





Estudio de los parámetros de proyección térmica por plasma de blancos de TiO₂ usados en magnetron *sputtering*

Plasma Spray Parameters of TiO₂ Targets Used in Magnetron *Sputtering*

Daniela Jaramillo-Raquejo ¹,
Claudia Constanza Palacio-Espinosa ²,
y Hélène Ageorges ³

Recibido: 16 de abril de 2019
Aceptado: 23 de octubre de 2019

Cómo citar / How to cite

D. Jaramillo-Raquejo, C. C. Palacio-Espinosa, y H. Ageorges, “Estudio de los parámetros de proyección térmica por plasma de blancos de TiO₂ usados en magnetron *sputtering*”, *TecnoLógicas*, vol. 23, no. 47, pp. 137-157, 2020. <https://doi.org/10.22430/22565337.1320>



¹ MSc. en Física Aplicada, Grupo GEMA, Universidad EAFIT, Medellín-Colombia, djaram13@eafit.edu.co
² PhD. en Ciencias Materiales Cerámicos y Tratamiento de superficie, Grupo GEMA, Universidad EAFIT, Medellín-Colombia, cpalac12@eafit.edu.co
³ PhD. en Ingeniería de Procesos de Plasma, IRCER, UMR CNRS 7315, University of Limoges, Limoges-France, helene.ageorges@unilim.fr

Resumen

La síntesis de películas delgadas por pulverización catódica o *sputtering* requiere la utilización de blancos o targets, que actúan como los materiales a partir de los cuales se elaboran los recubrimientos. Este trabajo está enfocado en la implementación del proceso de proyección térmica por plasma atmosférico para la fabricación de blancos de TiO₂, que posteriormente puedan emplearse en la deposición de recubrimientos de TiO₂ por magnetron *sputtering*. Se partió de tres polvos de TiO₂ comerciales de la marca Oerlikon Metco, los cuales fueron proyectados mediante diferentes parámetros de proyección para evaluar su efecto en la microestructura (porcentaje de poros y grietas en sección transversal) de los blancos de TiO₂ obtenidos. Los blancos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido y procesamiento de imágenes y utilizados en algunas pruebas de deposición *sputtering* para estimar la tasa de deposición. Los resultados permitieron identificar las variables que tienen un efecto más significativo sobre la microestructura de los blancos. En orden decreciente a la magnitud del efecto, estas variables son: la relación de gases generadores de plasma, la distancia de proyección, el flujo del gas de arrastre, la corriente en el arco eléctrico y la distribución de tamaños de partícula de la materia prima. Los porcentajes de defectos microestructurales encontrados durante la ejecución de las pruebas variaron entre $0.41 \pm 0.30 \%$ y $6.80 \pm 2.03 \%$, rango que demuestra la importancia que puede llegar a tener el control de los parámetros de proyección en la fabricación de blancos mediante esta técnica.

Palabras clave

Proyección por plasma atmosférico, fabricación de blancos, *sputtering*, porosidad, rutilo.

Abstract

The synthesis of thin films by sputtering requires the use of targets, which act as materials from which the coatings are made. This work is focused on the implementation of Atmospheric Plasma Spray (APS) for manufacturing TiO₂ targets that can later be used in the deposition of TiO₂ coatings by magnetron sputtering. Three commercial TiO₂ powders, produced by Oerlikon Metco, were sprayed using different spray parameters to evaluate their effect on the microstructure (percentage of pores and cracks on the cross section) of the obtained TiO₂ targets. The targets were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and image processing and used in sputtering deposition tests to estimate the deposition rate. The results enabled us to identify the variables with the most significant effect on the targets' microstructure (in a decreasing order in terms of magnitude of the effect): ratio of plasma generating gases, stand-off distance, carrier gas flow rate, current in the electric arc, and particle size distribution of the raw material. The percentages of microstructural defects found during the tests ranged between $0.41 \pm 0.30 \%$ and $6.80 \pm 2.03 \%$, which demonstrates the importance of controlling spray parameters in the manufacture of targets by this technique.

Keywords

Atmospheric Plasma Spray, target manufacturing, sputtering, porosity, rutile.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de deposición pueden hacer uso de blancos cerámicos o metálicos, lo que determina las técnicas de fabricación de blancos a utilizar. Como se ha mencionado, actualmente, en la literatura científica se reconoce la importancia de estudiar el tipo de procesamiento que hayan sufrido los blancos durante su fabricación, pues de esto dependen finalmente sus características [1], [2]. Algunas de las técnicas de fabricación de blancos reportadas en la literatura son:

- Prensado: en caliente [3], [4], en frío [5], isostático en caliente [6] y en frío [7];
- Síntesis autopropagada a alta temperatura (*Self-propagating High-temperature Synthesis*, SHS) [8], [9];
- Proyección térmica por plasma [10];
- Sinterizado: convencional [11]-[14], por corriente eléctrica (*spark sintering*), sinterizado suelto (*loose sintering*) [15];
- Fundición por inducción, por arco eléctrico y por haz de electrones [16];
- Coprecipitación [16].

En comparación a las técnicas más utilizadas para fabricar blancos, basadas en la compactación y sinterización de material particulado, la técnica de proyección térmica por plasma ofrece, en principio, la virtud de lograr materiales más densos y reproducibles [17], por lo cual resulta estratégico adelantar investigaciones en torno al tema de la síntesis de blancos mediante técnicas basadas en plasma.

La proyección térmica comprende un grupo de técnicas de deposición, en las cuales el material de partida, metálico o no metálico, es depositado en una condición fundida o semifundida sobre un sustrato, para formar la capa gruesa. La clasificación de este grupo de técnicas responde a: i) el ambiente en el que se lleve

a cabo el depósito, que puede ser en vacío, a bajas presiones o a presión atmosférica —en esta última categoría se encuentra la técnica APS (*Atmospheric Plasma Spraying*)— y ii) cómo se provee la energía para fundir el material. La primera categoría corresponde a las técnicas en las que la energía es proveída por combustión, en la segunda, por la disipación de energía eléctrica que crea plasma y en la tercera por medio de gases a altas presiones.

El sistema de proyección térmica por plasma consta de una pistola, antorcha o cañón de plasma que contiene un cátodo cónico dentro de un ánodo cilíndrico, que se extiende más allá del cátodo y forma una boquilla en su extremo (Fig. 1). Además de la circulación de agua para la refrigeración de los electrodos, por la pistola circulan gases, que son los que participan en la formación del plasma —primario (generalmente Ar) y secundario (H o He)—.

En este proceso, se ionizan cuando se sostiene un arco eléctrico entre los electrodos, con el paso de una corriente de elevada intensidad, con un potencial de 50 V, aproximadamente. Las temperaturas y velocidades que alcanza el plasma en la boquilla son de hasta 15 000 °C y 600 m/s.

El material a proyectar es inyectado cerca a la boquilla de forma radial o perpendicular al eje del plasma mediante el uso de un gas de arrastre (por ejemplo, Ar) y es proyectado en estado fundido o semifundido hacia el sustrato que se encuentra a una cierta distancia de proyección, para formar el recubrimiento [18].

Los parámetros de la técnica APS que afectan las propiedades de los recubrimientos gruesos o blancos son:

—Variables de la pistola: tipo de pistola (por ejemplo, de uno o varios cátodos), erosión y diseño de la boquilla (*laminar vs. espiral*), tipo de inyección del polvo (*radial o axial*), ángulo del inyector de polvo, flujo del agua de enfriamiento;

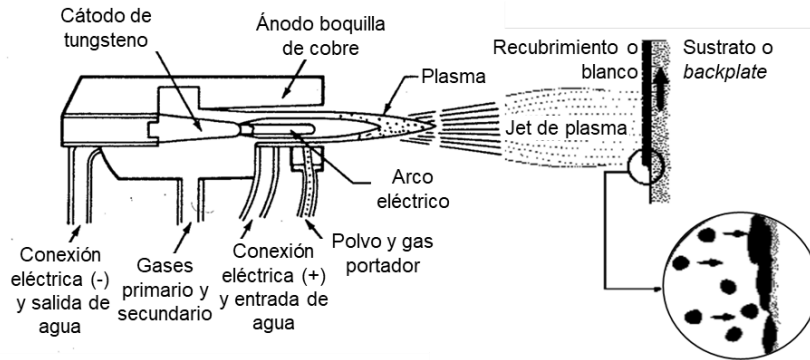


Fig. 1. Esquema de la técnica APS. Fuente: elaboración propia.

—Variables de formación del plasma: ratas de flujo del gas primario y secundario, tipos de gas primario y secundario, corriente del arco, atmósfera, presión, humedad, etc.;

—Variables de la materia prima:

composición y humedad, distribución de tamaños de partícula y morfología, rata de alimentación, localización del inyector;

—Variables de proyección: material, temperatura, pretratamiento, limpieza, propiedades del sustrato, velocidad y trayectoria del robot distancia de proyección, entrenamiento y atención del operador [19].

Por otro lado, algunas de las características de los blancos que afectan los procesos de deposición por PAPVD (*Plasma Assisted Physical Vapor Deposition*) son:

—El espesor del blanco, su resistividad eléctrica y pureza, los cuales son determinantes para su vida útil y la resistividad que pueda alcanzar la película delgada a obtener a partir de este [20];

—La microestructura superficial del blanco está relacionada con la homogeneidad del recubrimiento [21];

—Tamaños de grano promedio grandes (mayores a 50 μm), combinados con distancias blanco-sustrato pequeñas (alrededor de 5 cm), pueden conducir a desprendimientos del blanco y afectar la homogeneidad de los recubrimientos [20], entre otros.

De acuerdo con lo anterior, para avanzar en la producción de

recubrimientos de mayor calidad, se han adelantado estudios, principalmente sobre el efecto que tienen los parámetros de la técnica APS en las características de los recubrimientos gruesos (o blancos) de TiO₂, fabricados con esta técnica. Sin embargo, no se encuentran reportes de diseños de experimentos que describan de manera sistemática el efecto de los parámetros de fabricación sobre alguna característica específica de los recubrimientos de TiO₂.

En razón a esto, en este trabajo se presenta un estudio basado en un diseño Box-Behnken, que permite obtener un mapeo sobre el porcentaje de defectos microestructurales de los recubrimientos, en función de algunos de los parámetros de la técnica APS.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materia prima

Para la fabricación de los blancos de prueba se utilizaron polvos de óxidos de titanio, referencia Metco 6231A, Metco 102 y Amdry 6510 de la marca Oerlikon Metco, Suiza, comercializados como materia prima para proyección térmica de recubrimientos con alta resistencia al desgaste, conductivos eléctricamente, lubricantes en seco y decorativos. La Tabla 1 contiene algunas de las características reportadas por los proveedores para cada uno de los polvos empleados [22].

Tabla 1. Materia prima: codificación, DTP, morfología de las partículas y composición
Fuente: elaboración propia.

Referencia	-d ₁₀ +d ₉₀ [μm] (tipo de PSD)	Síntesis (morfología)	Composición
Metco 6231A	-105 +32 (micrométrica)	Sinterizadas (esferoidales)	TiO _{1.7} (99 % p/p)
Metco 102	-45 +11 (micrométrica)	Fundidas (angulares)	TiO _{1.9} (99 % p/p)
Amdry 6510	-106 +38 (micrométrica)	Fundidas (angulares)	TiO _{1.9} (99 % p/p)

Estos tres polvos fueron adquiridos con el fin de que, en cada evaluación de los parámetros de la materia prima, se utilizaran dos polvos cuyas características fueran iguales, excepto por aquella en evaluación, y así identificar el efecto del cambio de dicha característica.

Por ejemplo, el polvo Metco 6231A tiene una distribución de tamaños de partícula (PSD, *Particle Size Distribution*) similar a la del polvo Amdry 6510; estos dos se procesaron bajo las mismas condiciones y, asimismo, se evaluó el efecto de variar la composición y morfología de las partículas en las propiedades de los blancos.

2.2 Prueba de conceptos

Para fabricar blancos de TiO₂ por APS, se emplearon sustratos precalentados a 300 °C de acero al carbono 1037 con rugosidad promedio $7.76 \pm 0.81 \mu\text{m}$, preparados por chorro de arena F36 (d₅₀ 0.18 mm) y una granalladora automatizada. Durante la proyección APS, se empleó: un alimentador de polvos de lazo abierto Praxair M1264; un porta muestras cilíndrico ubicado al frente de la pistola de proyección y refrigerado con aire comprimido; un banco de proyección Sultz Metco MultiCoat, equipado con una pistola de plasma a presión atmosférica del tipo F4MB, alimentado por una fuente eléctrica TrisStar IPS-1000 y controlado por una unidad Spray Controller MultiCoat Operator's Desk; y un pirómetro infrarrojo monocromático Ircon minIRT, utilizado

para supervisar la temperatura de las muestras durante las proyecciones.

Las pruebas que permitieron determinar el efecto en las propiedades de los blancos fabricados por APS, cuando varían algunos parámetros de la técnica, se resumen en la Tabla 2.

Los parámetros presentados en esta tabla, se escogieron con base en experiencias preliminares [23] y los rangos de valores reportados en la literatura para la proyección de TiO₂. [24]-[28]. Cada fila contiene la información de dos experimentos. En la primera columna, está el parámetro que se quería evaluar con la realización de los dos experimentos, y, en la segunda columna, las unidades. En las columnas tercera y cuarta, se encuentran los dos valores que tomó el parámetro en evaluación, y en la última columna, la información sobre las demás condiciones de evaluación que se mantuvieron fijas en cada par de experimentos como la corriente, la distancia de proyección, la relación de gases primario/secundario (Ar/H₂) y demás parámetros de la técnica APS (PF_{APS}); estos se presentan en la Tabla 3.

Por ejemplo, en la evaluación del efecto de la PSD de la materia prima, se utilizaron dos polvos, uno con una PSD de -45 +11 μm y otro con una PSD de -106 +38 μm, y se fijaron las demás condiciones de fabricación en 600 A en el arco eléctrico, 46/14 como relación de gases formadores del plasma, 70 mm de distancia de proyección y las condiciones fijas (PF_{APS}) presentadas en la Tabla 3.

Tabla 2. Parámetros experimentales evaluados del proceso APS

Fuente: elaboración propia.

Parámetro	Unidad	Variación del parámetro	Condición de evaluación
PSD	μm	-45 +11 → - 106 +38	600 A, 46/14, 70 mm, PF _{APS}
Flujo del gas de arrastre	L/min	3 → 5	525 A, 50/10, 100 mm, PF _{APS}
Relación Ar/H ₂	L/min / L/min	60/00 → 40/20	400 A y 650 A, 100 mm, PF _{APS} 525 A, 70 mm y 130 mm PF _{APS}
Distancia de proyección	mm	40 → 70	600 A, 46/14, PF _{APS}
		70 → 130	525 A, 40/20, PF _{APS}
Corriente	A	400 → 650	50/10, 70 mm, PF _{APS}
			40/20, 100 mm, PF _{APS}

Tabla 3. Parámetros experimentales fijos en las proyecciones APS (PF_{APS})

Fuente: elaboración propia.

Parámetro	Unidad	Valor
Movimiento porta muestras	-	164 rpm y 24 mm/s lineales
Inyección del polvo al jet	-	externa y radial a 7 mm del jet
Tasa de alimentación	g/min	33.7 ± 3.3
PSD (-d ₁₀ +d ₉₀)	μm	-45 +11 (Metco 102)
Flujo del gas de arrastre	L/min	5
Flujo total de gases Ar+H ₂	L/min	60
Diámetro de la boquilla	mm	6
Tiempo de proyección	min	5
Relación Ar/H ₂	%	66.7 (40/20)
Distancia de proyección	mm	100
Corriente	A	600

2.3 Diseño Box-Benken

Con base en los resultados de las pruebas de conceptos expuestas más adelante, se seleccionaron los parámetros y niveles que se presentan en la Tabla 4, para hacer un análisis estadístico de sus efectos. objetivo, se requirieron experimentos adicionales, los cuales se muestran en la Tabla 5, en la que se indica la codificación asignada aleatoriamente a cada experimento. En cada prueba, aquellos parámetros no indicados en la Tabla 5 fueron fijados como en la prueba de conceptos, PF_{APS} (Tabla 3).

2.4 Caracterización de los blancos

Las propiedades evaluadas a los blancos fueron: la homogeneidad de la microestructura, específicamente el porcentaje de poros y grietas en sección transversal, y la composición en fases cristalinas. Se utilizó un microscopio SEM (*Scanning Electron Microscopy*) modelo JEOL JSM-7400F, para obtener micrografías de los defectos microestructurales y un difractor modelo X'Pert PANalytical Empyrean Series II, para coleccionar los patrones XRD (*X-ray diffraction*), que posteriormente fueron analizados con el programa X'Pert HighScore Plus para ser comparados con los patrones de difracción de referencia de la base de datos ICSD.

Tabla 4. Parámetros y niveles seleccionados para el diseño Box-Behnken
Fuente: elaboración propia.

Factor	Unidades	Nivel inferior	Nivel central	Nivel superior
Distancia de proyección	mm	70	100	130
Corriente	A	400	525	650
Porcentaje de Ar	%	66.7 (40/20)	83.3 (50/10)	100.0 (60/00)

Tabla 5. Diseño Box-Behnken. Fuente: elaboración propia.

Codificación	Distancia [mm]	Corriente [A]	Ar/H ₂ [%]
Ti77	100	400	100
Ti82	130	525	100
Ti86	70	525	100
Ti79	100	650	100
Ti81	130	400	83.3
Ti10	70	400	83.3
Ti11	100	400	66.7
Ti12	130	525	66.7
Ti7	70	525	66.7
Ti80	130	650	83.3
Ti9	70	650	83.3
Ti5	100	650	66.7
Ti4	100	525	83.3
Ti13	100	525	83.3
Ti90	100	525	83.3

Para la ejecución de los ensayos de caracterización, los blancos se cortaron con una cortadora Buehler Isomet 5000 y disco Buehler 15 HC. Con el fin de tomar las micrografías, se embebieron las piezas cortadas en resina y se pulieron las secciones transversales hasta alcanzar un acabado espejo, con base en las recomendaciones de la norma ASTM E1920-03 [29]; adicionalmente, previo a los ensayos de SEM, se preconditionaron las superficies con carbono en un Metalizador Baltec SCD 050.

El porcentaje de defectos, grietas y poros, sin incluir impurezas, se determinó gracias a la cuantificación de los pixeles negros en 15 micrografías binarizadas de la sección transversal de cada blanco, con la ayuda del programa para el procesamiento de imágenes, ImageJ, y con

base en el límite mínimo de tamaño de defectos detectables sugerido por la norma ASTM E2109-01 [30] y las experiencias preliminares reportadas en la literatura [31]-[33].

Algunos ensayos de caracterización complementarios consistieron en difracción láser de los polvos, para determinar la PSD de las materias primas mediante un equipo Mastersizer 2000 E, con agua como medio dispersante y accesorio Hydro 2000(MU) A.

2.5 Fabricación de películas delgadas

Los parámetros utilizados en los ensayos de pulverización, que permitieron determinar la velocidad de deposición de los blancos, se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros experimentales para las pulverizaciones de los blancos fabricados
Fuente: elaboración propia.

Parámetro	Unidad	Valor
Potencia	W	200
Presión de trabajo	mTorr	5
Vacío de fondo	Torr	7×10 ⁻⁶
Flujo de Argón	sccm	20
Distancia de pulverización	Cm	8
Tiempo de pulverización	Horas	1
Temperatura de sustrato	°C	22

Se hicieron mediciones topográficas por _{AFM} (*Atomic Force Microscopy*) con un barrido de casi 50 μm de los escalones, mediante los cuales se midió el espesor de las películas delgadas depositadas a partir de los blancos con los menores porcentajes de defectos fabricados por APS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis de los resultados de las pruebas experimentales que permiten evaluar la influencia de las variables de la técnica APS en la microestructura de los blancos obtenidos se presentan a continuación. Conforme se llevaron a cabo los análisis, se identificaron los parámetros que afectan en mayor medida aquellas características de los blancos vigiladas durante las pruebas; así, se obtuvieron blancos aptos para procesos de *sputtering*.

3.1 Distribución de tamaños de partícula

La evaluación del efecto de la PSD de la materia prima en el porcentaje de defectos de los blancos se hizo con base en dos experimentos. En cada uno, se proyectó un polvo de TiO_{1.9} con una PSD particular usando un flujo del gas de arrastre de 5 L/min, una corriente de 600 A, una relación de gases primario/secundario 46/16, una distancia de proyección de 70 mm y los demás parámetros fijos que se describen en la metodología como PF_{APS}.

La Fig. 2 presenta imágenes SEM de la sección transversal de los blancos; en cada micrografía, se indica, en la parte superior, la PSD de la materia prima y, en la parte inferior, el porcentaje de defectos obtenido.

La microestructura de los blancos se compone del material proyectado (material gris claro en las micrografías), impurezas que se presentan en forma de lamelas o partículas semifundidas (puntos y líneas curvas blancas) y defectos en forma de grietas y poros globulares e irregulares (zonas grises oscuras).

El efecto de la variación de la PSD, de -45 +11 μm a -106 +38 μm, consistió en la disminución del porcentaje de defectos con el aumento de la PSD. En la literatura, se reporta la obtención de microestructuras más homogéneas, con la utilización de PSD angostas y tamaños de partícula promedio (AvPS, *Average Particle Size*) finas [19], [34]; sin embargo, al parecer, la combinación de parámetros fijos utilizados opacó este efecto reportado en la literatura.

Por ejemplo, el flujo del gas de arrastre de la materia prima pudo haber causado que las partículas del polvo Metco 102 (AvPS de 32 μm), el cual tiene un AvPS menor en comparación con el polvo Metco 6231A (AvPS de 85 μm), no pudieran entrar al jet de plasma para que se diera una transferencia de calor entre ellas y el jet y se fundieran lo suficiente en su camino de 70 mm hacia el sustrato. Esto podría explicar la generación de grietas y poros por la formación del recubrimiento con partículas semifundidas. Por otra

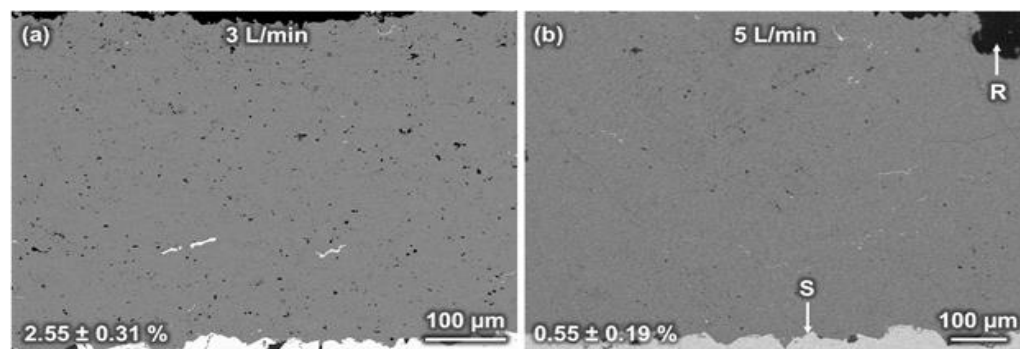
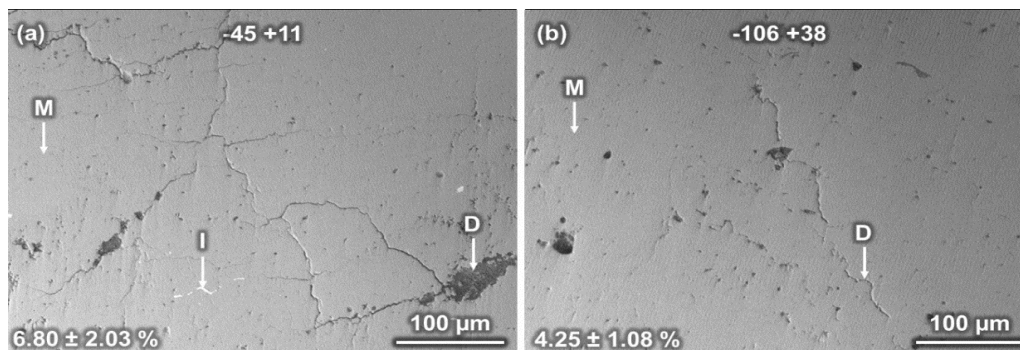
parte, las partículas del polvo Metco 6231^a, posiblemente, lograron entrar en el jet de plasma y fundirse totalmente en la distancia de proyección utilizada, como para formar una microestructura densa y con menor porcentaje de defectos.

3.2 Flujo del gas de arrastre

La Fig. 3 presenta imágenes SEM de la sección transversal de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 proyectado sobre sustratos circulares, ubicados en un porta muestras giratorio y utilizando diferentes flujos del gas de arrastre 5 y 3 L/min. Los demás parámetros de proyección se fijaron en: 525 A de corriente, relación de gases primario/secundario (Ar/H_2) de 50/10, distancia de proyección 100 mm y los parámetros PF_{APS} descritos en la metodología. En las micrografías, el

Sustrato (S) se identifica en color gris claro en la parte inferior y la Resina (R) en color negro en la parte superior.

Se encontró que el porcentaje de defectos disminuyó con el aumento del flujo del gas de arrastre de las partículas de 3 a 5 L/min. Cuando el flujo es 3 L/min, las partículas de polvo no alcanzan a ingresar al jet de plasma y llegan al sustrato por encima del eje de proyección; en razón a esto, cuando se usa 3 L/min, una menor cantidad de partículas pueden ser arrastradas por el jet hasta el sustrato para apilarse y el espesor de este blanco es $620 \pm 97 \mu\text{m}$. Sin embargo, cuando se usa 5 L/min, las partículas ingresan más al jet y llegan al sustrato casi sobre el eje de proyección, lo que deriva en una menor pérdida de partículas en la formación del blanco, cuyo espesor es $689 \pm 25 \mu\text{m}$.



Las desviaciones de las medidas de espesor dan cuenta de la rugosidad de cada uno de los blancos.

3.3 Proporción entre el gas primario y secundario

Con el objetivo de identificar el efecto sobre la microestructura de los blancos, de alcanzar menores temperaturas de las partículas durante las proyecciones, se practicaron pruebas en las que se utilizó solo Ar (60/00 Ar/ H_2) como gas generador del plasma. Una vez descartada la ocurrencia de obstrucciones durante la inyección de los polvos al jet de plasma, se encontró que no se forman espesores considerables de material, independientemente de la corriente en el arco eléctrico y la distancia de proyección utilizadas.

La Fig. 4 presenta imágenes SEM de blancos fabricados con 5 L/min de flujo del gas de arrastre, 650 A de corriente, 100 mm de distancia de proyección y los demás parámetros PF_{APS} descritos en la metodología y con una relación de gases primario/secundario (Ar/ H_2) de 40/20 y 60/00, los cuales presentan espesores de $708 \pm 40 \mu\text{m}$ y $41 \pm 5 \mu\text{m}$, respectivamente.

Así mismo, la Fig. 5 presenta imágenes SEM de blancos fabricados con las mismas relaciones de gases primario/secundario, 40/20 y 60/00, y flujo del gas de arrastre, pero con una corriente de 525 A y una distancia de proyección de 70 mm, cuyos espesores son $902 \pm 71 \mu\text{m}$ y $14 \pm 2 \mu\text{m}$, respectivamente.

Cuando se usó un alto contenido de gas secundario (40/20), es decir, un jet de plasma de alta entalpía, la formación de blancos muy agrietados se debió posiblemente a que las partículas chocaron con el sustrato, con temperaturas y momentos muy altos, que finalmente propiciaron la formación de poros y esfuerzos, que se liberaron en forma de grietas después del enfriamiento (Fig. 5a).

Por otro lado, la formación de blancos de poco espesor, cuando no se usó gas secundario (60/00), es decir, un jet de plasma de baja entalpía, se debió posiblemente a que las partículas chocaron con el sustrato, sin la temperatura suficiente para apilarse (Fig. 5b). Algunas señales de lo anterior son las temperaturas máximas que alcanzaron los sustratos durante las proyecciones, 250 °C para el experimento sin gas secundario y 500 °C para el experimento con gas secundario.

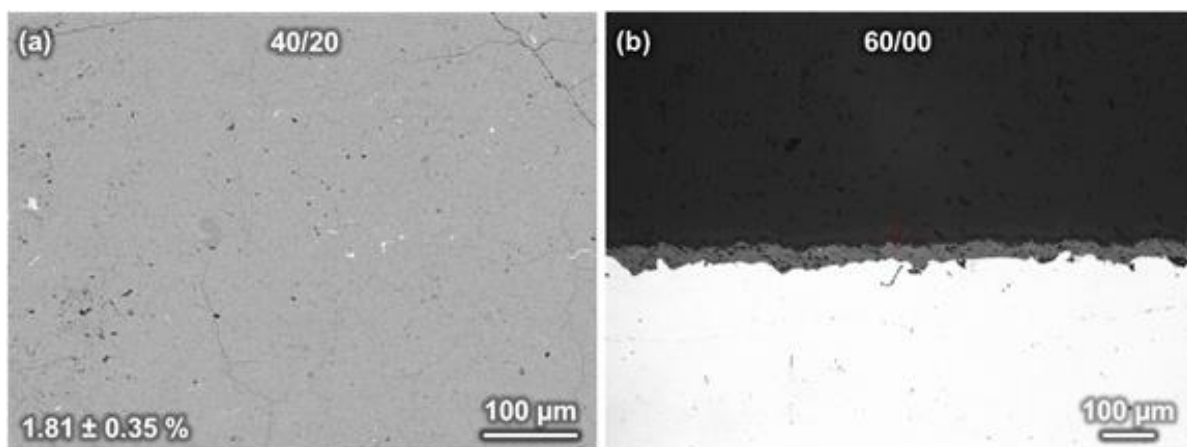


Fig. 4. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 100 mm usando 650 A y diferentes relaciones de gases primario/secundario a (a) 200X y (b) 100X

Fuente: elaboración propia.

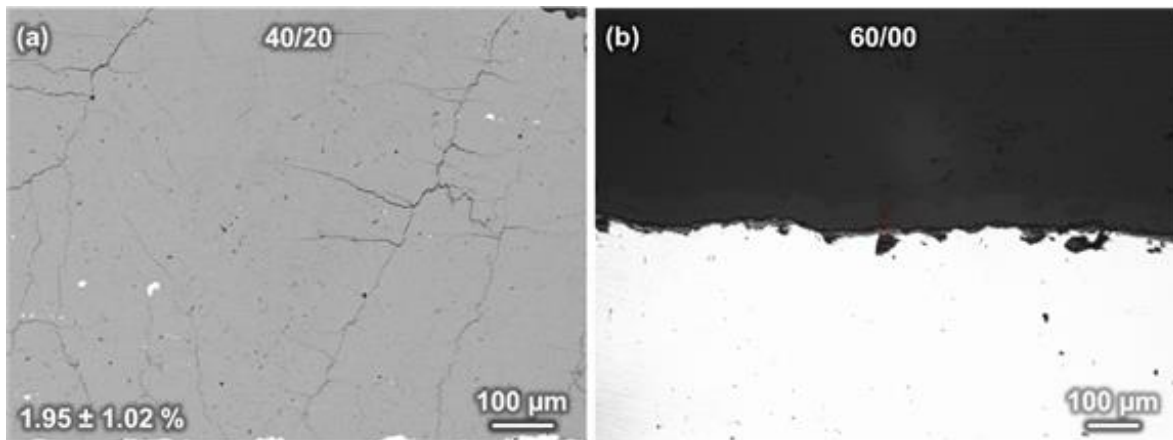


Fig. 5. Micrográficas de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 70 mm usando 525 A y diferentes relaciones de gases primario/secundario a (a) 130X y (b) 100X
Fuente: elaboración propia.

3.4 Corriente en el arco eléctrico

Se reporta en la literatura que, en el rango de corrientes de 300 a 600 A, el aumento de la corriente conduce a un aumento lineal de la entalpía del plasma, que a su vez aumenta la temperatura y la velocidad que estas pueden alcanzar [19], [35]. Con el objetivo de identificar el efecto de aumentar la corriente de 400 a 650 A en el porcentaje de defectos de los blancos, se adelantaron dos pares de experimentos. En el primer par, se utilizó una relación de gases generadores de plasma de 50/10 y distancia de proyección de 70 mm (Fig. 6) y, en el segundo, una relación 40/20 y distancia 100 mm (Fig. 7).

En los cuatro experimentos se inyectó el polvo Metco 102, con un flujo y el gas de arrastre de 5 L/min, y se utilizaron los demás parámetros fijos PF_{APS}. En el primer par, se encontró que el aumento de la corriente condujo a la obtención de un porcentaje de defectos de 0.41 ± 0.30 %.

Este es pequeño respecto a los porcentajes de defectos presentados en ítems anteriores, posiblemente, porque la baja entalpía, a causa de la utilización de un porcentaje bajo de gas secundario, junto con el uso de una baja corriente (400 A), condujo a una menor fundición de las partículas y generación de grietas y poros,

en comparación al experimento en el que se utilizó una mayor corriente (650 A), que aumentó la transferencia de calor a las partículas y generó una microestructura más densa con menos poros y grietas.

Sin embargo, cuando se utilizó una mayor distancia y porcentaje de gas secundario 40/20, se obtuvo un menor porcentaje de defectos que cuando se utilizó 400 A en vez de 650 A. Esto se debe, posiblemente, a que la alta entalpía, a causa de la utilización de un porcentaje alto de gas secundario, junto con el uso de una alta corriente (650 A), dificultó la entrada de las partículas al jet de plasma de alto momento, lo que derivó en una menor fundición de las partículas y en la generación de grietas y poros, en comparación con el experimento en el que se utilizó una menor corriente (400 A), que permitió la entrada de las partículas y su fundición, lo que generó una microestructura con una menor presencia de grietas.

La identificación de un efecto contrario con la utilización de parámetros fijos diferentes resalta la importancia del efecto combinado del parámetro en evaluación con los parámetros fijados en cada experimento.

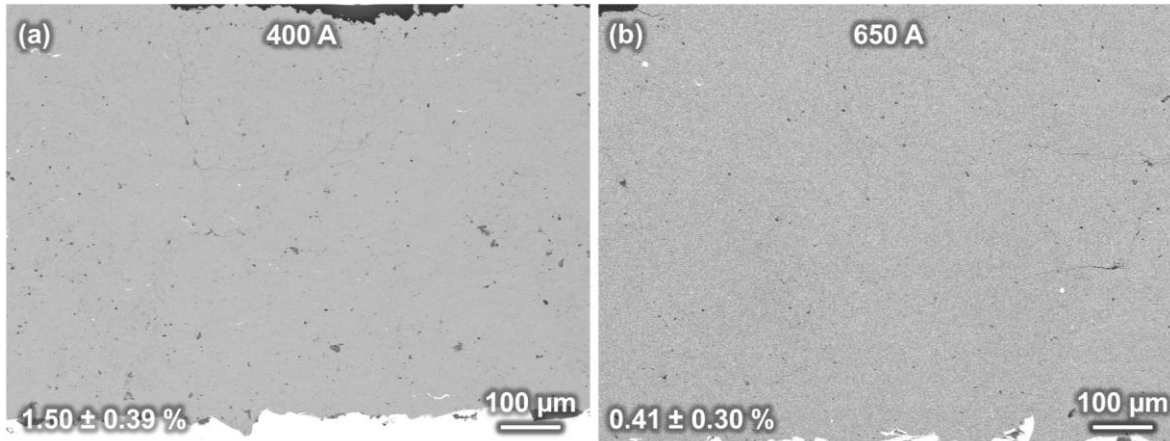


Fig. 6. Micrografías a 130X de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 70 mm usando una relación de 50/10 y diferentes corrientes en el arco eléctrico
Fuente: elaboración propia.

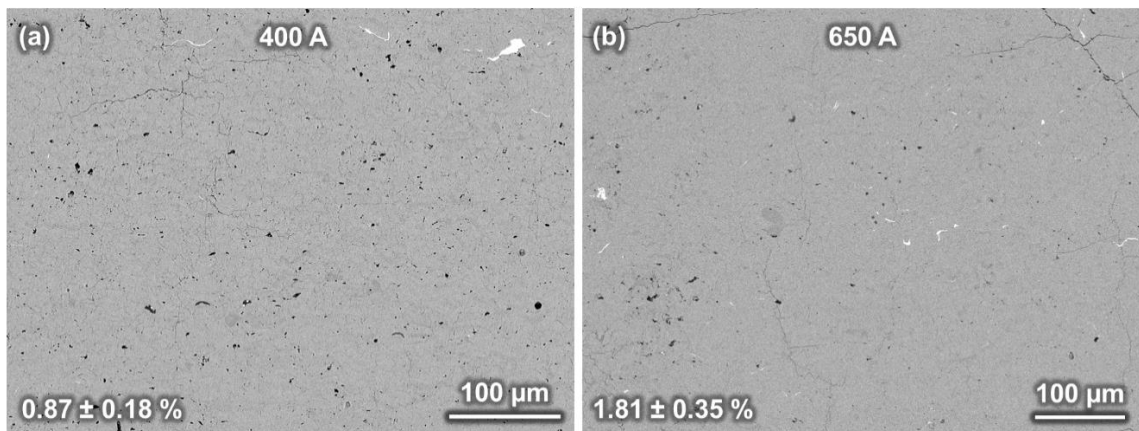


Fig. 7. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados a una distancia de 100 mm usando una relación de 40/20 y diferentes corrientes eléctricas a (a) 250X y (b) 200X
Fuente: elaboración propia.

3.5 Distancia de proyección

En la identificación del efecto de la distancia de proyección se utilizaron distancias de 40, 70 y 130 mm. Se encontró que, al usar una corriente de 600 A y una relación de gases 46/14 (Fig. 8), una distancia de 40 mm solo condujo a la modificación superficial de la superficie del sustrato (espesor de material proyectado nulo), posiblemente, porque la zona más

caliente del jet alcanzaba la superficie y la calcinaba; pero, a una distancia de 70 mm, las partículas lograban apilarse. Por otra parte, al aumentar la distancia de proyección de 70 a 130 mm (Fig. 9) y usar una corriente de 525 A y una relación de gases de 40/20, disminuye el porcentaje de defectos de $1.95 \pm 1.02 \%$ a $0.94 \pm 0.41 \%$.

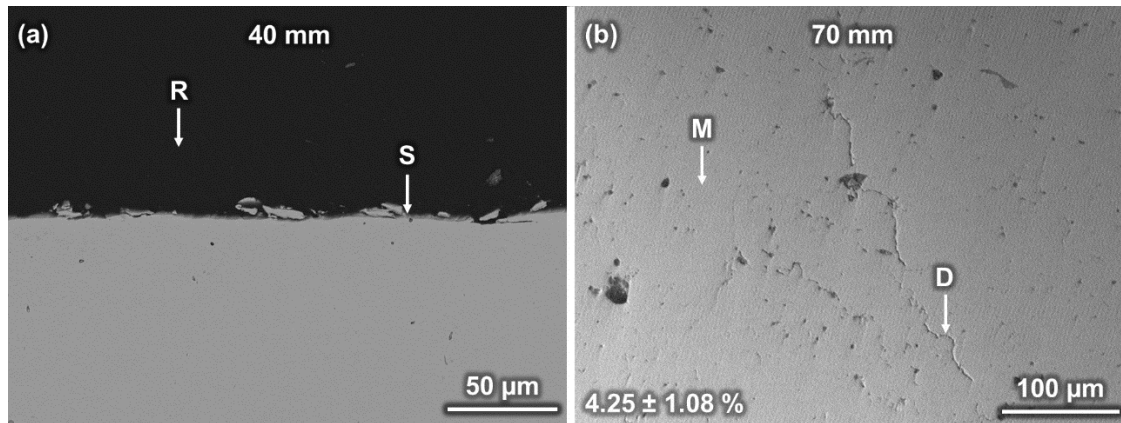


Fig. 8. Micrográficas de la sección transversal de blancos fabricados usando una relación de 46/14 y diferentes distancias de proyección a (a) 500X y (b) 250X, R: resina, S: sustrato, D: defecto y M: material proyectado

Fuente: elaboración propia.

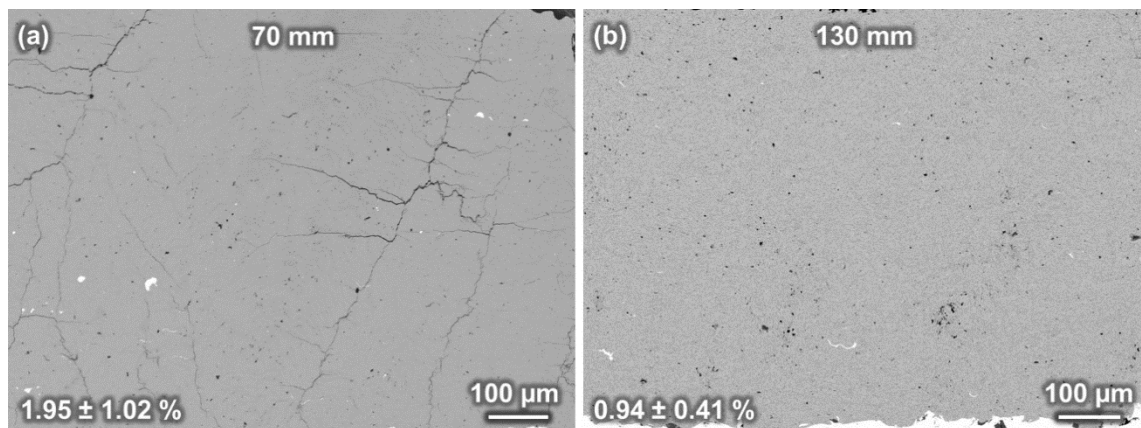


Fig. 9. Micrográficas de la sección transversal de blancos fabricados usando una relación de 40/20 y diferentes distancias de proyección a (a) 130X y (b) 140X. Fuente: elaboración propia.

Esto ocurre, posiblemente, porque el poco tiempo de residencia de las partículas no les permite fundirse lo suficiente para que no se generen grietas, contrario a lo que se observa al utilizar casi el doble de la distancia, caso en el cual las partículas tienen más tiempo para fundirse y generar una microestructura más densa.

3.6 Composición en fase de los blancos

La Fig. 10 presenta los patrones de difracción de algunos de los blancos cuyas microestructuras en sección transversal se presentaron en los ítems anteriores. La notación de cada difractograma en esta figura expone el grupo de parámetros de procesamiento utilizados y los demás

parámetros fijos PF_{APS} que se describen en la metodología. Cuando la fuente de difracción es de Cu, los ángulos de reflexiones de Bragg característicos del rutilo se indican con una línea vertical punteada; asimismo, los picos de difracción de las otras fases presentes en los blancos se señalan con caracteres.

Se encontró que todos los blancos proyectados se componen de rutilo como fase mayoritaria, así como de anatasa y algunas de las fases Magneli que componían la materia prima. Otros trabajos también reportan la obtención de estas fases por APS, ya sea a partir de polvos de TiO_2 puros [24] o de polvos con contenido inicial de fases Magneli [36].

Adicionalmente, con base en los difractogramas de los blancos proyectados, se estima que el contenido de fases Magneli aumenta con el porcentaje de gas secundario y la distancia de proyección utilizadas. Los difractogramas de los blancos proyectados con una distancia y porcentaje de gas secundario menores presentan bajas intensidades de los picos de difracción de las fases Magneli (por ejemplo, Ti9 y Ti10); pero, conforme aumenta el porcentaje de gas secundario y la distancia de proyección, estos picos aparecen en mayor medida (Ti12 y Ti5).

Un efecto contrario se podría esperar, dado que, con el aumento de la distancia de proyección, aumenta el tiempo de vuelo, en el cual estas fases se podrían oxidar.

Sin embargo, el efecto sobre la velocidad de las partículas del aumento de la entalpía que presentan los jets de plasma con un porcentaje de gas secundario mayor, podría ser superior al efecto de la distancia de proyección e impedir que las partículas de polvo, con alto contenido de fases Magneli, se transformen en TiO₂.

3.7 Selección de los parámetros para los análisis estadísticos

Los efectos sobre el porcentaje de defectos de los blancos encontrados en la prueba de conceptos de la técnica APS se resumen en la Tabla 7. En esta, cada fila contiene la información de dos experimentos: en la columna C1, el parámetro que se quería evaluar con la realización de los dos experimentos; en las columnas C2 y C3, los dos valores que tomó el parámetro en evaluación; en la columna C4, la resta entre el porcentaje de defectos del experimento de la columna C3 menos el de la columna C2; en la columna C5, el porcentaje de defectos del blanco del experimento de la columna C3; y en la columna C6, la información sobre los demás parámetros de fabricación, que fueron los mismos para ambos experimentos de la fila.

Las celdas en blanco en la columna C4 indican que el valor del parámetro de la columna C2 condujo a la obtención de una microestructura tan defectuosa o a un espesor tan bajo, que no se pudo hacer la cuantificación del porcentaje de defectos.

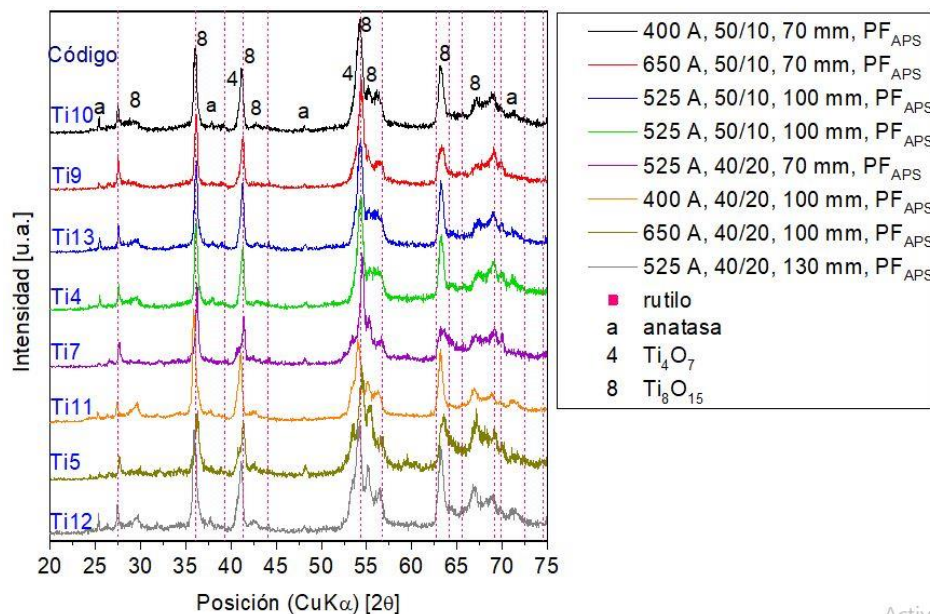


Fig. 10. Patrones XRD y análisis cualitativo de blancos fabricados a partir del polvo Metco 102 y diferentes parámetros proyección. Fuente: elaboración propia.

Tabla 7. Resumen de los efectos individuales de la variación de algunos de los parámetros de la técnica APS sobre los porcentajes de defectos de los blancos, C: columna. Fuente: elaboración propia.

Parámetro	Variación del parámetro		Defectos [%]		Condición de evaluación
			Resta	Menor	
C1	C2	C3	C4	C5	C6
Relación Ar/H ₂	60/00	40/20	-	0.87 ± 0.18	400 A y 650 A, 100 mm, PF _{APS}
			-	0.94 ± 0.41	525 A, 70 mm y 130 mm, PF _{APS}
Distancia de proyección	40 mm	70 mm	-	0.89 ± 0.22	600 A, 46/14, PF _{APS}
	70 mm	130 mm	1.01	0.94 ± 0.41	525 A, 40/20, PF _{APS}
Flujo de arrastre	3 L/min	5 L/min	2.00	0.55 ± 0.19	525 A, 50/10, 100 mm, PF _{APS}
			1.09	0.41 ± 0.30	50/10, 70 mm, PF _{APS}
Corriente	400 A	650 A	0.94	0.87 ± 0.18	40/20, 100 mm, PF _{APS}
	650 A	400 A	0.96	0.89 ± 0.12	600, 46/14, 70 mm, PF _{APS}
PSD	-45 +11	-106 +38	0.96	0.89 ± 0.12	600, 46/14, 70 mm, PF _{APS}

Los efectos están organizados en forma decreciente en relación con la reducción en el porcentaje de defectos; más arriba, están los parámetros y evaluaciones que derivaron en mayores cambios en el porcentaje de defectos; y más abajo, los que tuvieron menor influencia en el porcentaje.

La selección de los parámetros de fabricación para los análisis estadísticos se llevó a cabo siguiendo el orden decreciente de la contribución de cada parámetro sobre el porcentaje de defectos de los blancos, como se observa en la columna C4 de la Tabla 7. Para la técnica de APS, se seleccionaron los siguientes parámetros:

—El factor relación de gases primario/secundario con niveles entre 60/00 y 40/20, que permitieron la obtención de blancos con el menor espesor posible y blancos con un bajo porcentaje de defectos.

—El factor distancia de proyección con valores entre 70 y 130 mm, dado que la de 40 mm solo condujo a la modificación superficial del sustrato en el que se proyectan los blancos sin la adhesión de material y, en este rango, se encontraron variaciones hasta de 1.01 % en el porcentaje de defectos.

—Un flujo del gas de arrastre de partículas de 5 L/min, que permitió inyectar las partículas cerca del eje de

proyección en el sistema de APS utilizado y obtener un porcentaje de defectos de 2 %, menor que cuando se utilizó 3 L/min.

—El factor corriente con niveles de 400 y 650 A, rango en el cual se alcanzan variaciones en el porcentaje de defectos de hasta 1.09 %.

—El polvo con PSD más estrecha (-45 +11), que, en teoría, permite obtener blancos más homogéneos [19], a pesar de haber conducido a la obtención de un porcentaje de defectos mayor en comparación con el porcentaje de defectos que se obtuvo con el polvo de distribución amplia (-106 +38), posiblemente, a causa de las condiciones específicas de evaluación utilizadas.

3.8 Análisis Anova del modelo Box-Behnken para el porcentaje de defectos

En un diseño de experimentos, el valor P permite probar la hipótesis nula, en la cual, se supone que la influencia de cada factor individual o interacción de los factores es cero; por lo tanto, si este valor P es menor que el nivel de significancia (α), la hipótesis nula se rechaza y el factor tiene influencia en la variable de respuesta. En la Tabla 8 se presentan los Anova (*ANalysis Of VAriance*)

Tabla 8. Anova del modelo de APS para el porcentaje de defectos
Fuente: elaboración propia.

Fuente	GL	SS	MS	RF	Valor P
Distancia de proyección (DI) [mm]	1	0.14	0.14	1.19	0.3249
Corriente (CO) [A]	1	0.01	0.01	0.01	0.9090
Porcentaje de Ar (PA) [%]	1	26.02	26.02	208.73	0.0001
DI-DI	1	0.17	0.17	1.37	0.2939
DI-CO	1	0.31	0.31	2.51	0.1736
DI-PA	1	0.25	0.25	2.05	0.2121
CO-CO	1	0.09	0.09	0.79	0.4159
CO-PA	1	0.22	0.22	1.77	0.2407
PO-PA	1	22.17	22.17	177.79	0.0001
Residuales	5	0.62	0.12	-	-

de los diseños Box-Behnken que se construyeron con base en los porcentajes de defectos cuantificados en cada experimento (Tabla 7).

En los Anova, se resaltan en negrilla los factores o interacciones de factores que tienen una mayor influencia en el porcentaje de defectos de los blancos en comparación con las otras fuentes de variación, ya que el valor P es menor al nivel de significancia $\alpha = 0.05$ y sus efectos son diferentes de cero con un nivel de confianza del 95 %. El modelo que describe el comportamiento del porcentaje de defectos de blancos fabricados por APS presenta un coeficiente de determinación R² de 98.7.

3.9 Optimización del porcentaje de defectos con base en superficies de respuesta

Con base en los modelos estadísticos, las relaciones entre las variables dependientes e independientes se pueden visualizar en gráficas de contorno o superficie. La Fig. 11 presenta una de las combinaciones de gráficos de superficie de respuesta que entrega el modelo. Dado que cada diseño tiene tres factores, para graficar los efectos e interacciones, uno de estos tres permanece constante en el nivel central y la respuesta o característica se

grafica tridimensionalmente contra los otros dos. Por ejemplo, en la Fig. 11 se identifica cómo los porcentajes de defectos alcanzan un punto mínimo cuando se tiene una corriente (CO) baja en el arco eléctrico en la antorcha, al tiempo que se utiliza una distancia de proyección (DI) larga.

En consecuencia, la caracterización de las superficies construidas a partir de los modelos Box-Behnken permiten localizar los conjuntos de parámetros de fabricación, a través de los cuales es posible obtener determinada respuesta o característica.

En la Tabla 9 se exponen las respuestas óptimas estimadas por el modelo de fabricación de blancos, es decir, el porcentaje de defectos más bajo que se puede obtener con la técnica, basados en los resultados de los experimentos realizados, así como el conjunto de parámetros propuestos por los modelos para obtener las respuestas estimadas.

Tabla 9. Factores y respuestas estimadas por el modelo Box-Behnken para la fabricación de blancos por APS. Fuente: elaboración propia.

Características estimadas a obtener	Parámetros propuestos		
Porcentaje de defectos [%]	DI [mm]	CO [A]	PA [%]
0.004	130.00	400.00	45/15

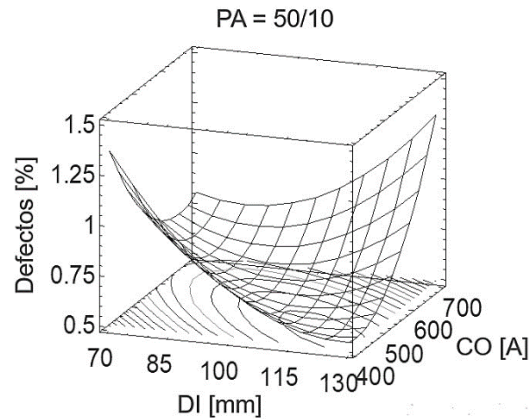


Fig. 11. Superficie de respuesta del efecto combinado sobre el porcentaje de defectos de la DI y CO cuando el PA es 50/10. Fuente: elaboración propia.

3.10 Comparación de los blancos fabricados con diferentes metodologías de estudio

En la prueba de conceptos de la técnica de APS, el menor porcentaje de defectos obtenido fue de $0.41 \pm 0.30\%$ (Fig. 12a), menor que el porcentaje de defectos que se obtuvo con un conjunto de parámetros de fabricación cercano al propuesto por el modelo estadístico, $0.90 \pm 0.12\%$ (Fig. 12b).

Esto se debe, posiblemente, a que no se usó la relación de gases primario/secundario propuestos por el modelo. Pese a lo anterior, fue posible obtener un porcentaje de defectos cercano al resultado más bajo en el trabajo, al usar menor corriente en el arco eléctrico, lo que se traduce en una fabricación de blancos más eficiente respecto a costos.

Gracias a estos resultados, se puede confirmar la utilidad de técnicas estadísticas como los diseños Box-Behnken

con análisis de superficies de respuestas, para encontrar conjuntos de parámetros que sean más eficientes respecto a costos y tiempo en el procesamiento de materiales.

3.11 Pruebas de deposición de los blancos

La pulverización del blanco con el menor porcentaje de defectos fabricado por APS con condiciones de proyección 650 A, 50/10, 70 mm y los parámetros PF_{APS} reportados en la Tabla 3, bajo las condiciones de pulverización de la Tabla 6, permitió obtener una película delgada de espesor 189.19 ± 1.88 nm (Fig. 13).

Lo anterior indica que el blanco fabricado por APS presenta una tasa de deposición de 189 nm/hora, la cual es alta en comparación con la de un blanco comercial de TiO₂ (57 nm/hora), pulverizado en condiciones similares (5 mTorr, 150 W, por 1 hora).

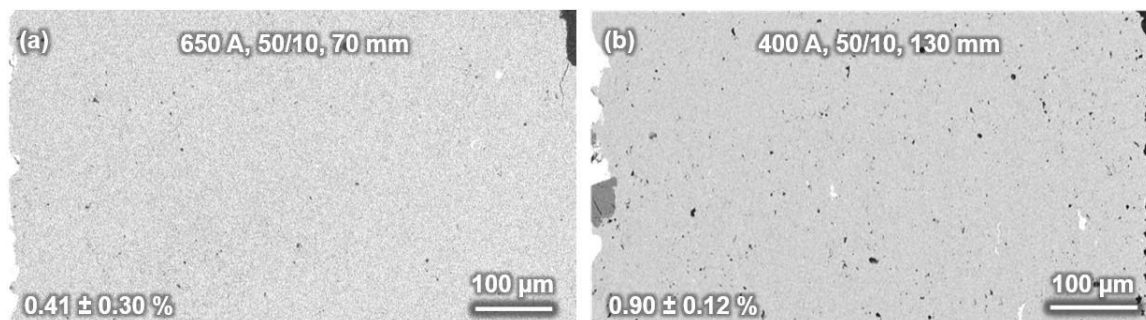


Fig. 12. Micrografías de la sección transversal de blancos fabricados por APS con diferentes metodologías de estudio, (a) 130X y (b) 150X. Fuente: elaboración propia.

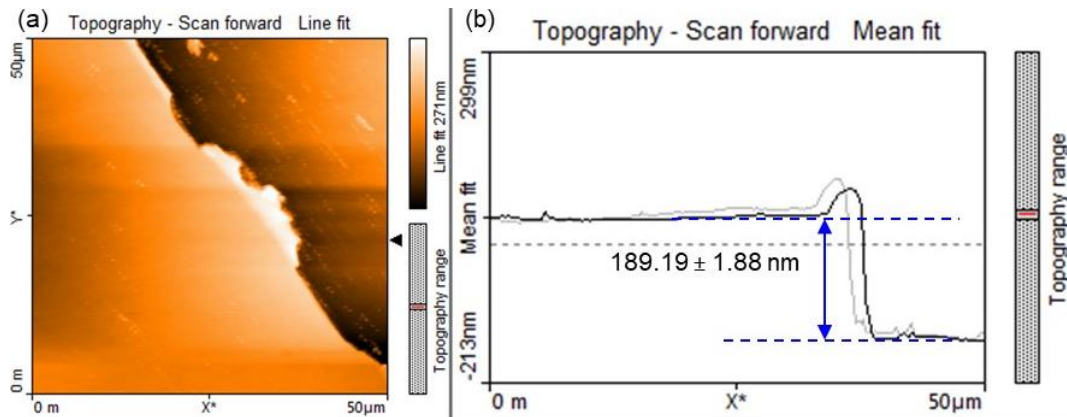


Fig. 13. Imágenes de AFM de la topografía de la película depositada a partir del blanco con el menor porcentaje de defectos proyectado por APS, (a) vista superior y (b) perfil transversal

Fuente: elaboración propia.

4. CONCLUSIONES

Cada parámetro de la técnica APS en la fabricación de blancos tiene un efecto diferente sobre el porcentaje de defectos microestructurales, según las demás variables del proceso que se utilicen. Con base en pruebas experimentales, que involucraron la síntesis de blancos de prueba, se tiene que los efectos individuales de los parámetros de fabricación sobre la microestructura de los blancos son:

El porcentaje de defectos de los blancos proyectados decrece con la utilización de una materia prima con una PSD ancha y con el aumento de la distancia de proyección y el flujo del gas de arrastre, así como con la disminución de la corriente en el arco eléctrico.

—El aumento de la corriente y el porcentaje de gas secundario derivan en un aumento de la entalpía y momento del jet de plasma durante la proyección, las cuales afectan la temperatura, el ingreso de las partículas al jet de plasma y, en consecuencia, la microestructura de los blancos a obtener.

Los efectos de las variables de técnica APS estudiadas sobre la composición en fases de los blancos fabricados son:

—La proyección por APS de polvos de óxidos de titanio con fases Magneli conduce

a la obtención de blancos compuestos de rutilo, con contenido de fases Magneli.

—La utilización de mayores porcentajes de gas secundario y distancias de proyección conduce a una mayor conservación de las fases presentes en el material de partida.

Los porcentajes de defectos microestructurales encontrados durante la ejecución de las pruebas variaron entre $0.41 \pm 0.30\%$ y $6.80 \pm 2.03\%$. Este rango demuestra la importancia que puede llegar a tener el control de los parámetros de proyección en la fabricación de blancos por esta técnica.

Los análisis estadísticos de los parámetros de la técnica APS que se estudiaron, permitieron modelar sus efectos individuales sobre el porcentaje de defectos de los blancos fabricados, así como los efectos sinérgicos o de interacción entre ellos. Estos pueden ser tan variados como las combinaciones de parámetros, tal como se identificó durante la ejecución de la prueba de conceptos. Lo anterior se infiere a partir de la realización de un mínimo de los experimentos posibles. Así mismo, estos modelos estadísticos anticiparon nuevos conjuntos de parámetros de fabricación, que, en comparación a los conjuntos de parámetros utilizados en la prueba de conceptos, permitieron obtener blancos con porcentajes de defectos similares con

inversiones menores de tiempo y energía en el proceso de fabricación.

Por otro lado, gracias a los resultados también se puede confirmar la utilidad de técnicas estadísticas como los diseños Box-Behnken con análisis de superficies de respuestas, para encontrar conjuntos de parámetros que sean más eficientes, aun cuando no se cuenta con sistemas de diagnóstico de los procesos que den lugar a análisis más profundos sobre los fenómenos ocurridos en los procesos.

Las ventajas identificadas sobre la fabricación de blancos en los laboratorios locales consisten en conocer y controlar las características del blanco antes de los procesos de pulverización y adquirir estos insumos de la técnica a menores costos con un desempeño aceptable en comparación con los blancos comerciales.

5. AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen a la Universidad Eafit, por el apoyo institucional y financiero brindado en el marco de los proyectos de investigación interna y a la Université de Limoges al permitirnos acceder a sus laboratorios.

6. DECLARACIÓN DE CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe un conflicto de intereses en relación con la selección de los óxidos de titanio comerciales empleados.

7. REFERENCIAS

- [1] K. Yoshikawa, Y. Yoneda, y K. Koide, "Spray formed aluminum alloys for sputtering targets," *Powder Metall.*, vol. 43, no. 3, pp. 198, 2000. Disponible en: [URL](#)
- [2] Q. Ling *et al.*, "The microstructure, mechanical and electrical properties of Niobium pentoxide-doped Titanium oxide ceramic targets," en *IOP*

- Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 182, pp. 1-7, Qingdao. 2017.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/182/1/012005>
- [3] J. J. Li, L. F. Hu, F. Z. Li, M. S. Li, y Y. C. Zhou, "Variation of microstructure and composition of the Cr₂AlC coating prepared by sputtering at 370 and 500°C," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 23, pp. 3838–3845, Aug. 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.067>
- [4] G. Haacke, W. E. Mealmaker, y L. A. Siegel, "Sputter deposition and characterization of Cd₂SnO₄ films," *Thin Solid Films*, vol. 55, no. 1, pp. 67–81, Nov. 1978.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90075-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90075-5)
- [5] B. R. Braeckman *et al.*, "High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets," *Thin Solid Films*, vol. 580, no.1, pp. 71–76, Apr. 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.070>
- [6] A. F. Jankowski, J. P. Hayes, D. M. Makowiecki, y M. A. McKernan, "Formation of cubic boron nitride by the reactive sputter deposition of boron," *Thin Solid Films*, vol. 308–309, pp. 94–100, Oct. 1997.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00395-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00395-7)
- [7] K. Kutschej, P. H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, y C. Mitterer, "A new low-friction concept for Ti_{1-x}Al_xN based coatings in high-temperature applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, pp. 358–363, Nov. 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.022>
- [8] D. Zhong, E. Sutter, J. . Moore, G. G. . Mustoe, E. . Levashov, y J. Disam, "Mechanical properties of Ti–B–C–N coatings deposited by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 398–399, pp. 320–325, Nov. 2001.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01344-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01344-X)
- [9] D. V. Shtansky *et al.*, "Structure and properties of CaO- and ZrO₂-doped TiC_xN_y coatings for biomedical applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 182, no. 1, pp. 101–111, Apr. 2004.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00813-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00813-2)
- [10] M. Müller, R. B. Heimann, F. Gitzhofer, M. I. Boulos, and K. Schwarz, "Radio frequency plasma processing to produce chromium sputter targets," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 9, pp. 488–493, Dec. 2000.
<https://doi.org/10.1007/BF02608551>
- [11] W. Shao, R. Ma, y B. Liu, "Fabrication and properties of ZAO powder, sputtering target materials and the related films," *J. Univ. Sci. Technol. Beijing, Miner. Metall. Mater.*, vol. 13, no. 4, pp. 346–349, Aug. 2006.
[https://doi.org/10.1016/S1005-8850\(06\)60071-6](https://doi.org/10.1016/S1005-8850(06)60071-6)
- [12] N. Neves *et al.*, "Sintering Behavior of Nano- and Micro-Sized ZnO Powder Targets for rf Magnetron Sputtering Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp. 204–210, Jan. 2012.

- <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04874.x>
- [13] J. L. H. Chau, Y.-H. Chou, S.-H. Wang, and C.-C. Yang, "Preparation of Ag-AZO Nanocomposite Powder Compact for RF Magnetron Sputtering Target Application," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 6, pp. 879–886, Nov. 2013.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12017>
- [14] D. Fasquelle *et al.*, "Lanthanum titanate ceramics: Electrical characterizations in large temperature and frequency ranges," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2085–2088, May. 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.013>
- [15] Compañía proveedora de equipos y asesorías para la manufactura de Materiales, "The library of manufacturing", 2016. Disponible en: <URL>
- [16] Plasmaterials Inc., "Sputtering Targets", 2018. Disponible en: <URL>
- [17] R. Bamola, "Thermal spray applications in the solar industry," *Adv. Mater. Process.*, vol. 168, no. 5, pp. 48–50, May. 2010. Disponible en: <URL>
- [18] Glass Canada magazine, "Thermal spray as a sputter target production method New trends in rotatable target manufacturing for coating applications on glass," 2009. Disponible en: <URL>
- [19] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, y M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*. Springer US, 2014.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3>
- [20] R. A. Powell y S. Rosnagel, "Chapter 9 PVD materials and processes," in *Thin Films*, vol. 26, A. Press, Ed. Academic Press, 1999. pp. 285–352.
[https://doi.org/10.1016/S1079-4050\(99\)80012-X](https://doi.org/10.1016/S1079-4050(99)80012-X)
- [21] F. Craciun, P. Verardi, M. Dinescu, C. Galassi, y A. Costa, "Growth of piezoelectric thin films with fine grain microstructure by high energy pulsed laser deposition," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 74, no. 1–3, pp. 35–40, Apr. 1999.
[https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(98\)00341-0](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(98)00341-0)
- [22] Oerlikon Metco, "Material Product Data Sheet Pure Titanium Thermal Spray Powders," pp. 1-7, 2019. Disponible en: <URL>
- [23] C. Palacio-Espinosa, "Étude du comportement élastique et plastique de revêtements élaborés par projection thermique: Mise au point d'une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques par perforation et comparaison avec les propriétés obtenues par indentation," (Tesis Doctoral) Université de Limoges, Limoges, 2016. Disponible en: <URL>
- [24] S. Garcia-Segura, S. Dosta, J. M. Guilemany, y E. Brillas, "Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 132–133, pp. 142–150, Mar. 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.037>
- [25] M. Vicent, E. Sánchez, A. Moreno, y R. Moreno, "Preparation of high solids content nano-titania suspensions to obtain spray-dried nanostructured powders for atmospheric plasma spraying," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 185–194, Jan. 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.007>
- [26] Y.-F. Lin, K.-L. Tung, Y.-S. Tzeng, J.-H. Chen, y K.-S. Chang, "Rapid atmospheric plasma spray coating preparation and photocatalytic activity of macroporous titania nanocrystalline membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 389, pp. 83–90, Feb. 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.018>
- [27] M. Bozorgtabar, M. Rahimpour, M. Salehi, y M. Jafarpour, "Structure and photocatalytic activity of TiO₂ coatings deposited by atmospheric plasma spraying," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 2, pp. S229–S231, Jul. 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.045>
- [28] M. Zakeri, E. Hasani, y M. Tamizifar, "Mechanical properties of TiO₂-hydroxyapatite nanostructured coatings on Ti-6Al-4V substrates by APS method," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 397–402, Apr. 2013.
<https://doi.org/10.1007/s12613-013-0742-3>
- [29] ASTM International, "Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings ASTM E1920 - 03(2008)," 2008. Disponible en: <URL>
- [30] ASTM International, "E2109-01 Standard Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings", 2014. Disponible en: <URL>
- [31] R. Cardona y F. Vargas, "Desarrollo de recubrimientos a partir de silicato de zirconio de origen mineral mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica para aplicación sobre ladrillos refractarios," *TecnoLógicas*, vol. 22, no. 44, pp. 97-111, Jan. 2019.
<https://doi.org/10.22430/22565337.1185>
- [32] D. García-Muñoz y F. Vargas-Galvis, "Aislamiento térmico de tuberías de acero

- que transportan fluidos calientes a partir de recubrimientos elaborados mediante proyección térmica,” *TecnoLógicas*, vol. 20, no. 40, pp. 53–69, Sep. 2017.
<https://doi.org/10.22430/22565337.705>
- [33] M. Araque-Pabón, G. Peña-Rodríguez, y F. Vargas-Galvis, “Desempeño mecánico y tribológico de baldosas cerámicas de arcilla roja recubiertas por proyección térmica a partir de alúmina,” *TecnoLógicas*, vol. 18, no. 35, pp. 125-135, Aug. 2015.
<https://doi.org/10.22430/22565337.194>
- [34] C. C. Palacio, H. Ageorges, F. Vargas, y A. F. Díaz, “Effect of the mechanical properties on drilling resistance of Al₂O₃-TiO₂ coatings manufactured by atmospheric plasma spraying,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 220, pp. 144–148, Apr. 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.075>
- [35] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J. F. Coudert, y P. Fauchais, “Preparation of LaMnO₃ perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 12–13, pp. 3743–3756, Mar. 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.002>
- [36] R. S. Lima y B. R. Marple, “From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders : a study on the enhancement of the mechanical properties,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3428–3437, Mar. 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.137>