



RASC

Real Academia
Sevillana de Ciencias

Geometría, simetría y otras cosas sutiles en
el procesado superficial de
materiales

discurso pronunciado por el

Ilmo. Sr. D.

Agustín Rodríguez González-Elipe

en el acto de recepción como académico numerario
el día 13 de febrero de 2020

y

contestación del académico numerario

Ilmo. Sr. D.

Javier Fernández Sanz

GEOMETRÍA, SIMETRÍA Y OTRAS COSAS SUTILES EN EL PROCESADO SUPERFICIAL DE MATERIALES

*Discurso de toma de posesión
como académico numerario de la
Real Academia Sevillana de Ciencias por el
Ilmo. Sr. D. Agustín Rodríguez González-Elipe,
celebrado el día 13 de febrero de 2020*

Suele ser la actividad profesional de los científicos una labor discreta y reservada que, sin embargo, no está exenta de la influencia de la vanidad y el deseo de notoriedad. El reconocimiento por los pares, los colegas de profesión, es, en este sentido, un estímulo importante que no deja de ser un acicate para el trabajo y la actividad de los que nos dedicamos a la Ciencia. Siendo inevitable el que tal reconocimiento se produzca, el mérito del mismo no debe achacarse a la persona reconocida sino al contexto y circunstancias que han propiciado los logros alcanzados y los trabajos realizados. Análogamente, ese reconocimiento debe servir para visualizar la actividad desarrollada, mostrando a la sociedad y a nuestros colegas de otras disciplinas los nuevos desarrollos y logros que van surgiendo del cultivo de la disciplina científica a la que nos dedicamos. Estas reflexiones iniciales vienen al caso de justificar mi intención de que este discurso represente tanto una ocasión privilegiada para expresar mi agradecimiento personal a la Academia por el nombramiento recibido, como para aprovecharla a modo reivindicativo de la disciplina científica a la que me dedico, la *Ciencia y Tecnología de Materiales* y, más en concreto, la *Ingeniería de Superficies* a la que he prestado mi esfuerzo profesional durante cerca de veinticinco años.

A) SOBRE LOS MATERIALES

Siguiendo el texto bíblico de “los últimos serán los primeros”, comenzaré estas digresiones por la parte final del título de este discurso: *el procesado de materiales* y la disciplina que, supuestamente, ampara el término *La Ciencia de Materiales*. Excusándome frente a mis compañeros químicos que han tenido la iniciativa de nominarme a miembro de esta academia en la sección de Química, he de decir que los *Materiales*, en el sentido en que le damos los que trabajamos en esa disciplina, responden a conceptos híbridos, con perfiles borrosos, montados a horcajadas de la Química, la Física, la Ingeniería e, incluso, la Biología.

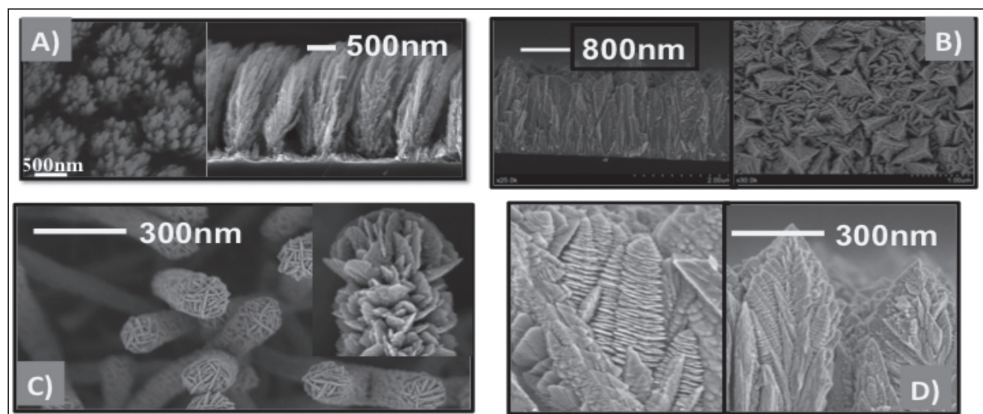
A pesar del carácter ubicuo de los materiales en nuestra vida diaria (baste percatarse del uso constante de plásticos, metales, vidrios, dispositivos y componentes electrónicos, maderas procesadas y un largo etcétera, en nuestros hábitos de vida modernos, o de la cantidad de materiales de última generación que se encuentran en el instrumento icónico de nuestro tiempo, el teléfono móvil) no es evidente que la *Ciencia de Materiales* tenga los perfiles clásicos que se otorgan a las disciplinas aceptadas típicamente como “científicas” y sí, los resultantes de un mestizaje entre ciencia y técnica. Según el especialista en semiótica Yuri Lotman (1994), “*lo nuevo en la técnica es la realización de lo que se esperaba, mientras que en la Ciencia y en el Arte es la realización de lo inesperado*” (1). La *Ciencia de Materiales* es tributaria de una tensión entre estos dos polos definidos por la Ciencia y la Técnica. Simplificando, en esta disciplina se suele trabajar con elementos y componentes conocidos para obtener un producto nuevo con una forma específica y una función y aplicación determinadas. Por ejemplo, un gran número de ciudadanos llevamos gafas para corregir defectos de visión. En general, todas las gafas están fabricadas de un mismo o parecido componente, seguramente un plástico de alta prestaciones, pero cada una de ellas está procesada de manera diferente para ajustar sus dioptrías a las necesidades del usuario o dotarlas de unas propiedades antirreflectantes específicas gracias a una capa superficial antirreflectante que es singular en cada caso.

Pensando en un hilo conductor para organizar los conceptos básicos que quería compartir en esta breve exposición, las ideas fuerza que reiteradamente han venido a mi argumentario son la de *trabajo*, en su acepción más directa de trabajo manual, y la de *artesanía*, esta última en contraposición a la de *Arte*, entendido este último concepto como actividad superior de expresión cultural. En esta disyuntiva cabe decir que la actividad científica en Materiales, en *Ciencia y Tecnología de Materiales*, no puede entenderse sin un componente esencial de *fabricación de componentes*, de montaje de artilugios y de desarrollo de procedimientos para modular la materia de forma que adquiera ciertas propiedades y proporcione ciertas prestaciones. Es decir, según procedimientos que en su base están muy próximos a los del trabajo manual de operarios como el herrero, el carpintero o el vidriero. Sin duda estos oficios tradicionales son a la Ciencia de Materiales lo que fueron los alquimistas en relación con la evolución hacia una Química moderna. En *Ciencia de Materiales* un elemento básico es el *procesado*, entendido como el conjunto de procedimientos requeridos para dotar a la materia de una forma concreta que permita la expresión de ciertas propiedades y prestaciones que no son alcanzables con otras formas del mismo material. ¡Qué curiosa la coincidencia de esta idea con la concepción de *Aristóteles* y, posteriormente, el dualismo filosófico sobre las ideas de materia y forma y su extensión en *Santo Tomás* y la filosofía cristiana en los de alma y cuerpo! En *Ciencia de Materiales*, el trabajo de procesar la materia según formas específicas, puede considerarse como equivalente a la acción del artesano, carpintero o herrero de otras épocas, para fabricar objetos utilitarios de uso diario. Para ello hay que desarrollar herramientas específicas (hoy hablaríamos más propiamente de metodologías) que permitan procesar un sólido de composición definida, de forma que presente un orden y estructura internos tales que propicie el desarrollo de propiedades singulares y nuevas. A esta organización peculiar de la materia en escalas por encima

de la atómica, y a la que se le considera responsable de la aparición de propiedades singulares se le suele llamar *microestructura*. La **Figura 1** ilustra este concepto con la presentación de una serie de imágenes de diversas capas de óxido de titanio (pigmento esencial en pinturas o componente activo de las cremas solares), cada una de ellas caracterizada por una microestructura diferente y que ha sido obtenida mediante una técnica o metodología de procesamiento específica.

FIGURA 1

EJEMPLOS DE DIFERENTES MICROESTRUCTURAS O FORMAS DE AGREGACIÓN EN CAPAS DE TiO_2 PREPARADAS MEDIANTE DIFERENTES MÉTODOS. A): IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA EN VISTA NORMAL Y TRANSVERSAL DE AGREGADOS NANOMÉTRICOS EN FORMA DE NANO-ARBUSTO. B) ÍDEM CAPA COLUMNAR COMPACTA PARCIALMENTE CRISTALIZADA. C) ÍDEM NANO-FIBRAS. D) ÍDEM EN FORMA DE NANO-AGUJAS Y NANO-LÁMINAS. UN ASPECTO ESENCIAL EN CIENCIA DE MATERIALES ES DESARROLLAR MÉTODOS DE PROCESADO QUE PERMITAN CONTROLAR LA MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES PREPARADOS



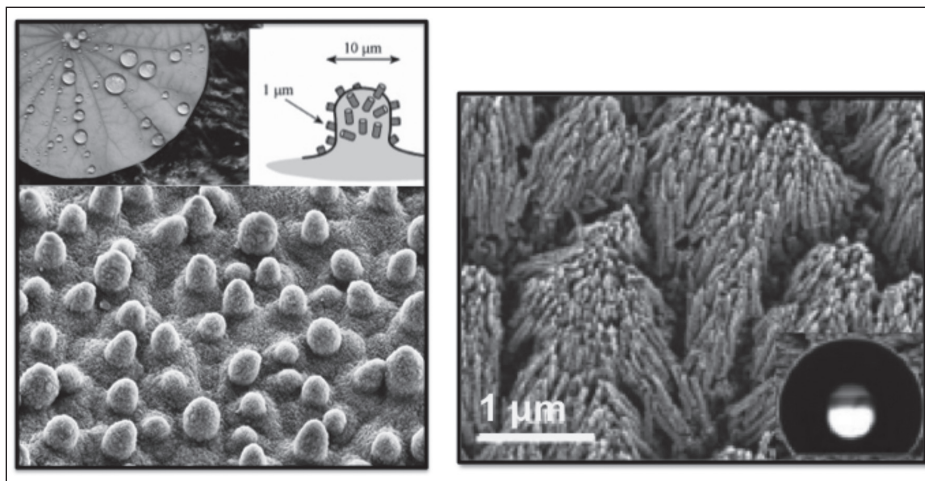
Conviene aquí diferenciar entre los conceptos de *Material* y el de *Sólido*. Este último es básico en Química o Física del Estado Sólido y posee como característica básica una organización definida a escala atómica (es decir, en dimensiones dentro del rango de los Angstroms¹) que se caracteriza por una *Estructura* cristalina tridimensional y extensa muy bien definida. Mientras, la característica básica de los materiales es que poseen una *Microestructura* dada, entendida como una organización a escala superatómica (en el rango de los nano o micrómetros) que puede o no asentarse sobre una organización atómica ordenada. A partir de estas consideraciones, resulta pertinente referirnos a otra de las palabras del título de esta disgresión, la *Simetría*. El orden atómico presente en los Sólidos y compuestos químicos de composición definida puede describirse según criterios de *Simetría*, bien de carácter puntual o traslacional, que son exponentes del orden y

1. Angstrom es equivalente a 10^{-8} cm, 10^{-1} nm y 10^{-4} micras

correlación de los átomos que se integran en los mismos. Por el contrario, y aunque con excepciones notables, los materiales y sus superficies externas suelen presentar desorden local a escala atómica pero pueden reproducir orden y *simetría* a escalas superiores, generalmente en el rango de los nanómetros². En muchos casos, como ocurre de forma recurrente en muchas otras expresiones de la naturaleza, el caos aparente inherente a muchos materiales adopta formas fractales, autoafines o de doble estructuración, siendo esas mismas formas las que dotan al material y sus superficies de una funcionalidad específica. En la imagen de la **Figura 2** se presenta una estructura superficial de nanoestructuras de óxido de Zinc que mimetiza a la que presenta la superficie de la hoja de Loto, conocida porque las gotas de agua no mojan su superficie al adquirir una forma esférica y deslizarse sobre la misma. Esta cualidad es el resultado de una doble estructuración, a escalas nano y micro, que convierte la superficie en “superhidrofóbica”. Los materiales biomiméticos, como la superficie descrita en esta figura, son capaces de reproducir las propiedades de sistemas biológicos, siendo este principio de imitación biomimético un criterio de síntesis ampliamente utilizado en *Ciencia de Materiales*.

FIGURA 2

IZDA.) IMAGEN DE UNA HOJA DE LOTO CARACTERIZADA POR SU CARÁCTER SUPERHIDROFÓBICO QUE EVITA QUE EL AGUA “MOJE” SU SUPERFICIE, DESLIZÁNDOSE SOBRE LA MISMA EN FORMA DE GOTA REDONDEADA QUE ARRASTRARA TODO EL POLVO O PARTÍCULAS QUE PUEDEN ESTAR DEPOSITADOS. SE CONSIDERA QUE LAS HOJAS DE LOTO SIEMPRE ESTÁN LIMPIAS DEBIDO A ESTE EFECTO. IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LA SUPERFICIE DE LA HOJA DE LOTO Y ESQUEMA ILUSTRANDO QUE PRESENTAN UNA DOBLE ESCALA DE RUGOSIDAD, EN EL RANGO DE LAS MICRAS Y LOS CIENTOS DE NANOMETROS, MICROESTRUCTURA A LA QUE SE ATRIBUYE SU CARÁCTER SUPERHIDROFÓBICO. DRCHA.) IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE UNA SUPERFICIE FORMADA POR NANOFIBRAS DE ZNO QUE PRESENTA UNA DOBLE ESCALA DE RUGOSIDAD E IMAGEN ÓPTICA DE UNA GOTA DE AGUA SOBRE SU SUPERFICIE MOSTRANDO SE CARÁCTER SUPERHIDROFÓBICO.(2)



2. nm es equivalente a 10^{-7} cm o 10^{-3} micras. Un criterio de comparación con objetos de la vida diaria es el espesor de una hoja de papel de aluminio, generalmente 30 micras, es decir, 30.000 nms

B) SOBRE EL PROCESADO SUPERFICIAL DE MATERIALES

Un truco sutil, que tiene que ver con la economía más que con la tecnología o la propia *Ciencia de Materiales*, consiste en modificar la superficie de los materiales para dotarlos de propiedades diferenciadas de las de su masa. De esta forma se consiguen aunar, a precio razonable, las propiedades de la masa del material con otras específicas asociadas a su superficie. La disciplina que, a modo de artesanía científica engloba el desarrollo de metodologías y procedimientos para el procesamiento superficial de materiales, suele denominarse como *Ingeniería de Superficies*. Una característica de la mayoría de las metodologías y procedimientos empleados en esta disciplina es la utilización de *tecnologías de vacío y plasmas*.

Hagamos un breve paréntesis para referirme a los *plasmas*. Si algo caracteriza al pensamiento griego clásico es su gran intuición. Según su concepción del mundo, el universo está formado por cuatro elementos básicos: el agua, el aire, la tierra y el fuego. El fuego presenta alguna de las características de lo que aquí llamamos *plasma* o gas ionizado y hoy sabemos que, a escala cósmica, es el estado más abundante de la materia observable y accesible mediante la inspección astronómica. Este mismo estado de plasma, en su forma de plasma frío, es el que, sobre todo a partir del gran científico y premio nobel de Química *Irving Langmuir*, se utiliza en el laboratorio para el procesamiento superficial de materiales. En un gas en forma de plasma existen iones y electrones libres, así como otras especies excitadas muy reactivas. La interacción de estas especies con la superficie de los materiales da lugar una gran cantidad de fenómenos físico-químicos que pueden utilizarse para su procesamiento superficial y la consecución de propiedades singulares. Fue *Langmuir*, en el primer tercio del siglo XX, quien desarrolló los conceptos básicos sobre los plasmas fríos y su interacción con las superficies de los materiales que han permitido el desarrollo de las herramientas modernas de procesamiento superficial basadas en esta tecnología (3). A lo largo de esta presentación mostraremos algunos ejemplos del uso de la tecnología de plasma y vacío para el procesamiento superficial de materiales. En nuestra vida diaria son numerosísimos los objetos y materiales en cuyo procesamiento superficial intervienen las tecnologías de vacío y plasmas. Baste citar como ejemplos los envases de plástico para alimentos que evitan la difusión de oxígeno y agua, las capas duras de aspecto dorado que recubren brocas y otros instrumentos mecánicos para aumentar su dureza, los recubrimientos bajo-emisivos incorporados en vidrios de ventana para evitar la transmisión de radiación infrarroja, recubrimientos duros y transparentes en vitrocerámicas o el procesamiento de las pantallas de ordenadores y televisión, entre muchos otros.

De forma natural, las técnicas de vacío y plasmas que menciono se vinculan con *Heráclito*, con lo que él intuía como característica básica de la naturaleza, el cambio y el caos, fenómenos que hoy día se abordan desde los principios de la Física Estadística y Atómica. Todo el esfuerzo de un procesamiento inteligente o, usando una expresión pedante de la moda científica del momento, “procesado a la carta”, de la superficie de los materiales consiste en controlar esos elementos de aleatoriedad de la tecnología de plasma para lograr una organización *microestructura* superficial determinada. En términos de

la *Ciencia de Materiales*, se trata de conseguir una microestructura superficial diseñada a “*priori*” de forma que sus componentes básicos se organicen dando lugar a la *microestructura* que interese para alcanzar una prestación específica. En términos clásicos, ello es equivalente a pasar de *Heráclito* o el caos y el cambio a escala atómica a *Parménides* o *Demócrito* la organización y ordena escala superatómica o, en términos modernos, usar la Física para hacer Química o Ingeniería.

En *Tecnología de Superficies* es muy común la fabricación de *láminas delgadas* usando estos métodos de vacío y plasmas, capas superficiales con espesores por debajo de la micra, pero con propiedades específicas bien diferenciadas (los recubrimientos oftálmicos antirreflectantes a los que me referí previamente, los recubrimientos duros o superhidrofóbicos que repelen el agua y un gran número de otras aplicaciones caen dentro de esta categoría). Usando tecnologías de vacío y plasmas específicas, se pueden fabricar capas delgadas enviando átomos del material a depositar en forma de capa sobre la superficie del sustrato que se está modificando. El uso de condiciones de baja presión (es decir, de vacío) en el recinto en que se hace este proceso es condición necesaria para evitar que estos átomos o partículas interaccionen con moléculas de gas antes de llegar a la superficie y se dispersen antes de depositarse sobre el sustrato. En todo caso, el carácter de aleatoriedad del movimiento de esas partículas en términos de su velocidad, energía o dirección, debe ser objeto de una modulación muy precisa usando diversas estrategias experimentales para conseguir una microestructura determinada.

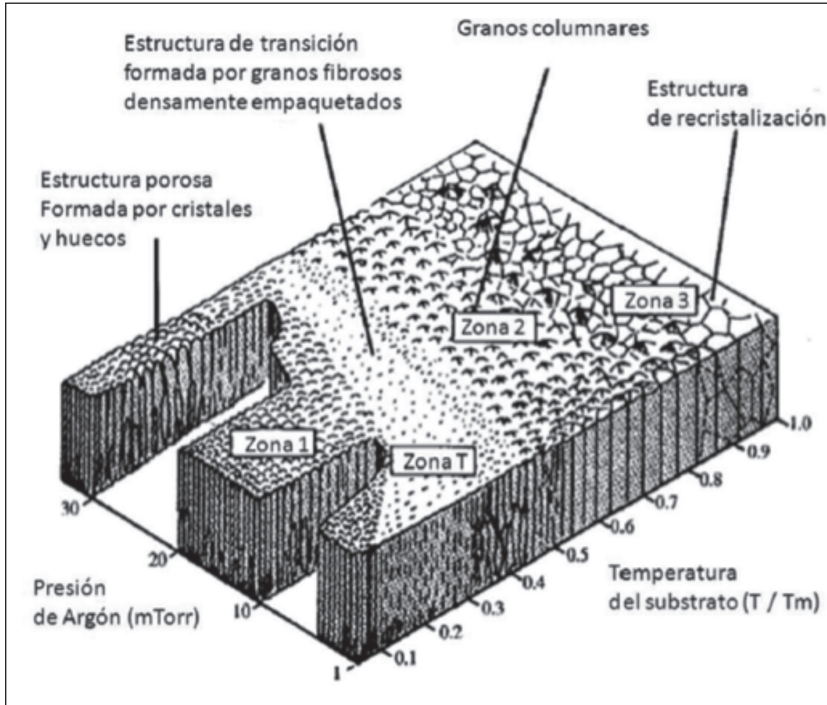
El objetivo de controlar los procesos de crecimiento es el desarrollo de *microestructuras* superficiales diferentes cuya naturaleza depende de una gran variedad de condiciones de proceso, como pueden ser la temperatura del sustrato o la presión residual en el recinto. El modelo de *Thorpton*, desarrollado en 1974 (4), puede considerarse un hito clásico que sigue siendo una referencia para describir los procesos de micro-estructuración de capas delgadas preparadas mediante métodos de vacío y plasmas. Ese modelo sistematiza el tipo de microestructuras que se pueden conseguir según la temperatura del sustrato y la presión residual en la cámara de trabajo. En el esquema de la **Figura 3** se observa cómo la microestructura columnar de la capa varía en función de la temperatura y de la presión residual del recinto donde se hace el experimento, pasando de una microestructura formada por una agrupación de nanocolumnas estrechas y compactas a columnas más grandes y cristalinas. En todos los casos, las columnas están compactadas y las capas tienen poca o nula porosidad, una cualidad muy apreciada en aplicaciones mecánicas o en aplicaciones ópticas.

C) CAPAS DELGADAS CRECIDAS EN GEOMETRÍA OBLICUA. MICROESTRUCTURA

Una manera de jugar nuevas cartas para lograr una transmutación radical de la microestructura de las capas depositadas no reside en cambiar la temperatura, ni las características químicas de los átomos o partículas, ni siquiera mejorar el vacío, consiste en modificar la *Geometría*, el primer término que aparece en el título de este discurso,

FIGURA 3

MODELO DE ZONAS DE ESTRUCTURAS DE THORNTON (4). EL MODELO DA CUENTA DE LA EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA DE LÁMINAS DELGADAS PREPARADAS MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA Y DESCRIBE EL EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO (T) Y DE LA PRESIÓN DE TRABAJO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE LAS CAPAS. AUNQUE EL MODELO NO ES DIRECTAMENTE APLICABLE A OTRAS TÉCNICAS DE PROCESADO DE CAPAS DELGADAS, LAS IDEAS CONTENIDAS EN SU FORMULACIÓN SE UTILIZAN EN OTRAS CONDICIONES Y SIRVEN PARA ILUSTRAR COMO LAS VARIABLES DEL PROCESO AFECTAN A LA MICROESTRUCTURA DE LAS CAPAS PROCESADAS.



durante el proceso de crecimiento. Es decir, hacer que el sustrato sobre el que crecemos la capa no esté enfrentado perpendicularmente, sino formando un ángulo rasante en geometría oblicua respecto de la dirección preferente de llegada de los átomos.

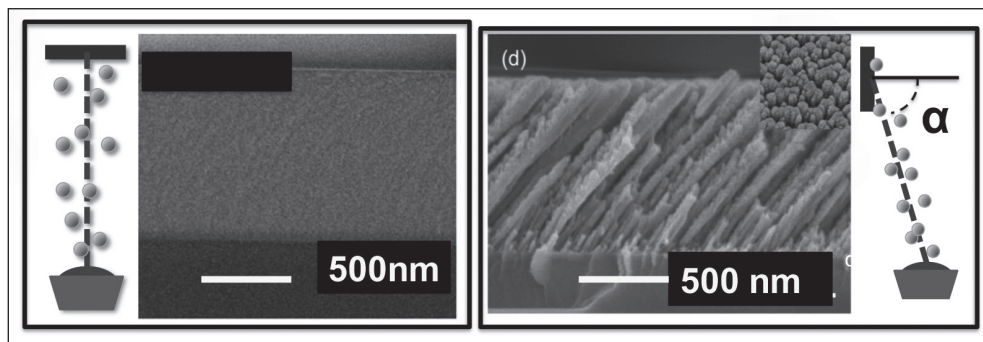
Noticias de este principio de procesado en ángulo oblicuo nos llegan de principios del siglo XX, cuando dos trabajos pioneros y posteriormente olvidados debidos a *Kaempfe* y *Bergholm* (5, 6) pusieron de relieve las posibilidades del crecimiento de capas en geometría oblicua para la fabricación de sistemas asimétricos con propiedades magnéticas singulares.

Como se observa en la **Figura 4**, esta disposición geométrica produce un cambio radical en la microestructura de la capa depositada, adoptando esta una forma columnar inclinada y, aparentemente, con una gran porosidad. Es curioso cómo un simple truco geométrico dentro del caótico proceso de llegada de átomos a una superficie es capaz de

modificar radicalmente la **microestructura** de las capas crecidas sobre el mismo. Como se verá a continuación, esta microestructura nanocolumnar y su alta porosidad pueden resultar de gran utilidad para una gran variedad de aplicaciones.

FIGURA 4

IZDA) IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA EN SECCIÓN TRANSVERSAL DE CAPAS PREPARADAS SOBRE UN SUSTRATO COLOCADO EN POSICIÓN PARALELA RESPECTO DE LA FUENTE DE PARTÍCULAS EN PROCESOS DE DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR TAL Y COMO SE MUESTRA EN EL ESQUEMA; EN ESTAS CONDICIONES, LAS PARTÍCULAS LLEGAN PERPENDICULARES AL SUSTRATO Y LA CAPA RESULTANTE PRESENTA UNA ALTA DENSIDAD Y COMPACIDAD. DRCHA) ÍDEM COLOCANDO EL SUSTRATO EN UNA CONFIGURACIÓN DE GEOMETRÍA OBLICUA RESPECTO DE LA DIRECCIÓN DE LLEGADA DE LAS PARTÍCULAS, TAL Y COMO SE MUESTRA EN EL ESQUEMA. EN ESTA CONFIGURACIÓN, LA DIRECCIÓN DE LLEGADA FORMA UN ÁNGULO α CON RESPECTO DE LA PERPENDICULAR AL SUSTRATO Y LA CAPA PRESENTA UNA MICROESTRUCTURA MUY POROSA FORMADA POR NANOCOLUMNAS INCLINADAS



Viene al caso aquí hacer un inciso para resaltar aspectos sutiles que, por analogía, pueden vincular la microestructura de capas preparadas en ángulo rasante y geometría oblicua, su simetría y modos de organización, con elementos estéticos propios de las formas de expresión artística clásica. Decía *Marinetti*, un controvertido poeta italiano creador del futurismo a principios del siglo pasado, que un coche de carreras circulando a alta velocidad era más bello que la Victoria de Samotracia, la famosa estatua alada del Louvre. Salvando las distancias y manejando la imaginación y un cierto entusiasmo por este tipo de capas delgadas, es posible realizar apreciaciones estéticas análogas con las capas delgadas preparadas según una geometría oblicua. En efecto, si se juega convenientemente con la geometría del sistema durante el crecimiento de las capas, la variedad de formas que es posible obtener es enorme, tal y como se puede observar en la serie de capas esculturales cuya microestructura se presenta en la **Figura 5** en forma de capas en zig-zag, hélices y otras formas singulares.

Estas y otras formas geométricas que pueden obtenerse mediante un procesamiento adecuado en geometría oblicua presentan gran simetría, orden y jerarquía en la nanoescala y representan un mundo geométrico con formas y simetrías singulares donde, permítan-

FIGURA 5

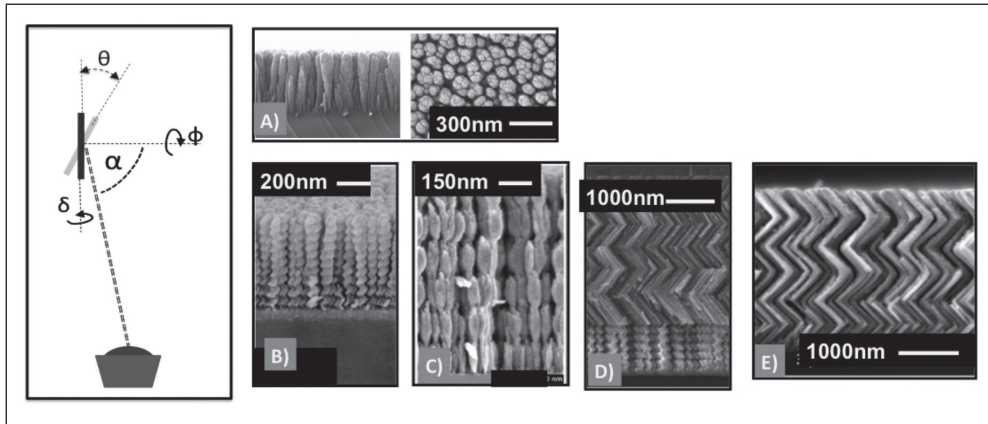
ESQUEMA DE FABRICACIÓN DE CAPAS EN GEOMETRÍA OBLICUA MOSTRANDO LA POSIBILIDAD DE VARIAR LOS ÁNGULOS α , δ , ϕ Y θ PARA MOLDEAR LA MICROESTRUCTURA DANDO LUGAR A LAS DENOMINADAS “CAPAS ESCULTURALES”.

A) IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN SECCIÓN TRANSVERSAL Y EN VISIÓN NORMAL DE CAPAS CON NANCOLUMNAS VERTICALES OBTENIDAS GIRANDO EL SUSTRATO A GRAN VELOCIDAD SEGÚN EL ÁNGULO AZIMUTAL ϕ .

B) ÍDEM DE CAPAS EN FORMA DE HÉLICES OBTENIDAS GIRANDO EL SUSTRATO DE FORMA LENTA SEGÚN EL ÁNGULO AZIMUTAL ϕ .

C) ÍDEM DE CAPAS NODULARES OBTENIDAS OSCILANDO INTERMITENTEMENTE SUSTRATO SEGÚN EL ÁNGULO θ , MIENTRAS SE GIRA SIMULTÁNEAMENTE SEGÚN EL ÁNGULO AZIMUTAL ϕ .

D) ÍDEM DE CAPAS ESCULPIDAS EN DOS NIVELES, UNO INFERIOR EN FORMA DE HÉLICE Y OTRO SUPERIOR EN FORMA DE “ZIG-ZAG”; ESTE ÚLTIMO SE OBTIENE POSICIONANDO ALTERNATIVAMENTE EL SUSTRATO EN DOS ORIENTACIONES AZIMUTALES GIRADAS 180° ALREDEDOR DE ϕ . E) ÍDEM DE UNA CAPA EN ZIG-ZAG.



me el atrevimiento, es posible reconocer elementos estéticos que reproducen algunos de los criterios de organización y simetría de ciertas obras de pictóricas clásicas.

Me involucré en el mundo de las capas delgadas en geometría oblicua en el año 2007, inspirado por un artículo de revisión de *Brett* (7,8), el científico canadiense que más ha contribuido a la expansión de este campo de investigación en Ciencia de Materiales e Ingeniería de Superficies. *Brett*, junto a *Lakahia*, *Hodgkinson* (9,10) y otros a partir de los años 90 del siglo pasado y, sobre todo, a partir de principios de este siglo, han propiciado una expansión notable de los procesos de síntesis de capas delgadas en geometrías de ángulo oblicuo. Jugando con la geometría y la simetría como elementos básicos del procesado de la capa delgada, se ha desarrollado una línea conceptual y metodológica nueva donde se han tratado tanto los principios básicos referidos a los mecanismos elementales de crecimiento (aquellos que transforman el caos aparente de las partículas en su trayectoria hasta el sustrato en el orden y simetría de las capas nanoestructuradas finales), como una panoplia amplísima de funcionalidades y aplicaciones finales.

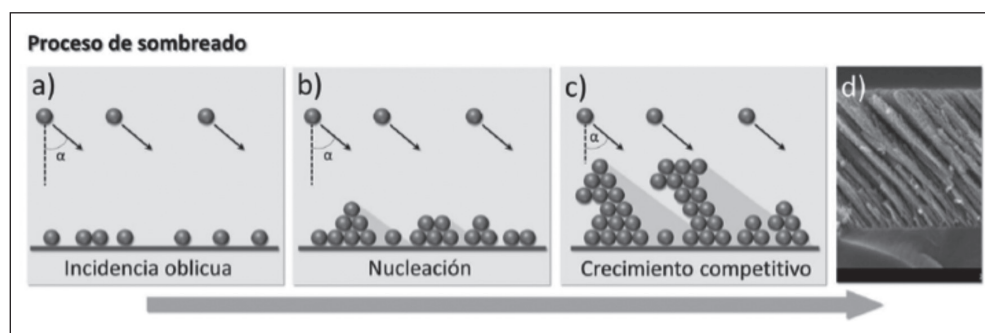
D) MECANISMOS DE NANOESTRUCTURACIÓN DE CAPAS DELGADAS CRECIDAS EN GEOMETRÍA OBLICUA

Un elemento básico de los mecanismos de nanoestructuración en las capas de geometría oblicua es el papel de la *sombra*, un principio que es bien conocido en las artes plásticas y en la música: la ausencia de algo o el silencio puede ser tan importante como los sonidos o elementos activos para el conjunto y la apreciación final de la obra de arte.

Veremos más adelante que los efectos de *sombra* y la gran cantidad de espacio vacío que genera en las capas delgadas de geometría oblicua son críticos para controlar sus propiedades y propiciar sus aplicaciones singulares. Resulta aquí pertinente describir cómo esta nanoestructura singular de las capas delgadas de geometría oblicua resulta de un mecanismo balístico en el que los núcleos o aglomeraciones iniciales formados sobre la superficie proyectan una zona de sombra nanométrica detrás de sí (**Figura 6**). Según este mecanismo, estos núcleos iniciales impiden la llegada de otros átomos incidentes en geometría oblicua a la zona posterior. Este mecanismo de *sombra* ha sido objeto de numerosos estudios y simulaciones teóricas (11) y tiene como resultado el crecimiento selectivo de los núcleos iniciales hasta la adopción de la nanoestructura columnar oblicua característica de estas capas.

FIGURA 6

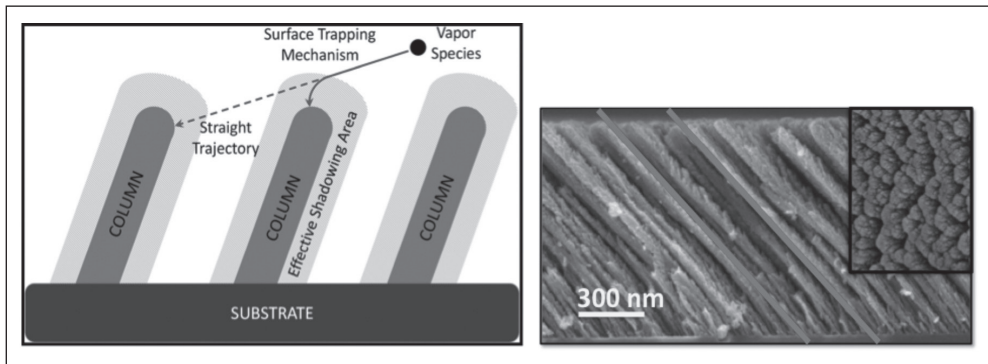
ESQUEMA DESCRIBIENDO EL CRECIMIENTO DE CAPAS DELGADAS NANOCOLUMNARES PREPARADAS EN GEOMETRÍA OBLICUA. LAS PRIMERAS PARTÍCULAS QUE LLEGAN A LA SUPERFICIE SE AGREGAN EN FORMA DE NÚCLEOS NANOMÉTRICOS (A, B) QUE PROYECTAN UNA SOMBRA RESPECTO DE LOS ÁTOMOS INCIDENTES QUE EVITA QUE ESTOS CUBRAN ESA ZONA DE LA SUPERFICIE (C). ESTA "SOMBRA" DA COMO RESULTADO EL CRECIMIENTO DE LAS NANO-COLUMNAS INCLINADAS QUE CARACTERIZAN ESTAS CAPAS (D)



Un análisis minucioso de la microestructura desarrollada pone de manifiesto diferencias importantes en el ángulo de inclinación de las nanocolumnas, un parámetro geométrico que depende tanto del ángulo oblicuo del sustrato respecto de las trayectorias de las partículas durante el proceso de crecimiento (ángulo α) como del tipo de material

depositado en cada caso. Cabe señalar que, pese a ser el ángulo de inclinación de las nanocolumnas el parámetro geométrico más característico de las capas delgadas preparadas en geometría oblicua, hasta muy recientemente no se han desarrollado modelos teóricos capaces de explicar y reproducir los resultados experimentales disponibles en la literatura. Una contribución significativa capaz de predecir el ángulo de las nanocolumnas de distintos materiales es el modelo de *atrapamiento* (12). Este modelo, desarrollado por nuestro grupo de investigación, propone que las partículas que pasan próximas a las nanocolumnas sufren una variación en su trayectoria y quedan atrapadas sobre aquellas en lugar de continuar su camino rectilíneo hasta la nanocolumna adyacente (**Figura 6b**). Mediante técnicas de Monte Carlo, este mecanismo ha permitido reproducir tanto el ángulo como las formas nanocolumnares de cada material, considerándose en la actualidad un marco teórico solvente para reproducir los ángulos de las nanocolumnas y otras características microestructurales.

FIGURA 7
ESQUEMA DEL MODELO DE ATRAPAMIENTO. LOS ÁTOMOS INCIDENTES QUE ATRAVIESAN ZONAS PRÓXIMAS A LAS NANOCOLUMNAS PUEDEN VERSE ARRASTRADAS SOBRE LAS MISMAS Y NO PROSEGUIR SU TRAYECTORIA RECTILÍNEA. ESTE MECANISMO PERMITE EXPLICAR EL ÁNGULO QUE FORMAN LAS NANOCOLUMNAS RESPECTO DEL SUSTRATO SEGÚN SE INDICA EN LA IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE LA DERECHA Y CÓMO ESTE VARÍA SEGÚN EL TIPO DE MATERIAL DEPOSITADO



E) APLICACIONES DE LAS CAPAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE GEOMETRÍA OBLICUA

Lo hasta ahora dicho, se ha enmarcado el desarrollo de las tecnologías de procesamiento superficial en el marco de ideas tales como caos, geometría, simetría, sombra y otros conceptos sutiles que ayudan a describir la microestructura singular de las capas de geometría oblicua. En la última parte de esta exposición, siguiendo el principio de que los materiales son sólidos procesados para conseguir una microestructura que resulte útil para desarrollar ciertas funcionalidades concretas, conviene comentar algunas aplicacio-

nes de las capas delgadas en geometría oblicua. En otras palabras, se trata de justificar cómo estos elementos formales pueden dar lugar a aplicaciones finales, al modo en que una pieza de orfebre pasa de diseño, real o imaginado en la mente del artesano, a una construcción final utilizada para funciones específicas. En la jerga de la Ciencia de Materiales, se trata de presentar algunos ejemplos de lo que se denominan *propiedades funcionales* vinculadas a las capas delgadas de geometría oblicua. De paso, veremos cómo se vinculan estos ejemplos de procesamiento superficial de materiales con desarrollos y aplicaciones en el campo de la Química, lo que, a la postre, justifica la transición que mencionamos más arriba desde la Física del caos durante el crecimiento de las capas, a aplicaciones funcionales donde la reactividad química o la capacidad analíticas son los elementos esenciales de aplicación.

Conviene no obstante señalar que la lista de campos de aplicación de las capas delgadas de geometría oblicua es amplísima y tocan elementos, componentes y procesos de gran importancia para un gran número de aplicaciones tecnológicas de gran actualidad. Recogiendo los datos de una revisión creciente sobre el tema (13), las capas delgadas en geometría oblicua encuentran uso en multitud de campos y aplicaciones en *Ciencia de Materiales*, incluidos los recubrimientos ópticos avanzados, pilas de combustibles, celdas fotovoltaicas, sensores conductimétricos, electroquímicos y fotónicos para la detección de componentes minoritarios, electrodos para la electrolisis del agua, baterías de última generación, recubrimientos electrocromáticos, aplicaciones en microfluídica y otras muchas aplicaciones de gran impacto tecnológico. No siendo posible aquí ni tan siquiera rozar superficialmente el contenido de estos conceptos, trataré de ilustrar las posibilidades de esta tecnología con dos ejemplos tomados de trabajos realizados en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Estos ejemplos se vehiculan sobre conceptos básicos como la importancia del *espacio vacío* de las capas, lo que en el lenguaje de los Materiales llamamos porosidad, y la existencia de *anisotropías geométricas* que dan lugar a birrefringencias ópticas. El primer caso se ilustrará con el caso de un electrodo una celda de combustible y el segundo con el de un sensor fotónico optofluídico.

Ánodos para celdas de combustibles

Las celdas de combustible permiten obtener electricidad quemando un combustible como H_2 ó gas natural en un dispositivo de base electroquímica formado por un cátodo, un ánodo y un electrolito sólido. Esta tecnología constituye la base de los vehículos movidos por hidrógeno y puede llegar a ser una alternativa muy ventajosa de transformar la energía química en eléctrica. Un tipo de celda de combustible de alto rendimiento es el conocido como celdas de combustible de alta temperatura, cuyos ánodos están formadas por un “composite” o material compuesto integrado por pequeñas partículas de níquel dispersadas dentro de un material cerámico, típicamente zircona (ZrO_2) dopada con ytria (Y_2O_3) (conocido como YSZ), que a alta temperatura tiene una gran conductividad eléctrica de carácter iónico caracterizada por el movimiento dentro de su red de los iones O^{2-} .

Las capas delgadas de geometría oblicua se caracterizan por una gran proporción de espacio vacío, poros y una alta superficie específica, que les dota de una gran capacidad de interaccionar con el medio, un principio básico en disciplinas como la Catálisis Heterogénea o la Electroquímica. El ejemplo de la capa delgada de la **Figura 7** se corresponde a un ánodo de una pila de combustible, formado por un “composite” con una *microestructura* nanocolumnar de alta porosidad diseñada para maximizar el rendimiento de una celda de combustible. Esta *microestructura* singular, fruto de su procesado en geometría oblicua, resulta crítica para proporcionar un alto rendimiento a la celda de combustible. Esta singularidad y el alto rendimiento energético asociado reside en la microestructura en forma de columnas que permite un acceso fácil de los gases hasta los sitios de reacción y, una condición esencial en catálisis heterogénea, una gran proporción de sitios mixtos (“threeboundadrysites”) entre las partículas de Ni y la YSZ. Estas condiciones se han podido optimizar mediante un procesado avanzado de la microestructura de estos ánodos en forma de capa delgada de unas cinco micras de espesor que, crecidas en configuración de geometría oblicua mediante la técnica de plasma denominada de “pulverización catódica”, dieron como resultado un rendimiento eléctrico de la celda de combustible equivalente al que se obtiene para ánodos de varias decenas de micras preparados mediante con otras técnicas convencionales basados en procesos químicos de vía húmeda o cerámicos (14).

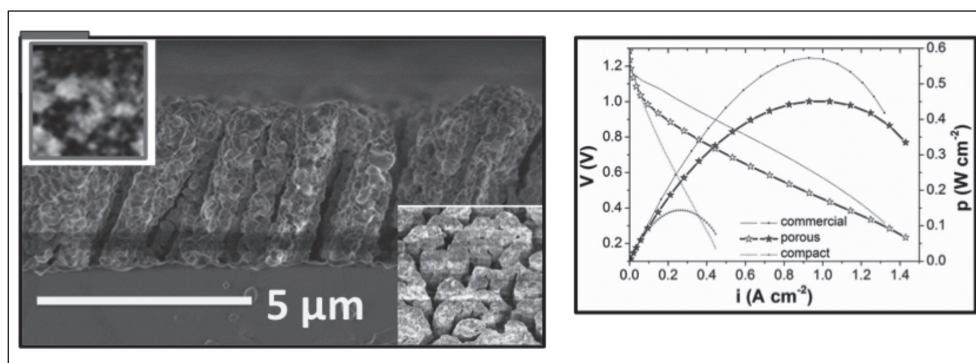
Sensores fotónicos optofluídicos

Se ha indicado previamente que el modelo de atrapamiento, propuesto para describir el crecimiento de capas delgadas en geometría oblicua, explica de forma satisfactoria la dependencia de los ángulos de las nanocolumnas con el valor del ángulo α de llegada de las partículas al sustrato. Este mismo concepto de *atrapamiento* permite predecir que las nanocolumnas de las capas en geometría oblicua no tienen simetría cilíndrica y tienen tendencia a crecer lateralmente de forma preferente en la dirección perpendicular a la llegada del vapor del material de la capa. Siguiendo a *Flabert* y a otros críticos de arte, dice *Antonio Muñoz-Molina* que la mirada que se usa para observar una obra pictórica condiciona radicalmente el impacto estético que se puede apreciar en una obra artística (15).

El condicionamiento del objeto observado según el carácter de nuestra mirada es un principio que se verifica también en *Ciencia de Materiales* y que, aplicado al campo de las capas delgadas en geometría oblicua, proporciona unos elementos muy valiosos para su análisis. Esta mirada singular permite efectivamente determinar que, en las capas nanoestructuradas obtenidas mediante deposición en geometría oblicua, las nanocolumnas manifiestan una cierta forma de asociación lateral. En la **Figura 9** se presentan las imágenes de microscopía electrónica de capas de SiO_2 y TiO_2 preparadas en geometría oblicua. A simple vista, sin un esfuerzo especial de ordenación o interpretación, se aprecia en estas imágenes la parte superior de las nanocolumnas con una distribución que parece desordenada. Sin embargo, un análisis de imagen diseñado para identificar

FIGURA 8

IZDA) IMAGEN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA EN SECCIÓN TRANSVERSAL Y VISIÓN NORMAL (IMAGEN INSERTADA A LA DERECHA) DE UNA CAPA DE YSZ CON NANOPARTÍCULAS NI PREPARADAS MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA EN GEOMETRÍA DE ÁNGULO OBLICUO QUE FUERON SOMETIDAS A CALENTAMIENTO A LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN. LAS PARTÍCULAS DE NI PRESENTAN UN PEQUEÑO TAMAÑO Y SE ENCUENTRAN HOMOGÉNEAMENTE DISTRIBUIDAS DENTRO DE LA MATRIZ DEL ÓXIDO, TAL Y COMO MUESTRA EL MAPA DE COMPOSICIONES INCRUSTADO EN LA ZONA IZQUIERDA. ESTA MICROESTRUCTURA ALTAMENTE POROSA, DOTADA DE “CANALES” VERTICALES QUE PERMITEN UN ACCESO FÁCIL A LOS REACTIVOS Y LA SALIDA DE LOS PRODUCTOS, ASÍ COMO UNA ALTA CONCENTRACIÓN DE SITIOS NI-YSZ-GAS DA COMO RESULTADO UNA ALTA ACTIVIDAD EN LA ELECTROOXIDACIÓN DE LOS REACTIVOS. DRECHA) ESTA ALTA ACTIVIDAD SE MANIFIESTA EN UNA ELEVADA POTENCIA DE OPERACIÓN TAL Y COMO SE DEDUCE DE LAS REPRESENTACIONES V-I Y P-I, DONDE CAPAS POROSAS DE MENOS DE CINCO MICRAS DE ESPESOR DE LA IZQUIERDA PRESENTAN UNA ACTIVIDAD PARECIDA A LA DE CAPAS COMERCIALES DE 30-40 MICRAS DE ESPESOR Y MUY SUPERIOR A LA DE CAPAS “COMPACTAS” PREPARADAS MEDIANTE PULVERIZACIÓN CATÓDICA EN GEOMETRÍA NORMAL. (14)

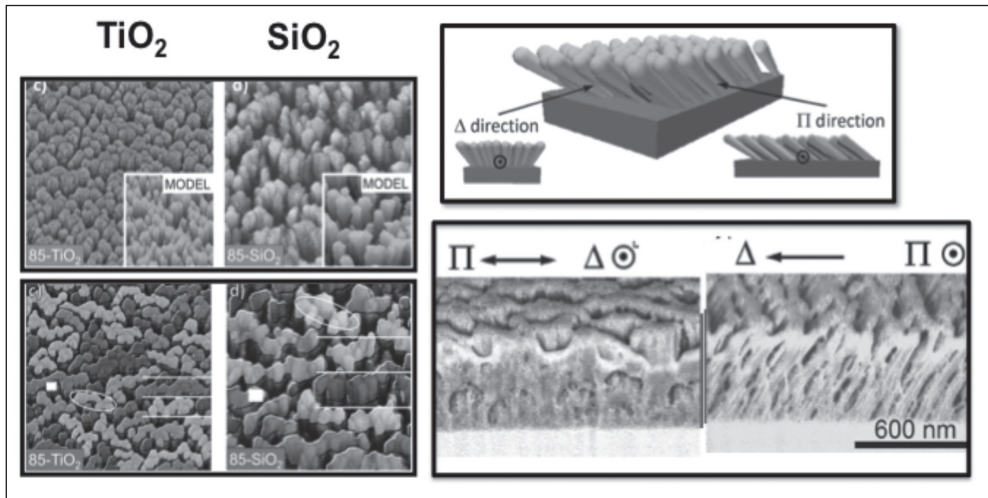


conexiones entre nanocolumnas pone de manifiesto la existencia de una correlación o asociación lateral entre las mismas. Esta misma apreciación se puede verificar observando los cortes transversales de esas capas que también se presentan en esta figura. Este fenómeno de coalescencia lateral en la microestructura de las capas preparadas en geometría oblicua tiene un correlato directo en la aparición de fenómenos de asimetría y birrefringencia óptica que constituyen la base para el desarrollo de sensores optofluídicos de base fotónica.

Una ordenación periódica de unidades estructurales de distinto índice de refracción genera lo que se conoce como una estructura fotónica. Un tipo particular de estas estructuras se puede fabricar mediante el apilamiento periódico de capas de dos materiales de distinto índice de refracción. La forma del espectro de transmisión de este tipo de estructura (**Figura 10**) se caracteriza por una banda de reflexión discreta que se extiende en una zona determinada de longitudes de onda y, opcionalmente, un pico resonante. Este comportamiento óptico es equivalente al que es responsable del color de muchos animales, mariposas, ciertos escarabajos y otras estructuras biológicas. Las gafas tipo “espejo coloreado” que se utilizan en muchos equipamientos de deportes de nieve se basan en este mismo principio.

FIGURA 9

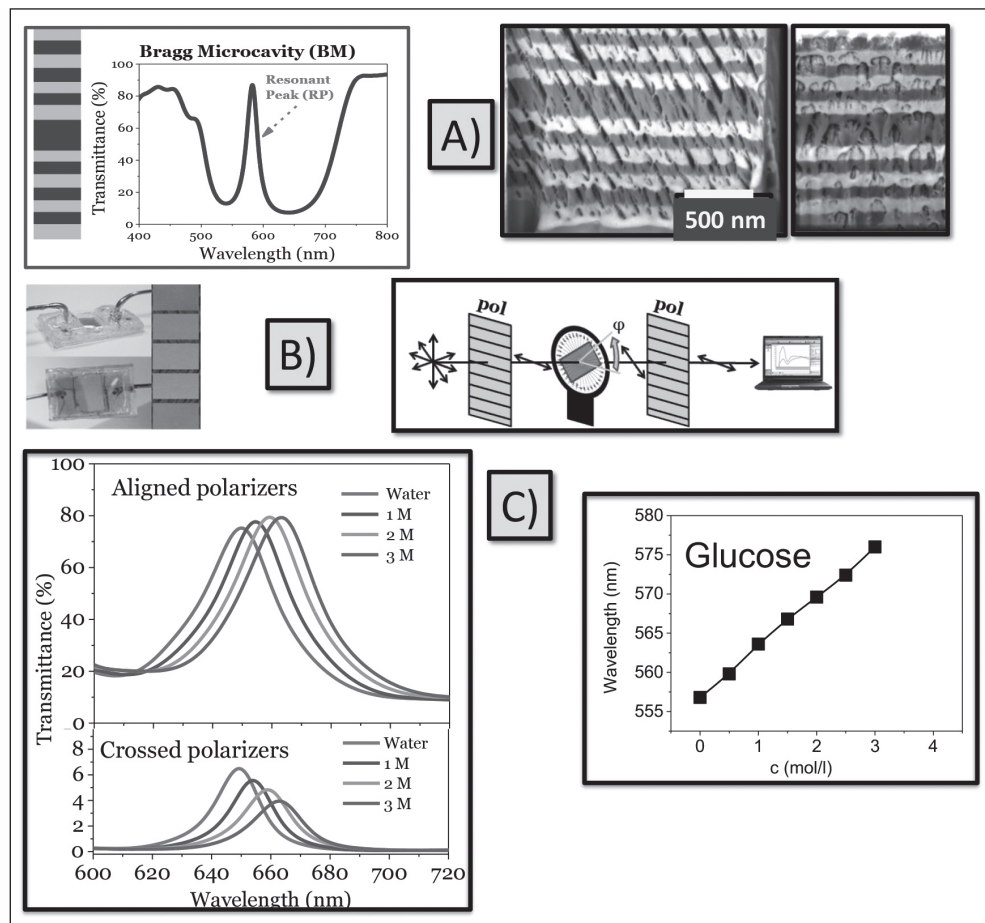
IZDA) IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE LA SUPERFICIE DE CAPAS DE TiO_2 Y SiO_2 PREPARADAS EN GEOMETRÍA OBLICUA PARA UN ÁNGULO CENTAL DE EVAPORACIÓN DE 85° , ASÍ COMO RESULTADO DE SU SIMULACIÓN USANDO MÉTODOS DE MONTE CARLO (IMÁGENES INSERTADAS). EN LA PARTE INFERIOR SE HAN COLOREADO Y UNIDO DENTRO UNA ÚNICA TRAMA AQUELLAS NANOCOLUMNAS QUE ESTÁN ASOCIADAS. ESTA MANERA DE OBSERVAR LAS IMÁGENES (EL TIPO DE “MIRADA” UTILIZADA) PONE EN EVIDENCIA QUE LA ASOCIACIÓN LATERAL ENTRE NANOCOLUMNAS OCURRE DE MANERA PREFERENTE A LO LARGO DE LA DIRECCIÓN PERPENDICULAR A LA LLEGADA DE ÁTOMOS DURANTE EL CRECIMIENTO. DRCHA) IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE CORTES TRANSVERSALES SEGÚN LAS DIRECCIONES Δ Y Π DEL ESQUEMA A FIN DE ILUSTRAR ESTA ASOCIACIÓN LATERAL DE NANOCOLUMNAS EN LA CAPA DE TiO_2 . (16)



Los sensores optofluídicos que tratamos en este punto consisten en un apilamiento de multicapas porosas de dos materiales de distintas propiedades ópticas, típicamente TiO_2 y SiO_2 que definen lo que se denomina una “microcavidad de Bragg”. Según se presenta en la Figura 10a), la microestructura de tales apilamientos preparados mediante evaporación en geometría oblicua conserva la porosidad de las capas individuales y presenta una anisotropía estructural que tiene un correlato directo en la aparición de una asimetría óptica singular. El uso de multicapas porosas como sensores optofluídicos se basa en los cambios ópticos que experimentan dichas estructuras cuando los poros se infiltran con el líquido a analizar. En el caso de estructuras fotónicas formadas por el apilamiento de capas preparadas en geometría oblicua, su anisotropía óptica les proporciona un comportamiento singular equivalente al de unos dispositivos ópticos denominados convertidores de polarización que tienen una respuesta óptica específica frente a la polarización de la luz. En el caso de las microcavidades de Bragg formadas por multicapas en geometría oblicua su respuesta singular frente a la luz polarizada varía con las características del líquido que se infiltra en sus poros, lo que permite la moni-

torización de disoluciones sin utilizar monocromadores ni elementos ópticos complejos (Figura 10c)) (17).

FIGURA 10
PRINCIPIO Y DESARROLLO DE SENSORES OPTOFLUÍDICOS BASADOS EN EL USO DE MULTICAPAS DE TiO_2 Y SiO_2 PREPARADAS EN GEOMETRÍA OBLICUA



Espectro de transmisión y sección transversal de las multicapas a lo largo de dos direcciones perpendiculares. El espectro de transmisión pone de manifiesto la presencia de un pico resonante muy estrecho y que puede utilizarse para caracterizar ópticamente el sistema. En las imágenes de microscopía de la derecha resulta aparente un grado elevado de porosidad, que puede alcanzar el 60% del volumen de la multicapa, y el hecho de que las nanocolumnas están asociadas lateralmente y, por lo tanto, tienen un comportamiento óptico anisotrópico.

Dispositivo para utilizar las multicapas como sensor optofluídico cuando se infiltra con un líquido problema y sistema de interrogación basado en el uso de dos polarizadores lineales colocados antes y después del dispositivo optofluídico.

Resultados del análisis optofluídicos de disoluciones de glucosa usando el dispositivo optofluídico descrito en B). Según se observa en el diagrama de la derecha, dependiendo de si los polarizadores lineales se orientan de forma paralela o perpendicular entre sí, el pico resonante aumenta de intensidad o disminuye con la concentración de glucosa en la disolución investigada. El seguimiento de la relación de estas intensidades permitiría prescindir del uso de un monocromador para el seguimiento de este experimento. (17)

F. EPÍLOGO Y OTRAS COSAS SUTILES

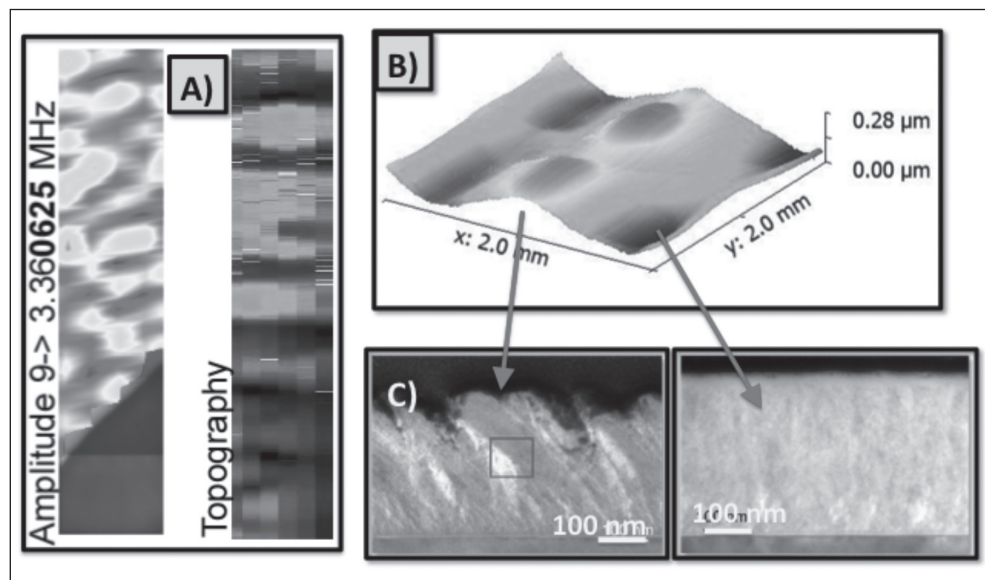
Aunque podríamos seguir exponiendo ejemplos y comentando relaciones entre procesado superficial, microestructura, propiedades y aplicaciones de estos sistemas de capas de geometría oblicua y otros sistemas relacionados, es preciso concluir esta exposición mencionando otros elementos sutiles que pueden manejarse en el procesado superficial de materiales. Desearía hacerlo con una idea común a todo desarrollo científico y técnico: si bien lo conocido y ya dominado puede ser muy amplio, lo desconocido y por descubrir es inmenso y, sobre todo, puede y debe ser el elemento básico que guíe nuestra curiosidad e interés. El vocablo alemán “Rausch”, además de su significado más directo de embriaguez, presenta otros como fiebre, ruido, frenesí, droga, vértigo o euforia. Un referente clásico de este significado amplio de “Rausch” es el Dios griego Dionisos, el Baco de los romanos, que representa a la perfección el entusiasmo que puede y debe generar el vértigo de lo nuevo, la diversión de la paradoja y la sorpresa y humildad renovada ante nuestros errores.

Todo ello está a nuestro alcance en el procesado superficial de materiales, esa disciplina mestiza y hasta cierto punto bastarda a la que me refería al principio de mi exposición. Cuando hablábamos del modelo de Thornton, mencionamos que la temperatura y la presión eran consideradas como parámetros básicos para controlar la microestructura de las capas crecidas mediante métodos de vacío y plasma. En el centro de mi presentación les he mostrado cómo la *geometría*, puede ser otro elemento determinante de control microestructural.

Déjenme terminar con una pregunta Dionisiaca: ¿Podemos modular la microestructura de las capas usando sonido? *Stanley Kubrick* en el film “2001 Una Odisea en el Espacio” utilizó las notas musicales de una composición de principios del siglo pasado: “Así habló Zaratustra” de *Ricardo Strauss* para representar el carácter abierto y evolutivo de toda empresa cultural. En trabajos recientes de nuestro laboratorio hemos mostrado que, efectivamente, el sonido, en forma de ondas acústicas superficiales, puede utilizarse para modificar la microestructura de las capas delgadas de geometría oblicua, permitiendo la generación de patrones (un nuevo orden extraído del caos inicial de las partículas evaporadas) en dimensiones de los cientos de micras (**Figura 11**). Las posibilidades de esta técnica están abiertas y cabe esperar que de ella se desprendan nuevas

posibilidades y estructuras novedosas que, en manos de artesanos expertos, den lugar a nuevas aplicaciones semejantes a las que he tenido el privilegio de compartir en este documento.

FIGURA 11
TOPOGRAFÍA DE CAPAS DELGADAS CRECIDAS MIENTRAS QUE EL SUSTRATO
SE ACTIVA CON ONDAS ACÚSTICAS SUPERFICIALES



Caracterización láser de la oscilación superficial inducida por las ondas acústicas (izquierda) y caracterización de la topografía final de la capa obtenida (derecha) donde resulta aparente que el espesor se modula lateralmente en función de la excitación acústica.

Representación de la topografía superficial mostrando la diferencia de espesor. Se observa la generación de módulos de espesor diferente en dimensiones del orden de 500 micras.

Sección transversal de las capas obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión para las regiones de mayor (izda) y menor (drcha) espesor. Estas imágenes muestran que el grado de compactación es mucho más elevado en las zonas de mínimo espesor.

G) AGRADECIMIENTOS

Termino con los agradecimientos a las personas e instituciones que han posibilitado que este discurso haya sido posible y que, en mi caso, no quisiera que fueran solo la

manifestación de un rito protocolario. A semejanza de Jasón y su viaje a Argos, el viaje a través de las capas de geometría oblicua solo ha sido posible con el concurso de unos argonautas de lujo:

Sin duda, los miembros actuales de mi grupo de investigación “Nanotecnología en Superficies y Plasmas”: Juan Pedro Espinós Manzorro, Profesor de Investigación del CSIC; José Cotrino Bautista, Catedrático de la Universidad de Sevilla; Francisco Yubero Valencia, Investigador Científico del CSIC; Ángel Barranco Quero, Investigador Científico del CSIC; Ana Isabel Borrás Martos, Científica Titular del CSIC; Alberto Palmero Acebedo, Científico Titular del CSIC; Víctor Rico Gavira, Titulado Superior del CSIC; Rafael Álvarez, contratado doctor en la USE; Ana Gómez Ramírez, contratada doctor en la USE; M^a Carmen López Santos contratada en la USE, Juan Ramón Sánchez Valencia, contratado Ramón y Cajal de la USE; Jorge Gil-Rostra, contratado en el CSIC.

Sin duda, los estudiantes de doctorado que han trabajado en este tema y que han seguido otros derroteros profesionales: Lola González García, Julián Parra-Barranco, Manuel Macías, Manuel Oliva o Aurelio García-Valenzuela y aquellos que siguen disfrutando o, según se vea, sufriendo con la investigación en nuestro grupo: Ester López, Paula Navascués o José Obrero

Aunque debo pedir excusas por no mencionar de forma explícita a los numerosísimos compañeros e investigadores con los que he tenido el privilegio de colaborar antes de embarcarme en la aventura de las capas en geometría oblicua, no quisiera dejar de hacer una mención explícita a los orígenes, a aquellos científicos y maestros de los que cogidos de la mano nos guiamos en el principio de nuestro trabajo, en mi caso en aspectos alejados de la Ingeniería de Superficies, pero que, sin duda, contribuyeron a estimular mi interés en el trabajo científico y a esculpir la voluntad y el rigor necesarios para el mismo. Reconozco aquí a los Profesores Guillermo Munuera, catedrático de la Universidad de Sevilla, y Javier Soria, Profesor de investigación del CSIC en el Instituto de Catálisis, que fueron directores de mi tesis doctoral en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC.

Concluyo con mi agradecimiento a las organizaciones e instituciones que han hecho posibles todos estos trabajos, primero al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, del que tuve el honor de ser director durante cuatro años y, sin duda, al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, donde he tenido el privilegio de servir en numerosas actividades y funciones, y la Universidad de Sevilla, donde serví como Profesor Adjunto al principio de mi carrera científica.

A todos ellos, personas e instituciones, mi reconocimiento por su apoyo y trabajo en común y a ustedes muchas gracias por su interés y paciencia.

REFERENCIAS

1. JORGE LOZANO. *Yuri Lotman, de la entropía a la explosión del sentido*. Revista de Occidente, Octubre 2018, n° 449, 73-81.
2. M. MACÍAS-MONTERO, A. BORRÁS, R. ÁLVAREZ, A.R. GONZÁLEZ-ELIPE. *Following the wetting of One-dimensional Photoactive surfaces*. Langmuir 2012, 28, 15047-15055.

3. A) K.T. COMPTON, I LANGMUIR. *Electrical discharges in gases. Part I. Survey of fundamental processes*. Reviews of Modern Physics 1930, 2, 123-242. B) I. LANGMUIR. *The interaction of electron and positive ion space charges in cathode sheaths*. Physical Review 1929, 33, 954-989. C) L. TONKS, I. LANGMUIR. *A general theory of the plasma of an arc*. Physical Review 1929, 34, 876-922.
4. J.A. THORNTON. *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings*. J Vac Sci Technol 1974, 11, 666-70.
5. K. KAEMPF. *K. Größe und Ursache der doppelbrechung in kundtschenspiegeln und erzeugung von doppelbrechung in metallspiegeln und durchzug*. Ann Phys 1905, 321, 308-333.
6. C. BERGHOLM. *Über doppelbrechung in kathodenzerstäubten metallsuchten*. Ann Phys 1913, 348, 1-23.
7. M.M. HAWKEYE, M.J. BRETT. *Glancing angle deposition: fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films*. J Vac Sci Technol A 2007, 25, 1317-35.
8. M.M. HAWKEYE, M.T. TASCHUK, M.J. BRETT. *Glancing angle deposition of thin films: engineering the nanoscale*. Wiley Series in Materials for Electronics & Optoelectronic Applications; 2014 [September 29].
9. A. LAKHTAKIA, R. MESSIER. *Sculptured thin films. Nanoengineered morphology and optics*. Bellingham, Washington, USA: SPIE Press; 2005.
10. I. HODGKINSON, Q.H. WU, J. HAZEL. *Empirical equations for the principal refractive indices and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide*. Appl Opt 1998; 37:2653-9.
11. A) B. TANTO, T. EYCK, T.M. LU. *A model for column angle evolution during oblique angle deposition*. J Appl Phys. 2010, 108, 026107. B) H. ZHU, W. CAO, G.K. LARSEN, R. TOOLE, Y. ZHAO. *Tilting angle of nanocolumnar films fabricated by oblique angle deposition*. J. Vac Sci Technol B 2012, 30, 030606. C) T. KARABACAK, G.C. WANG, T.M. LU. *Quasi-periodic nanostructures grown by oblique angle deposition*. J. Appl. Phys. 2003, 94, 7723-8.
12. R. ÁLVAREZ, C. LÓPEZ-SANTOS, J. PARRA-BARRANCO, V. RICO, A. BARRANCO, J. CONTRINO, A. R. GONZÁLEZ-ELIPE, A. PALMERO. *Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent rule*. J. Vac. Sci. Technol. B 2014, 32, 041802
13. A. BARRANCO, A. BORRÁS, A. R. GONZÁLEZ-ELIPE, A. PALMERO. *Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices*. Progress in Materials Science 2016, 76, 59-153
14. F.J. GARCÍA-GARCÍA, F. YUBERO, J.P. ESPINOS, A.R. GONZÁLEZ-ELIPE, R.M. LAMBERT, *Synthesis, characterization and performance of robust poison resistant ultrathin film yttrium stabilized zirconia and nickel anodes for application in solid electrolyte fuel cells*. J. Power Sources 2016, 324, 679-686.
15. ANTONIO MUÑOZ MOLINA. *El atrevimiento de mirar*. Galaxia Gutenberg, Barcelona 2012.
16. C. LÓPEZ-SANTOS, R. ÁLVAREZ, A. GARCÍA-VALENZUELA, V. RICO, M. LOEFFLER, A. R. GONZÁLEZ-ELIPE, A. PALMERO. *Nanocolumnar association and domain formation in porous thin films grown by evaporation at oblique angles*. Nanotechnology 2016, 27, 395702.
17. M. OLIVA-RAMÍREZ, A. BARRANCO, M. LÖFFLER, F. YUBERO, A. R. GONZÁLEZ-ELIPE. *Optofluidic Modulation of Self-Associated Nanostructural Units Forming Planar Bragg Microcavities*. ACS Nano 2016, 10, 1256.1264

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL ILMO. SR. D. JAVIER FERNÁNDEZ SANZ

*Académico Numerario,
en contestación al leído por*

*Ilmo. Sr. D. Agustín Rodríguez González-Elípe,
en el acto de su recepción como académico numerario,
celebrado el día 13 de febrero de 2020*

Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmas. e Ilmas. Autoridades y Representaciones, Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos.Sras. y Sres.:

Me cabe el honor y la satisfacción de dar la bienvenida, en nombre de la Real Academia Sevillana de Ciencias, al nuevo académico cuyo discurso de ingreso acabamos de tener el placer de escuchar.

El Dr. D. Agustín Rodríguez González-Elípe, se licenció en Química en la Universidad de Sevilla, iniciando su actividad investigadora en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, en Madrid, doctorándose en Química por la Universidad Complutense en 1979.

Tras realizar estancias postdoctorales en la Université Pierre et Marie Curie de Paris, y en la Universidad de Munich, se reincorporó al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en 1981. En 1983 regresó a la Universidad de Sevilla, donde ejerció como Profesor Titular hasta 1987. En 1988 se integró de nuevo en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, pasando a formar parte del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, primero como Investigador y, ya a partir de 1998, como Profesor de Investigación. Ha sido precisamente en este instituto mixto, integrado en el Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja, donde ha desplegado la parte sustancial de su carrera científica.

Tras una primera etapa dedicada al estudio de la reactividad de superficies y procesos catalíticos en fase heterogénea, su actividad científica evolucionó hacia el campo de los Materiales, en concreto hacia el de la Ciencia y Tecnología de Superficies.

La utilización de materiales cuya superficie ha sido procesada constituye una parte integrante de nuestra realidad cotidiana. Por ejemplo, el interior de nuestras casas está pintado o empapelado. Sus fachadas pueden estar encaladas o provistas de algún otro revestimiento, bien para protegerlas del calor o la humedad, o simplemente con fines decorativos. Son técnicas usadas desde tiempo inmemorial. De hecho, se da por sentado que las pirámides de Egipto estaban recubiertas por capas decorativas con una función, además, protectora.

Desde una perspectiva histórica, uno de los aspectos que más ha influido en el desarrollo de la humanidad ha radicado en las propiedades mecánicas de los materiales utilizados para fabricar sus utensilios y herramientas. En particular suresistencia y dureza.

La referencia escrita más antigua que se tiene sobre el endurecimiento de unmaterial mediante un tratamiento térmico se debe a Homero, quien, en el CantoIX de La Odisea, describe cómo Ulises y sus hombres endurecen una estaca deolivo exponiéndola a la acción del fuego. Esta será luego utilizada para cegar a Polifemo.

Los tratamientos superficiales para endurecer aleaciones metálicas, fundamentalmente hierros y aceros, también son conocidos desde antiguo. Fruto de un largo proceso de ensayo y error, se disponía de protocolos, algunosreferenciados en la Alta Edad Media, que utilizaban ingredientes de lo más variopinto, desde pezuñas y cuernos de animales hasta restos vegetales. Todosellos encaminados a aportar carbono y nitrógeno a la superficie del metal. Elprimer trabajo científico documentado sobre endurecimiento metalúrgico se debe al polifacético investigador francés René Antoine Ferchault de Réaumur, quien, en 1722, relacionó las propiedades del hierro con su contenido en carbono.

A pesar del enorme impacto del hierro y acero en la sociedad moderna, las técnicas para su endurecimiento siguieron basadas en procedimientos empíricos hasta bien entrado el siglo XX. A principios de la década de los 80, se tomó consciencia de que, debido a fenómenos tales como la corrosión, el desgaste y la fatiga, la gran mayoría de los materiales modificados se degradan y acaban fallando. Esta realidad impulsó el desarrollo de una nueva área interdisciplinar que se denominó Ingeniería de Superficies, la cual, unida al estudio de las propiedades de la superficie de los materiales, daría lugar al desarrollo de toda una serie de nuevas tecnologías preparadas para afrontar los retos del siglo XXI. Se trata, una vez más, de la comunión del binomio Ingeniería de Materiales - Ciencia de Materiales.

Hoy en día, el tratamiento de la superficie de los materiales es omnipresente. Sea para mejorar su tacto, su color, su brillo, su dureza, su resistencia a la corrosión, etc., no importa adonde dirijamos nuestra mirada vamos a encontrar un objeto cuya superficie ha sido modificada, ha sido adaptada a una necesidad, es, en definitiva, un producto de la ingeniería y tecnología de superficies.

Si nos atenemos a tratamientos de recubrimiento, podemos utilizar su espesor como criterio de evolución. Técnicas como el esmaltado o el estucado, conocidas desde antiguo, consisten, básicamente, en recubrir una superficie con una capa de material de cierto grosor, pongamos del orden del milímetro.

Un salto cualitativamente importante en el adelgazamiento de las capas protectoras ha sido la utilización de la galvanoplastia, que mediante la electrodeposición de un metal más o menos inerte, ha supuesto un importantísimo avance en la manufactura de utensilios de lo más variado. En particular, ha resultado decisiva en la lucha contra la corrosión. En este caso hablamos de recubrimientos de un espesor del orden de la micra.

Sin embargo, en las dos últimas décadas, ha habido un cambio de paradigma en el tratamiento de las superficies. Un cambio orientado hacia la utilización de procesos con mayor control, casi a escala atómica, que hacen uso de la deposición química o física a

partir de vapores, plasmas, haces de partículas, láseres, arcos pulsados, etc. Estamos hablando, por lo tanto, de la modificación superficial a escala nanométrica, incorporándose de este modo, en las superficies, propiedades que ahora reconocemos como pertenecientes a la nanociencia. O visto desde otro ángulo, estamos hablando de incorporar en las superficies las propiedades de nanomateriales.

En la actualidad, y siguiendo con el símil constructivo, los edificios más modernos, contruidos sobre un armazón de hormigón armado y cristal, están recubiertos por materiales funcionales de última generación con propiedades específicas que permiten, por ejemplo, controlar la transmisión de la luz solar, que pueden ser autolimpiables, o que pueden actuar como celdas fotovoltaicas y así ser capaces de generar una corriente eléctrica.

Se ha cambiado la paleta y el pincel por la fuente láser y el magnetrón. Se ha trocado el yunque y la bigornia por la deposición asistida mediante arco voltaico y la pulverización catódica. Si me permiten la licencia, retomando las palabras del Prof. González-Elipe, se trata de artesanía, artesanía pura donde los artesanos son científicos especializados en ciencia e ingeniería de superficies. Artesanía que permite desde elaborar el material para un implante de cadera, hasta fabricar los componentes electrónicos que utilizan los dispositivos móviles, verdadero tótem de la sociedad actual.

El Prof. González-Elipe ha centrado su actividad científica en el campo del procesamiento superficial de materiales, en particular en el uso de métodos de vacío y plasmas para la fabricación de recubrimientos y nano-estructuras soportadas, con aplicaciones varias, tales como sensores, dispositivos ópticos, recubrimientos especiales para el control del mojado, microfluidos con propiedades ópticas, materiales para celdas de combustible, celdas fotovoltaicas y otros problemas relacionados con el aprovechamiento energético.

Con más de 450 publicaciones científicas, y un índice H superior a 50, el Prof. González-Elipe, se ha convertido en un claro exponente de calidad científica a nivel nacional e internacional. Desde el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, del que fuera director en el periodo 1998-2001, ha sido el impulsor de las líneas de investigación sobre Tecnologías de Superficies que se desarrollan en dicho centro, compaginando dichas tareas con una intensa actividad docente en diversos cursos universitarios y de postgrado.

La larga lista de proyectos de investigación de los que ha sido responsable, sociedades científicas en las que ha participado, tesis doctorales y tesinas que ha dirigido, agencias de evaluación y paneles de expertos en los que ha intervenido, confirma de forma fehaciente el impacto y la relevancia del trabajo científico y académico del Prof. González-Elipe. Entre los varios premios que ha obtenido, voy destacar el premio a investigadores jóvenes que le otorgó la Real Academia Sevillana de Ciencias en el año 1990, lo cual viene a corroborar, una vez más, el acierto de esta institución en la concesión de sus premios.

Entre los retos tecnológicos actuales, aquellos relacionados con el aprovechamiento energético en condiciones menos lesivas para nuestro entorno constituyen una de las mayores preocupaciones de nuestra sociedad, preocupaciones con las que nuestra Academia debe estar, como de hecho lo está, en sintonía. Sin duda alguna, la ingeniería de materiales, y en particular de sus superficies, va a desempeñar un papel decisivo en los

avances que se van a producir en los próximos años. Sin duda alguna también, el ingreso como académico de número del Prof. González-Elípe va a aportar una visión experta, y va a significar una clara plusvalía.

Termino ya, en nombre de todos los miembros de la Academia y en el mío propio, dándote la bienvenida a esta casa, que ya es la tuya.

He dicho.