeo (masa) y de la energía y ángulo con las que estas inciden [18].

El proceso de Sputtering tiene lugar en una cámara de vacío. Para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos depositados es necesario conseguir un alto vacío (se considera alto vacío para el proceso de sputtering presiones inferiores a 10^{-6} mbar). Para conseguir estas presiones tan bajas se utilizan bombas de alto vacío.

La presión óptima del proceso depende del sistema concreto con el que se trabaja, existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga. Cuanto menor es esa presión mayor es el recorrido libre medio, y por tanto mayor la energía con la que los átomos alcanzan el blanco y el sustrato. Sin embargo, si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y por tanto la descarga se extingue rápidamente [19].

En el magnetrón Sputtering, en las proximidades de la superficie del blanco, se superpone al campo eléctrico aplicado, un campo magnético perpendicular al campo eléctrico [20]. Los electrones describen trayectorias helicoidales alrededor de las líneas del campo magnético, concentrando un gran número de electrones en la superficie del blanco y aumentando las posibilidades de ionizar átomos del gas inerte [19,21]. Estos electrones son tanto electrones secundarios de la colisión con el blanco, como resultado de la ionización del gas inerte. Ambos tipos de electrones están sometidos a la fuerza de Lorentz ejercida por el campo eléctrico entre los electrodos y por los imanes permanentes. Cuando los electrones secundarios tienen una trayectoria radial hacia el exterior, pueden rebasar el perímetro del blanco. Para evitar que alcancen el sustrato, dicho electrones son recogidos en el ánodo, situado alrededor del blanco (en la caperuza que rodea al magnetrón).

La eficiencia de la ionización de los electrones secundarios emitidos se incrementa como consecuencia de alargar sus trayectorias antes de terminar en el ánodo, aumentando el número de colisiones con los iones positivos de la descarga. El efecto final es un aumento de la eficiencia de ionización y una mayor corriente de la descarga del plasma. Todo ello hace posible obtener velocidades de deposición más altas ($1-3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$) y alcanzar los espesores de recubrimientos requeridos en las aplicaciones tecnológicas (del orden de micras) en tiempos de proceso razonables (inferiores a una hora). En definitiva, el sputtering con magnetrón permite aumentar la velocidad de deposición.

En la figura 5 se muestra un esquema de la configuración de ánodo y cátodo, así como la disposición de los imanes en la técnica de sputtering magnetrón planar. En esta geometría, el cátodo está formado por un disco rectangular, apoyado sobre una placa mediante unos soportes aislantes. Por debajo de la placa están situados una serie de imanes dispuestos de forma que las líneas de campo magnético corran paralelas a la superficie del cátodo desde la periferia, cerrándose sobre el centro. El ánodo está formado por la propia carcasa del conjunto, rodeando la parte superior del cátodo, y conectado al potencial de tierra.

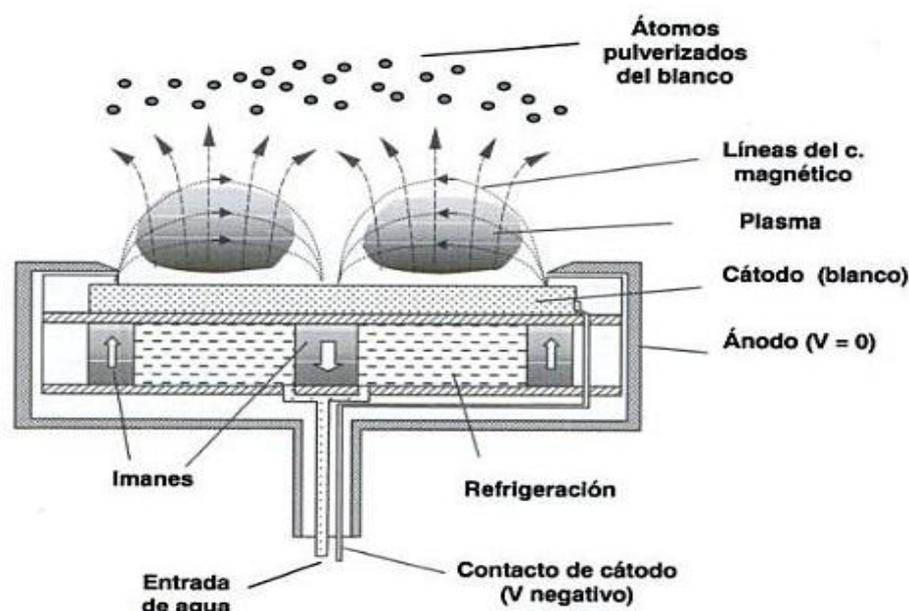


Figura 5: Esquema de la configuración de los electrodos en el magnetrón planar [20].

Una desventaja del sputtering asistido por campo magnético es que la erosión del material no es uniforme y hay un cierto desaprovechamiento del material. Esto es debido a que el sputtering es más intenso donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo. El resultado visible es que el blanco se erosiona en forma de V.

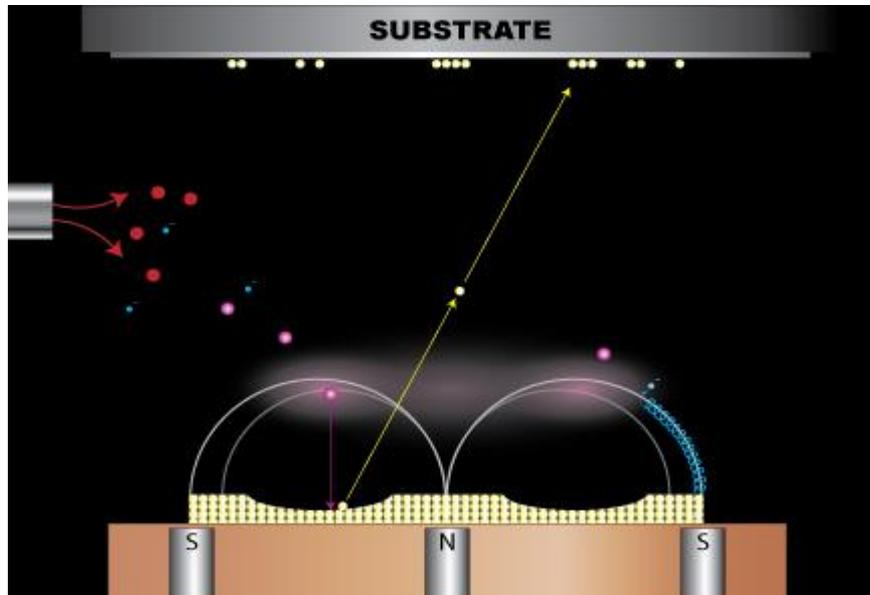


Figura 6: Zonas de máximo desgaste del blanco en el sputtering asistido por campo magnético [20].

Cuando se precisa incrementar la energía de llegada de los átomos a la superficie del sustrato (en aplicaciones donde se requiera la formación de capas muy densas y bien estructuradas, como es el caso de los recubrimientos duros) se utiliza la técnica del magnetrón desbalanceado en donde el anillo exterior de los imanes se fortalece en relación con el polo central. En este caso, no todas las líneas del campo están cerradas entre los polos centrales y exteriores en el magnetrón, algunas se dirigen hacia el sustrato, y algunos electrones secundarios son capaces de seguir estas líneas de campo. En consecuencia, el plasma ya no está limitado a la región del blanco (extensión de la región del plasma), también se permite el flujo hacia el sustrato, extrayéndose altas corrientes de iones del plasma.

Otra alternativa compatible a la proporcionada por el magnetrón sputtering no balanceado es la de aplicar una carga de polarización negativa ('bias') externa al sustrato. De esta manera, se produce un aumento de la corriente iónica y un incremento de la energía de los iones bombardeantes, mediante el aumento de la tendencia negativa aplicada al sustrato. Sin embargo, esto puede conducir a defectos en la película e incrementar el estrés de la capa.

Si el proceso descrito se realiza en presencia de un gas reactivo el proceso sputtering es de tipo reactivo, obteniendo así la deposición de capas dieléctricas cuyas propiedades dependen de la concentración de gas reactivo en la cámara durante el proceso [19]. Además cuando la presencia del gas reactivo en la cámara es abundante, provoca que el compuesto se forme también sobre el cátodo, modificando de esta forma las características de la descarga y de la

deposición. Habitualmente en este tipo de procesos se utiliza una mezcla de dos tipos de gases con concentraciones diferentes. Uno es el gas inerte (Argón) y el otro es el gas reactivo deseado. La razón de ello es que los gases reactivos habituales son menos efectivos en el proceso de sputtering.

La proporción de gas reactivo es un parámetro muy importante, no sólo para la estequiometría de la capa depositada y por la mayor o menor efectividad del proceso de sputtering, sino también porque la formación de compuesto sobre el cátodo da lugar a una disminución del ritmo de deposición y a la variación de otros parámetros del sistema como por ejemplo el voltaje de descarga. Además las propiedades ópticas, eléctricas etc... del compuesto depositado sobre el sustrato pueden variar con este parámetro. Esta técnica viene siendo empleada en multitud de aplicaciones tecnológicas, sobre todo en la preparación de una gran variedad de compuestos (óxidos, nitruros y carburos) a partir del elemento metálico [20].

Si bien en un Sputtering no reactivo la fuente de alimentación empleada es DC, en condiciones de proceso reactivo la fuente utilizada es DC pulsada, ya que la aparición de arcos durante este tipo de deposiciones es constante. Si se tiene una fuente DC, cuando aparece un arco la forma de eliminarlo sería interrumpir el suministro energético. Como en este tipo de deposiciones son múltiples los arcos, la fuente estaría continuamente interrumpiendo el suministro y no podría estabilizarse. Las fuentes pulsadas solucionan el problema. La forma del voltaje de salida que proporciona una fuente de alimentación de DC pulsada consiste en pulsos en los que se invierte la polaridad, de forma que durante un corto periodo de tiempo el cátodo está sometido a un potencial positivo. Esta inversión elimina la carga eléctrica positiva, concentrada en las zonas del cátodo en las que existe re-deposición de compuesto aislante [18,19,21].

Una de las principales limitaciones experimentales de la técnica de sputtering por corriente directa, es su complejidad a la hora de fabricar materiales aislantes (especialmente si se parte de blancos aislantes), óxidos y semiconductores de alta resistividad. Esta dificultad se resuelve con la aplicación de una fuente de voltaje de radio frecuencia RF. En esta técnica el plasma es sostenido por radio frecuencia; los iones positivos incidentes, no tienen tiempo para neutralizar completamente el blanco, antes de que la tensión periódica comience a cargarlo negativamente. Al cabo de algunas oscilaciones, se acumula carga negativa en el blanco. Esta polarización atrae a los iones que son acelerados hacia el blanco, evitando producir un blindaje positivo y garantizando la continuidad del proceso.

Por último los procesos de crecimiento de las películas delgadas presentan un mecanismo complejo, en el cual suceden una serie de etapas a nivel microscópico desde la llegada de los primeros átomos a la superficie hasta la nucleación de los mismos. Estos procesos están gobernados por una serie de variables entre las que destacan principalmente la temperatura del sustrato (define el tamaño de grano) y la presión del proceso (influye en la energía de llegada de los átomos metálicos). El conjunto de estas y otras variables determinan el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada [22,23,24].

1.3. SISTEMA DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS CON FUENTE DE GAS DE AGREGACIÓN

Dados los problemas que presentan las técnicas de síntesis de nanopartículas anteriormente mencionadas, se propone la adaptación de la técnica de magnetron Sputtering para la fabricación de nanopartículas (o *clusters*, dependiendo del tamaño) metálicas. Esta técnica permite obtener, en un solo paso, nanopartículas de una gran pureza mediante el control individual de los parámetros de proceso. Además, el hecho de utilizar precursores sólidos y la ausencia de reacciones químicas en el proceso, hacen que sea una técnica respetuosa con el medio ambiente. Estas ventajas han despertado un interés cada vez mayor por el conocimiento y desarrollo de esta técnica, la cual se describe a continuación.

Habitualmente, se denomina *cluster* a una agrupación de átomos o moléculas, cuyo tamaño oscila desde unos pocos átomos hasta agrupaciones del orden de 10^7 átomos. La alta relación superficie-volumen que caracteriza a los agregados, ha permitido desarrollar nuevos materiales con unas propiedades intrínsecas únicas, diferentes de las propiedades de los mismos en volumen. Las nanopartículas se clasifican dentro de la categoría de tamaño medio (10^3 - 10^4 átomos), para estructuras con un tamaño entre 1 y 100nm.

La fuente de gas de agregación es un método físico para la formación de nanopartículas por medio de dos mecanismos: la evaporación de un material sólido formando de esta manera especies atómicas o moleculares y la subsecuente generación de nanopartículas por la condensación y agregación de estas en la zona de refinamiento.

La técnica, también conocida por una gran cantidad de autores como *inert gas condensation* (IGC), está basada en el principio de Sputtering. La fuente de agregados proporciona los átomos libres mencionados que se agrupan entre sí en el interior de una cámara de agregación. La aproximación dada por Haberland se considera como una de las más flexibles en términos de control de tamaño y material de los agregados [25]. En comparación con otras técnicas de evaporación para la fabricación de agregados, la fuente de agregados basada en el magnetron planar presenta multitud de ventajas, como es una alta eficiencia de sputtering, un amplio rango de masas de los agregados, un gran control de la densidad del depósito y del tamaño de los agregados fabricados, un alto grado de ionización de los agregados, etc. La principal desventaja de la técnica es su reducido ritmo de deposición y la alta ineficiencia del proceso, aunque este aspecto se puede solventar mediante la incorporación, por ejemplo, de un número mayor de fuentes al proceso.

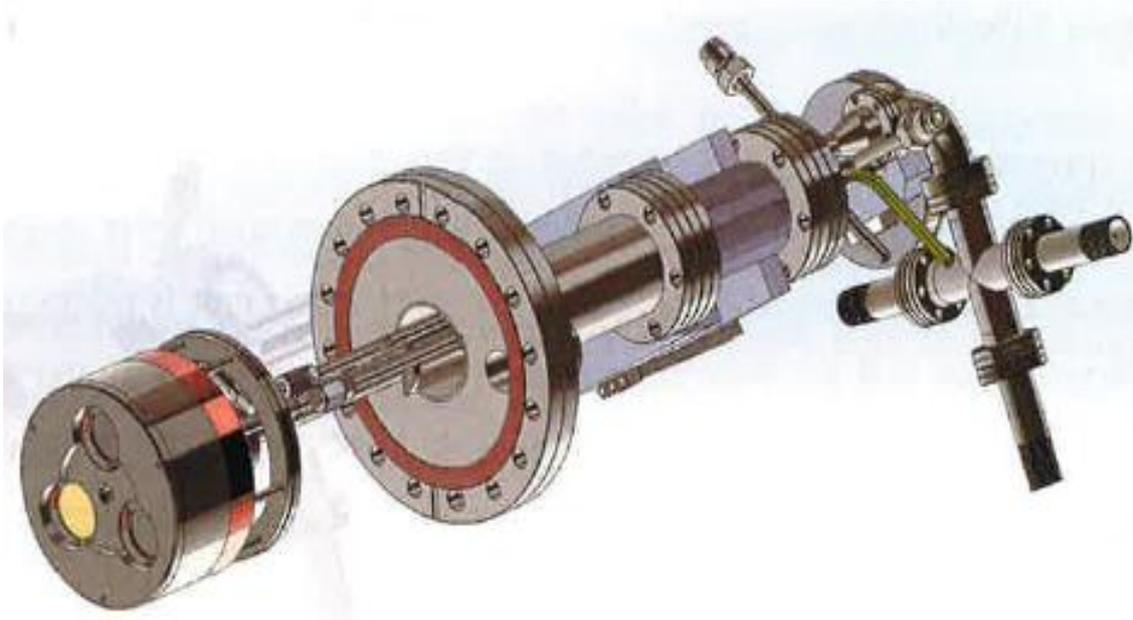


Figura 7: Fuente de agregados Nanogen 50 de Mantis Deposition LTD. Referencia: Mantis Deposition LTD.

En la figura 7 se observa una fuente de agregados para la fabricación de nanopartículas mediante *inert gas condensation*. En nuestra disposición, dicha fuente va integrada a una pequeña cámara de vacío cilíndrica. En el interior de esta cámara se produce el proceso de sputtering descrito en el anterior apartado. Cuando en la cámara cilíndrica (a partir de ahora cámara de agregación) se llega a una presión base de 10^{-6} mbar con la ayuda de una bomba turbomolecular y una bomba seca, se introduce un flujo de gas Argón. Al cabezal del Nanogen donde se encuentran los blancos metálicos se le aplica un potencial negativo y la tapa que los protege y que se coloca encima de ellos ejerce de ánodo conectado a tierra. Mediante el proceso de Sputtering se extraen átomos metálicos de los blancos que se agregan entre sí en la cámara de agregación al colisionar entre ellos debido a un aumento de presión (en torno a 10^{-1} mbar).

Estos agregados o partículas, en condiciones de tamaño y velocidad óptimos, son conducidos en forma de haz a través de un orificio de 4 mm de diámetro hacía una cámara principal (a partir de ahora, cámara de deposición). Esta cámara se encuentra a una presión inferior que la cámara de agregación, por tanto el gradiente de presiones y el barrido de los gases hacen que las nanopartículas tomen dicho camino. La presión base en la cámara de deposición es de 10^{-7} mbar, la cual se obtiene mediante una bomba turbomolecular apoyada por una bomba de tipo roots. Al estar esta cámara conectada con la cámara de agregación (donde se realiza el proceso) por medio de un orificio, el flujo de gas (o gases, si se utiliza más de uno) también alcanza la atmosfera de la cámara de deposición, elevando su presión hasta 10^{-4} mbar.

Por tanto, el sistema de síntesis de nanopartículas por medio de magnetrón sputtering integra tres partes bien diferenciadas; una fuente primaria de átomos metálicos, una cámara de

agregación donde los átomos interactúan entre sí aumentando su tamaño y una cámara de deposición donde se coloca el sustrato donde se desean depositar las partículas.

En la figura 8 se puede observar con más detalle la disposición del sistema tal y como se tiene ensamblado para la realización de este proyecto.

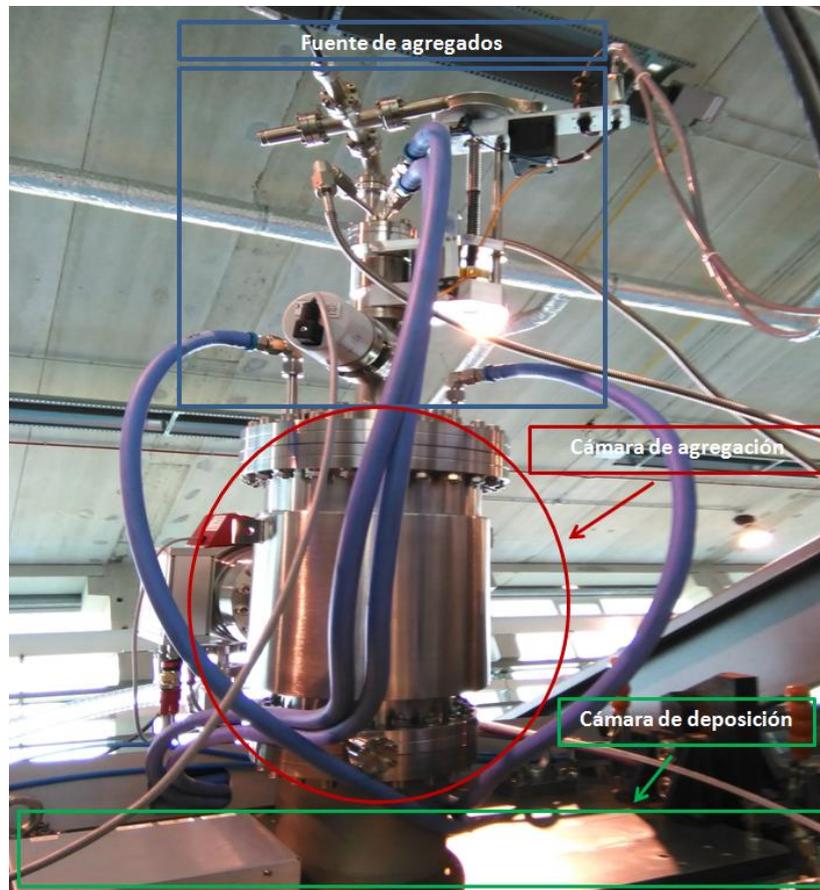


Figura 8: Módulo de fabricación de nanopartículas mediante inert gas condensation, el cual dispone de una fuente de agregados Nanogen 50 de Mantis Deposition LTD, una cámara para la formación de agregados y una cámara de alto vacío donde se realiza el depósito.

Es importante notar que la técnica *inert gas conensación* (IGC), sigue los mismos fundamentos que el Sputtering convencional, es decir, los modelos de choque entre los iones de Argón y los átomos del blanco son similares a los ya explicados con anterioridad. No obstante, una vez que se han eyectado los átomos metálicos del blanco, el aumento de presión de trabajo en la cámara hace que el recorrido libre medio de los átomos se reduzca (0,05 mm aproximadamente) aumentando el número de choque entre sí. Estas colisiones son las que provocan que los átomos vayan agregándose entre sí aumentando progresivamente su tamaño y haciendo que lleguen al sustrato en forma de nanopartículas. En siguientes apartados se expone con más detalle los mecanismos de colisión y crecimiento para la formación de las mismas.

1.3.1 SISTEMA DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS CON FUENTE DE AGREGADOS MÚLTIPLE. POSIBILIDADES DE LA TÉCNICA

La fuente de agregados múltiple es una variante de la técnica que incrementa la versatilidad de la fuente de agregados estándar en cuanto al control de la composición química de las nanopartículas, donde el dispositivo objeto del proceso se basa en la sustitución de un único magnetrón, por tres magnetrones. En el Nanogen50 de Mantis Deposition LTD con el que se han fabricado nuestras nanopartículas, los tres magnetrones se encuentran en un cabezal que se traslada como un bloque, lo cual significa que la zona de agregación es la misma para los tres. Es decir, a cada magnetrón se le puede aplicar diferentes potencias y flujos de gas, pero no se puede disponer de un posicionamiento y traslación individual para cada uno de ellos dentro de la zona de agregación.

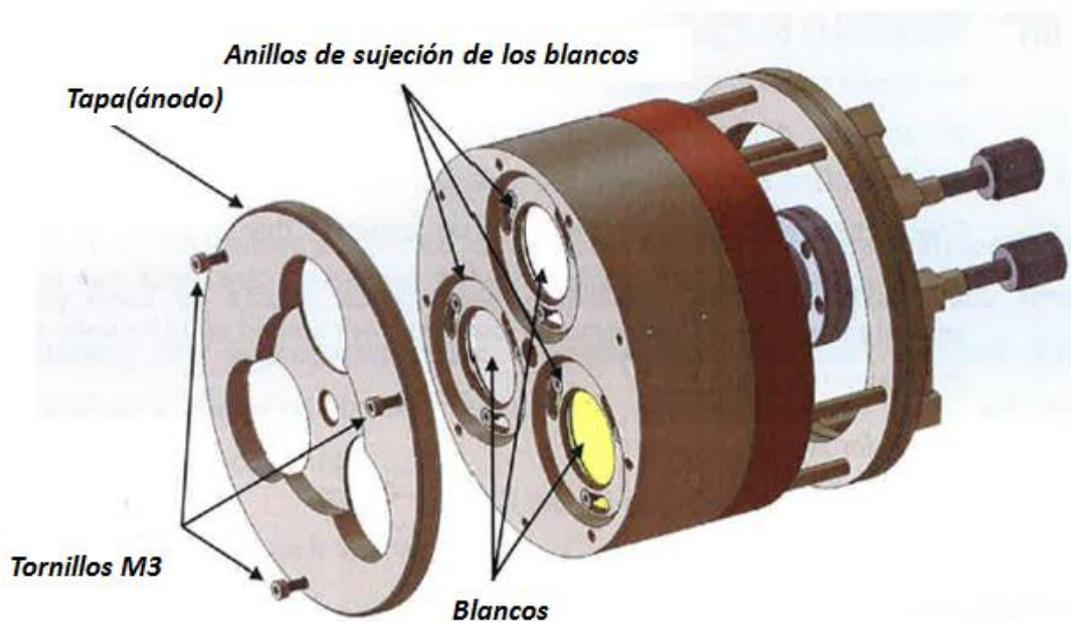


Figura 9: Imagen de los tres magnetrones coplanares independientes del Nanogen trio de Mantis Deposition LTD. Referencia: Mantis Deposition LTD.

De esta manera, esta variante de la técnica permite fabricar nanopartículas de aleación y tipo núcleo de un material con corteza de otro (nanopartículas núcleo-corteza, core-shell), controlando el tamaño promedio de las nanopartículas e incluso el espesor promedio de la corteza [26,27]. En otras palabras, la fuente de agregados múltiple no sólo permite el uso de un magnetrón respecto de los otros de forma independiente, sino que supone un paso más en el control de las propiedades de las nanopartículas con estructura compleja y de alta pureza.

Las nanopartículas núcleo-corteza disponen de un núcleo de un material y una corteza de otro material, los cuales pueden ser muy variados. Gracias a esta combinación se obtiene unas propiedades únicas que ningún material en forma individual posee. Ello hace que sean muy apreciadas para su uso en biomedicina, sensores, puntos cuánticos...

1.3.2 DINÁMICA DE CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE LOS AGREGADOS

Las nanopartículas crecen a partir del vapor formado por átomos metálicos extraídos de los blancos del magnetrón. Son tres los procesos principales para su formación; nucleación, fusión y aglomeración [28,29]. Inicialmente, los átomos primarios que han sido extraídos se unen para formar agregados de 2 o 3 átomos que forman el núcleo. La probabilidad de que esto ocurra depende de las propiedades del material evaporado, de la energía libre en el ambiente y de la densidad de átomos evaporados.

El proceso de nucleación es aquel donde dos átomos similares se combinan. Generalmente existe un exceso de energía generada (cada átomo tiene una energía térmica y cinética además de la energía liberada en la unión). Esta energía debe ser evacuada del núcleo para evitar la inmediata re-evaporación de los átomos. Esto se lleva a cabo mediante un tercer elemento como son los átomos del gas inerte.

Después de la nucleación las partículas crecen a través de mecanismos de fusión donde átomos adicionales se suman a los núcleos mediante colisiones aleatorias con los átomos metálicos del vapor mientras que el exceso de energía es eliminado por átomos del gas inerte. El proceso final es la aglomeración donde pequeñas nanopartículas se combinan para formar partículas más grandes.

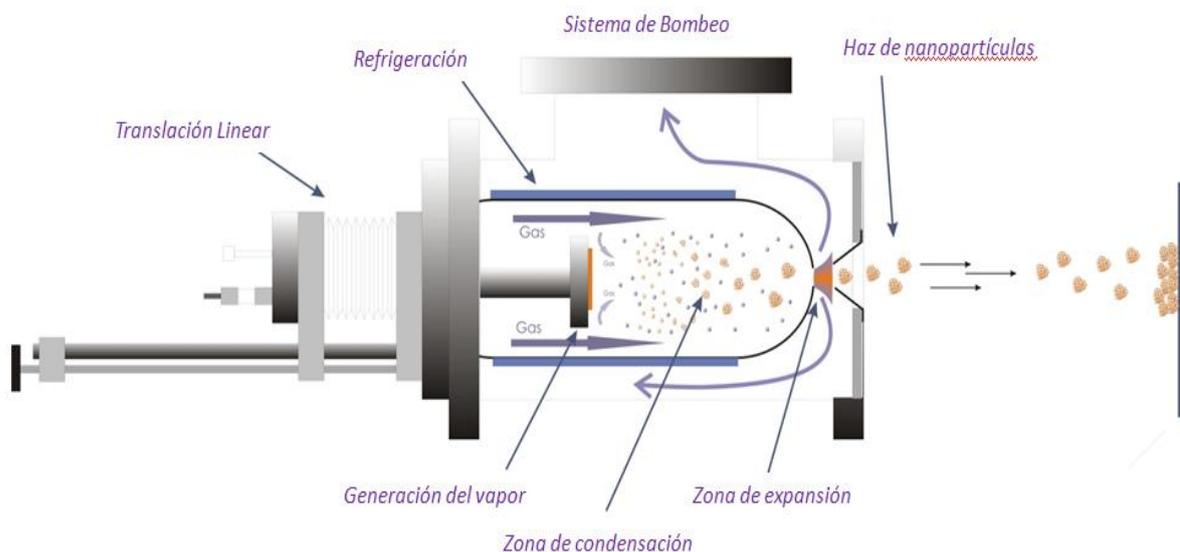


Figura 10: Imagen del esquema general del proceso, donde los átomos eyectados forman agregados que finalmente son expulsados a través del orificio. Referencia: Mantis Deposition LTD.

Finalmente los agregados se extraen de la región de la zona de agregación a través del orificio o diafragma hacía la cámara de depósito. El flujo de gas contribuye al mismo tiempo tanto a la agregación del material como al transporte hacia la salida de la zona de agregación. Una vez alcanzado el sustrato, existe un abanico de posibles procesos de colisión entre los agregados

y la superficie del sustrato, durante el depósito. La energía cinética del agregado, la naturaleza del agregado y el sustrato determinan el proceso final. En una primera aproximación, cuanto mayor sea la energía del proceso, mayor adherencia y calidad tendrá el depósito [30]. No obstante, el número de factores que controlan las colisiones agregado-superficie es bastante complejo, interviniendo también otros parámetros como el tamaño del agregado, el coeficiente de pegado del sustrato, el estado de carga del agregado o el ángulo de impacto [31].

1.3.3 PARÁMETROS QUE AFECTAN AL CRECIMIENTO DE LOS AGREGADOS

La obtención de nanopartículas mediante este proceso está sujeta a la disponibilidad del material para formar átomos y a la propia termodinámica del sistema. Mayores ratios de sputtering significa que más materia prima está disponible pero a su vez hay mayor energía en el sistema por tanto más cantidad de nanopartículas se re-evaporan tan rápido como son formadas.

Por tanto, el utilizar el gas argón como inductor de los procesos de sputtering y el gas helio cómo mecanismo de refrigeración es habitualmente una buena manera de proceder. Así, el helio refuerza el papel refrigerante del argón, sin necesidad de introducir mucha cantidad del mismo. Además, el helio produce un *efecto barrido* dentro de la cámara, acelerando las nanopartículas hacia el orificio de salida [32].

El promedio de energía en el sistema se incrementa con el tiempo por lo que las paredes de la cámara de agregación se suelen refrigerar. Generalmente el agua es una buena opción pero para algunos materiales (normalmente aquellos que tienen bajo punto de fusión) el uso de nitrógeno líquido reduce la temperatura media haciendo más probable la formación de nanopartículas. De hecho, la variabilidad en la temperatura de las paredes tiene un impacto directo en la estabilidad del proceso de formación de nanopartículas.

Pequeñas variaciones en las condiciones del plasma en las proximidades del blanco (por ejemplo, sutiles variaciones en las líneas de campo magnético y eléctrico alrededor del *race-track* en los blancos) conduce a una modificación de los parámetros de nucleación, como consecuencia de un desgaste del blanco diferente.

En general, el tamaño y la distribución de los agregados formados están afectados por numerosos factores, destacando la longitud de la zona de agregación, la progresiva erosión del blanco, la temperatura de las paredes de la zona de agregación y del gas, el tiempo de permanencia en la fuente o el cociente de la densidad de especies agregadas y del gas de agregación. Cada uno de estos factores se traduce en diversos parámetros modificables, de modo que el proceso de crecimiento se hace más complejo a la par que permite realizar un ajuste fino del resultado final. Nuestro equipo experimental permite modificar:

- ✓ *La posición del magnetrón dentro de la zona de agregación (longitud de agregación)*
- ✓ *Flujo de gas de sputtering (Ar)*
- ✓ *Uso de gas adicional en la región de agregación (He)*
- ✓ *Potencia aplicada al magnetrón (se controla por intensidad)*
- ✓ *Temperatura de la zona de agregación*

El tamaño promedio y la distribución en tamaños de los agregados aumentan moderadamente al aumentar el tiempo de proceso, aunque existe un límite superior. También existe un rango de temperaturas del gas óptimo para la formación de agregados. La modificación de cada parámetro da lugar a una distribución de tamaños y una densidad de depósito de agregados diferente. A continuación, se mencionan las tendencias más intuitivas de la técnica IGC variando un solo parámetro en cada caso [33,34]:

- Menor longitud de agregación implica un menor tiempo de permanencia en la zona de agregación y, por tanto, agregados más pequeños.
- Mayor potencia aplicada en el magnetrón supone un mayor número promedio de átomos por agregado (agregados más grandes), hasta un punto de saturación donde el tamaño se estabiliza. El ritmo de depósito también presenta un intervalo óptimo en función de la potencia del magnetrón aplicada. Para valores muy altos de potencia, aumenta el número de colisiones entre las nanopartículas y se reduce el recorrido libre medio.
- Mayor flujo de gas de agregación (Ar), no siempre se traduce en un mayor tamaño del agregado. La curva tamaño promedio de agregado en función del flujo de gas aplicado describe un comportamiento tipo gaussiano, con un intervalo óptimo de operación. Para muy altas presiones de gas inerte, los iones del gas pierden mucha energía antes de llegar al blanco por el elevado número de colisiones con átomos del gas. Es decir, se reduce el recorrido libre medio de los iones. De este modo, solo un número pequeño de iones puede arrancar átomos del blanco y únicamente se generan agregados pequeños. Cuánto menor es la masa de los iones del gas inerte, menos efectivos son los iones para el proceso de sputtering. Las frecuentes colisiones de los átomos arrancados con el gas inerte permiten el enfriado de los agregados.
- La adición de He como segundo gas de agregación disminuye el tamaño promedio de los agregados y ayuda al enfriamiento de los mismos.

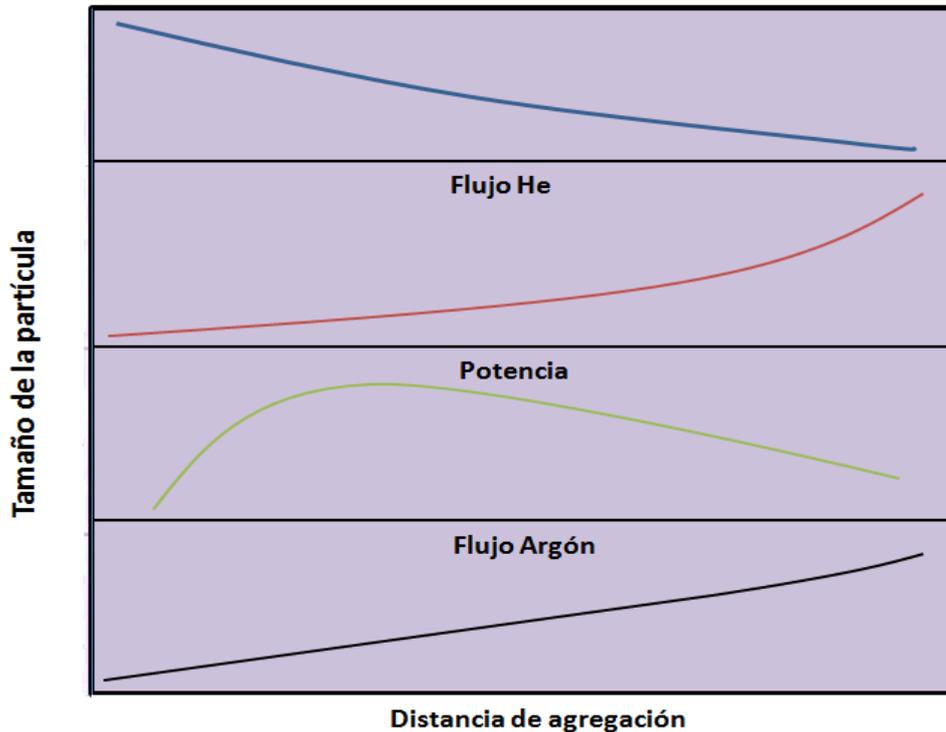


Figura 11: Descripción gráfica de la influencia de los parámetros del proceso (flujo de argón, flujo de helio, distancia de agregación, potencia) en el tamaño de las partículas. Referencia: Mantis Deposition LTD.

1.3.4 VIDA OPERACIONAL Y EROSIÓN DE LOS BLANCOS

Para un mayor control de los parámetros de proceso es necesario entender el mecanismo de desgaste de los blancos y establecer un procedimiento para su control.

En el presente trabajo se usa la energía total disipada en la descarga como una vía cuantitativa para caracterizar la erosión del blanco. La correlación entre ambas se deduce de la siguiente manera:

$$N_{atm} = Y \cdot I_d \cdot t$$

Donde la cantidad de átomos extraídos del blanco N_{atm} , es proporcional a la eficiencia de sputtering Y , al tiempo total de la descarga t , y al de la corriente de la descarga I_d .

Asumiendo que el rendimiento de Sputtering Y es linealmente proporcional a la energía de los iones incidentes de Argón E_{Ar+} (en el rango de 200eV-300eV para un blanco magnetrón planar) y considerando proporcionalidad entre E_{Ar+} con el voltaje de la descarga U_d se obtiene:

$$N_{atm} = U_d \cdot I_d \cdot t = P \cdot t$$

Por tanto la energía disipada en la descarga está relacionada con el número total de átomos extraídos y con el volumen de erosión del blanco (*groove*). La vida operacional del blanco está completamente definida por el proceso de erosión del mismo. Así, a partir de ahora para caracterizar la vida del blanco se utilizará la energía total disipada en la descarga en kW/h. Además, es importante notar que, aparte de la potencia y el tiempo, la presión de proceso es el tercer factor que va a influir en el perfil de erosión del blanco [35,36].

El tamaño de las nanopartículas sintetizadas viene definido por la potencia aplicada al magnetrón, la presión del proceso, la temperatura, el flujo de Argón y/o de Helio o distancia de la zona de agregación. Todas ellas son variables que se pueden monitorizar. Pero existe una variable fuera de control, como es la erosión del blanco, que es conveniente estudiar para ver cómo influye, en caso de que lo haga, en la forma, tamaño y ritmo de deposición de los agregados.

Tal y como se ha explicado anteriormente los átomos libres de metal son usados como material base para formar los agregados. También se ha indicado que la vida operacional del blanco viene definida completamente por el proceso de erosión del mismo. En este punto, y basándonos en estudios anteriores [37] se observa mediante la introducción de un filtro de masas de agregados como para desgastes del blanco comprendidos entre 0,1 kW/h y 0,7 kW/h la corriente de agregados medida va disminuyendo paulatinamente hasta llegar a 0,7 kW/h, límite en el cual el flujo de agregados se reduce bruscamente. Para desgastes superiores a 0,8 kW/h, ya no se observan más agregados.

Es decir, existe un límite superior de desgaste del blanco, que una vez superado, ya no produce nanopartículas, tal y como se observa en la figura 12. Entre 0 kW/h y 0,1 kW/h se produce una primera etapa de transición donde se estabiliza la región del blanco de máximo desgaste, es decir la región de donde se extrae una mayor cantidad de átomos metálicos. Para un desgaste de 0,1kW/h, el perfil de los blancos es el óptimo para que un mayor número de átomos salgan eyectados en la dirección de máxima energía, en la cual son capaces de formar los primeros núcleos atómicos. Progresivamente estos núcleos van aglutinando nuevos átomos metálicos en su recorrido para formar agregados de mayor tamaño.

Conforme el desgaste de los blancos aumenta, el perfil de los blancos cambia de manera que los átomos extraídos se van alejando paulatinamente de la dirección de máxima energía, lo que se traduce en una menor energía de los mismos para formar núcleos y por ende, un número menor de agregados. Este descenso continuado tiene un límite para un desgaste de 0,7 kW/h, donde a partir del cual, el descenso en el número de agregados desciende de manera considerable.

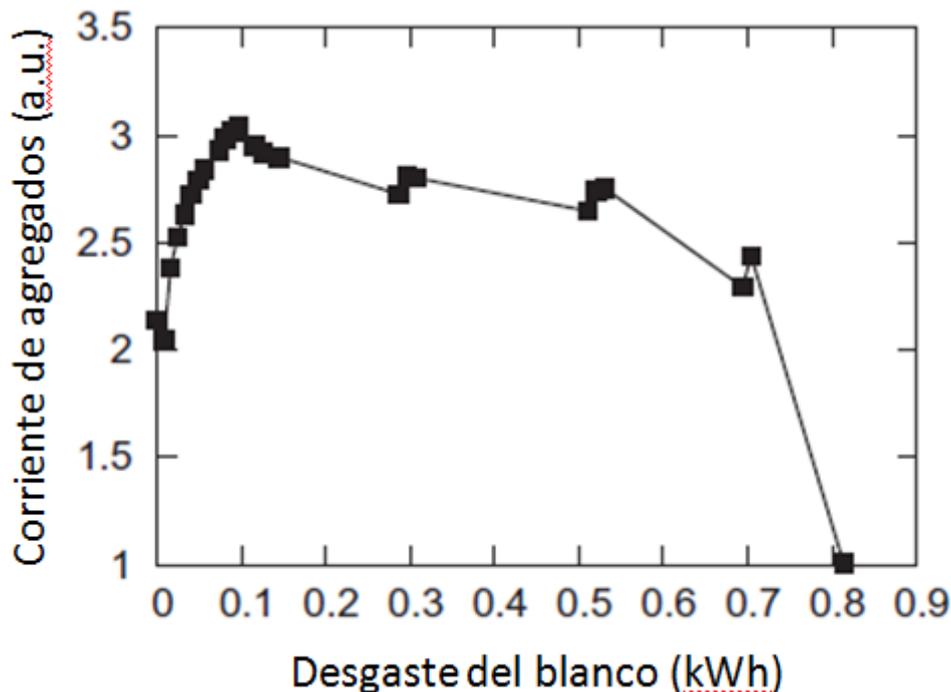


Figura 12: Medida experimental de la corriente de agregados en función del desgaste del blanco.

Para comprender la variación en la medida de la corriente de agregados, es necesario estudiar más en profundidad los cambios morfológicos que se experimentan en la fuente primaria (es decir, en el blanco) durante su erosión. Una vez que las partículas metálicas son extraídas toman una dirección en la cámara de agregación cuya distribución angular se puede expresar como $\cos^n \alpha$, donde α es el ángulo respecto a la normal. Las partículas de baja energía siguen una distribución de $n < 1$ y las muy energéticas de $n > 1$, lo que implica una energía mayor de las partículas liberadas por el blanco a $\alpha = 0$ respecto a la normal, por tanto, esta es la dirección de máxima energía [38].

A medida que el blanco se desgasta, su perfil evoluciona. Este cambio en el perfil del blanco provoca que cada vez sean menos los proyectiles incidentes que son normales a la superficie ($\alpha = 0$) y que por tanto, cambie la distribución angular del flujo de sputtering. El resultado es una liberación cada vez mayor de átomos metálicos poco energéticos, los cuales no tienen energía suficiente para crear colisiones futuras y simplemente se quedan atrapados en las superficies del blanco o se pierden por las paredes de la cámara, reduciendo el número de agregados formados en la cámara de agregación [39].

1.3.5 CARGA ELÉCTRICA Y VELOCIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS

El flujo de agregados está caracterizado por el tamaño, la carga eléctrica y la distribución de velocidades de los agregados que contiene. Estos tres parámetros son los que finalmente definen las propiedades de la capa de nanopartículas depositada. Por tanto, muchos medios han sido empleados en los últimos años en el estudio tanto teórico como experimental de estas variables. De manera general, la velocidad de los agregados determina el modo de interacción entre agregados y superficie, influyendo en las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y estructurales de las capas.

Los agregados se forman cerca del magnetrón, donde el plasma es muy denso obteniendo la mayoría de ellos una alta carga negativa. Posteriormente, los agregados son arrastrados por el gas de agregación a una región posterior a la de la descarga. Es ahí donde se produce una rápida pérdida de la carga. La pérdida de la carga negativa se produce más rápido que la de la positiva. Al final una mezcla de nanopartículas neutras con otras cargadas positiva y negativamente es expulsada de la fuente hacia la cámara de deposición. En cualquier caso para una descripción más detallada del proceso de carga y descarga de las nanopartículas se remite a un estudio que se está desarrollando actualmente [40].

Dado que los agregados son arrastrados por el gas inerte a través de la cámara de agregación interactuando con los átomos del gas, como punto de partida es necesario hacer una breve aproximación al comportamiento del flujo de gas durante el proceso. Lo primero es considerar un cambio en el régimen del flujo al atravesar el orificio de salida como se observa en la figura 13.

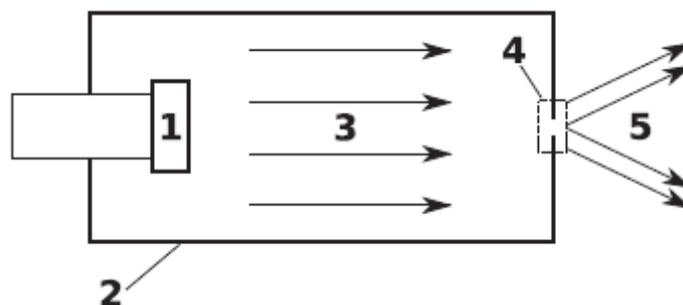


Figura 13: Propagación del flujo de gas antes y después de la región de transición. 1- magnetrón, 2-cámara de agregación, 3-movimiento del gas de proceso, 4-región de transición, 5-zona de libre movimiento

Después del orificio, el gas se expande, alcanza la velocidad del sonido y se transforma en un haz. Normalmente los agregados no tienen influencia en el comportamiento de gas y como primera aproximación la presencia de agregados en un flujo de gas no debe considerarse. Pero esta premisa no se cumple al revés.

Así, y tal como se ha dicho, el flujo de gas se acelera bruscamente hasta la velocidad del sonido en las proximidades del orificio. En cambio los agregados no pueden alcanzar esa aceleración por lo que entran al orificio con una velocidad sensiblemente menor a dicha velocidad.

Después del orificio, y mientras existe el haz de átomos del gas, estos van a colisionar con los agregados tendiendo a incrementar la velocidad de los agregados hasta la del sonido.

El haz de agregados, al igual que el flujo del gas también se expande después del orificio. Pero es importante notar que esto es debido al arrastre que produce el gas a los agregados, ya que la velocidad transversal de estos se mantiene constante antes y después del orificio, a diferencia de la velocidad longitudinal, que tal y como se acaba de comentar, se incrementa después del orificio debido a las colisiones con los átomos del gas.

Los estudios teóricos y experimentales llevados a cabo por distintos autores coinciden en afirmar que dicha velocidad transversal es función de la masa de los agregados, por lo que se produce una distribución no-uniforme de los mismos [41]. Es decir, los agregados grandes y lentos permanecen en la parte central del haz mientras que los más pequeños y rápidos se desplazan por los bordes. Esta disposición se mantiene constante incluso una vez superado el orificio, tal y como se observa en la figura 14.

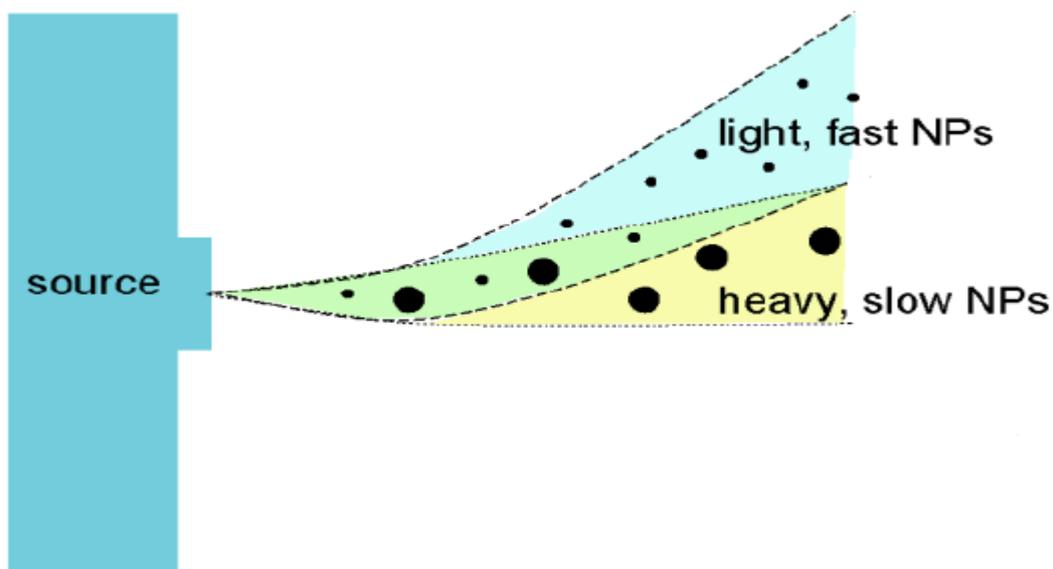


Figura 14: Esquema de la distribución de agregados, donde se observa que los agregados más pequeños y rápidos se desplazan por el exterior del haz y los más grandes y lentos por el interior.

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FESEM)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) utilizado en este proyecto para la caracterización superficial y de la sección de las muestras, es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles.

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema de generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial [42].

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (*in lens*). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento del equipo.

El equipo instalado en la unidad de caracterización en alto vacío de IK4-TEKNIKER es el modelo ULTRA plus 8.170 de la marca ZEISS y cuenta con los siguientes detectores:

Detector de electrones secundarios SE2: ofrece la imagen SEM típica de la topografía de la superficie de la muestra con una gran profundidad de campo. Es el más adecuado para obtener resoluciones medias y bajas con potenciales de aceleración altos. Se utiliza principalmente para navegar por la muestra a bajos aumentos buscando puntos de interés y para estudiar muestras con mucha información topográfica.

Detector de electrones secundarios *in lens*: situado en el interior de la columna de electrones, trabaja con electrones secundarios de baja energía y ofrece imágenes de mayor resolución. Es muy sensible a las características superficiales de la muestra, por lo que es muy adecuado para la caracterización superficial de cualquier material.

Detector de electrones retrodispersados *in lens* EsB: es independiente del detector de secundarios *in lens*, lo que le permite ofrecer una señal de retrodispersados pura, sin ninguna contaminación de electrones secundarios y a muy bajo potencial de aceleración. Proporciona más contraste en Z que ningún otro detector de retrodispersados, y es el único que puede seleccionar los electrones en función de su energía, lo que posibilita diferenciar elementos que se distinguen en solo unos pocos átomos. Además es capaz de trabajar a muy bajo voltaje (en el mismo rango que el detector *in lens* de secundarios), por lo que es ideal para muestras sensibles. El hecho de trabajar de manera independiente facilita captar la señal de electrones secundarios y retrodispersados de forma simultánea.

Detector de energía dispersiva de Rayos X, EDS: recibe los Rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía dispersada de los rayos X es característica de cada elemento químico, proporciona información analítica cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas en la superficie de muestra



Figura 15: Imagen del Microscopio Electrónico de Barrido ULTRA plus 8.170 empleado en el análisis de las muestras.

2.2. MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Al analizar una muestra, es capaz de registrar continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina. La sonda va acoplada a un listón microscópico (cantilever), muy sensible al efecto de las fuerzas, de aproximadamente unas 200 μm de longitud. La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra.

Se registra, mediante un fotodetector, la flexión del cantilever producida por un haz láser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie.

El equipo está capacitado para trabajar en modo contacto y no-contacto (tapping): a) Modo contacto: es el modo más empleado en AFM. La punta está en contacto directo con la superficie de la muestra y la interacción entre esta y la superficie es de tipo repulsivo, dependiendo la determinación de la topografía de la deflexión de cantiléver que obedece a la ley de Hook. B) No-contacto (tapping), es el modo empleado en este trabajo para la caracterización de nuestras muestras: se establece una interacción entre la punta y la muestra de tipo atractivo-repulsivo con una separación en un rango de 1 a 100 angstroms y dependiendo la determinación de la topografía de la amplitud o frecuencia de vibración del cantilever. En la siguiente figura se muestra el modelo de microscopio AFM empleado en este proyecto para la caracterización de las muestras [42].

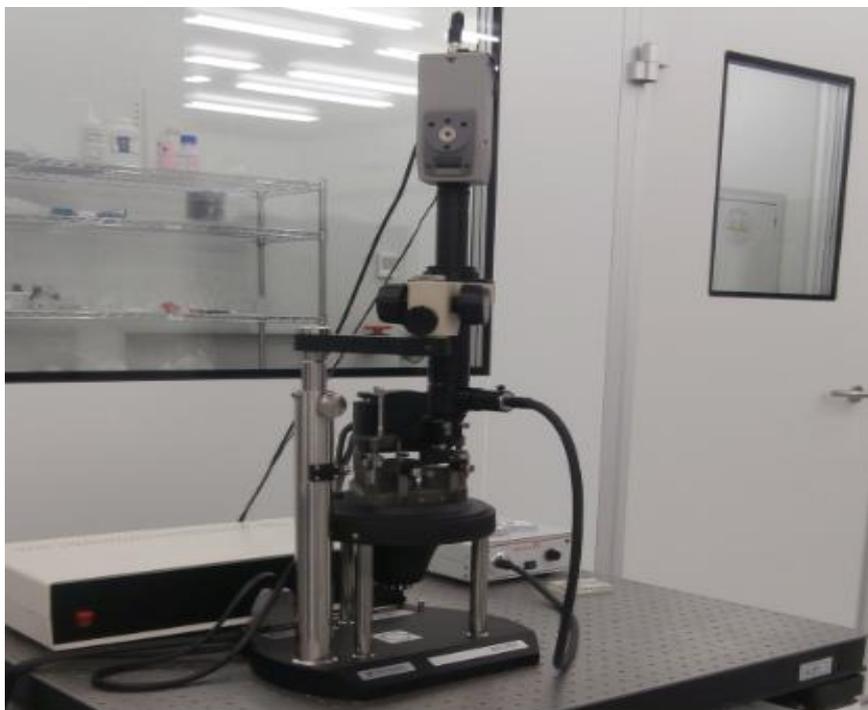


Figura 16: Imagen del Microscopio de Fuerza Atómica NT-MDT Solver Pro empleado en el análisis de las muestras.

2.3. CARACTERIZACIÓN EFICIENCIA ANTIBACTERIANA

La norma japonesa JIS Z 2801:2010/A1:2012 es el principio que determina la actividad antibacteriana y la eficacia frente a bacterias en la superficie de materiales antibacterianos plásticos, metales, cerámicas, etc..

Se mide la diferencia en logaritmos del número de células viables entre la superficie tratada y la superficie no tratada después de la inoculación e incubación con las bacterias. La superficie tiene actividad antibacteriana si la diferencia obtenida es $\geq 2,0 \log$.

Materiales y equipos

Superficies de ensayo

- Tamaño: placas cuadradas de 50 mm x 50 mm, con un espesor de 10 mm (tamaño estándar). Si no fuera posible este tamaño se podrán utilizar otros siempre y cuando la superficie cubierta por el film sea entre 400 mm² y 1600 mm².
- Número: por cada microorganismo de ensayo se necesitan 6 placas control no tratadas y 3 placas con el tratamiento (en total, 12 placas control y 6 tratadas).

Film

- Tipo: material tipo polietileno, que no afecte al crecimiento de los microorganismos y que no absorba el agua. Con buena adherencia (PARAFILM).
- Tamaño: cuadrados de 40 mm x 40 mm (tamaño estándar). Si no fuera posible este tamaño por el tamaño de las placas, ajustar el tamaño de forma que se coloque siempre a una distancia entre 2,5 y 5 mm de los bordes. Sin embargo, el tamaño del film no puede ser menor de 400 mm².

Microorganismos

- *Escherichia coli* ATCC 8739.
- *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Equipos

- Autoclave (121°C)
- Baño de agua a 46-48°C (para los medios cultivo)
- Incubador a (37±1)°C
- ph-metro
- Vórtex
- Stomacher y bolsas de stomacher

Metodología

- Las superficies a ensayar se limpian con alcohol 96°, se secan y se colocan en placas de petri-estériles (6 superficies de control sin tratamientos y 3 superficies tratadas).
- Se prepara una suspensión fresca de cada una de las bacterias (*S. aureus* y *E. coli*) en caldo nutritivo 1/500 (concentración final $2,5 \times 10^5 - 10 \times 10^5$ UFC/ml).
- Por cada una de las cepas, se coloca el volumen de inóculo adecuado en 6 superficies control y en 3 superficies tratadas para conseguir que la concentración inicial esté comprendida entre $6,2 \times 10^3$ y $2,5 \times 10^4$ células/cm² (dependiendo del área analizada). A continuación se coloca un film para que el inóculo esté en contacto con la superficie (el área adecuada de ensayo sería 4 cm x 4 cm).



Figura 17: Procesado de las muestras (diluciones y siembras).

- Por cada una de las cepas, se coloca el volumen de inóculo adecuado en 6 superficies control y en 3 superficies tratadas para conseguir que la concentración inicial esté comprendida entre $6,2 \times 10^3$ y $2,5 \times 10^4$ células/cm² (dependiendo del área analizada). A continuación se coloca un film para que el inóculo esté en contacto con la superficie (el área adecuada de ensayo sería 4 cm x 4 cm).

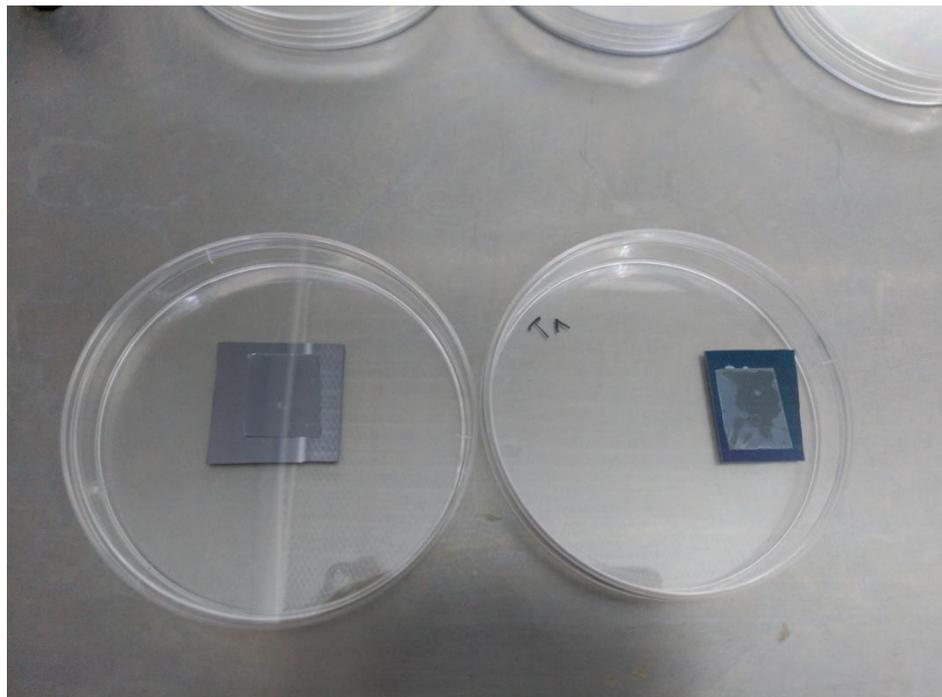


Figura 18: Superficie control (izda) y tratada (dcha).

- Incubación de superficies inoculadas durante 24 h: 3 superficies control y 3 superficies tratadas se incuban a $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante $24 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$ (90% humedad).
- Se realiza el recuento del nº de células viables a tiempo 0 (3 superficies control) y a tiempo 24 h (3 superficies control y 3 superficies tratadas). Para ello se lava la superficie y el film con 10 ml de caldo TSB y tras homogeneizar adecuadamente se realizan diluciones seriadas (buffer fosfato salino) y siembras en agar PCA. Las placas se incuban a $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante 40-48 h. Se expresa el resultado en UFC/cm² (por lo que hay tener en cuenta el tamaño de la superficie cubierta por el film).
- Se realiza el recuento de UFC (número de células viables sobrevivientes al ensayo) y se expresa el resultado en UFC/cm² de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$N = \frac{Cx Dx V}{A}$$

Siendo $N = \text{N}^{\circ}$ de células viables por cm²;

$C = \text{N}^{\circ}$ de UFC (media de las dos placas);

$D =$ factor de dilución de las placas retenidas;

$V =$ Volumen de SCDLP usado para el lavado (ml);

$A =$ Superficie cubierta por el film (cm²);

- Se determina la eficacia antibacteriana (R) mediante el cálculo de la diferencia de células viables a las 24 h (en log) en la superficie control y la superficie tratada. Para ello, se utiliza la siguiente fórmula:

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t$$

Siendo U_0 = Log del valor medio del número de células viables en placas control a $t=0$

U_t = Log del valor medio del número de células viables en placas control a $t=24$

A_t = Log del valor medio del número de células viables en placas tratadas a $t=24$

- La actividad antimicrobiana también se puede expresar en porcentaje de reducción de microorganismos (R%) según la siguiente fórmula.

$$R(\%) = \left[\text{Control} \left(\frac{\text{UFC}}{\text{cm}^2} \right) - \left(\frac{\text{Texturizado} \left(\frac{\text{UFC}}{\text{cm}^2} \right)}{\text{Control} \left(\frac{\text{UFC}}{\text{cm}^2} \right)} \right) \right] \times 100$$

- El producto tiene actividad antibacteriana si $R \geq 2,0$ log.

Verificación de la metodología

Para considerar que el test es correcto, se deben cumplir simultáneamente los siguientes requisitos. En caso contrario, el test se considera no válido y debería repetirse.

- Nº de microorganismos viables a $t=0$ (inmediatamente después de la inoculación) debe cumplir la siguiente ecuación:

$$\frac{L_{max} - L_{min}}{L_{media}} \leq 0,2$$

Siendo L_{max} = Máximo número de células viables (en log)

L_{min} = Mínimo número de células viables (en log)

L_{media} = Valor medio del número de células viables (en log)

- Nº de microorganismos viables a $t=0$ debe estar comprendido en el rango de $6,2 \times 10^3$ y $2,5 \times 10^4$ células/cm²
- Nº de microorganismos viables a $t=24$ h no debe ser inferior a $6,2 \times 10^2$ células/cm² en las 3 piezas.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CON UNA FUENTE DE AGREGADOS NANOGEN 50 MANTIS DEPOSITION LTD

En el presente proyecto se propone la puesta a punto de un equipo para la fabricación de nanopartículas metálicas de alta pureza mediante el método físico conocido como *inert gas condensation* (IGC). Para ello, se emplea una fuente de agregados Nanogen 50 Mantis Deposition LTD como la que se muestra en la figura 20. La fuente consta de un cabezal donde se encuentran los tres blancos metálicos (cátodos) y una tapa (ánodo) conectada a tierra. Dicho cabezal se puede desplazar longitudinalmente gracias a un sistema de posicionamiento lineal. La fuente dispone entradas de gas, una para el argón y otra para el helio y tres tomas (una por cada blanco) que conectan la fuente de alimentación con la fuente de agregados para la entrada de la potencia eléctrica.

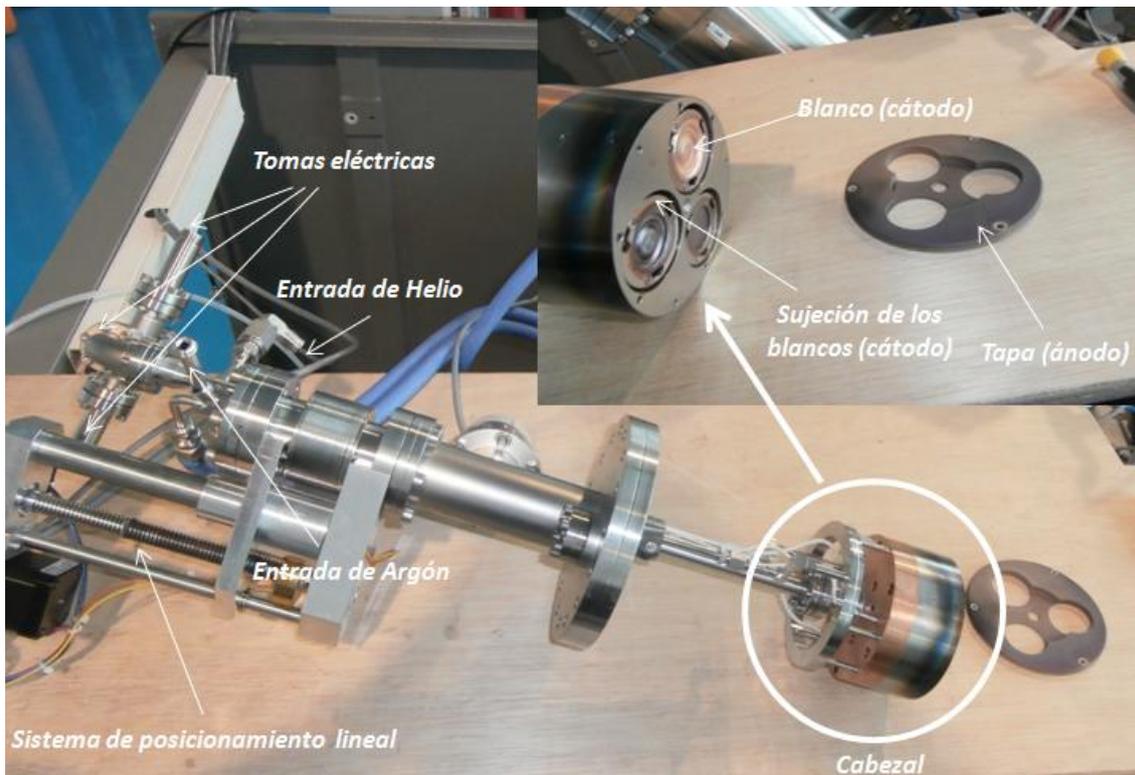


Figura 19: Imagen de la fuente de agregados donde se observa el cabezal, la entrada de gases, las tomas eléctricas y el sistema de posicionamiento del cabezal.

Dicha técnica se realiza en condiciones de alto vacío, por tanto el primer paso es integrar la fuente de agregados en un sistema de vacío. Así, la fuente se introduce en el interior de una cámara cilíndrica de 46 cm de longitud y 25 cm de diámetro, y se sella mediante 16 tornillos de métrica 6 (M6x30). En la siguiente figura se observa la fuente de agregados y la cámara de agregación por separado.

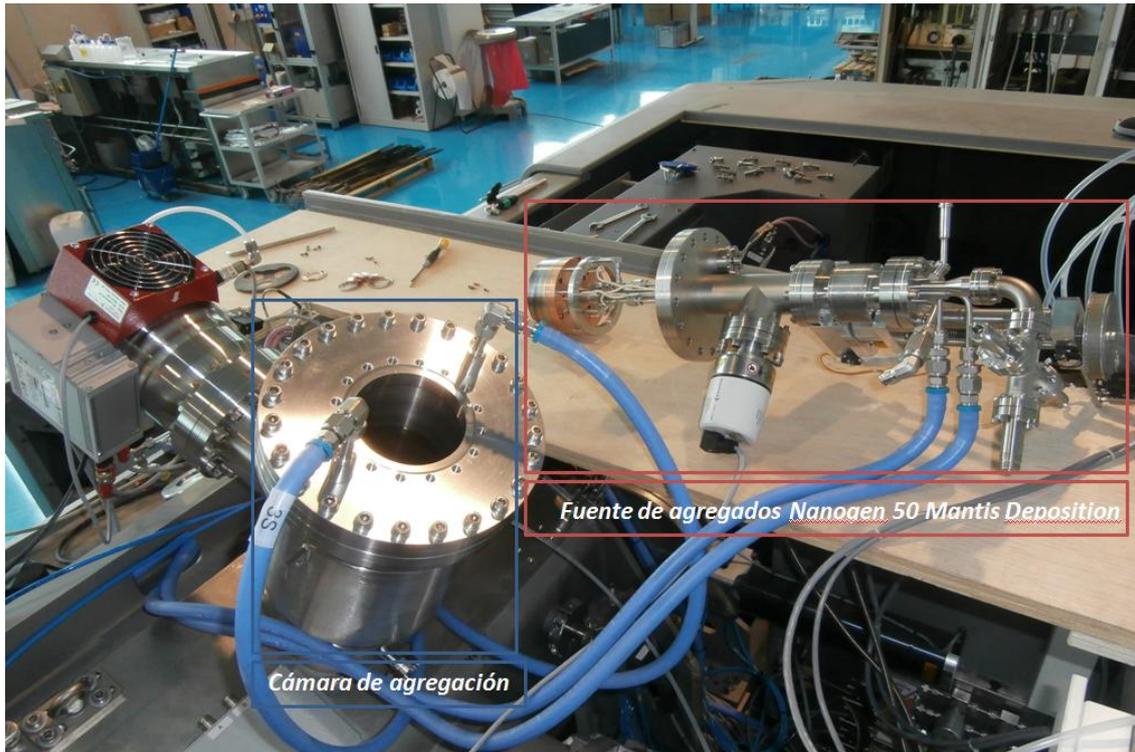


Figura 20: Imagen de la fuente de agregados y de la cámara de agregación por separado.

En dicha cámara se produce el proceso inert gas condensation basado en sputtering, donde los átomos metálicos de los blancos son extraídos y forman agregados de diferentes tamaños. Estos agregados son transferidos a una cámara de vacío de mayor tamaño, donde se ubica el sustrato en el que se depositan las nanopartículas. La cámara de agregación y de deposición (donde se realiza el depósito) están conectadas entre sí a través de un orificio de 4 mm de diámetro. En la figura 21, se muestra desde una perspectiva superior la imagen de la cámara de agregación, antes y después de colocar la fuente de agregados.

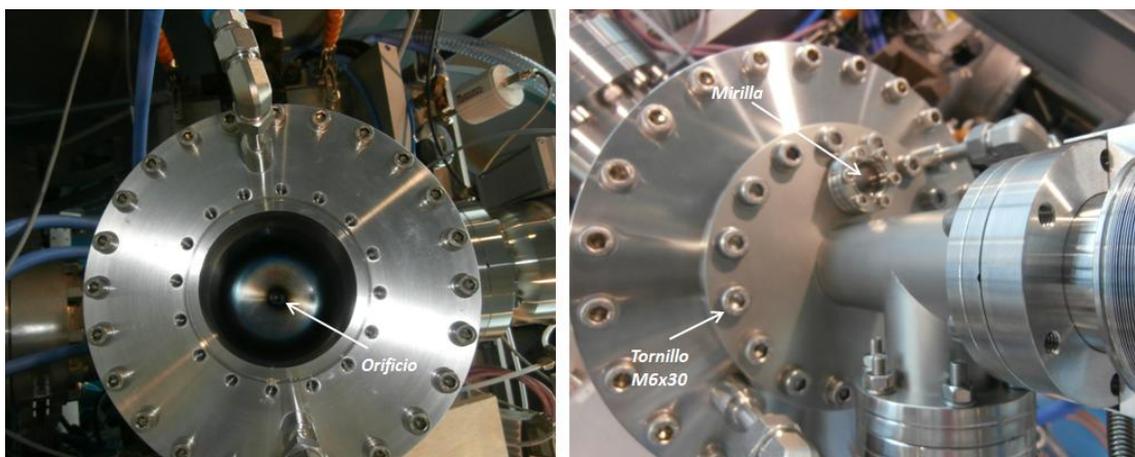


Figura 21: Perspectiva superior de la cámara de agregación antes y después de colocar la fuente de agregados.

Las nanopartículas, una vez que sobrepasan el orificio, se expanden siendo arrastradas por los gases e introduciéndose en la cámara de deposición en forma de haz. Con el objetivo de que dicho haz sea interceptado por nuestro sustrato de silicio, se coloca un portasustratos lo más cerca posible del orificio. Este proceso al ser manual, exige ser extremadamente cuidadoso a la hora de colocar la muestra tanto a la altura como a la inclinación adecuada, especialmente si se utiliza una muestra pequeña (un cuarto de oblea de silicio). En la figura 22 se observa la cámara de deposición y el portasustratos colocado en su interior. Durante el proceso se cierra la cámara mediante unos cierres mecánicos que la aíslan completamente de la atmosfera exterior para lograr el nivel de vacío necesario.

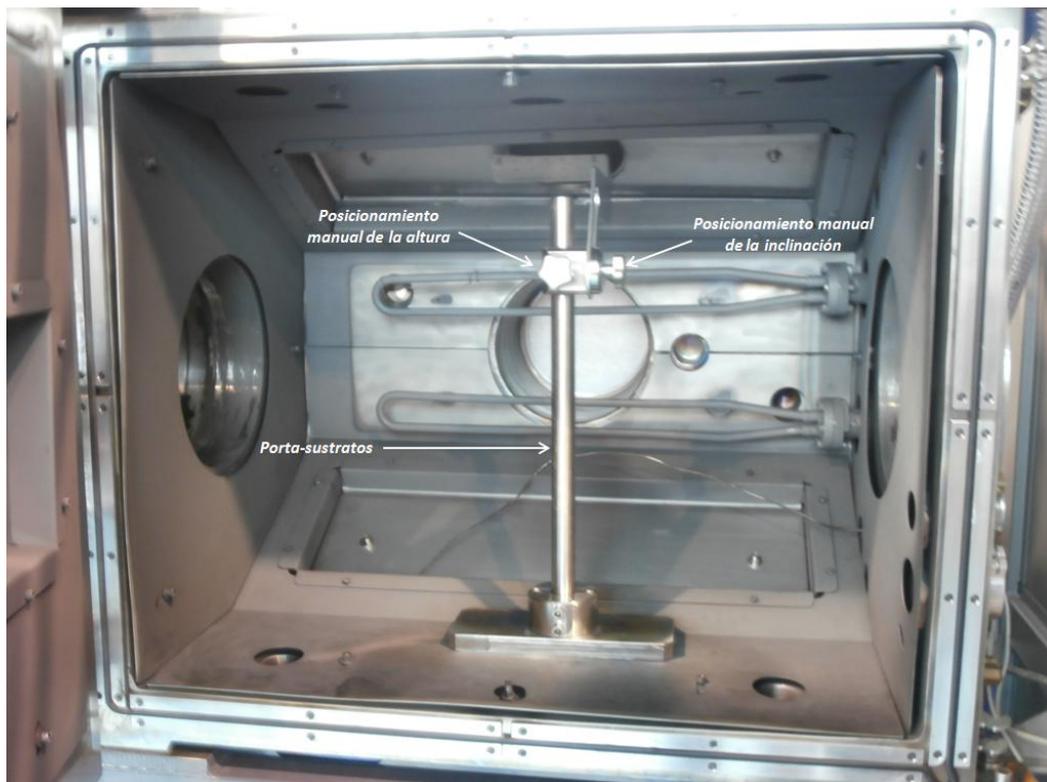


Figura 22: Cámara de deposición y porta-sustratos.

La muestra de silicio se fija al porta-sustratos mediante tornillos M3x10. En la siguiente imagen se puede apreciar con más detalle el orificio por donde sale el haz de nanopartículas, el cual forma 20° respecto a la normal y la oblea de silicio empleada como sustrato.

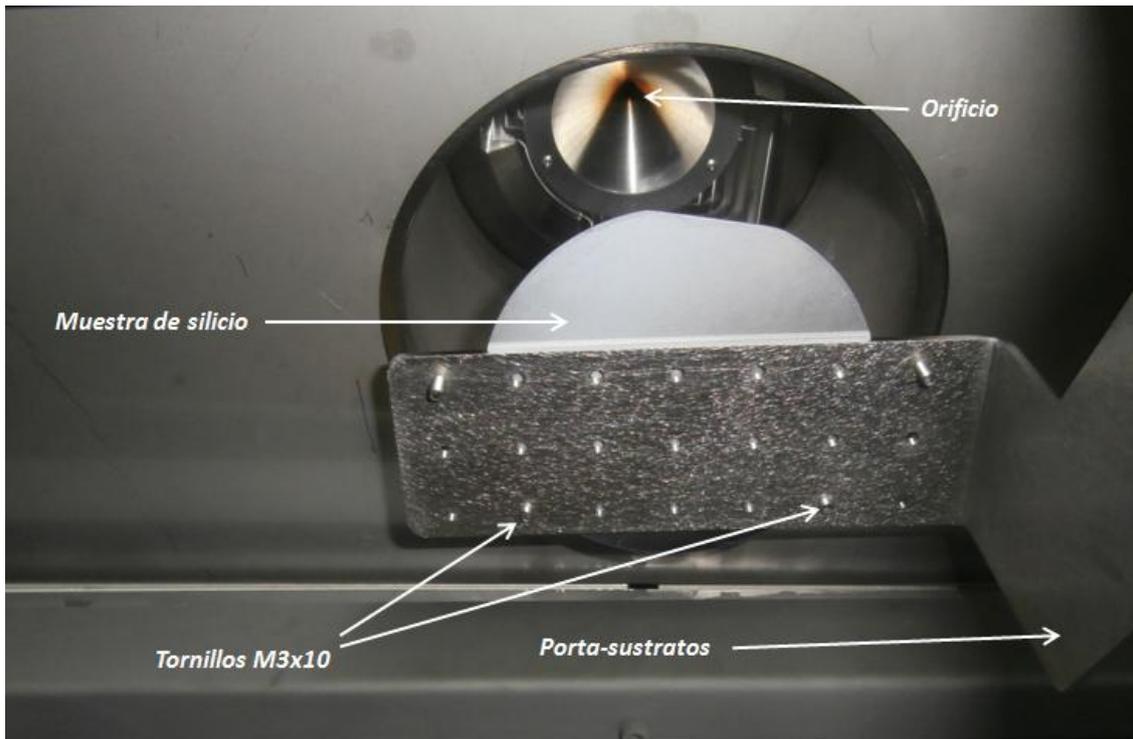


Figura 23: Imagen interior de la cámara de deposición donde se observa el orificio y la oblea de silicio para la deposición de los agregados.

Una vez que se tiene la fuente de agregados incorporada a la cámara de agregación y la cámara de deposición cerrada y sellada para que no haya ninguna fuga, se procede a hacer vacío en el conjunto. En primer lugar se hace vacío en la cámara de deposición, el cual se obtiene mediante una bomba mecánica y una bomba turbomolecular. El proceso se controla automáticamente mediante el software de control de la cámara de deposición.

El vacío primario se obtiene trabajando con la bomba mecánica y cuando la presión es del orden de 10^{-2} mbar se acciona la bomba turbomolecular. El vacío máximo logrado llega a 10^{-7} mbar. El siguiente paso es alcanzar un alto nivel de vacío en la cámara de agregación, donde una bomba turbomolecular trabaja apoyada por una bomba seca para llegar a una presión de 10^{-6} mbar.

Bajo estas condiciones de presión, se introducen los gases de trabajo en la cámara de agregación y se aplica un potencial eléctrico negativo entre el blanco que se pretende evaporar y el ánodo. La potencia del campo eléctrico aplicado en las cercanías del cátodo se introduce mediante el valor de la intensidad (es decir, se fija la intensidad), leyéndose en la pantalla los valores del voltaje. La potencia eléctrica se obtiene mediante la ecuación $P=V \times I$.

Una vez finalizado el proceso, es necesario romper el vacío y ventear las cámaras antes de poder extraer las muestras. En la figura 24 se muestra la fuente de alimentación DC empleada así como los dispositivos para el control manual del flujo de los gases, del posicionamiento lineal del cabezal y de la bomba turbomolecular.

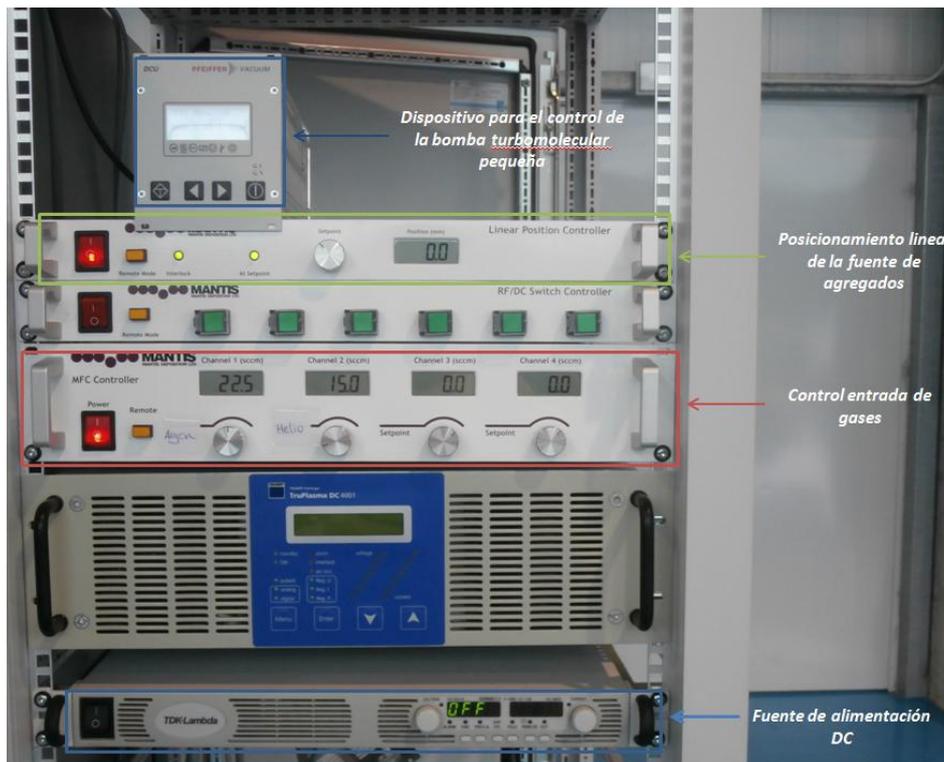


Figura 24: Imagen de la fuente de alimentación DC y de los dispositivos empleados para el control de la entrada de gases, del posicionamiento del Nanogen y de la bomba turbomolecular.

Mediante este procedimiento se propone la puesta a punto del equipo mediante la optimización del proceso.

3.2. OPTIMIZACIÓN DE PROCESO DE FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE COMO PRUEBA CONCEPTO

El material empleado en las diferentes pruebas llevadas a cabo para la optimización del proceso ha sido el Cobre. Dicho material presenta unas propiedades conductoras, catalíticas y antibacterinas, de gran interés tecnológico. El objetivo se centra en lograr fabricar nanopartículas de Cobre (a partir de ahora CuNps) de gran pureza y a su vez ser capaces de estudiar y caracterizar la influencia que algunos de los parámetros del proceso tienen en las capas de las nanopartículas. En los siguientes apartados se analiza la influencia del flujo de Helio y de la presión de proceso en las propiedades de las nanopartículas, así como la repetitividad del proceso.

3.2.1 INFLUENCIA DEL FLUJO DE HELIO

Estudios anteriores demuestran el papel refrigerante del Helio en la formación de los primeros agregados que se adhieren a los núcleos atómicos, los cuales mediante múltiples colisiones entre sí elevan los niveles de energía en el interior de la cámara de agregación. Este exceso de energía se traduce en un aumento de temperatura en el interior de la cámara, provocando que los primeros núcleos atómicos se re-evaporen tan pronto como son formados. Por tanto, la presencia de helio puede ser en muchos casos imprescindible para la eficiencia del proceso.

Por otra parte, es igualmente conocido el efecto barrido del helio en el arrastre de las nanopartículas hacia el orificio de salida, reduciendo los tiempos de permanencia en la cámara e impidiendo la formación de agregados de gran tamaño. Es decir, el modelo teórico indica que a mayor flujo de helio, el tamaño de las nanopartículas es cada vez más pequeño.

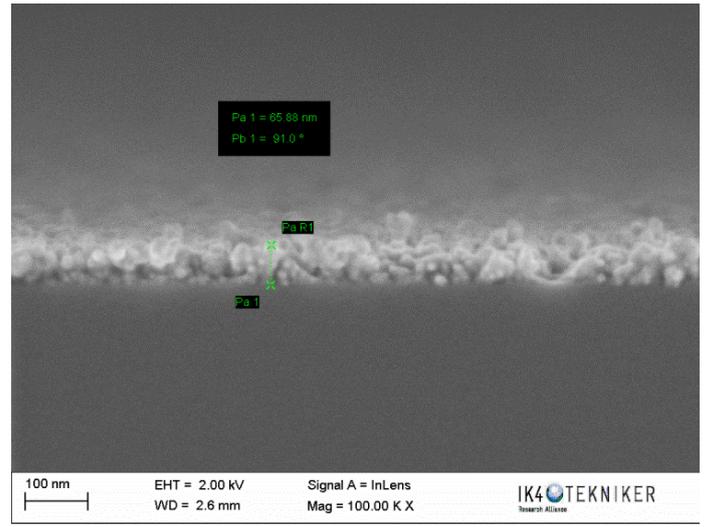
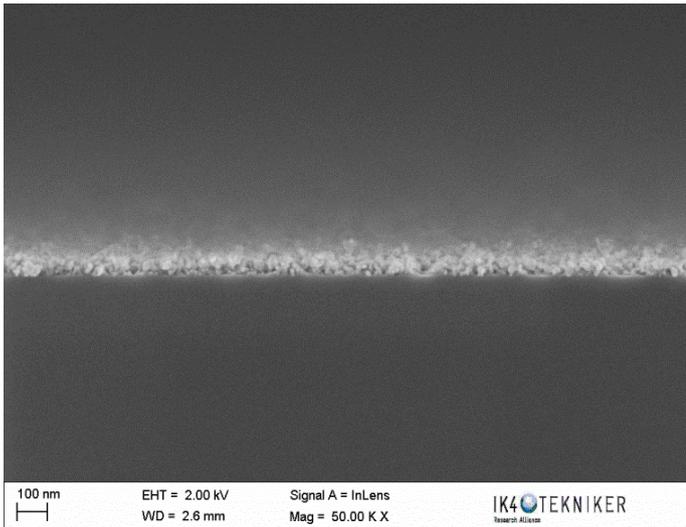
En el siguiente diseño de experimentos se mantienen constantes todos los parámetros de proceso variando únicamente el flujo de Helio introducido, el cual se mide en sccm (standar cubic centimeters per minute), para valores de 0 sccm, 25 sccm, 50 sccm y 75 sccm. En todos los casos el flujo de Argón introducido se mantiene constante, tomando un valor de 50 sccm. Igualmente en todos los procesos, la duración de los mismos es de 30' y la intensidad del campo eléctrico aplicado es de 0,1 A. La posición del Nanogen es la más alejada posible del orificio, aumentándose en 95 mm respecto a su posición de partida.

Durante el proceso se registran los valores de voltaje al inicio y al final y las presiones del proceso. En la siguiente tabla se recogen valores de interés tales como el ritmo de deposición (espesor/tiempo de proceso), potencia por área (área de los blancos es 5,073 cm²) o presiones en las cámaras. El blanco de Cobre empleado tiene un desgaste acumulado de 0,247kW/h en el momento en el que se realiza el primer proceso de 50 sccm de argón y 0 sccm de Helio.

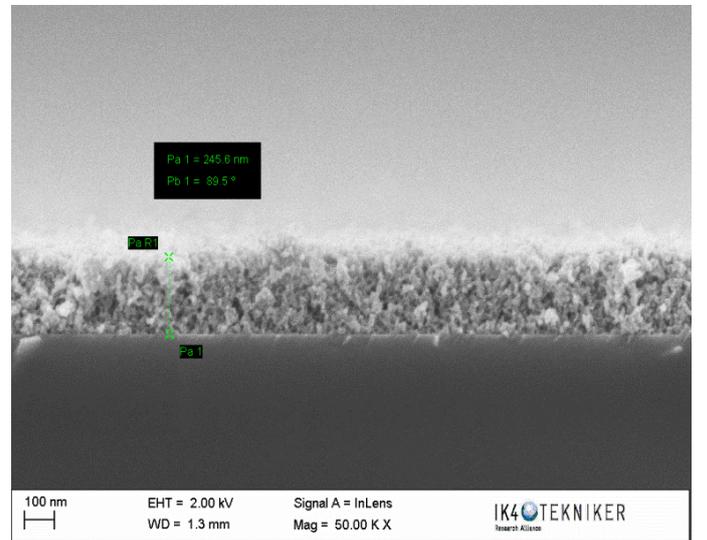
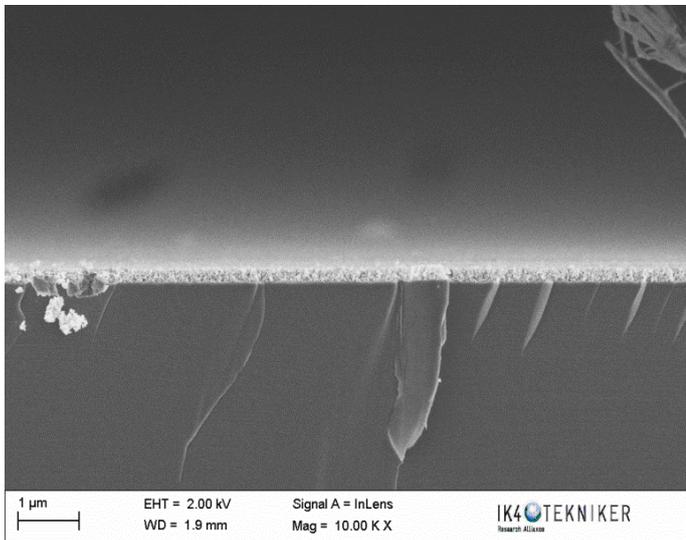
<i>Flujo de Argón (sccm)</i>	<i>Flujo de Helio (sccm)</i>	<i>Presión en cámara deposición (mbar)</i>	<i>Presión en Nanogen (mbar)</i>	<i>Voltaje (V)</i>	<i>Potencia (KW)</i>	<i>Potencia/área (W/cm²)</i>	<i>Espesor (nm)</i>	<i>Ritmo de deposición (nm/min)</i>
50	0	1,9.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻¹	301,6	0,0316	5,95	65,88	2,19
50	25	2,23.10 ⁻⁴	2,2.10 ⁻¹	354,3	0,0354	6,99	227,03	7,56
50	50	2,44.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻¹	323,5	0,0323	6,38	174,2	5,81
50	75	2,61.10 ⁻⁴	3.10 ⁻¹	294,25	0,0294	5,8	60,7	2,02

Tabla 2: Influencia del flujo de Helio en valores de presión de proceso, potencia y ritmo de deposición.

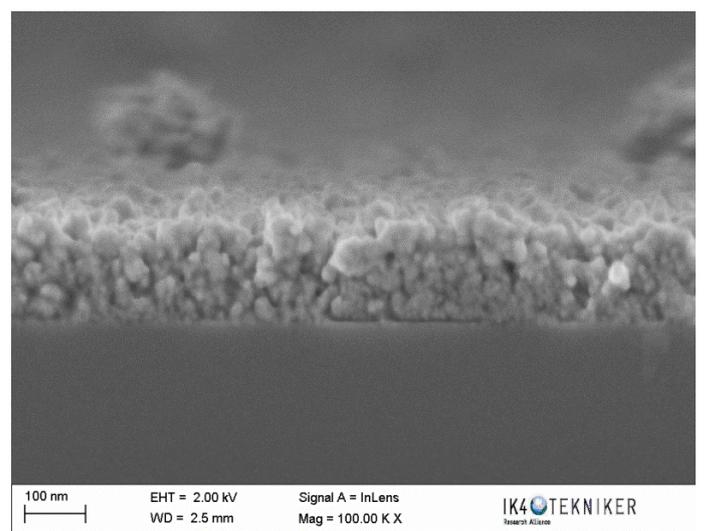
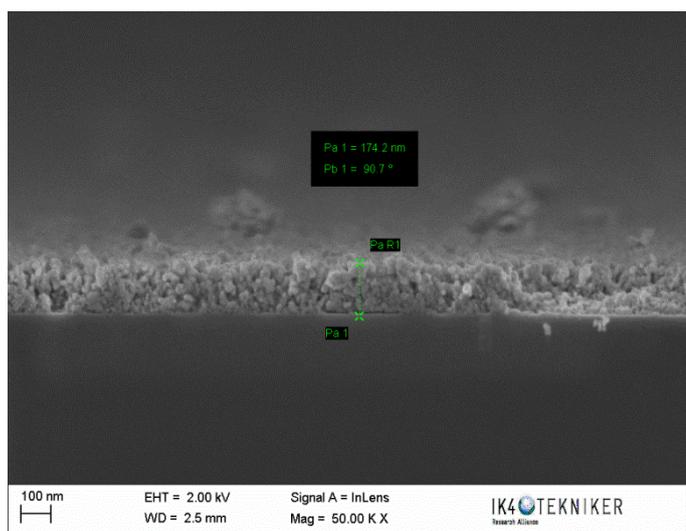
A continuación, se muestra la sección transversal de las muestras obtenidas sobre obleas de silicio analizadas mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (FESEM). Dichas fotos, aparte de aportarnos información en cuanto a la forma de crecimiento, compactación y porosidad de las capas, también nos permite calcular el espesor de las capas de nanopartículas fabricadas para los diferentes flujos de Helio. Los valores del espesor se recogen en la tabla 2.



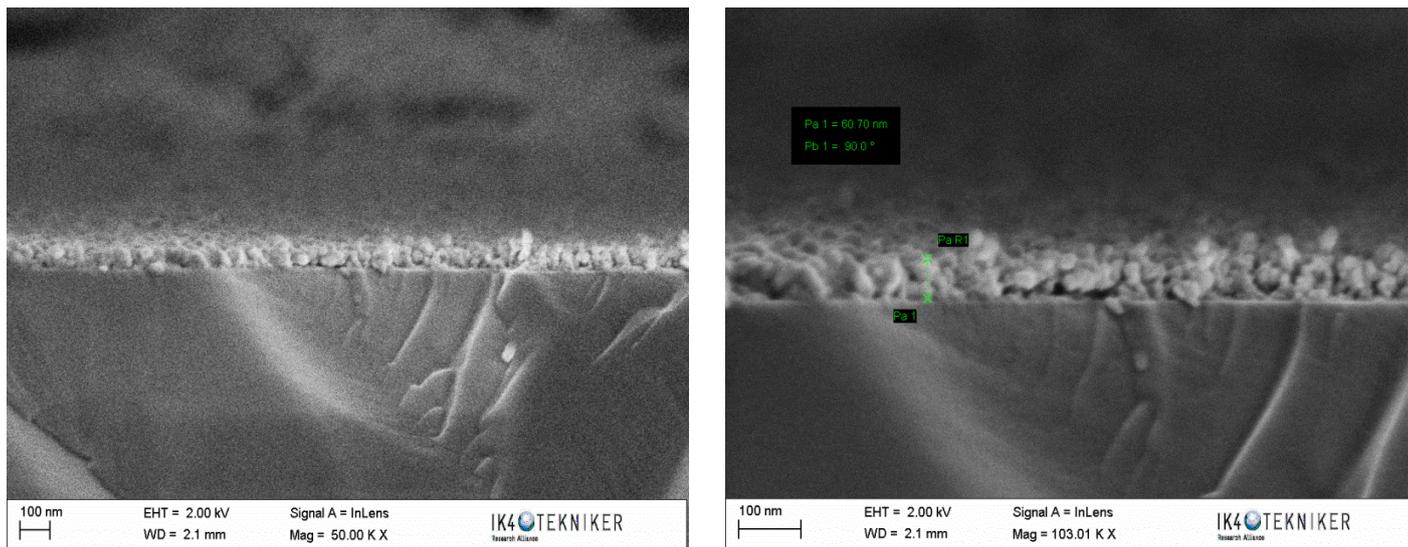
Argón= 50 sccm; He = 0 sccm



Argón= 50 sccm; He = 25 sccm



Argón= 50 sccm; He = 50 sccm



Argón= 50 sccm; He = 75 sccm

Tabla 3: Comparación de la sección transversal de las capas de nanopartículas en función del flujo de Helio.

En las fotos del FESEM, se aprecia la influencia del helio en el espesor de las capas para los diferentes procesos realizados. Así, en dichas fotos, se comprueba como las capas de nanopartículas fabricadas con un flujo de argón de 50 sccm y 25 sccm de helio muestran una compactación mayor que las demás. De manera análoga, la porosidad en las capas de 50 sccm de argón y 0 sccm de helio y 50 sccm de argón y 75 sccm de helio es más acusada. Además, estas capas son menos homogéneas y tienen un espesor menor que las capas de 50 sccm de argón y 25 sccm de helio y 50 sccm de argón y 50 sccm de helio.

Una vez analizados los valores de espesor de las capas, interesa estudiar los ritmos de deposición obtenidos en cada proceso, los cuales se representan gráficamente en la figura 25. Como primera aproximación, se observa un pico máximo de ritmo de deposición para un proceso con 50 sccm de argón y 25 sccm de helio. Este resultado, viene a confirmar el modelo teórico, el cual indica que la introducción de una proporción de helio en la cámara aumenta el ritmo de deposición y por tanto la generación de nanopartículas.

Estudios anteriores han analizado el efecto de arrastre que este gas proporciona a las nanopartículas en su camino hacia el orificio de salida, lo que significa un aumento en el espesor de la capa. Esto es debido a que en las inmediaciones del cátodo, el plasma es muy denso por la elevada presión necesaria para el desarrollo de la técnica (dos órdenes de magnitud mayor que en el sputtering convencional).

Ello provoca, que los átomos eyectados del blanco necesitan un aporte de energía adicional para poder atravesar el plasma lo más rápido posible y con la menor pérdida de energía posible. El Helio dota a los átomos de una mayor energía cinética (mayor velocidad, mayor empuje). Es por ello, que el proceso depositado únicamente en atmosfera de argón forma un menor número de agregados que se traduce en un menor ritmo de deposición.

En caso de introducir una proporción mayor de Helio (He=50 sccm o He =75 sccm), el efecto barrido producido es tal, que el tiempo de permanencia de los átomos en la cámara se reduce, reduciéndose de esta manera el tiempo para que colisiones futuras formen una mayor cantidad de agregados. El resultado es un espesor de capa menor.

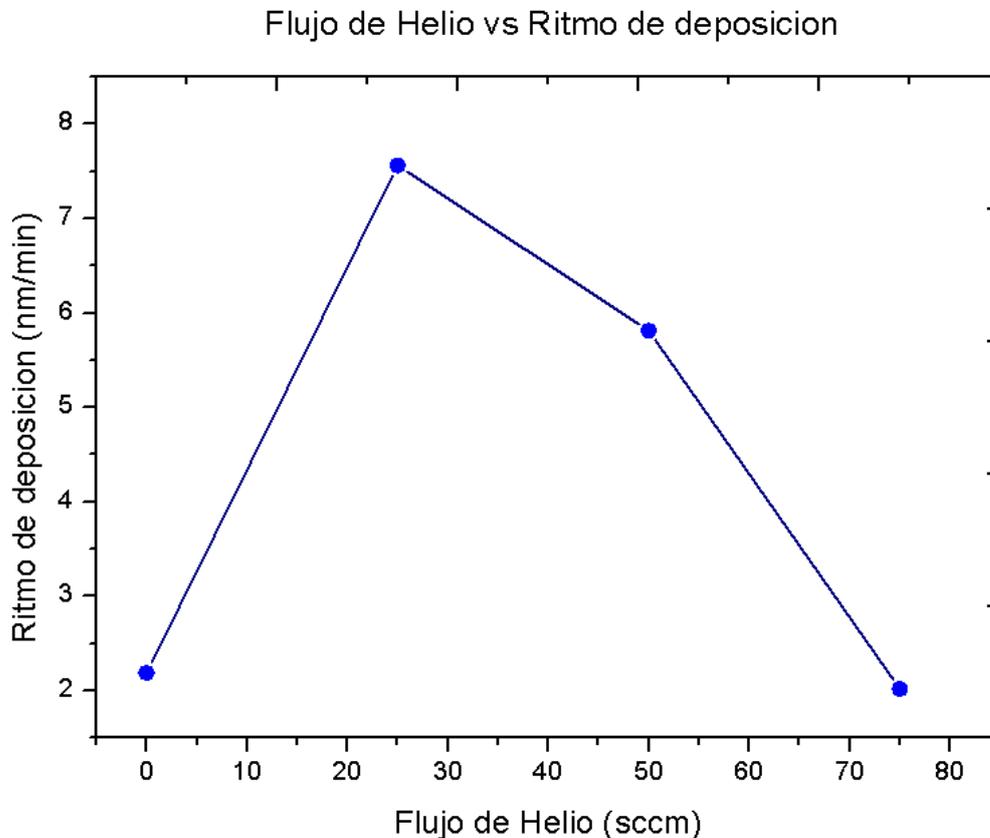


Figura 25: Representación gráfica de la influencia del Helio en el ritmo de deposición.

Por tanto, la introducción de helio en la cámara debe entenderse como un compromiso entre energía y tiempo, donde los átomos deben atravesar el plasma con la menor pérdida de energía posible y posteriormente, tener el tiempo suficiente para formar una mayor cantidad de agregados.

Existe otro motivo por el cual es necesario introducir una pequeña proporción de Helio. El helio ayuda a disminuir el exceso de energía que se experimenta debido a las múltiples colisiones entre partículas metálicas. Este exceso de energía, si no se evacua, se traduce en un aumento de temperatura en el sistema, lo que provoca que los primeros núcleos atómicos se puedan re-evaporar tan pronto como son formados. Por tanto, el papel refrigerante del helio, en muchos casos se entiende como un factor fundamental para la propia eficiencia del proceso.

En la figura 26, se observa la influencia del flujo de Helio en la impedancia (potencia/área) del plasma. Teniendo en cuenta que la intensidad se mantiene constante durante todo el proceso, el voltaje y por tanto, la potencia en cada caso dependen de las condiciones de proceso (presión, ratio Ar/He...).

Se observa, que al introducir Helio en el proceso, el voltaje aumenta y por tanto, también aumenta la potencia del blanco. Este aumento de la potencia lleva a un bombardeo más intenso y a una mayor extracción de átomos, lo que se traduce en un aumento del ritmo de deposición.

Sin embargo, cuando aumentamos el flujo de Helio a valores más altos de 25 sccm, el voltaje disminuye, dando lugar a una potencia del plasma menor, que también afecta negativamente al ritmo de deposición.

Además, el aumento de presión provocado por un mayor flujo de helio, disminuye el recorrido libre medio de las nanopartículas. La suma de estos dos efectos sinérgicos, de reducción de potencia y reducción del recorrido libre medio (lo cual aumenta las colisiones entre las partículas y por tanto, la pérdida de energía en las mismas), provoca que se experimente una reducción en el ritmo de deposición para flujos de helio superiores a 25 sccm.

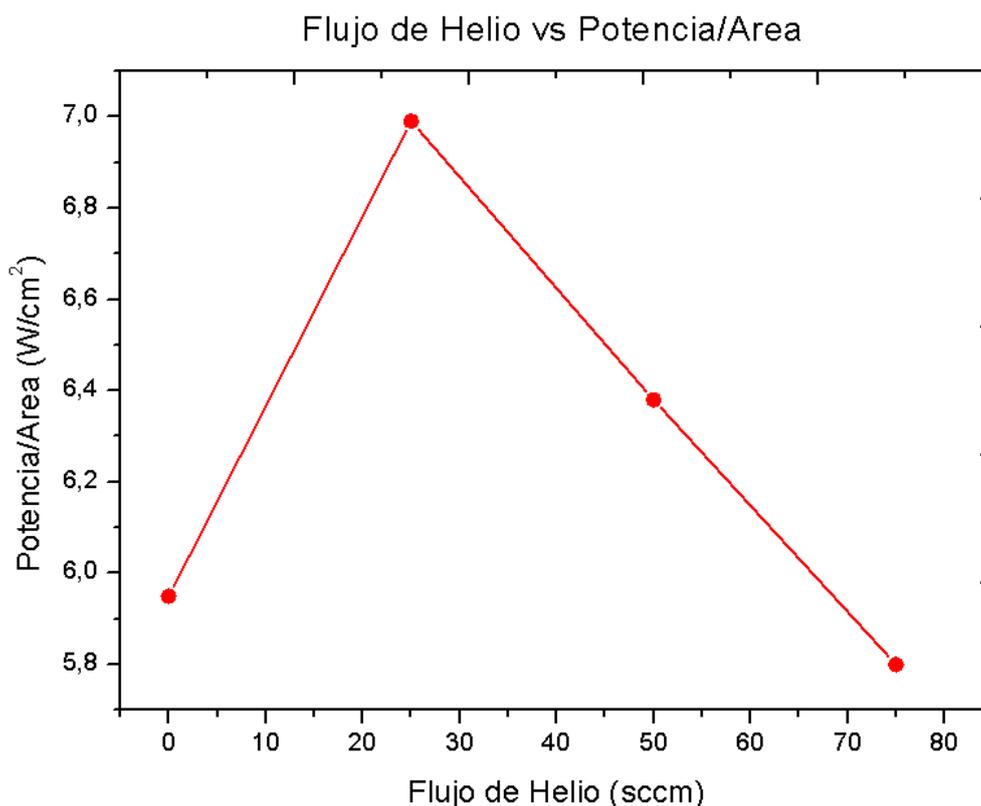


Figura 26: Representación gráfica de la influencia del Helio en la potencia.

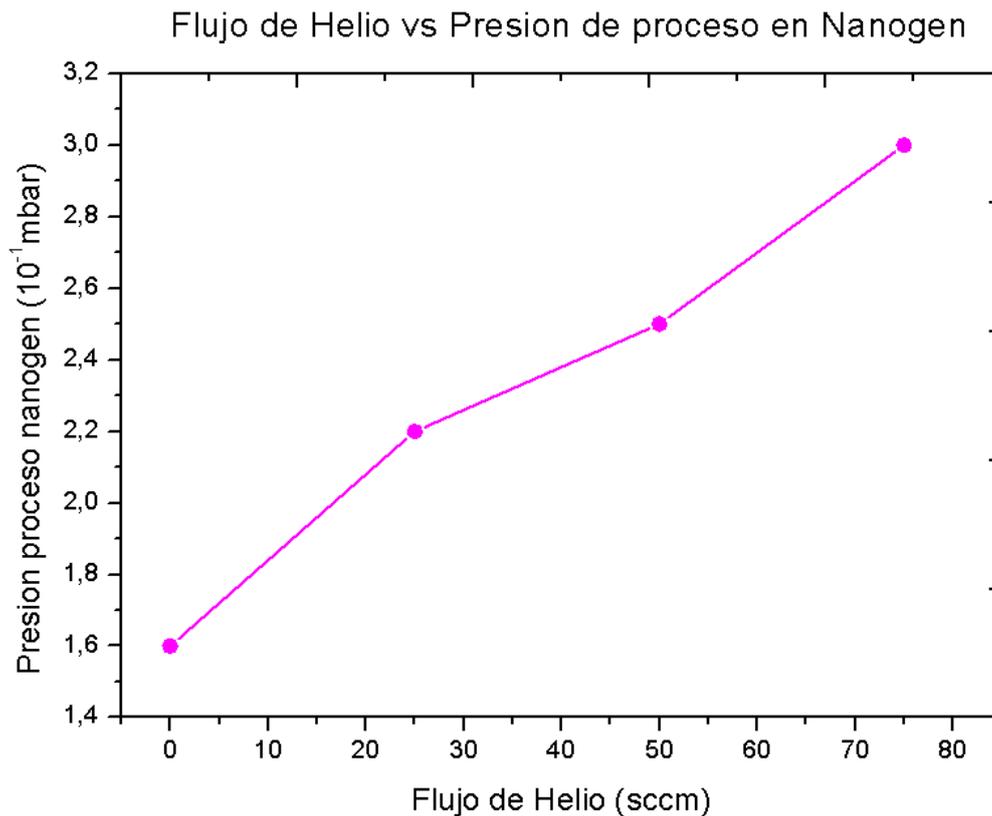
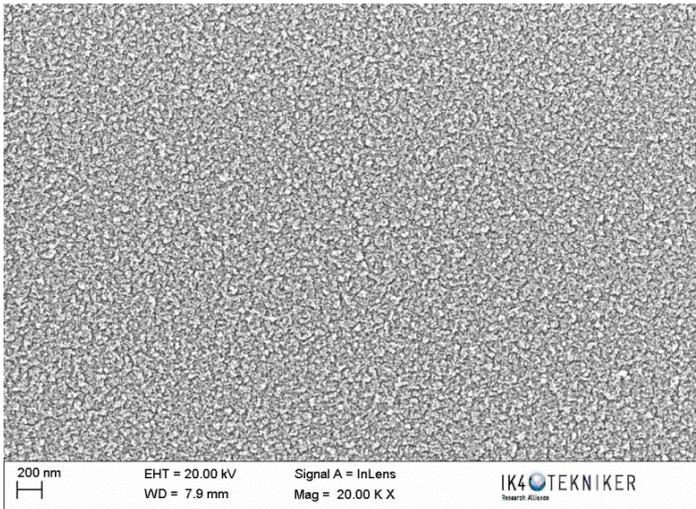


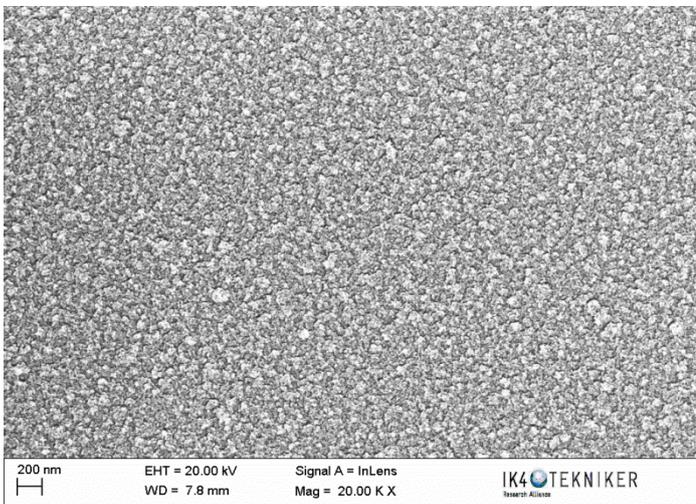
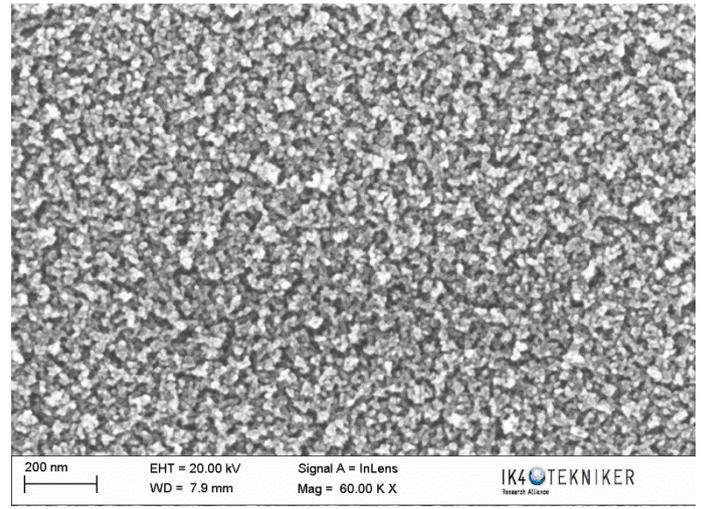
Figura 27: Representación gráfica de la influencia del Helio en la presión en la cámara de agregación.

En la figura 27 se observa el incremento de la presión en la cámara de agregación a medida que se aumenta la cantidad de gas helio introducido. De esta gráfica se deduce que el helio, aparte del ya comentado papel refrigerante y de su efecto barrido, también contribuye a un aumento sensible de la presión dentro de la cámara de agregación, a pesar de ser un gas poco pesado.

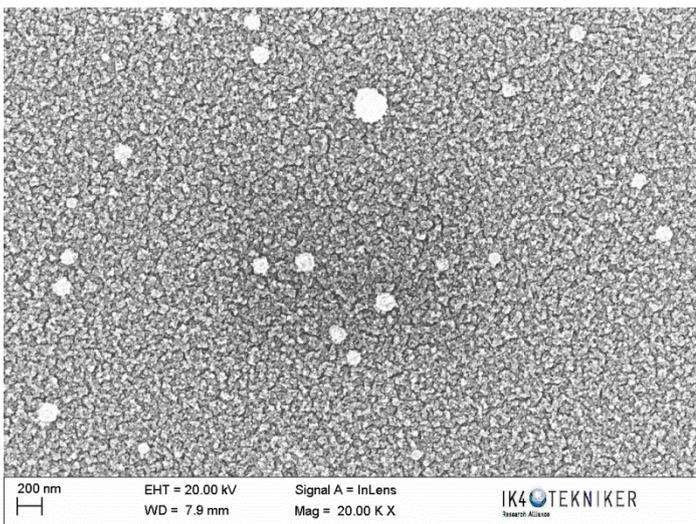
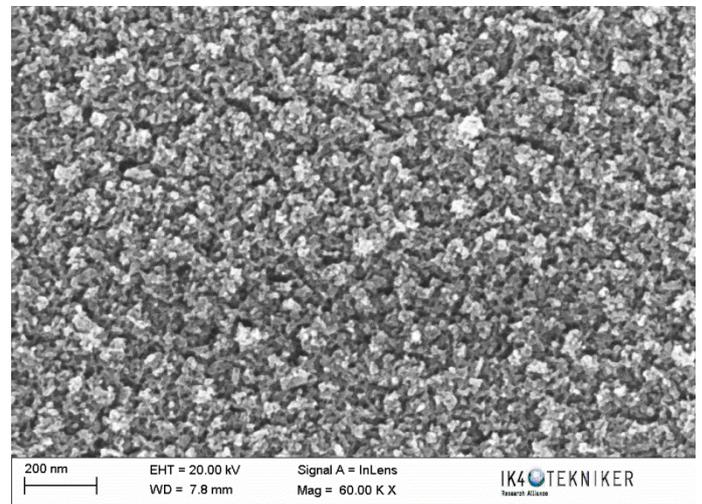
En la siguiente tabla se muestran las imágenes del FESEM de la superficie de las muestras, tomadas a 20 000 y 60 000 aumentos para los diferentes flujos de helio introducidos. Dichas imágenes no nos permiten observar grandes diferencias en cuanto a densidad de deposición ni tamaños de nanopartículas. Para ello, sería necesario hacer estudios más exhaustivos, los cuales no son objeto de este proyecto. En cualquier caso, la imagen de las muestras a 50 sccm de argón y 50 sccm de helio muestran unos pocos agregados de mayor tamaño, algo que no se observa en las otras imágenes.



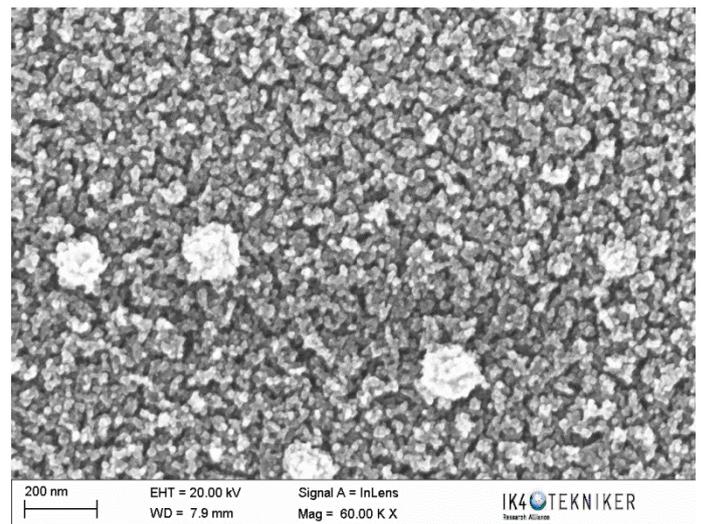
Argón= 50 sccm; He = 0 sccm

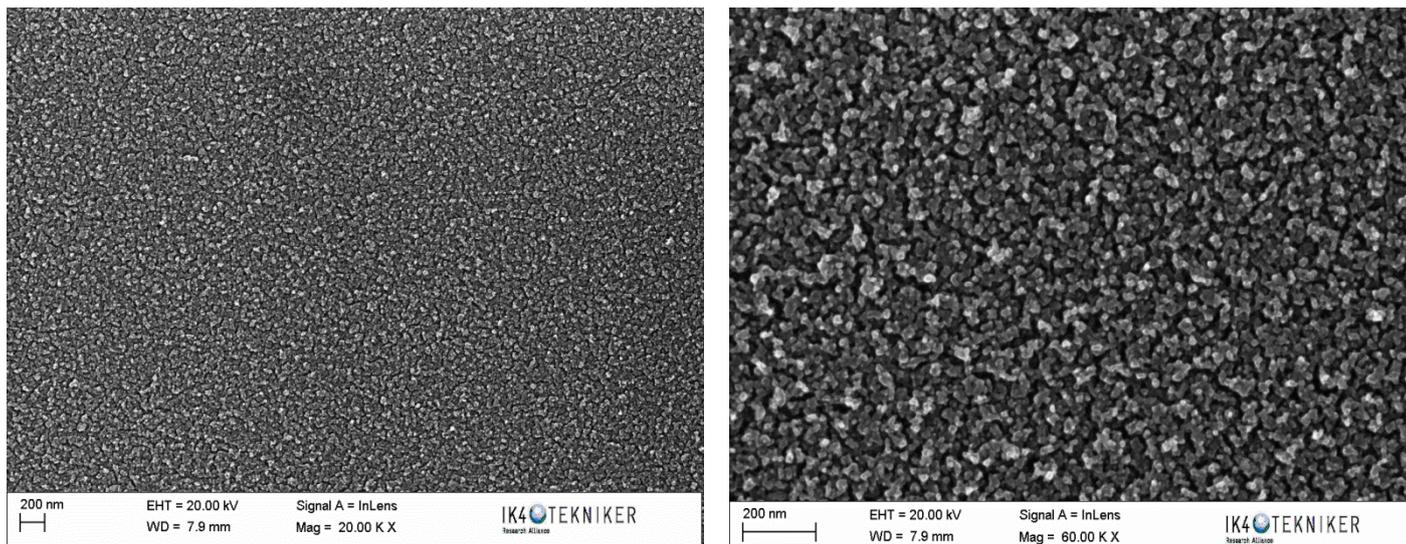


Argón= 50 sccm; He = 25 sccm



Argón= 50 sccm; He = 50 sccm





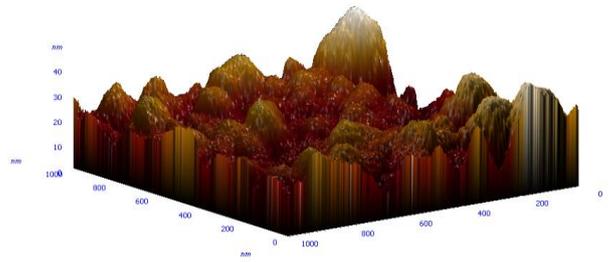
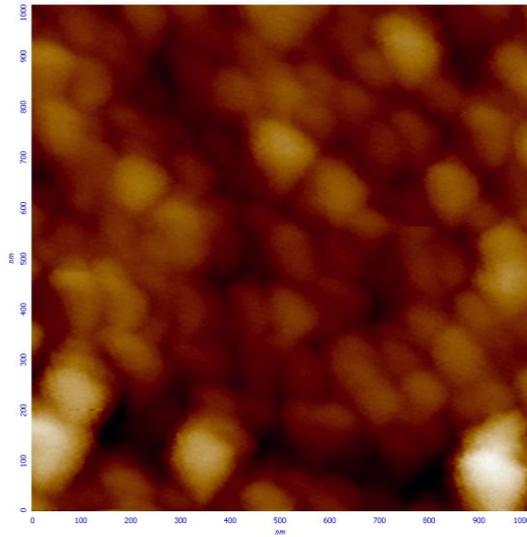
Argón= 50 sccm; He = 75 sccm

Tabla 4: Comparación de la sección superficial de las capas de nanopartículas en función del flujo de Helio.

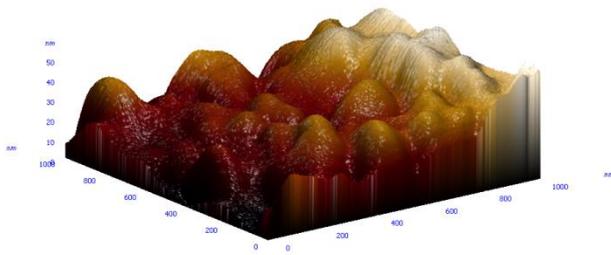
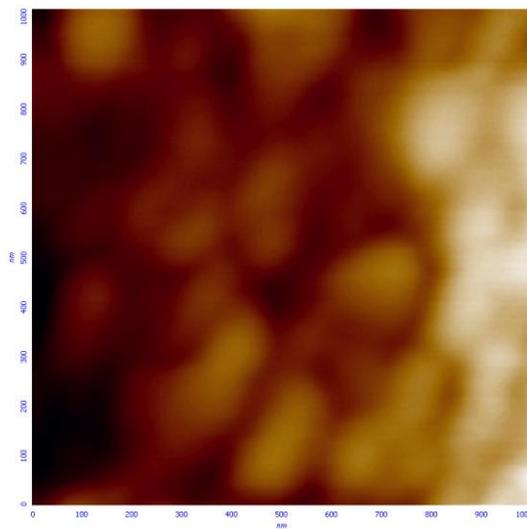
Para realizar un estudio más exhaustivo de la topografía de las muestras y poder tener información en el eje z se realiza un análisis mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), donde se obtienen valores de rugosidad de las capas y valores de pico o valles máximos. En la siguiente tabla se recogen los valores para los diferentes flujos de helio;

Flujo de Argón (sccm)	Flujo de Helio (sccm)	Rugosidad (nm)	Pico máximo (nm)
50	0	4,86	48,43
50	25	7,49	74,3
50	50	3,13	25,5
50	75	2,24	34,12

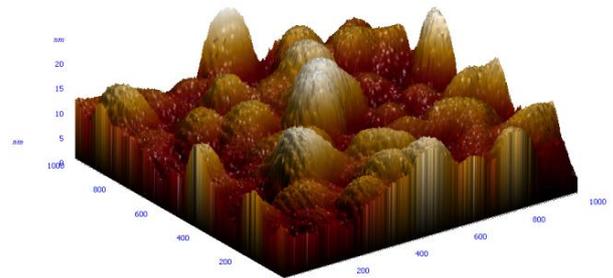
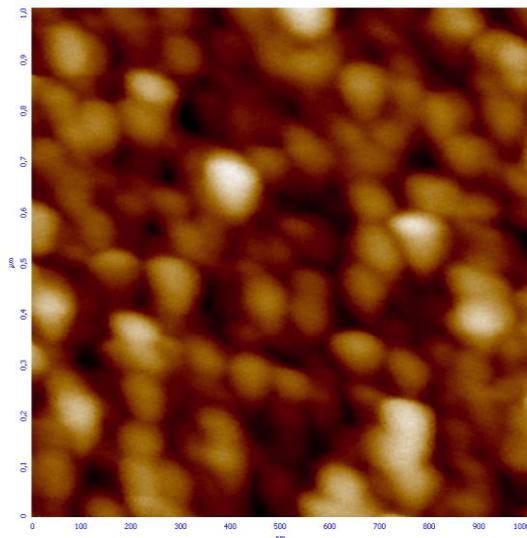
Tabla 5: Valores de rugosidad y pico máximo entre átomos en función del flujo de Helio.



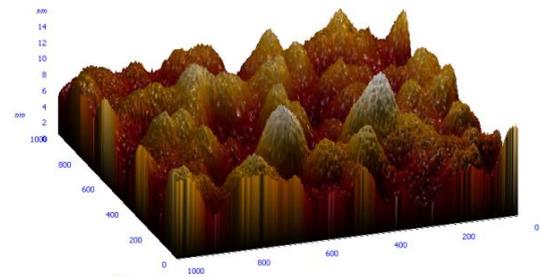
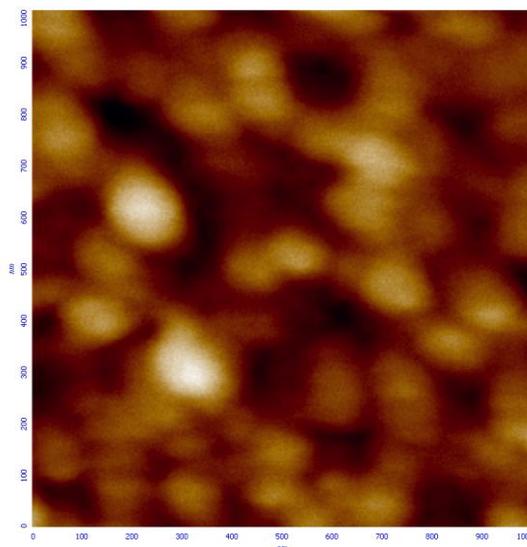
Argón= 50 sccm; He = 0 sccm



Argón= 50 sccm; He = 25 sccm



Argón= 50 sccm; He = 50 sccm



Argón= 50 sccm; He = 75 sccm

Tabla 6: Imágenes en 3D y en área 1x1 μm de las capas de nanopartículas medidas en el microscopio de fuerza atómica.

No se observan tampoco diferencias significativas entre las diferentes muestras analizadas. La muestra con 25 sccm de helio presenta la mayor rugosidad (7,5 nm) y los mayores valores de pico-valle (75nm). Cuando aumentamos el flujo de helio disminuye la rugosidad de las muestras, lo cual coincide con los estudios teóricos previos realizados, donde se relaciona una baja rugosidad de la capa con un menor crecimiento y deposición de los agregados [34].

3.2.2 INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE PROCESO

La presión de proceso es un aspecto fundamental en los mecanismos que gobiernan las colisiones entre partículas. Así, existe una región de presión óptima para la formación de agregados y para la translación de estos hacia el orificio de salida. Las etapas de formación y deposición de nanopartículas, por tanto, están definitivamente ligadas a las condiciones de presión. En un principio, se sabe que una mayor presión proporciona un plasma más denso y una extracción más eficiente de partículas metálicas [32,34].

Sin embargo, un aumento excesivo de la presión puede llevar a que el recorrido libre medio decrezca de tal manera, que las partículas metálica pierdan gran parte de su energía mediante colisiones con otros átomos metálicos o con átomos del gas (o gases) inerte. Como consecuencia de todo ello, únicamente las partículas muy energéticas consiguen alcanzar el sustrato y adherirse a él, por lo que el espesor de la capa se ve reducido.

Hasta ahora se ha analizado la presión de proceso como una variación producida por los diferentes flujos de helio introducido. Pero a partir de ahora interesa estudiar los rangos de presión óptimos en los que el proceso se comporta con mayor eficiencia. En este apartado, por tanto, se estudia la influencia de la presión de proceso en la cámara de agregación como una única variable.

Para ello, es necesario mantener constante el ratio entre los flujos de gases introducidos en la cámara. Es decir, se plantean 3 ensayos donde la proporción del flujo de argón y el flujo de helio se mantiene constante, introduciéndose el doble de flujo de argón que de helio en cada caso (flujo de argón/flujo de helio = 2:1). Así se plantean 3 experimentos, con 50 sccm de argón y 25 sccm de helio, 75 sccm de argón y 37,5 sccm de helio y 100 sccm de argón y 50 sccm de helio.

En los tres ensayos el blanco de cobre empleado es el mismo, así como la posición del portasustratos. Igualmente se mantiene constante la intensidad del campo eléctrico aplicado (0,1 A), la duración del proceso (30') y la posición del nanogen (lo más alejado posible del orificio).

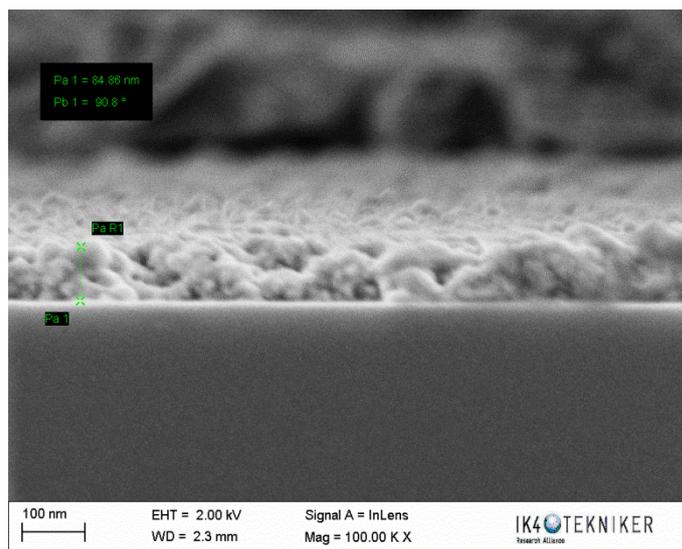
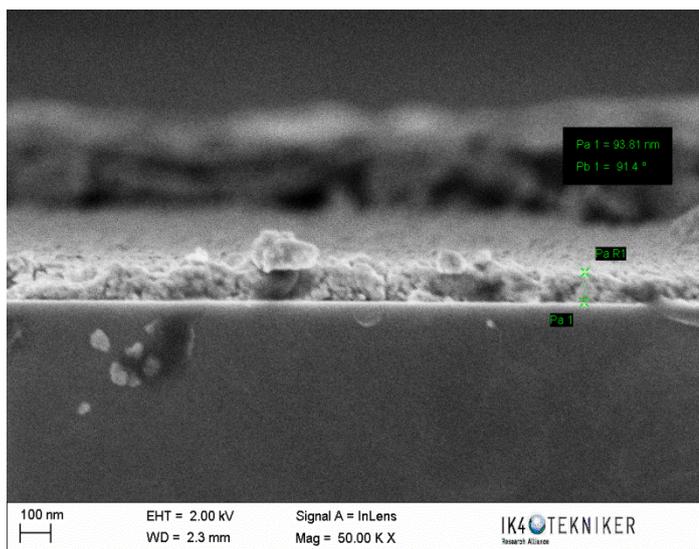
El desgaste del blanco en el proceso con 50 sccm de argón y 25 sccm de helio es de 0,377 kW/h, en el proceso con 75 sccm de argón y 37,5 sccm de helio es 0,4392 kW/h y en el proceso 100 sccm de argón y 50 sccm de helio es de 0,4081 KW/h.

En la siguiente tabla se muestran los valores de ritmo de deposición y potencia registrada por área, entre otros. La columna de presión en nanogen indica la presión de proceso en cada uno de los casos, de tal manera, que a partir de ahora se hablará de una presión de $1,9 \cdot 10^{-1}$ mbar para hacer referencia al proceso de 50 sccm de argón y 25 sccm de helio, $3 \cdot 10^{-1}$ mbar para el proceso 75 sccm de argón y 37,5 sccm de helio y $3,4 \cdot 10^{-1}$ mbar para el proceso 100 sccm de argón y 50 sccm de helio.

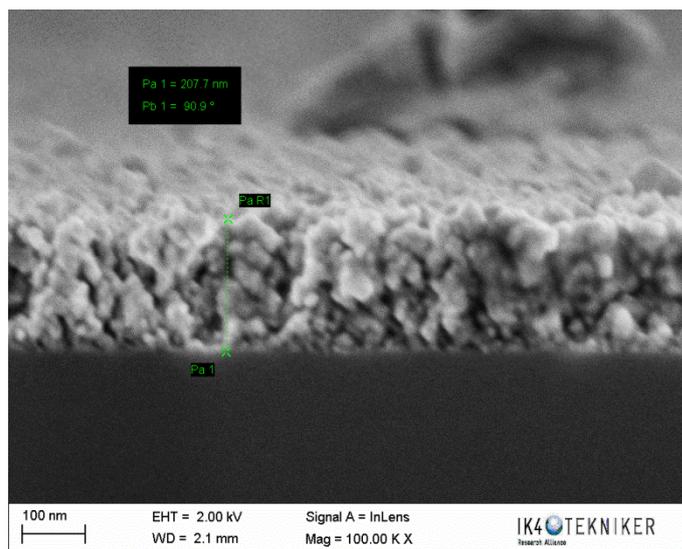
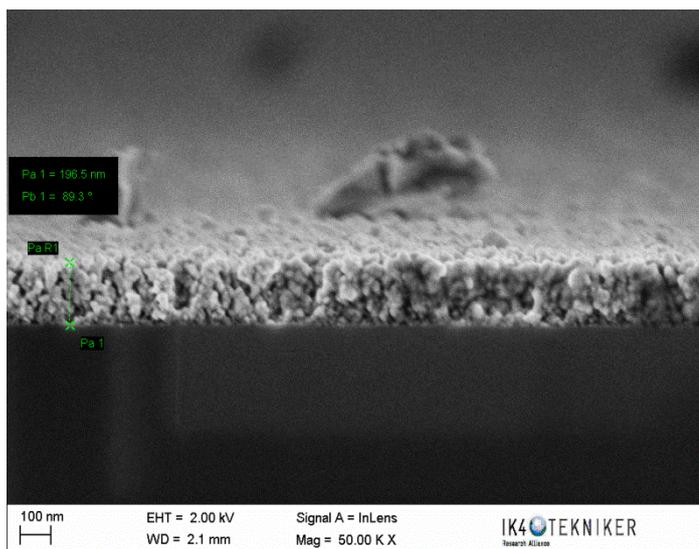
Flujo de Argón (sccm)	Flujo de Helio (sccm)	Presión en cámara deposición (mbar)	Presión en Nanogen (mbar)	Voltaje (V)	Potencia (KW)	Potencia/área (W/cm ²)	Espesor (nm)	Ritmo de deposición (nm/min)
50	25	2,19.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻¹	332,55	0,0332	6,56	89,33	2,97
75	37,5	3,66.10 ⁻⁴	3.10 ⁻¹	342,35	0,0342	6,75	202,1	6,73
100	50	4,96.10 ⁻⁴	3,4.10 ⁻¹	312,95	0,0312	6,17	102,75	3,42

Tabla 7: Influencia de la presión de proceso en valores de potencia y ritmo de deposición.

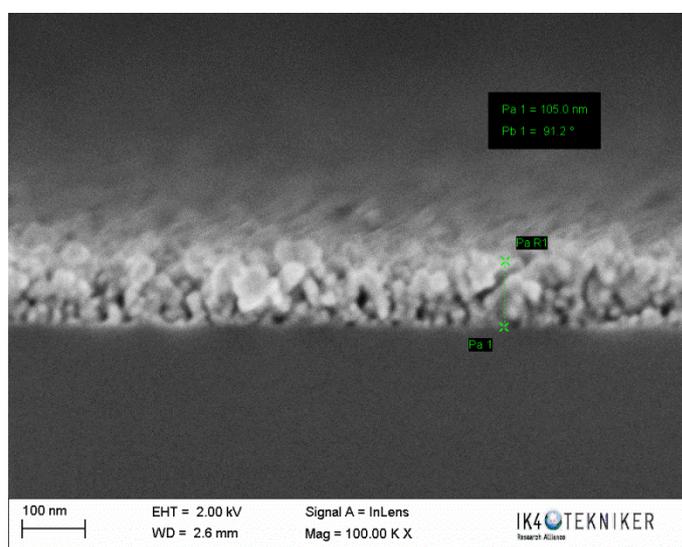
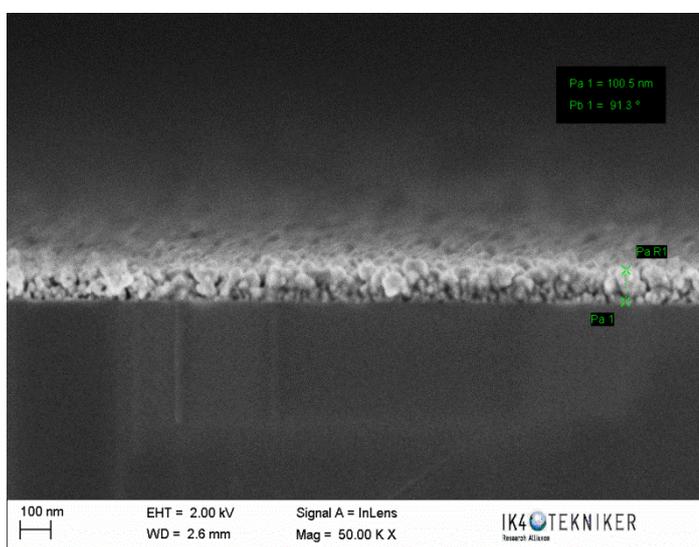
El espesor de las capas se ha medido por microscopio electrónico de barrido. A continuación se muestran las imágenes para los tres procesos realizados a diferentes presiones. En dichas imágenes, se aprecia con claridad cómo para el proceso realizado a una presión de 3.10⁻¹ mbar, la capa de nanopartículas muestra una homogeneidad y una compactación superior, además de un mayor espesor de capa que los otros dos procesos realizados a 1,9.10⁻¹ mbar y 3,4.10⁻¹ mbar.



Proceso 1,9.10⁻¹mbar



Proceso 3.10^{-1} mbar



Proceso $3,4.10^{-1}$ mbar

Tabla 8: Comparación de la sección transversal de las capas de nanopartículas en función de la presión de proceso.

Una vez obtenidos los espesores de las capas de nanopartículas para las diferentes presiones de trabajo, se procede a analizar el ritmo de deposición en función de dicho parámetro, el cual se muestra en la figura 28.

Los resultados obtenidos confirman el modelo teórico en cuanto a la existencia de un rango de presión óptimo donde el ritmo de deposición es mayor. En efecto, conforme se aumenta la presión de trabajo, se experimenta un ascenso lineal del ritmo de deposición hasta llegar a un punto máximo de 3.10^{-1} mbar. En dicho punto, la deposición es máxima, con un ritmo de deposición de 6,73 nm/min.

En cambio, si se sigue aumentando la presión, el ritmo de deposición comienza a disminuir. Este fenómeno se debe a una reducción del recorrido libre medio de las partículas, lo que incrementa el número de choques entre sí llevando a una pérdida de energía que hace que

cada vez sean menos las partículas que llegan a nuestro sustrato. Por tanto, la presión presenta un intervalo de operación óptimo.

Es interesante comparar el ritmo de deposición obtenido en el proceso con 75 sccm de argón y 37,5 sccm de helio a $3 \cdot 10^{-1}$ mbar (6,73 nm/min) con el proceso de 50 sccm de argón y 75 sccm de helio ya explicado en el apartado *influencia del flujo de helio*, donde también se alcanzaba una presión de $3 \cdot 10^{-1}$ mbar. En este último caso el ritmo de deposición obtenido fue de 2,02 nm/min. Por tanto, es necesario notar que no solo es importante la presión a la que se trabaja si no también cómo se llega a esa presión. En otras palabras, que relación de flujos de argón y de helio se introducen para llegar a esa presión.

Así, se deduce que la presión óptima de trabajo de $3 \cdot 10^{-1}$ mbar debe alcanzarse mediante una contribución mayor del argón y no del helio.

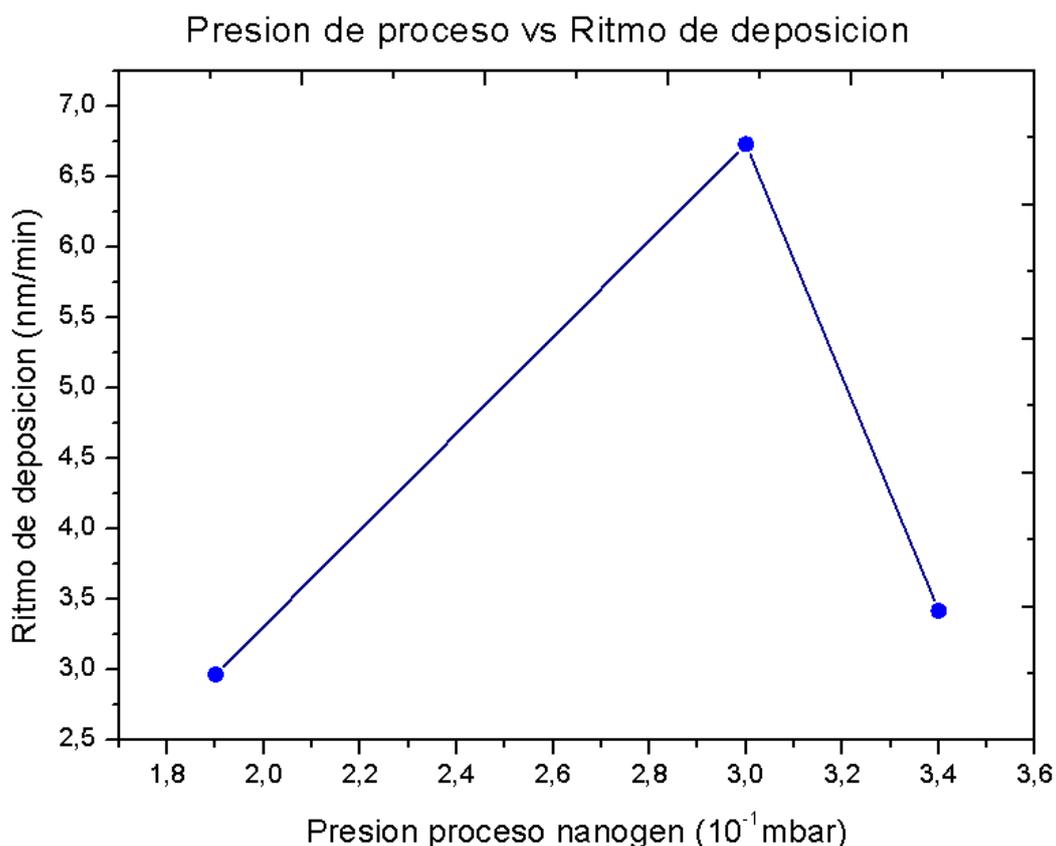


Figura 28: Representación gráfica de la influencia de la presión de proceso en el ritmo de deposición.

En la figura 29 se representa la relación entre la potencia aplicada y la presión de proceso. Esta potencia aplicada está directamente relacionada con el ritmo de deposición. Como ocurría para el ritmo de deposición, se observa una potencia máxima para una presión de $3 \cdot 10^{-1}$ mbar. A más potencia aplicada mayor es el ritmo de deposición, debido a un mayor bombardeo y una

mayor eficiencia en la extracción de átomos del blanco, hasta que se llega a un punto donde las condiciones del proceso, entre ellas la presión, hacen que la impedancia cambie y que se produzca un descenso en el voltaje. Como la potencia es función del voltaje (recordar que la intensidad se mantiene constante), un descenso del voltaje implica un descenso en la potencia. El resultado de ello es una extracción cada vez menor de átomos metálicos y una menor formación de nanopartículas.

De manera análoga, y como se ha comentado anteriormente, el aumento de la presión en la cámara (para presiones más elevadas de $3 \cdot 10^{-1}$ mbar) lleva a una disminución del recorrido libre medio de las nanopartículas, aumentando el número de choques y la pérdida de energía. Por tanto, estos dos efectos, de aumento de presión y descenso de la potencia, hacen que una vez sobrepasado el régimen óptimo de deposición, se comience a observar un decrecimiento en el ritmo de deposición.

Por tanto, la relación entre presión, potencia y ritmo de deposición ha sido observada en los experimentos realizados.

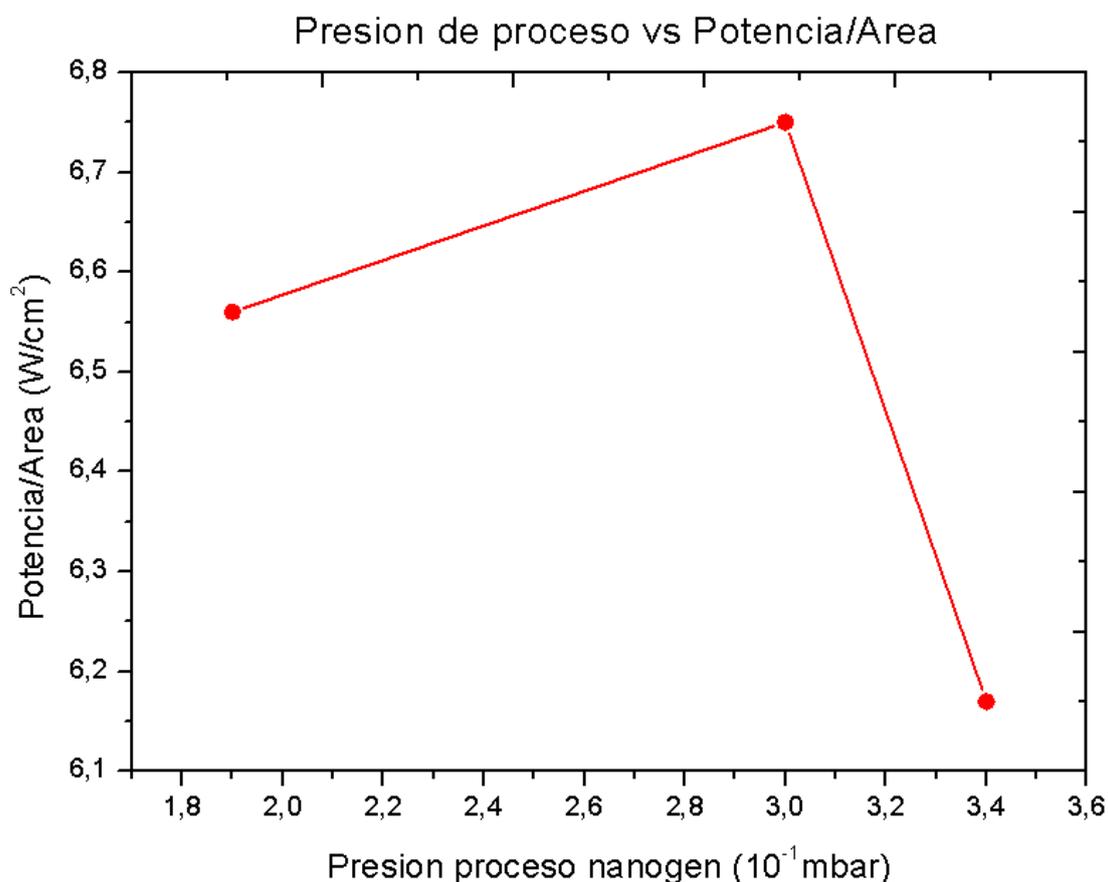
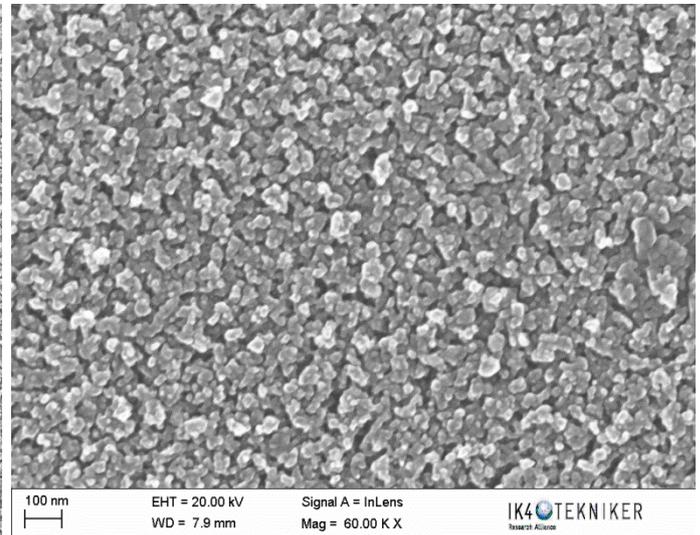
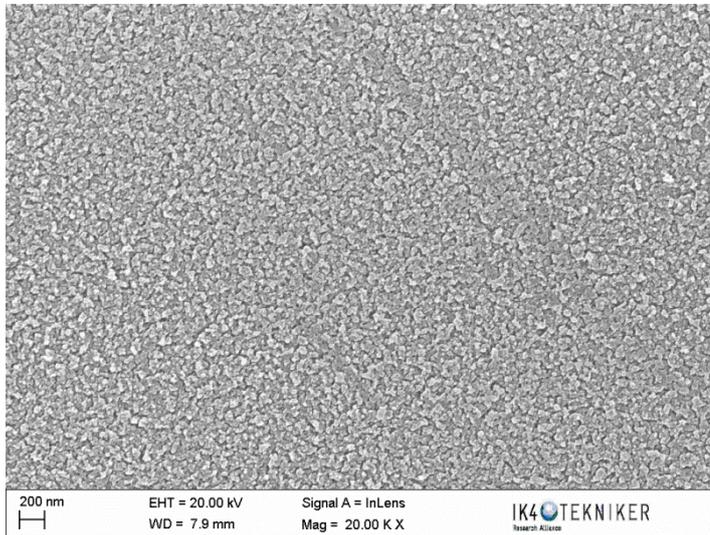
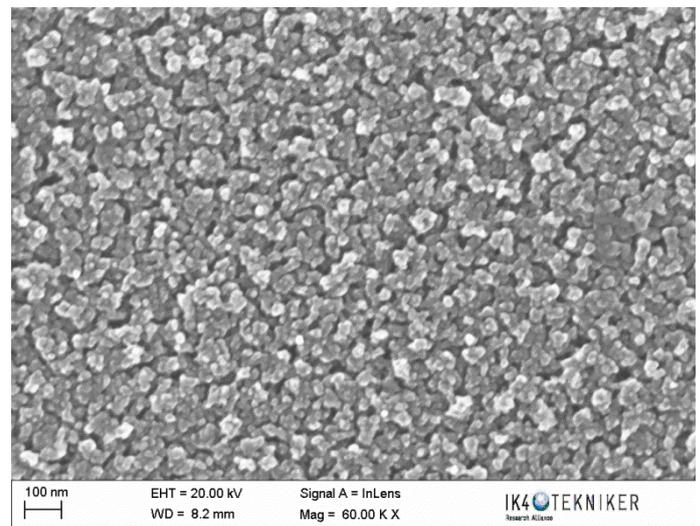
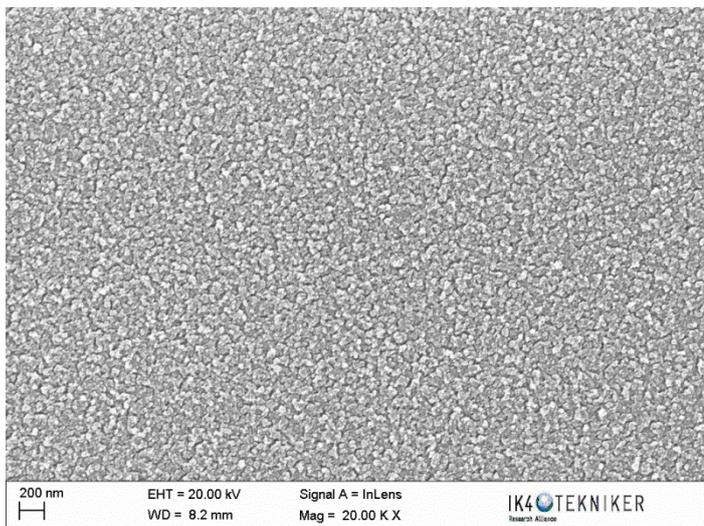


Figura 29: Representación gráfica de la influencia de la presión de proceso en la potencia.

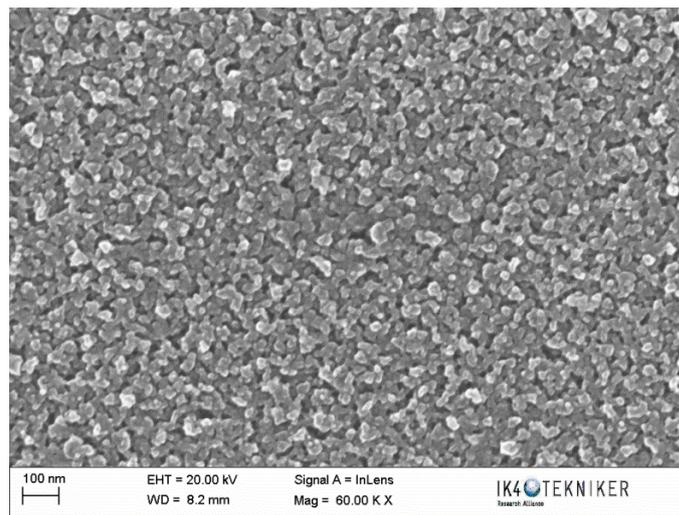
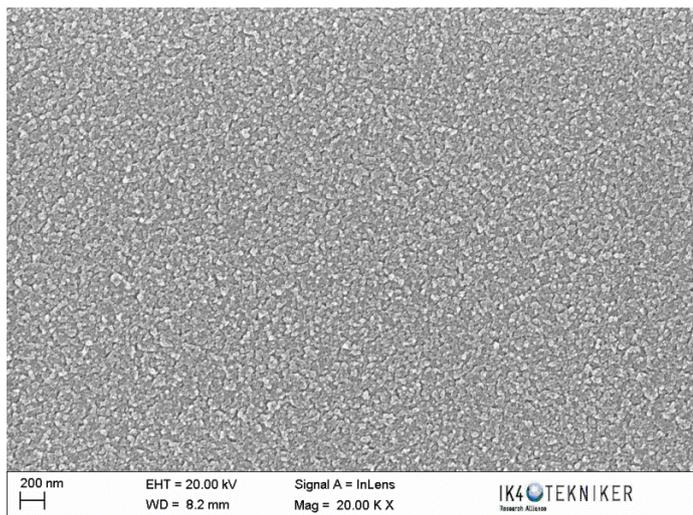
A continuación se analizan las superficies de las capas de nanopartículas mediante el microscopio electrónico de barrido. En dichas fotos tampoco se observan grandes diferencias, si bien para el proceso donde la presión es de $3 \cdot 10^{-1}$ mbar parece que los tamaños de las nanopartículas y la densidad de depósito es algo mayor.



Proceso $1,9 \cdot 10^{-1}$ mbar



Proceso $3 \cdot 10^{-1}$ mbar



Proceso $3,4 \cdot 10^{-1}$ mbar

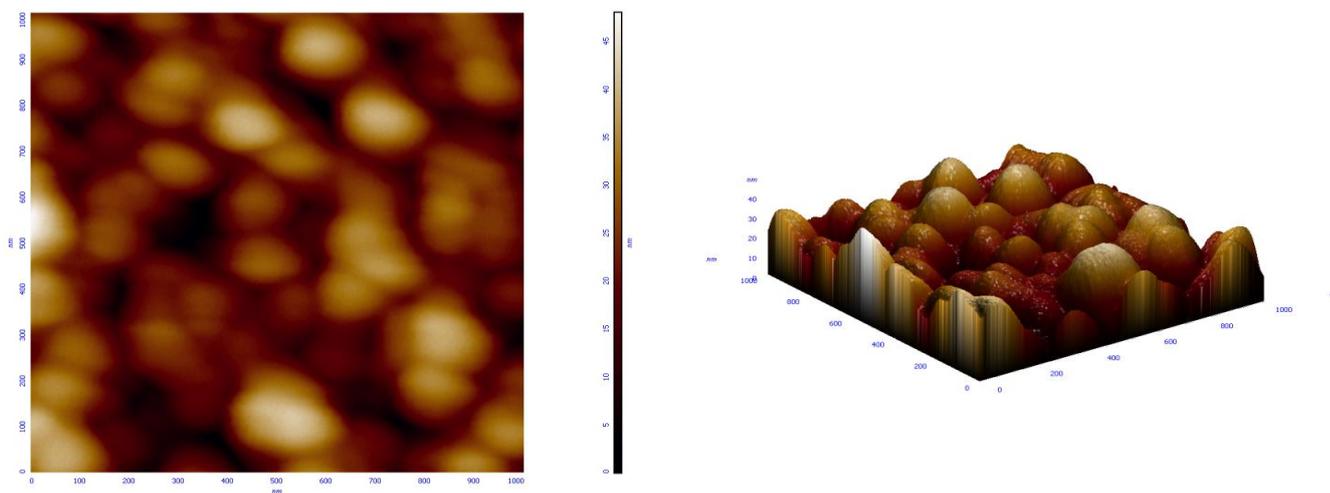
Tabla 9: Comparación de la sección superficial de las capas de nanopartículas en función de la presión de proceso.

Al igual que en el caso anterior, se ha realizado un análisis mediante microscopia atómica de las muestras a diferentes presiones. La siguiente tabla muestra los resultados de la rugosidad y valores de pico máximo para cada una de las muestras.

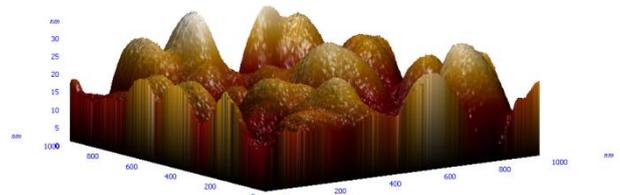
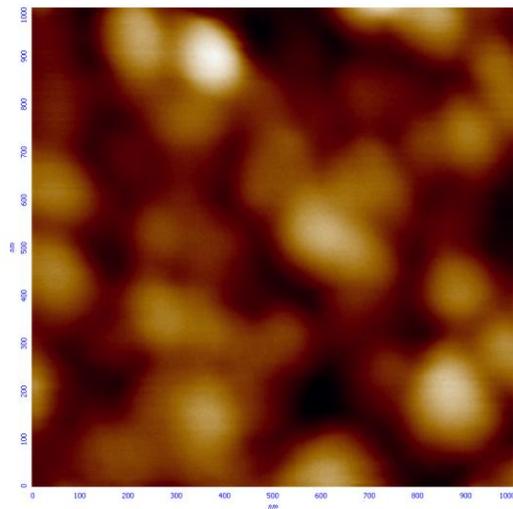
Flujo de Argón (sccm)	Flujo de Helio (sccm)	Rugosidad (nm)	Pico máximo (nm)
50	25	7,09	121,267
75	37,5	4,487	34,307
100	50	3,507	39,62

Tabla 10: Valores de rugosidad y pico máximo entre átomos en función de la presión de proceso.

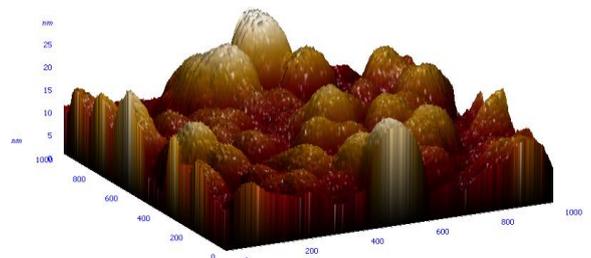
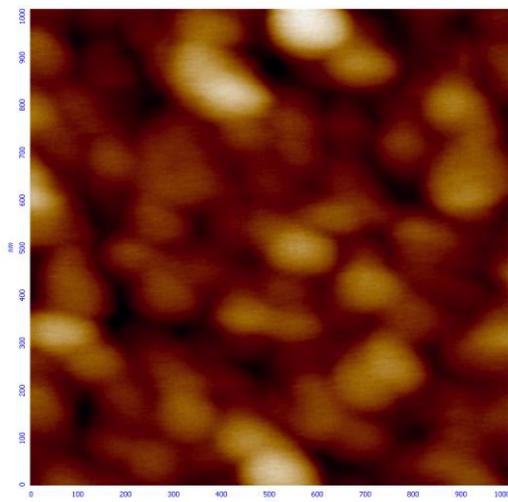
Las siguientes fotos presentan las imágenes de microscopia atómica tanto en superficie como en 3D para un área de análisis de $1 \times 1 \mu\text{m}$.



Proceso $1,9 \cdot 10^{-1}$ mbar



Proceso $3,10^{-1}$ mbar



Proceso $3,4,10^{-1}$ mbar

Tabla 11: Imágenes en 3D y en área $1 \times 1 \mu\text{m}$ de las capas de nanopartículas medidas en el microscopio de fuerza atómica.

Al igual que en el caso anterior, no se observan diferencias significativas entre las muestras. Cabe destacar que la muestra crecida a presión de $1,9 \cdot 10^{-1}$ mbar (50 sccm de argón y 25 sccm de helio) presenta un valor de pico o valle más elevado (121 nm) comparado con el resto de las muestras (~ 40 nm), lo cual se puede atribuir a la presencia de alguna suciedad en la muestra.

3.2.3 REPETITIVIDAD DEL EQUIPO

El siguiente punto de interés se centra en estudiar la repetitividad de la técnica, es decir observar cual es la dispersión de los resultados cuando se repiten las condiciones del proceso. Este es un aspecto fundamental, ya que el primer paso para poder industrializar la técnica es conseguir la reproducibilidad de los procesos.

Como se ha comentado anteriormente, muchos de los parámetros del proceso se pueden controlar y monitorizar con una elevada precisión. Así, en este apartado parámetros tales como la intensidad del campo eléctrico aplicado, flujo de entrada de gases, tiempo de proceso o distancia del nanogen se van fijar y van a ser constantes durante los 4 experimentos a realizar. Concretamente, la intensidad aplicada toma un valor de 0,1 A, los procesos tienen una duración de 30 minutos y la distancia entre el cabezal del Nanogen y el orificio de salida es máxima (se mueve el linear position 95 mm desde su posición inicial). En los 4 procesos siguientes el flujo de argón y de helio se mantiene constante, siendo de 50 sccm y 25 sccm, respectivamente.

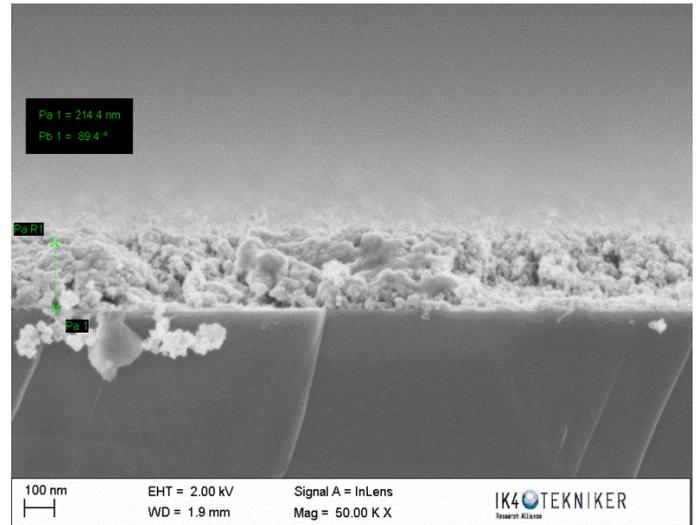
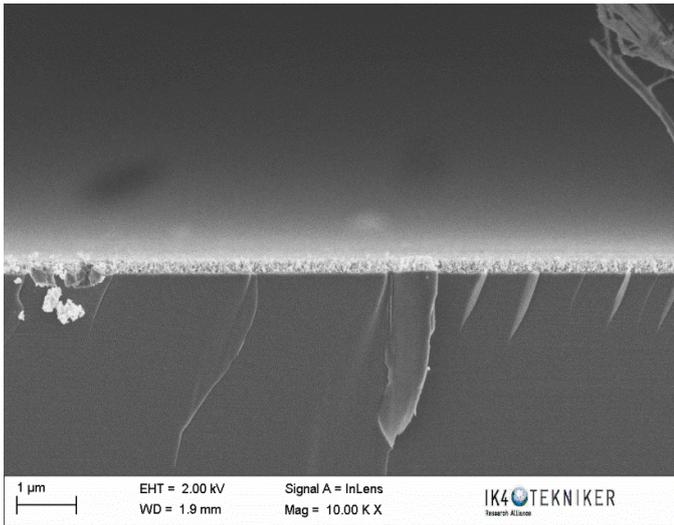
En la Tabla 7 se observan los valores de los cuatro procesos para Argón=50 sccm y Helio=25 sccm.

Así, el desgaste del blanco en el proceso 1 es de 0,2628 kW/h y en el proceso 2 es de 0,332 kW/h. En este punto se realiza el cambio del blanco debido a su excesivo desgaste. El siguiente proceso que se realiza es el proceso 3, para un desgaste del blanco de 0,1242 kW/h. En el proceso 4, el blanco de cobre tiene un desgaste de 0,377kW/h.

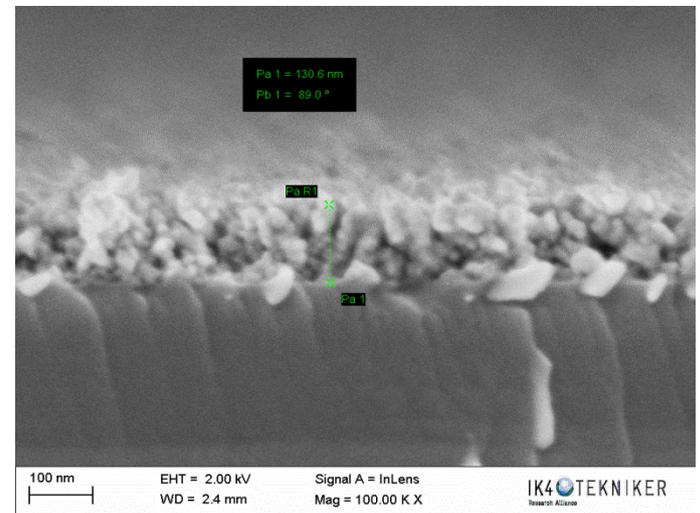
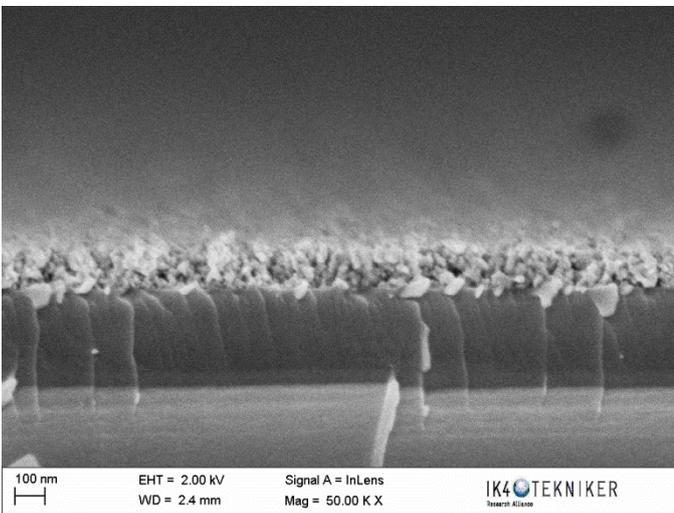
Proceso	Presión en cámara deposición (mbar)	Presión en Nanogen (mbar)	Voltaje (V)	Potencia (KW)	Potencia/área (W/cm ²)	Espesor (nm)	Ritmo de deposición (nm/min)
1	2,23.10 ⁻⁴	2,2.10 ⁻¹	354,3	0,0354	6,99	227,03	7,56
2	2,21.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻¹	318,5	0,0318	6,27	130,6	4,35
3	2,13.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻¹	358,45	0,0358	7,07	160,8	5,36
4	2,19.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻¹	332,55	0,0332	6,56	89,35	2,97

Tabla 12: Dispersión en valores de presión de proceso, potencia y ritmo de deposición para los 4 procesos realizados a 50 sccm de argón y 25 sccm de helio.

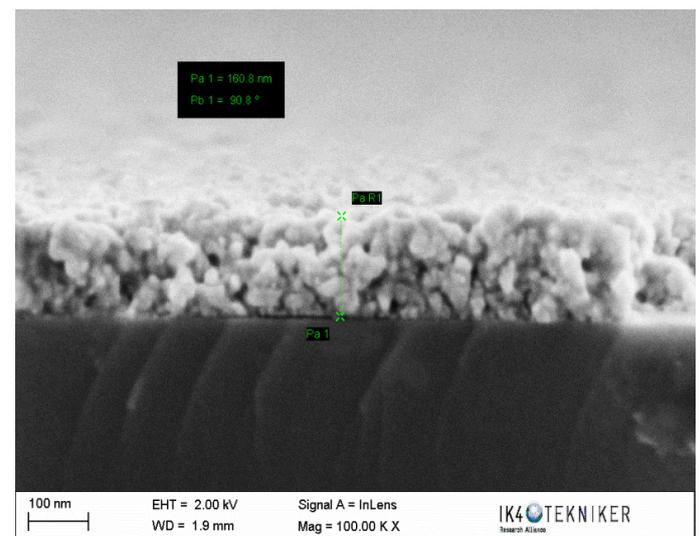
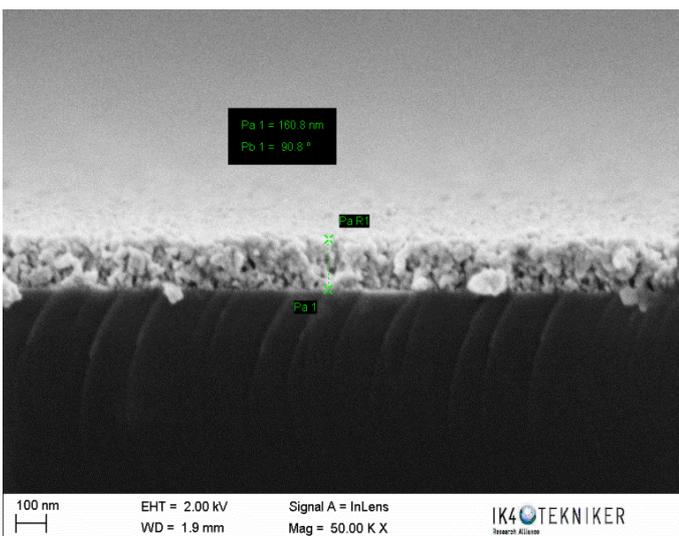
A continuación se muestran las imágenes de los cuatro procesos de 50 sccm de argón y 25 sccm de helio realizadas en el microscopio electrónico de barrido. Analizando la sección transversal de las mismas, se adivina un mayor espesor y compactación de las capas en el proceso 1 y 3. La muestra 4 presenta un espesor significativamente menor que el resto de las muestras.



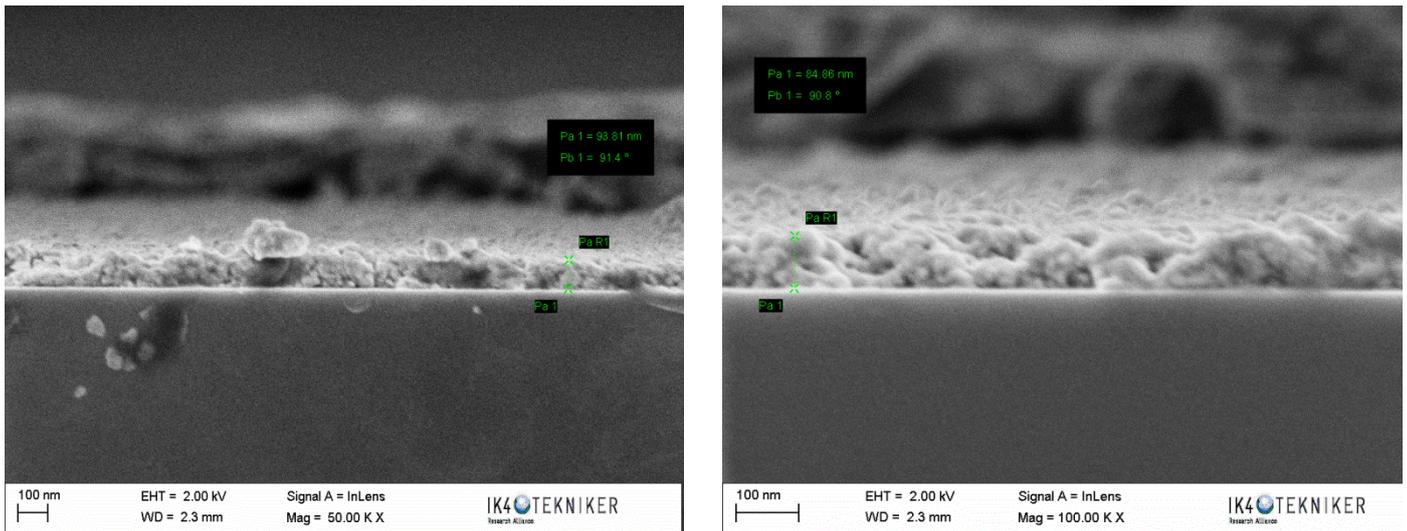
Proceso 1



Proceso 2



Proceso 3



Proceso 4

Tabla 13: Comparación de la sección transversal de las capas de nanopartículas en función de la variabilidad de los procesos.

Comparando los ritmos de deposición obtenidos para los cuatro procesos llevados a cabo a 50 sccm de argón y 25 sccm de helio se observa una cierta variación en los resultados, tal y como se aprecia en la figura 30.

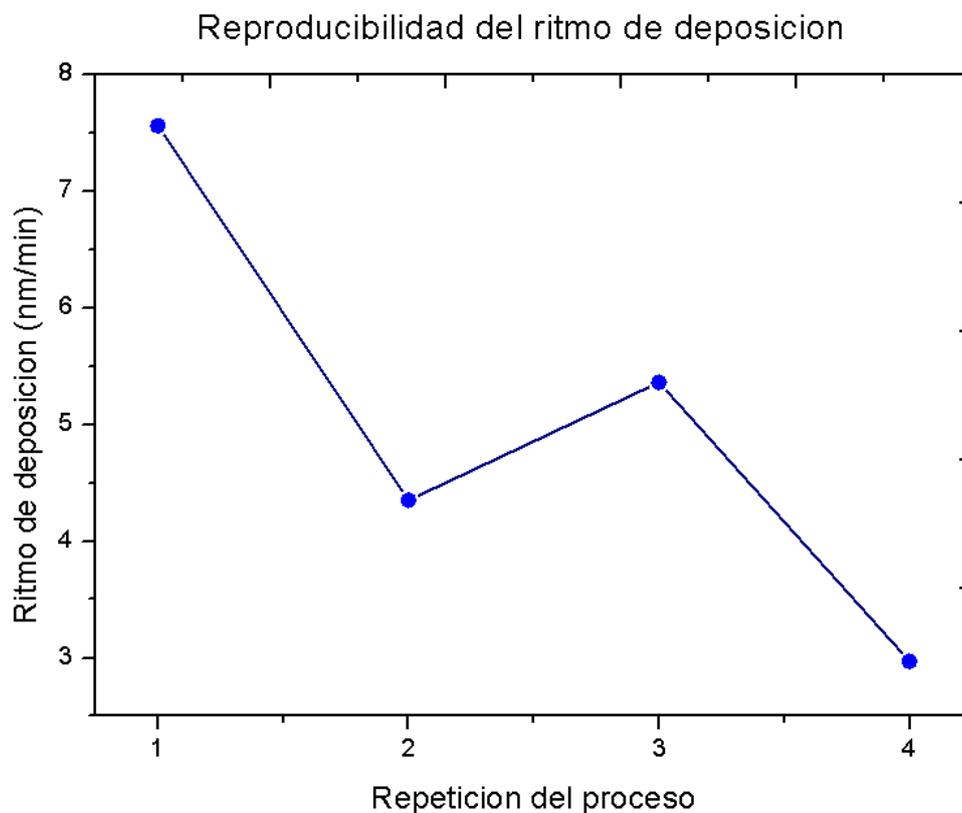


Figura 30: Representación gráfica de la influencia de la variabilidad del proceso en el ritmo de deposición.

En dicha figura se observa una apreciable oscilación en los ritmos de deposición, siendo esta especialmente sensible entre los procesos 1 y 4, donde el ritmo de deposición es 7,56 nm/min y 2,97 nm/min, respectivamente.

Si se compara estos resultados con los de la figura 31, donde se representa la potencia por área del proceso, se observa que sigue la misma evolución que el ritmo de deposición, por lo que queda patente una vez más, la relación entre ambas.

Además de esta inter-relación, en la figura 31, también se vuelve a observar cierta dispersión en los resultados de la potencia.

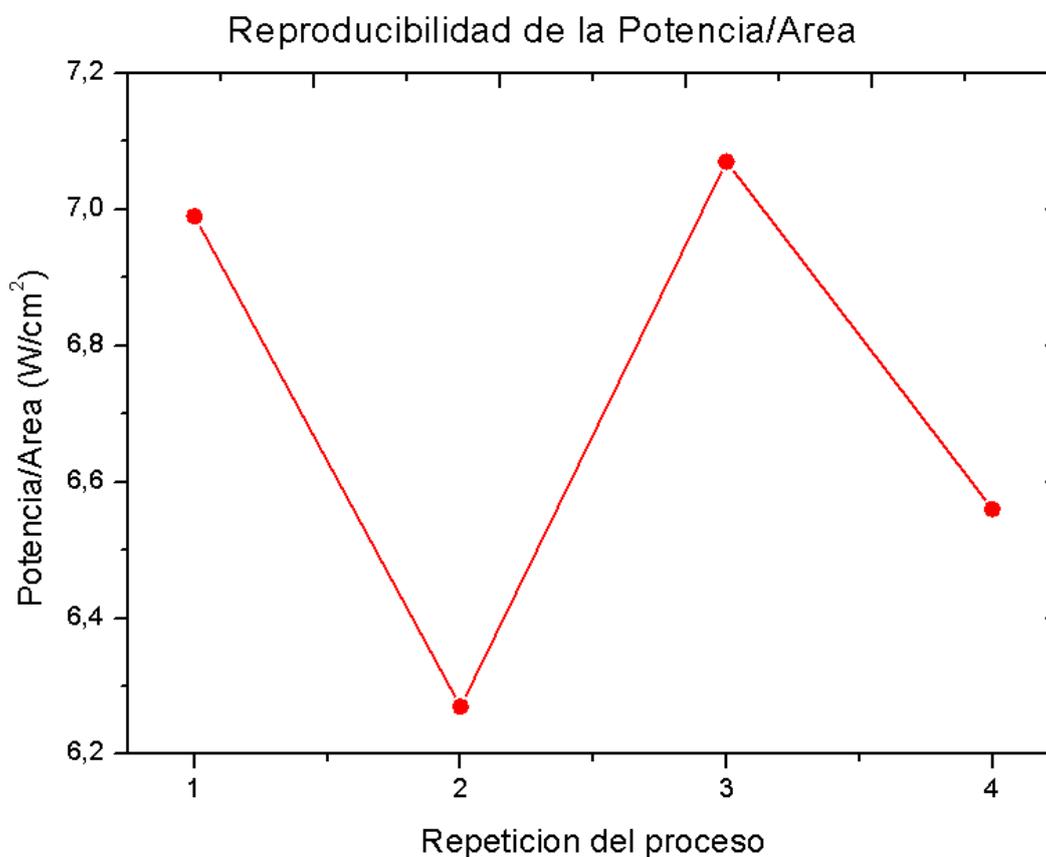


Figura 31: Representación gráfica de la influencia de la variabilidad del proceso en la potencia.

En la figura 32 se representa la variación de la presión de proceso para los cuatro procesos realizados. En dicha figura se observa como la presión en la cámara de agregación, toma un valor inicial de $2,2 \cdot 10^{-1}$ mbar en el proceso 1 y posteriormente se estabiliza, manteniéndose constante a una presión de $1,9 \cdot 10^{-1}$ mbar para el proceso 2, 3 y 4.

Reproducibilidad de la presión de proceso en nanogen

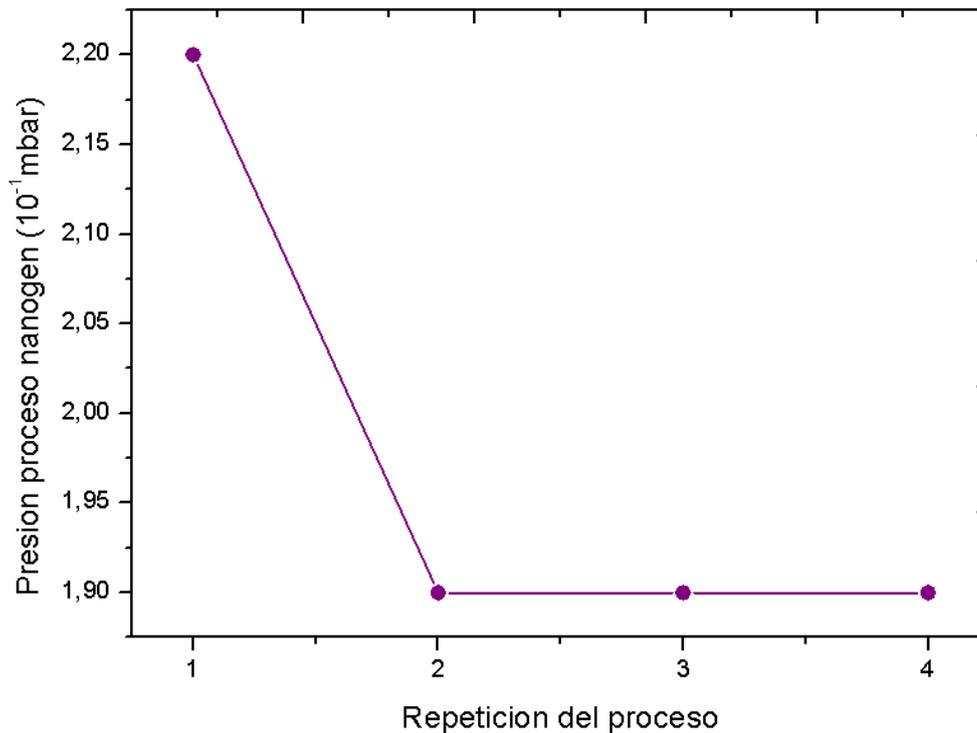


Figura 32: Representación gráfica de la influencia de la variabilidad del proceso en la presión de la cámara de agregación.

Así como se ha comprobado que la presión de proceso se estabiliza, los valores de ritmo de deposición y potencia experimentan una variabilidad. Es importante notar que las condiciones de proceso se han mantenido constantes en los cuatro procesos, en cuanto a relación de flujo Ar/He, intensidad aplicada (0,1 A), tiempo de proceso (30') y distancia de agregación.

En el capítulo del *estado del arte* ya se advirtió de que si bien había parámetros de proceso que permitían ser monitorizados, hay otros como la progresiva erosión del blanco que no se monitorizan. Una forma de cuantificar esta erosión del blanco es mediante el cálculo de la energía disipada en la descarga. En la figura 33 se muestra la evolución en la erosión del blanco de Cobre a medida que se realizan los procesos y aumenta el desgaste.



Figura 33: Comparación del desgaste de los blancos. Los blancos tienen 25,4 mm de diámetro y 3,18 mm de espesor.

Este desgaste del blanco hace que los átomos metálicos extraídos se vayan alejando paulatinamente de la dirección de máxima energía, provocando que los ritmos de deposición puedan variar de un proceso a otro.

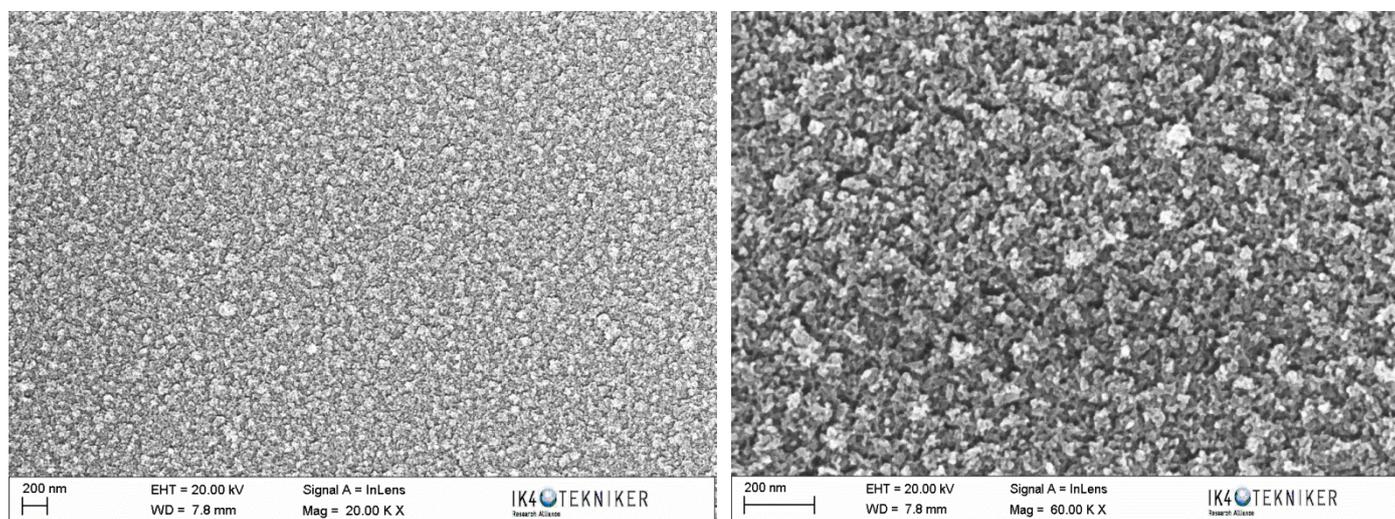
Si bien el desgaste de los blancos puede suponer la primera fuente de variabilidad, el exponer a la cámara de agregación al ambiente exterior puede hacer que el cobre en la cámara se oxide provocando que una cantidad de este óxido de cobre no conductor se deposite en el ánodo y en el blanco de Cu (cátodo). Ello conduce a la formación de arcos eléctricos que imposibilitan la ejecución del proceso (tener en cuenta que estamos utilizando una fuente DC). Por tanto, el estado del ánodo y de los blancos y la limpieza de la cámara (la cual debe realizarse con cierta regularidad), es el segundo aspecto que puede influir en la repetitividad de proceso.

Por último, la posición del porta-substratos, al ser manual, hace que varíe ligeramente de un proceso a otro, tanto en altura como en inclinación. El espesor de la capa de nanopartículas, es dependiente de la posición del porta-sustratos, por tanto, es posible que nosotros mismos hayamos introducido la variabilidad comentada en el proceso. Esta ligera diferencia de posicionamiento del porta-sustratos (que al ser manual, como se ha dicho, siempre va a existir), explicaría la diferencia en el ritmo de deposición, pero no la variabilidad en la potencia del proceso.

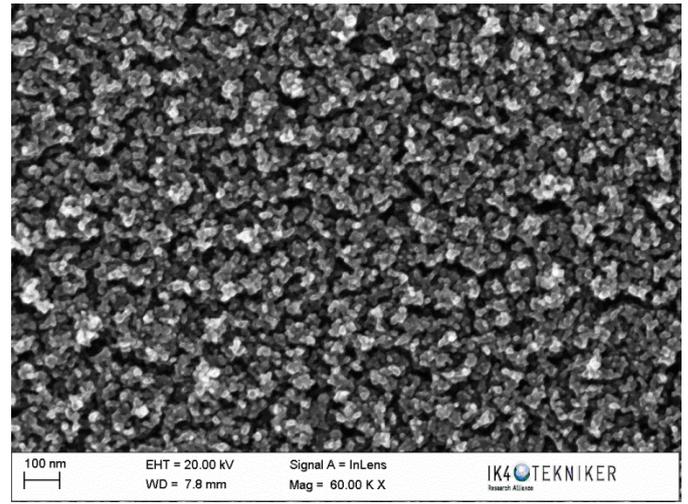
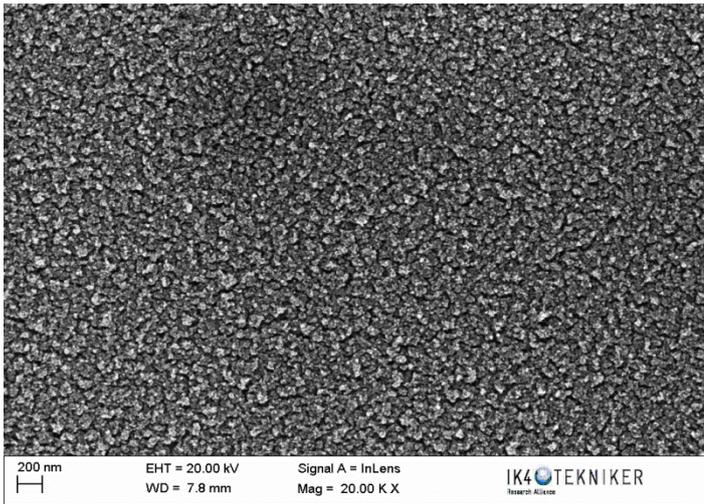
Para una respuesta más concreta de la fuente de esta variabilidad se remite a una investigación futura más desarrollada de la técnica, a la que este proyecto, por falta de tiempo, no puede dar cobertura.

En cualquier caso, se insiste en el interés de que esta técnica sea reproducible como primer paso a una futura industrialización de la misma, que es el fin último del proyecto en el que está enmarcada esta investigación

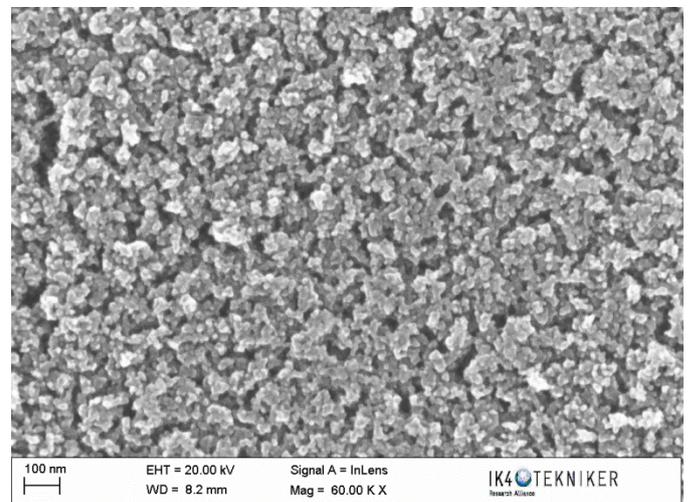
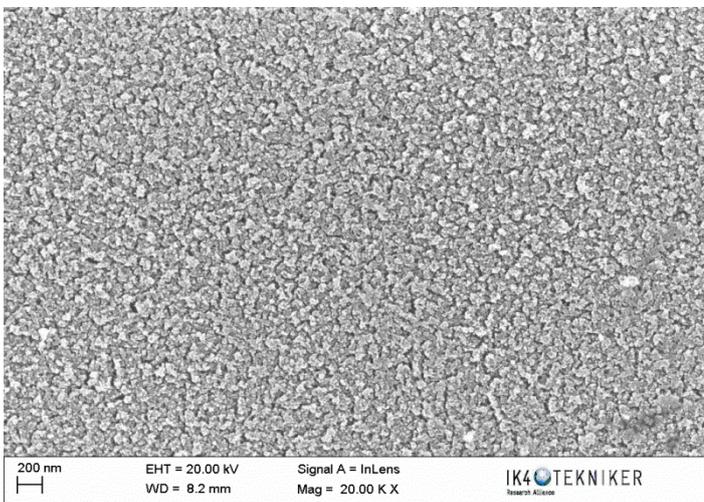
A continuación se muestran las imágenes de las secciones superficiales de las capas de nanopartículas para los cuatro procesos de 50 sccm de argón y 25 sccm de helio. Las diferencias, a simple vistas, son inapreciables.



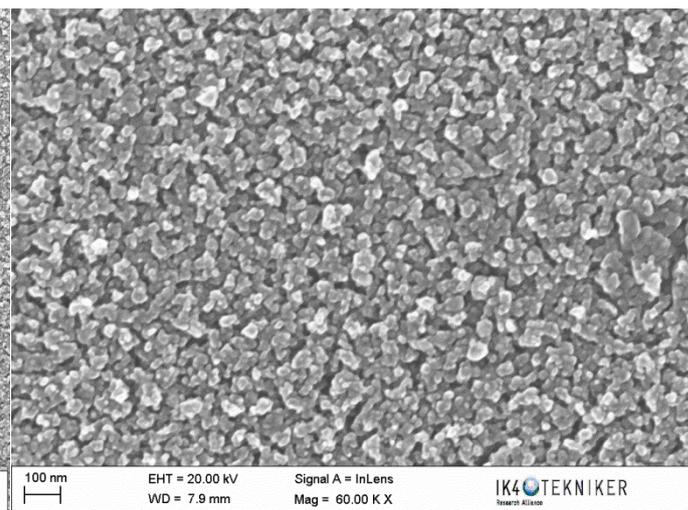
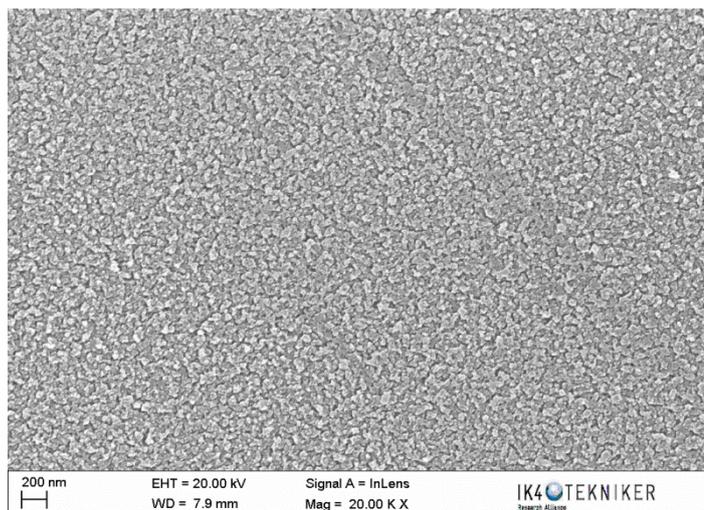
Proceso 1



Proceso 2



Proceso 3



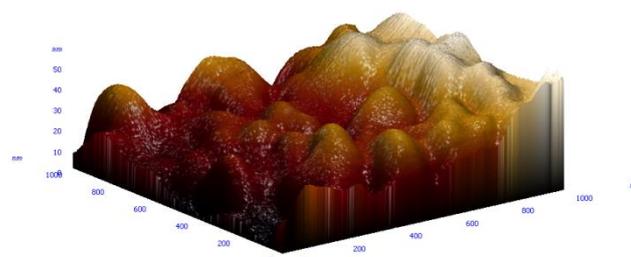
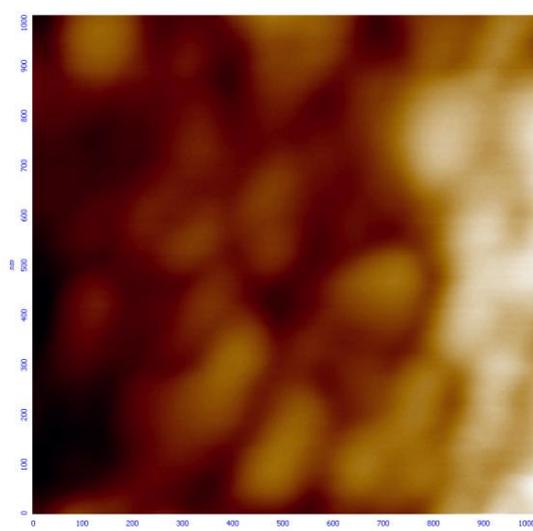
Proceso 4

Tabla 14: Comparación de la sección superficial de las capas de nanopartículas en función de la variabilidad de los procesos.

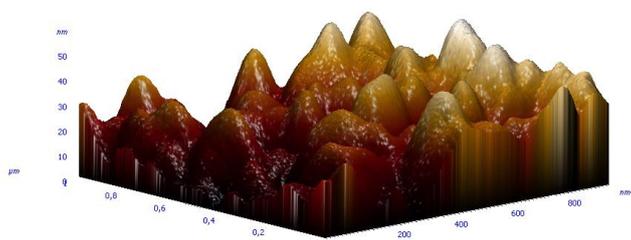
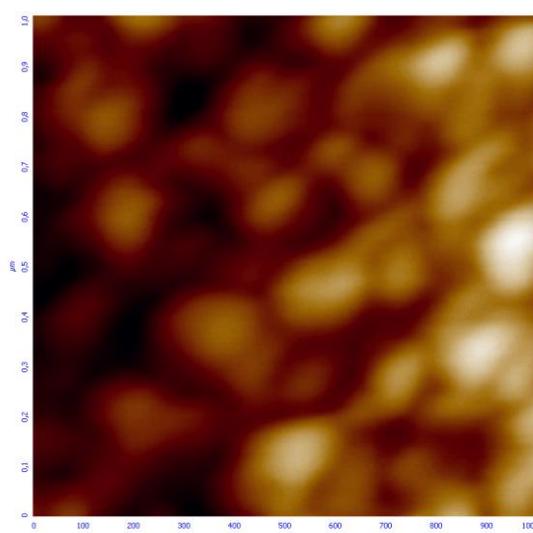
A continuación, se muestran los valores de la rugosidad y de pico máximo entre átomos, obtenidos mediante el microscopio de fuerza atómica.

<i>Proceso</i>	<i>Rugosidad (nm)</i>	<i>Pico máximo (nm)</i>
1	8,87	58,17
2	8,07	53,75
3	7,54	417,05
4	7,09	121,267

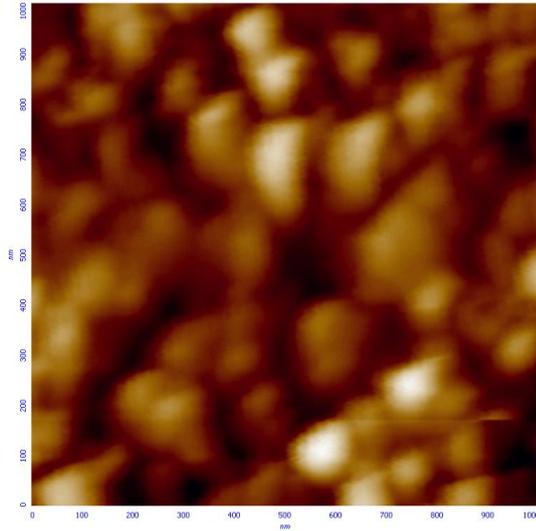
Tabla 15: Valores de rugosidad y pico máximo entre átomos en procesos de 50 sccm de argón y 25 sccm de helio.



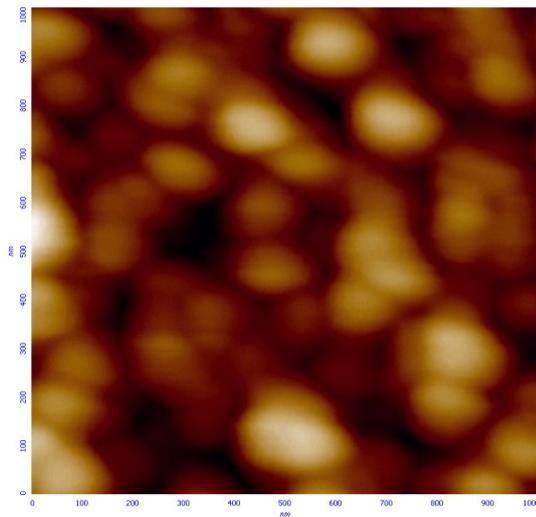
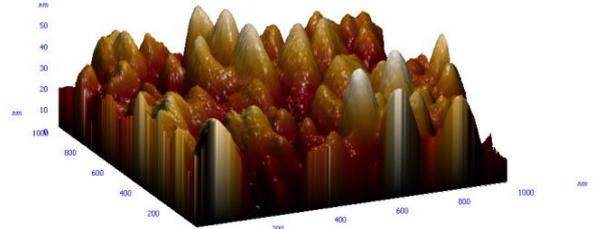
Proceso 1



Proceso 2



Proceso 3



Proceso 4

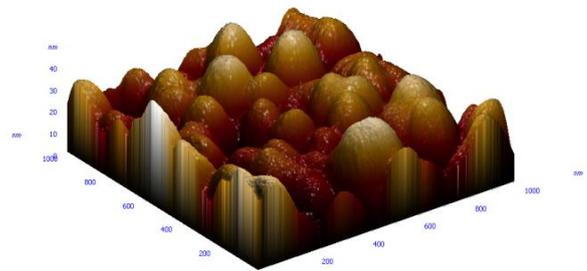


Tabla 16: Imágenes en 3D y en área 1x1 μm de las capas de nanopartículas medidas en el microscopio de fuerza atómica para procesos de 50 sccm de argón y 25 sccm de helio.

No se observan diferencias significativas en los valores de rugosidad entre las diferentes muestras. Los valores de pico-valle para los procesos 3 y 4 son anormalmente altos, siendo atribuidos a la presencia de suciedad en la superficie de las muestras.

4. ENSAYOS BACTERICIDAS

Una vez que se han obtenido las capas de nanopartículas, interesa caracterizar la actividad antibacteriana de las mismas. Para ello se selecciona una de las muestras de oblea de silicio grande donde el área y espesor de recubrimiento está bien definido. La muestra que se analiza a continuación corresponde concretamente a la muestra de 50 sccm de argón y 25 sccm de helio estudiada en el apartado *influencia de la presión*. Pero antes de estudiar el test de evaluación de la actividad y eficacia antibacteriana de nuestras nanopartículas de cobre fabricadas, conviene analizar el interés científico y aplicaciones tecnológicas de las nanopartículas de cobre como agentes antibacterianos.

4.1. NANOPARTÍCULAS DE COBRE COMO AGENTES BIOCIDAS

El cobre es un elemento presente en la mayoría de las bacterias. Este metal es capaz de catalizar la formación de radicales libres de peróxido de hidrogeno, con consecuencias de daño a lípidos, proteínas, ADN y otras biomoléculas presentes en la estructura celular de la bacteria. La eficacia bactericida de la nanopartículas de cobre se debe, tanto a la fácil liberación de iones por la alta reactividad de las partículas nanométricas, así como la gran área superficial de las mismas que permite la interacción con la membrana bacteriana.

El interés se centra en avanzar en la nanoarquitectura de la superficie de nanopartículas de cobre que le permitan optimizar las variables adecuadas para su uso como bactericidas. La acción se dirige particularmente al diseño y obtención de nanopartículas estables y de tamaño controlable, lo cual puede suponer (ya la está teniendo, de hecho) una gran relevancia para el ámbito de la medicina, por su capacidad para actuar como antiséptico.

Entre sus aplicaciones destacan varios campos. Uno de ellos es la fabricación de aparatos y circuitos más pequeños y livianos, ya que su velocidad de transmisión y resistencia, son muy superiores en comparación a un cable tradicional. El segundo campo es el de los catalizadores, donde se puede desarrollar productos para manejar gases o superfiltros, con la consiguiente contribución al medioambiente. La tercera vía, y la que más auge está teniendo a nivel comercial, se basa en las ya comentadas propiedades biocidas de las nanopartículas de cobre, con las que se puede obtener una amplia gama de productos antibacterianos, como jabones, textiles, sandalias, calcetines, cosméticos y productos de aseo personal como esponjas, cremas o geles antibacterianos. En el caso del gel es un producto sumamente interesante porque el cobre tiene la capacidad de reemplazar al alcohol evitando así que irrite o reseque las manos, además de evitar que sea un producto inflamable, haciendo más seguro su transporte.

En paralelo, se trabaja en otros desarrollos utilizando también las propiedades antibacterianas. Este es el caso de la fabricación de vehículos de emergencia que incorporan revestimientos con nanopartículas de cobre en las paredes para que mantengan su espacio sin patógenos, o en los pasamanos de los vehículos públicos y en edificios, para evitar la propagación de las bacterias entre personas por transmisión por contacto.

4.2. TEST DE EFICACIA ANTIBACTERIANA

Se realiza un test para evaluar la actividad antibacteriana de las nanopartículas de cobre siguiendo la norma japonesa JIS Z 2801:2010/A1:2012, la cual describe un método de ensayo para determinar la actividad antibacteriana y la eficacia frente a bacterias en la superficie de materiales antibacterianos plásticos, metálicos, cerámicos, etc, excluyendo los productos textiles y los fotocatalíticos.

Se trata de medir la diferencia en número logarítmico de células viables entre la superficie tratada y la superficie no tratada después de la inoculación e incubación de las bacterias. La superficie tiene actividad antibacteriana si la diferencia obtenida es $\geq 2,0 \log$.

Para la realización del ensayo, por cada microorganismo analizado se precisa de 6 muestras de control no tratadas y otras 3 placas con el tratamiento (entiéndase por placa con tratamiento aquellas en las que se han depositado las nanopartículas). En nuestro test, se ha analizado un único microorganismo, concretamente el Echerichia coli ATCC 8739 o E.coli, por tanto se han analizado en total 6 placas de control y 3 tratadas, con unas dimensiones cada una de ellas de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ aproximadamente.

Sobre las muestras se coloca un film de polietileno, de tal forma que no afecte al crecimiento de los microorganismos y que no absorba agua. El tamaño ideal suele ser un cuadrado de 40 mm x 40 mm (tamaño estándar), pero en este caso al no ser posible por el tamaño de las placas, se ajusta el tamaño de forma que se coloca a una distancia entre 2,5 y 5 mm de los bordes. En la figura 34 se observa la disposición del film sobre las muestras tratadas y sobre las muestras sin tratar.

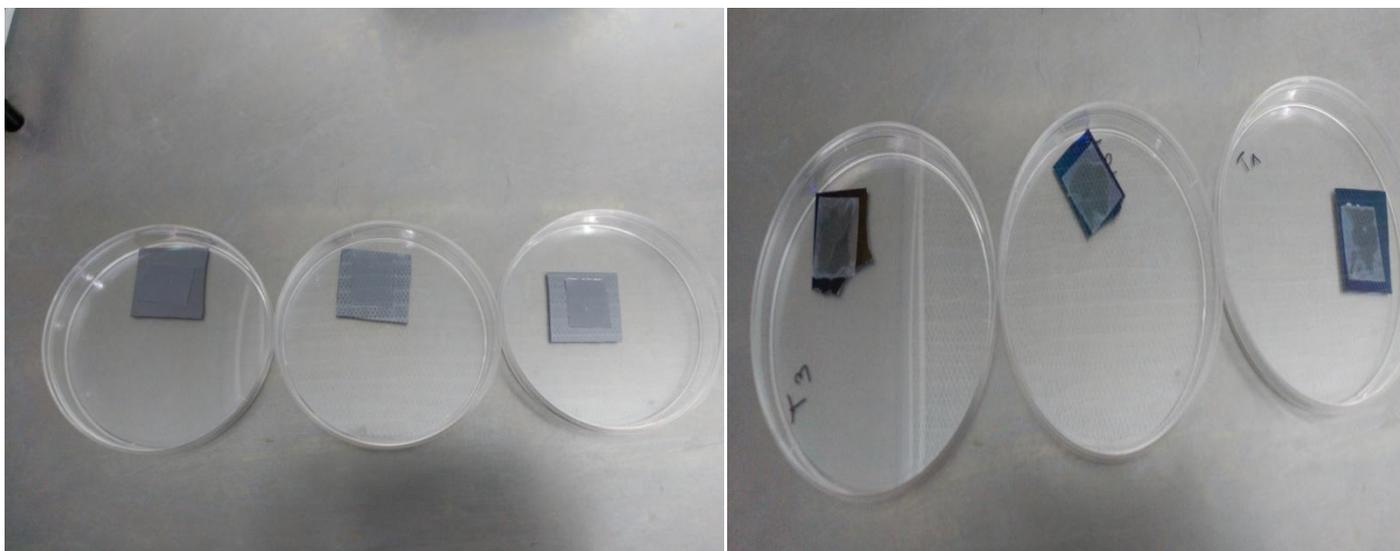


Figura 34: Imagen de las muestras control (izda) y de las muestras tratadas con las cepas bacterianas E.coli 8730 (dcha) y el film de polietileno sobre ambas.

Resultado del ensayo

Actividad antimicrobiana en la superficie tratada (células/cm²);

Microorganismo	Control (U_0) t=0	Control (U_t) t=24 h	Tratamiento(A_t) t=24 h	Actividad antimicrobiana (log)
<i>E. coli</i>	1: $1,9 \times 10^4$ 2: $2,1 \times 10^4$ 3: $2,2 \times 10^4$ Media: $2,0 \times 10^4$	1: $4,3 \times 10^4$ 2: $1,2 \times 10^5$ 3: $4,0 \times 10^4$ Media: $6,8 \times 10^4$	1: < 3,3 2: < 3,3 3: < 3,3 Media: < 3,3	$R = U_t - A_t$ R= 4,31 R(%) = 99,99

Tabla 17: Resultados del test antibacteriano.

Conforme a la norma JIS Z 2801:2010/A1:2012 las superficies tratadas **presentan actividad antimicrobiana** frente a *Escherichia coli*, ya que el valor R es superior a 2 log.

5. CONCLUSIONES

En el presente proyecto se ha realizado la exitosa puesta a punto de una fuente de agregados para la fabricación de nanopartículas metálicas mediante magnetron sputtering. Dicha fuente, ha sido incorporada a un equipo semi-industrial de sputtering convencional, lo que permitirá en un futuro no solo fabricar capas de nanopartículas, si no también introducir estas capas de nanopartículas en capas (matrices) producidas por medio del sputtering convencional.

La puesta a punto del equipo ha supuesto la optimización del proceso de fabricación de nanopartículas, en el cual se ha analizado la influencia de los diferentes parámetros que afectan al crecimiento y deposición de estas nanopartículas. Así, se ha verificado la existencia de un porcentaje mínimo de helio que es necesario introducir en la cámara para facilitar la activación de los mecanismos de formación de las nanopartículas. En cambio, se ha comprobado que un exceso de helio no permite que las partículas dispongan de tiempo suficiente para formar agregados. Por tanto, el papel del helio se ha caracterizado como un compromiso de tiempo y energía.

De la misma manera, se ha estudiado el rol del helio como elemento refrigerante en el proceso. La introducción de este gas ha resultado imprescindible para la eficiencia de la gran mayoría de procesos realizados, ayudando a evacuar el exceso de energía en la cámara de agregación producida por las múltiples colisiones entre partículas. Esta evacuación de energía, ha evitado un aumento de temperatura en el interior de la cámara la cual llevaría a que los primeros núcleos atómicos se re-evaporasen tan rápido como fuesen formados.

Igualmente se han identificado las condiciones de presión óptimas en las cuales los ritmos de deposición han sido mayores. Además, se ha comprobado cómo es preferible llegar a estos niveles de presión mediante una contribución mayor del argón y no del helio.

Con el objetivo de poder industrializar el proceso, ya que este es el fin último del proyecto en el que este trabajo se enmarca, se ha estudiado la repetitividad del mismo, hallándose una variabilidad en los resultados. Esta dispersión se entiende que es fruto de parámetros que no ha sido posible monitorizar, tales como la erosión de los blancos, la oxidación del cobre en el ánodo y en los blancos, el estado de limpieza de la cámara o la posición (manual) del portasustratos. Para una respuesta más concreta de la fuente de esta variabilidad se remite a una investigación futura más desarrollada de la técnica, a la que este proyecto, por falta de tiempo, no puede dar cobertura.

Por último, se hace notar que se ha sido capaz de fabricar capas de nanopartículas de cobre, con espesores entre 60 y 230 nm y con altas velocidades de crecimiento (hasta 7,5 nm/min), las cuales se ha demostrado que presentan actividad biocida.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Van Swygenhoven, J. Weertman, 9 (5) *Materials Today* (2006) 24.
- [2] *NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE: UNA RELACIÓN PROFUNDA* Daniel A. Cruz¹, Miriam C. Rodríguez¹, Juan M. López¹, Virginia M. Herrera¹, Alejandro G. Orive¹, Alberto H. Creus^{1*}, Universidad de La Laguna, Facultad de Química, Tenerife (España).
- [3] A.-H. Lu, E. L. Salabas, y F. Schüth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, Angewandte Chemie International Edition*, 46, 2007, 1222–1244.
- [4] *Nanomedicina: nanopartículas con aplicaciones médicas*. J.M. Irache. Centro Galénico. Universidad de Navarra. Pamplona.
- [5] 'Science' 31 October 2014. Vol. 346 no. 6209 pp. 620-623. DOI: 10.1126 / science.1258106.
- [6] Ruiz-Pérez L, GJ, Fairclough JPA, Ryan AJ. Toughening by nanostructure. *Polymer*; 49, 4475–4488 (2008).
- [7] V.V. Pokropivny et al., *Materials Science and Engineering C* 27 (2007) 990–993.
- [8] M. Shimomura, T. Sawadaishi, *Bottom-up strategy of materials fabrication: a new trend in nanotechnology of soft materials. Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6(1), 11–16 (2001).
- [9] J. Dintinger et al., *A bottom-up approach to fabricate optical metamaterials by self-assembled metallic nanoparticles. Opt. Mater. Express* 2(3), 269–278 (2012).
- [10] Ansari A. (2010). *Optical and structural properties of sol-gel derived nanostructured CeO2 film. J. Semicond*, 31(5), 53001-53005.
- [11] Brinkmalm, G.; Demirev, P.; Fenyö, D.; Hakansson, P.; Kopniczky, J.; Sundqvist, B.U., *Phys. Rev. B*, 1993, 47, 7560.
- [12] Parker, D.; Chatterjee, K.; Wurz, P.; Lykke, K.; Pellin, M.J.; Stock, L.M., *Carbon*, 1992, 30, 1167.
- [13] Kim, B.S.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J-S.; Zheng, Y., *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5, 574.
- [14] "Size-controlled deposition of Ag and Si nanoparticle structures with gas-aggregated sputtering" Cathal Cassidy, Vidyadhar Singh, Zafer Hawash, Murtaza Bohra, Jeong-Hwan Kim and Mukhles Sowwan; *MRS Online Proceedings Library, Volume 1546*, 2013.
- [15] S. I. Shah, *Sputtering: Introduction and general discussion*, Ed. D. A. Glocker (1995).
- [16] J.A. Thornton: "Physical Vapour Deposition", *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*, cap. 6. Ed. por G.E. MacGuire. Noyes Publ. (1988).
- [17] W.D. Westwood: "Sputter Deposition Processes", *MRS Bulletin*, dec. (1988), 46-51.
- [18] J.A. Thornton: "High Rate Sputtering", *Thin Solid Films*, 80 (1981) 1-11.

- [19] A. Matthews, K.S. Fancey, A.S. James y A. Leyland: *Ionization in Plasma assisted Physical Vapour Deposition Systems*, *Surface and Coatings Technology*, 62 (1993) 121-126.
- [20] J. S. Chapin, *The planar magnetron*, *Research & Development*, 25, (1974), 37-40.
- [21] S.L. Rohde y W.D. Munz: *"Sputter Deposition of Thin Films"*, *Advanced Surface Coatings*, cap. 5. Ed.
- [22] E.S. Machlin: *"Materials Science in Electronics: The Relationship between Thin Film Processing and Microstructure"*. Giro Press (1995).
- [23] J.A. Thornton: *"The Microstructure of Sputter-deposited Coatings"*. *J. Vac. Sci. Technol.*, A4 (1986) 3059.
- [24] P.B. Barna, M.A. Adamik: *"Formation and Characterisation of the Structure of Surface Coatings"*. Publicado en el libro: *"Protective Coatings and Thin Films"*, ed. por Y. Pauleau y P.B. Barna. Kluwer Academic Publishers (1997).
- [25] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules I*, *Springer Series in Chemical Physics 52*, Springer-Verlag, Segunda edición corregida, Berlin (1995).
- [26] E. L. Román García, L. Martínez Orellana, M. Díaz Lagos y Y. Huttel. *Dispositivo y procedimiento de fabricación de nanopartículas*, *Patente Española P201030059, PCT/ES2011/070032*, (2010).
- [27] J. M. Colino García, *Unidad de pulverización catódica de blancos circulares*, *Patente española P200900929*, (2009).
- [28] K. Wegner, P. Piseri, H. Vahedi Tafreshi, y P. Milani, *Cluster beam deposition: a tool for nanoscales science and technology*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39, (2006), R439-R459.
- [29] C. G. Granqvist y R. A. Buhrman, *Ultrafine metal particles*, *Journal of Applied Physics*, 47, (1976), 2200-2219.
- [30] H. Haberland, Z. Insepov y M. Moseler, *Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact*, *Physical Review B*, 51, (1995), 11061–11067.
- [31] W. Harbich, *Metal Clusters at Surfaces*, Springer, Berlin (2000).
- [32] B. Briehl and H. M. Urbassek, *Monte Carlo simulation of growth and decay processes in a cluster aggregation source*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 17, (1999), 256–265.
- [33] I. M. Goldby, B. von Issendorff, L. Kuipers y R. E. Palmer, *Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters*, *Review of Scientific Instruments* 68, (1997), 3327–3334.

- [34] T. Hihara y K. Sumiyama, *Formation and size control of a Ni cluster by plasma gas condensation*, *Journal of Applied Physics* 84, (1998), 5270–5276.
- [35] T. Fukami, F. Shintani, M. Naoe, *Thin Solid Films* 151 (1987) 373.
- [36] T. Fukami, T. Sakuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982) 1680.
- [37] *The influence of target erosion on the mass spectra of clusters formed in the planar DC magnetron sputtering source*, M. Ganeva, A.V. Pipa, R. Hippler.
- [38] M. Ganeva, A.V. Pipa, R. Hippler, *Surf. Coat. Technol.* 213 (2012) 41.
- [39] M. Ganeva, T. Peter, S. Bornholdt, H. Kersten, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, F. Faupel, R. Hippler, *Mass spectrometric investigations of nano-size cluster ions produced by high pressure magnetron sputtering*, *Contrib. Plasma Phys.* 52 (10) (2012) 881–889.
- [40] J. Blazek, *in preparation*.
- [41] H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 11061.
- [42] M. Vélez, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Ed. M. Faraldos y C. Goberna, CSIC, (2011), 583-621.