

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 350**

51 Int. Cl.:
C23C 14/16 (2006.01)
C23C 14/00 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06354036 .3**
96 Fecha de presentación: **08.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1788110**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2007**

54 Título: **Revestimiento basado en plata resistente a la sulfuración, procedimiento de depósito y utilización**

30 Prioridad:
18.11.2005 FR 0511708

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.11.2012

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**CAMEL, DENIS;
BEDEL, LAURENT;
SANCHETTE, FRÉDÉRIC y
DUCROS, CÉDRIC**

74 Agente/Representante:
POLO FLORES, Carlos

ES 2 390 350 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Revestimiento basado en plata resistente a la sulfuración, procedimiento de depósito y utilización

5 **Ámbito técnico de la invención**

La invención concierne a un revestimiento de un material basado en plata que comprende un apilamiento de una capa principal y de una película delgada oxidada.

10 La invención concierne igualmente a un procedimiento de depósito de dicho revestimiento y a una utilización de dicho depósito.

Estado de la técnica

15 Los materiales basados en plata son conocidos por oxidarse de forma natural al aire. Entonces se forma una fina capa de óxido en la superficie de los objetos basados en plata. Su espesor es del orden de algunos nanómetros.

Por otro lado, son conocidos por decolorarse cuando se ponen en contacto con el aire contaminado por trazas de compuestos basados en azufre. En efecto, la plata reacciona con el azufre o el ácido sulfúrico y esta reacción provoca la formación de una capa de corrosión de color negro, decolorando la superficie de los objetos basados en plata. Este es particularmente el caso de las joyas o de los objetos de plata. Para eliminar esta decoloración hay que aplicar lacas o realizar repetidas operaciones de mantenimiento. Además, este fenómeno de decoloración implica un aumento de la resistencia eléctrica de contacto del material o del objeto basado en plata. El aumento de esta característica frena también la utilización de aleaciones basadas en plata en el ámbito de la conectividad, y particularmente para los fusibles corrientes. Finalmente, el fenómeno de decoloración no permite explotar las propiedades oligodinámicas de la plata, en aplicaciones de protección antibacteriana tras el contacto con aire contaminado. En efecto, al contrario que la plata pura, el sulfuro de plata que se forma en la superficie de un objeto basado en plata no presenta actividad antibacteriana, debido a su baja solubilidad en agua.

30 Se han realizado numerosas investigaciones para mejorar la resistencia a la sulfuración o la resistencia a la decoloración de los materiales basados en plata. Estas conciernen principalmente a dos vías.

La primera vía consiste en recubrir, mediante el depósito físico o electroquímico, la superficie de los sujetos basados en plata, con una capa protectora que puede ser metálica, de óxido u orgánica. A modo de ejemplo, las capas protectoras metálicas utilizadas son capas de oro, de paladio, de platino o de rodio, con un espesor del orden 10 nm a 20 nm. Las capas protectoras de óxido son, por ejemplo, de aluminio, de circonio, de óxido de titanio o de estaño. No obstante, la utilización de una capa protectora para mejorar la resistencia a la sulfuración no es satisfactoria en la medida en que a menudo altera las propiedades superficiales del objeto, tales como el color, la reflectancia, la resistencia al contacto eléctrico. Además, la barrera protectora que forman no es totalmente fiable y puede ser poco duradera. En efecto, es sensible a los defectos en el revestimiento y al desgaste.

La segunda vía consiste en alear la plata con elementos de adición metálicos. A modo de ejemplo, en el artículo « Silver, silver compounds and silver alloys » (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1993 VCH Publishers, Inc, Vol. A24, páginas 148 – 149), H. Renner describe el fenómeno de decoloración de la plata e indica que la incorporación de oro, de platino o de paladio en la aleación mejora la resistencia a la decoloración. No obstante, las aleaciones a base de plata y de metales nobles no ofrecen una mejora en la resistencia a la sulfuración salvo por su contenido elevado en la aleación. En efecto, los metales nobles no migran de forma natural a la superficie de la plata.

Para reducir el efecto de decoloración, la plata puede alearse igualmente con uno o varios elementos de adición metálicos y oxidables, tales como el germanio o el estaño. La patente US6.168.071 menciona, por ejemplo, la adición de una pequeña cantidad de germanio en una aleación basada en plata y cobre para reducir el efecto de decoloración. La aleación comprende así al menos un 77 % en peso de plata, del 0,4 % al 7 % en peso de germanio, siendo el resto principalmente cobre y boro. Los elementos de adición metálicos y oxidables permiten, en efecto, formar mediante segregación una película protectora de óxido natural en la superficie del material basado en plata. No obstante, esta película protectora no es lo suficientemente eficaz para detener el fenómeno de sulfuración. En efecto, la película es muy fina, con un espesor inferior a 10 nm y sólo puede regenerarse muy lentamente mediante la difusión del o de los solutos contenidos en la matriz argéntica hacia la superficie libre. Además, cuando las aleaciones se elaboran por vertido, su comportamiento es sensible a las microsegregaciones surgidas en la etapa de solidificación. Así, pueden producirse variaciones de composición en la disolución sólida, y sobre todo una precipitación de las fases intermetálicas formadas entre los diferentes constituyentes, haciendo aleatoria la formación de la película de óxido natural.

5 El magnesio es igualmente conocido por proteger un material basado en plata. La patente US 5.630.886 propone, por ejemplo, una estructura de composite utilizable como película reflectante que comprende un sustrato de plata o basado en plata y una película protectora de una aleación de magnesio y de plata (Ag – Mg) que evita que el sustrato sea corroído por el ozono y los componentes azufrados. La película protectora puede sufrir una oxidación natural o una oxidación provocada. Dicha oxidación provoca la formación de una capa delgada de óxido de magnesio (MgO) en la película protectora y una migración del magnesio hacia la capa oxidada. La estructura de composite así obtenida comprende por tanto un sustrato basado en plata recubierto de una película protectora que comprende una capa que tiene una composición próxima a la de la plata pura y una capa de MgO. Además, puede añadirse una capa protectora de resina. La película protectora presenta, por lo tanto, los mismos inconvenientes que las capas protectoras de óxido, mencionadas anteriormente.

Objeto de la invención

15 La invención tiene por objeto un revestimiento de un material basado en plata que comprende un apilamiento de una capa principal y de una película delgada oxidada, y ofrece una resistencia a la sulfuración muy mejorada con respecto a los revestimientos según la técnica anterior.

20 Más particularmente, la invención tiene por objeto un revestimiento que ofrece una resistencia a la sulfuración muy mejorada conservando las propiedades del material basado en plata, tales como sus propiedades ópticas, eléctricas, antibacterianas.

25 Según la invención, este objeto se consigue mediante las reivindicaciones anexas. Más particularmente, este objeto se consigue por el hecho de que la película delgada oxidada tiene un espesor que comprende entre 10 nm y 1 μ m y por el hecho de que presenta un gradiente de concentración de plata decreciente desde la interfase entre la película delgada y la capa principal hasta la superficie libre de la película delgada.

30 La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de depósito que permite obtener un revestimiento con un material basado en plata con una resistencia a la sulfuración mejorada con respecto a los revestimientos según la técnica anterior.

35 Según la invención, este objeto se consigue por el hecho de que el procedimiento comprende al menos dos etapas sucesivas de depósito físico en fase de vapor, respectivamente, de la capa principal y de la película delgada oxidada.

La invención tiene igualmente por objeto una utilización de dicho revestimiento sobre un objeto de joyería, en un dispositivo antibacteriano o en un dispositivo de conexión.

Breve descripción de los dibujos

40 Otras ventajas y características surgirán más claramente de la descripción que sigue de las formas particulares de realización de la invención, proporcionadas a modo de ejemplos no limitantes y representadas por los dibujos anexas, en los cuales:

45 La figura 1 representa una forma particular de un revestimiento según la invención.

La figura 2 es una representación esquemática de una forma particular de evolución de las concentraciones de plata ([Ag]) y de oxígeno ([O]) en un revestimiento según la invención.

50 Las figuras 3 y 4 representan la variación de la concentración de oxígeno y de silicio en un revestimiento según la invención, dispuesto sobre un soporte de silicio, en función del tiempo de decapado iónico utilizado durante un ensayo de medición con una sonda iónica, del oxígeno que ha sido introducido con el fin del procedimiento de depósito, con un caudal respectivamente de 10 sccm y de 25 sccm.

55 La figura 5 representa la variación del color $\Delta(L, a, b)$ observada en revestimientos de tipo C0 a C3 en materiales basados en plata, depositados sobre un soporte según los diferentes modos de depósito y sometidos respectivamente a una prueba de sulfuración.

60 La figura 6 representa la evolución de la variación del color observada en un revestimiento de tipo C2, sometido a una prueba de sulfuración, en función del espesor de la película fina oxidada de dicho revestimiento.

La figura 7 ilustra la actividad antibacteriana de diferentes muestras revestidas con un revestimiento de un material

basado en plata, con respecto a muestras no revestidas.

Descripción de formas particulares de realización

5 La resistencia a la sulfuración de un revestimiento con un material basado en plata se mejora de una forma creciente realizando, desde la superficie libre del revestimiento hasta una profundidad comprendida entre 10 nm y 1 µm, y más particularmente entre 100 nm y 1 µm, un gradiente de concentración de plata, de oxígeno y eventualmente de uno o más elementos de adición (o solutos) oxidables presentes en el material.

10 Por gradiente de concentración de un elemento químico se entiende una variación continua de la concentración en dicho elemento desde la superficie libre hasta una profundidad comprendida entre 10 nm y 1 µm.

Así, como se representa en la figura 1, un revestimiento de un material basado en plata según la invención comprende un apilamiento de una capa principal 1 y de una película delgada oxidada 2.

15 La capa principal 1 puede ser una delgada capa de plata o de una aleación basada en plata. Más particularmente, la capa principal 1 está formada por una aleación que comprende, además de plata, al menos un elemento de adición metálico oxidable. La elección del o de los elementos de adición está dictada, preferiblemente, por criterios relativos a su capacidad para formar, en la superficie, un óxido capaz de hacer que la aleación sea resistente a la sulfuración. Así, el o los elementos de adición se eligen, más particularmente, en función de su solubilidad en la plata sólida, de su tendencia a migrar en la superficie y de la estabilidad del óxido que forman. Más particularmente, el o los elementos de adición se eligen preferiblemente prioritariamente entre estaño, indio, cinc y germanio, y en segundo lugar de entre aluminio, magnesio, manganeso y titanio. Además, la elección del o de los elementos de adición puede estar influida igualmente por la aplicación en la que se va a usar el revestimiento. Así, un elemento de adición puede elegirse igualmente en función de su aportación para mejorar las propiedades mecánicas (por ejemplo, la resistencia al desgaste), ópticas (por ejemplo, la reflectancia) y/o eléctricas (por ejemplo, la resistencia eléctrica de contacto) de la aleación.

20 La película delgada oxidada 2 comprende al menos el o los elementos químicos que constituyen la capa principal 1 y oxígeno. La película delgada oxidada 2 tiene un espesor comprendido entre 10 nm y 1 µm y más particularmente entre 100 nm y 1 µm. Además, presenta un gradiente de concentración de plata decreciente desde la interfase 3 entre la película delgada 2 y la capa principal 1 hasta la superficie libre 2a de la película delgada 2. El oxígeno contenido en la película delgada 2 es aportado voluntariamente y de forma controlada durante el procedimiento de fabricación o de depósito del revestimiento. La película delgada 2 comprende un gradiente de concentración de oxígeno creciente, es decir, una variación continua creciente de oxígeno, desde la interfase 3 entre la película delgada 2 y la capa principal 1 hasta la superficie libre 2a de la película delgada 2. A modo de ejemplo, en la figura 2 se representa esquemáticamente un perfil particular de la concentración de plata ([Ag]) y de oxígeno ([O]) en un revestimiento según la invención, siendo la variación de la concentración de plata y de oxígeno lineal en la película delgada 2. Por el contrario, en la capa principal 1, la concentración de plata ([Ag]) y de oxígeno ([O]) es sensiblemente constante.

Además, si el material basado en plata es una aleación que comprende al menos un elemento de adición oxidable, la película delgada 2 presenta entonces, igualmente, un gradiente de concentración del elemento de adición creciente, desde la interfase 3 entre la película delgada 2 y la capa principal 1 hasta la superficie libre 2a de la película delgada 2.

50 Dicha película delgada oxidada presenta entonces la ventaja de pasar de forma progresiva y continua de una composición correspondiente a un óxido pasivante presente en la superficie libre 2a de la película delgada oxidada 2 hacia una composición presente en la interfase 3 de la película delgada oxidada 2 y de la capa principal 1, y correspondiente a una disolución sólida de plata, rica en el elemento de adición oxidable. Esto permite que la película fina oxidada 2 forme una barrera protectora contra la sulfuración, mucho más eficaz y más duradera que las vías contempladas en el estado de la técnica. Por otro lado, la película delgada oxidada no deteriora las propiedades del material basado en plata, tales como sus propiedades ópticas, eléctricas u antibacterianas.

55 Un revestimiento según la invención puede depositarse sobre cualquier tipo de pieza de soporte, por medio de técnicas de depósito tales como un procedimiento de depósito a vacío.

60 Según una forma particular de realización, el revestimiento se deposita sobre un soporte o un sustrato en dos etapas sucesivas de depósito físico en fase de vapor (PVD), de forma que se formen sucesivamente la capa principal 1 y la película delgada oxidada 2.

Más particularmente, las dos etapas de depósito son etapas de depósito por pulverización catódica en magnetrón,

realizada en un recinto de depósito, a partir de una fuente o cátodo constituido por una aleación basada en plata y al menos un elemento de adición. Las dos etapas de depósito se realizan preferiblemente con una polarización negativa del soporte. Por polarización negativa del soporte se entiende que el soporte destinado a recibir el revestimiento está sometido a un potencial eléctrico de polarización negativo con respecto a la masa. Así, el soporte está sometido, por ejemplo a un primer potencial de polarización constante y negativo, durante la primera etapa de depósito, después a un segundo potencial de polarización, negativo, constante e inferior al primer potencial, durante la segunda etapa de depósito. El primer potencial de polarización es del orden de, por ejemplo, -130 V mientras que el segundo potencial de polarización es del orden de, por ejemplo, -300 V. Este cambio de polarización entre las dos etapas del procedimiento de depósito permite, así, realizar el gradiente de concentración de plata en la película delgada 2. En efecto, el índice de repulverización de la plata en la superficie de la capa principal 1 formada previamente es más elevado que el de los elementos de adición, lo que da como resultado un enriquecimiento superficial de la película delgada 2 en el elemento de adición, lo que provoca la creación del gradiente de concentración de plata y del elemento de adición.

Por otro lado, la oxidación de la película delgada 2 es provocada por la introducción de oxígeno en el plasma durante la etapa de depósito de la película delgada. Esta introducción de oxígeno en el plasma permite realizar un enriquecimiento progresivo en oxígeno en la película delgada 2 y crear por tanto un gradiente de concentración de oxígeno creciente, desde la interfase 3 hasta la superficie libre 2a de la película delgada 2. El grado de enriquecimiento en oxígeno puede ser controlado por el valor del potencial de polarización aplicado sobre el soporte y/o por el valor del flujo de oxígeno introducido en el plasma. Por otro lado, el espesor de la película delgada depende de la duración de la segunda etapa de depósito.

A modo de ejemplo, se ha depositado un revestimiento de una aleación ternaria basada en plata y que comprende un 4 % en peso de germanio y un 8 % en peso de estaño (aleación denominada AgGeSn) sobre un sustrato o ánodo de silicio mediante pulverización catódica en magnetrón, por medio de una fuente realizada con una aleación de AgGeSn. La distancia entre la fuente y el soporte sobre la cual se deposita el revestimiento es de 80 mm y las demás condiciones de depósito utilizadas durante las diferentes etapas de depósito del revestimiento están indicadas en la siguiente tabla:

Etapa	Presión de argón (Pa)	Caudal de gas inyectado en el recinto (sccm)	Potencia de la fuente (W)	Potencial de Polarización del sustrato (V)
1) Realización del vacío en el recinto del depósito	8×10^{-4}	-		
2) Decapado de la fuente (con tapa)	0,5	Ar: 145	100	-
3) Depósito de la capa principal 1	0,5	Ar: 145	300	-130
4) Depósito de la película delgada oxidada 2	0,5	Ar: 145 O ₂ : de 10 a 60	300	-300

La duración de la etapa de decapado de la fuente es del orden de 5 a 10 minutos, y la duración de las etapas de depósito de la capa principal 1 y de la película delgada 2 es función del espesor deseado para cada una.

Por otro lado, el perfil de concentración de dicho revestimiento puede evidenciarse mediante medición con la sonda iónica. Así, a modo de ejemplo, las figuras 3 y 4 representan la evolución relativa de las concentraciones de oxígeno y de silicio en función del tiempo de decapado iónico de un revestimiento con una aleación de AgGeSn de 3 μm de espesor, respectivamente, para una introducción en el plasma de 10 centímetros cúbicos estándar por minuto (denominados sccm o « *standard centimeter cube per minute* ») y de 25 sccm de oxígeno. El tiempo de decapado iónico es función de la profundidad del revestimiento desde la superficie libre 2a de la película delgada 2 hasta el sustrato de silicio. Los sustratos de silicio utilizados en los dos casos tienen espesores distintos.

En las figuras 3 y 4, las dos curvas correspondientes a la evolución de la concentración de oxígeno se denotan respectivamente como A1 y A2, mientras que las correspondientes a la evolución de la concentración de silicio se denotan respectivamente como B1 y B2. El seguimiento del elemento silicio mediante la medición con la sonda iónica permite, así, determinar el instante en el que el sustrato de silicio es alcanzado por el haz de iones primarios utilizado para decapar el soporte de silicio previsto de un revestimiento según la invención. El seguimiento del elemento oxígeno permite determinar el instante en el que se alcanza la capa principal 1 del revestimiento.

Así, en la figura 3 se constata que el sustrato de silicio se alcanza por decapado después de aproximadamente

3.250 segundos, mientras que en la figura 4, el sustrato de silicio se alcanza después de aproximadamente 1.500 segundos. Además, se observa que, para un caudal de 10 sccm de oxígeno, la concentración de oxígeno disminuye progresivamente en función del tiempo de decapado durante un primer periodo de tiempo T1, y después se estabiliza. Así, el primer periodo de tiempo T1 corresponde al decapado de la película delgada 2, y la disolución progresiva en oxígeno ilustra el gradiente de concentración de oxígeno en la película delgada 2, decreciente desde la superficie libre 2a de la película delgada 2 (tiempo de decapado igual a 0) hasta la interfase 3 entre la película delgada 2 y la capa principal 1. Dicha interfase 3 corresponde, en efecto, al final del primer periodo de tiempo T1, es decir, a un tiempo de decapado iónico del orden de 1.000 segundos. Por otro lado, el periodo de tiempo T1 está seguido por un segundo periodo de tiempo T2 correspondiente a un periodo de tiempo durante el cual la concentración de oxígeno es casi constante, y la concentración de silicio es por lo tanto casi nula. Así, este segundo periodo de tiempo T2 corresponde al decapado de la capa principal 1 del revestimiento.

En la figura 4, la evolución de la concentración de oxígeno difiere de la de la figura 3. En efecto, el contenido en oxígeno es diez veces más elevado cerca de la superficie libre 2a de la película delgada 2 que en el primer caso, y disminuye muy rápidamente. En este caso, la variación de la concentración en oxígeno no es una variación progresiva. Además, la gran concentración en oxígeno en la superficie libre del revestimiento provoca una modificación de las propiedades del revestimiento, aumentando particularmente su resistividad eléctrica y disminuyendo por tanto su reflectividad. Así, el revestimiento formado con un caudal de oxígeno de 10 sccm está más adaptado que el formado con un caudal de oxígeno de 25 sccm.

La resistencia a la sulfuración de un revestimiento según la invención puede evaluarse midiendo mediante espectrofotometría la variación del color del revestimiento cuando se expone a vapores de una disolución acuosa de sulfuro de amonio. Así, a modo de ejemplo, se coloca un vaso de precipitados de 50 mm de diámetro y de 70 mm de altura que contiene 1 ml de sulfuro de amonio al 4 % y 20 ml de agua destilada en un desecador con un volumen de 5 l. Se coloca en el desecador una bandeja de plástico en la que reposan, extendidos, varios revestimientos de AgGeSn, a una altura predeterminada, durante una hora. Después se mide el avance de la sulfuración mediante un espectrofotómetro, que permite cuantificar una tonalidad a partir de tres valores L, a y b, correspondientes respectivamente:

- a la luminancia expresada en porcentaje: desde L = 0 % para el negro hasta L = 100 % para el blanco

- a una gama de color que va desde el verde (a = -120) hasta el rojo (a = 120)

- a una gama de color que va desde el azul (b = -120) hasta el amarillo (b = 120)

Así, es posible determinar mediante espectrofotometría una variación de color, denominada $\Delta(L, a, b)$ y correspondiente a $((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{0.5}$.

Se han realizado ensayos de sulfuración:

- para revestimientos de AgGeSn obtenidos mediante pulverización catódica en magnetrón sobre un sustrato polarizado a un potencial constante de -130 V y sin la introducción de oxígeno durante el procedimiento de depósito, dichos revestimientos se denominan revestimientos de tipo C1,

- para revestimientos de AgGeSn según una primera forma de realización de la invención, denominados revestimientos de tipo C2 y obtenidos mediante pulverización catódica en magnetrón sobre un sustrato polarizado a un potencial constante de -130 V y con la introducción de un caudal de oxígeno de 10 sccm durante la segunda etapa de depósito,

- para revestimientos de AgGeSn según una segunda forma de realización de la invención, denominados revestimientos de tipo C3 y obtenidos mediante pulverización catódica en magnetrón sobre un sustrato polarizado a un primer potencial constante de -130 V durante la primera etapa de depósito, después a un segundo potencial constante de -300 V durante la segunda etapa de depósito y con la introducción de un caudal de oxígeno de 10 sccm durante la segunda etapa de depósito.

Así, la figura 5 representa los valores medios de la variación del color $\Delta(L, a, b)$ para los revestimientos de tipo C1 a C3 y para un revestimiento de tipo C0 obtenido mediante depósito electrolítico, después de un ensayo de sulfuración. Así, se observa que los revestimientos de tipo C2 y C3 presentan unos valores medios de variación del color inferiores a los de los revestimientos de tipo C0 y C1. Así, la resistencia a la sulfuración mejora cuando los revestimientos se realizan modificando la polarización del sustrato entre las dos etapas del procedimiento de depósito y/o introduciendo oxígeno en el recinto de depósito durante la segunda etapa de depósito. Además, el valor medio de la variación del color de los revestimientos de tipo C3 es más débil que la de los revestimientos de tipo C2.

Así, la resistencia a la sulfuración mejora especialmente cuando la polarización del sustrato se modifica al comienzo de la segunda etapa de depósito y cuando el oxígeno se introduce en el recinto de depósito durante la segunda etapa de depósito.

5 La figura 6 representa, después de una prueba de sulfuración, la evolución de la variación del color $\Delta(L, a, b)$ para películas delgadas oxidadas 2 de revestimientos de tipo C2, teniendo las películas delgadas oxidadas 2 respectivamente unos espesores del orden de 0,5 μm , 1,1 μm , 1,4 μm y 4 μm . Se constata así que la película delgada oxidada cuyo espesor es del orden de 0,5 μm presenta una resistencia a la sulfuración mayor que las demás películas delgadas oxidadas.

10 La resistencia a la sulfuración se mejora por tanto cuando el revestimiento comprende, sobre un espesor comprendido entre 10 nm y 1 μm , unos gradientes de concentración de plata y de oxígeno, decreciendo y creciendo respectivamente, desde la interfase 3 hasta la superficie libre 2a.

15 Un revestimiento según la invención presenta igualmente la ventaja de tener una actividad antibacteriana. A modo de ejemplo, como se representa en la figura 7, se ha realizado un ensayo antibacteriano en tres tipos de revestimientos de AgGeSn, teniendo respectivamente unos espesores de 65 nm, 195 nm y 2 μm . El ensayo antibacteriano consiste en depositar sobre dos láminas de vidrio del mismo espesor una suspensión bacteriana estandarizada de *Staphylococcus aureus*, comprendiendo una de las dos láminas un revestimiento según la invención (denominado « muestra revestida » en la figura 7) y estando la otra desnuda, es decir, sin revestimiento (denominada « muestra sin depósito » en la figura 7). El conjunto de láminas de vidrio se recubre a continuación con una película estéril de plástico. A continuación se colocan en un incubador en húmedo, a 37 °C, durante 18 horas. Finalmente cada lámina se moja en una disolución que permite recuperar y contar las bacterias restantes. La unidad de medida del número de bacterias es la abreviatura UFC correspondiente a la unidad formadora de colonias, o en inglés CFU por « Colony Forming Unit ». Así, una UFC corresponde a una colonia observada, pero puede igualmente corresponder a varias células si permanecen agregadas durante el recuento. Se constata así, en la figura 7, que en comparación con la muestra sin depósito correspondiente, cada revestimiento tiene un efecto bactericida. El efecto bactericida es parcial para los revestimientos de 65 nm y de 195 nm, mientras que es prácticamente total para el revestimiento de 2 μm de espesor total.

30 En otro ejemplo de realización se realiza un revestimiento de 185 nm de espesor sobre un sustrato de silicio plano, con una presión de argón de 0,5 Pa, un caudal de 140 sccm y con una introducción de oxígeno, durante la segunda etapa de depósito, según un caudal de 30 sccm. La potencia de la fuente es de 300 W. Se ha realizado un ensayo antibacteriano en las mismas condiciones que anteriormente, estando las muestras, sin embargo, colocadas en un incubadora húmeda, a 37 °C, durante 24 horas. Mientras que se cuentan 3.548.133 UFC sobre la lámina de vidrio desnuda, no se ha contado ninguna UFC en la lámina de vidrio que comprende el revestimiento. El revestimiento tiene por tanto una acción bactericida total.

40 Un revestimiento según la invención puede utilizarse, por ejemplo, para recubrir un objeto de joyería o bien en un dispositivo antibacteriano o en un dispositivo de conexión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Revestimiento en material basado en plata que comprende un apilamiento de una capa principal (1) y de una película delgada oxidada (2), **caracterizado porque** la película delgada oxidada (2) tiene un espesor comprendido entre 10 nm y 1 μm y **porque** presenta un gradiente de concentración de plata decreciente desde la interfase (3) entre la película delgada (2) y la capa principal (1) hasta la superficie libre (2a) de la película delgada (2).
- 10 2. Revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la película delgada oxidada (2) presenta un gradiente de concentración de oxígeno creciente desde la interfase (3) entre la película delgada (2) y la capa principal (1) hasta la superficie libre (2a) de la película delgada (2).
- 15 3. Revestimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** el material basado en plata es una aleación basada en plata que comprende al menos un elemento de adición oxidable.
- 20 4. Revestimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el elemento de adición oxidable se elige de entre estaño, indio, cinc, germanio, aluminio, magnesio, manganeso y titanio.
5. Revestimiento según una de las reivindicaciones 3 y 4, **caracterizado porque** la película delgada (2) presenta un gradiente de concentración del elemento de adición creciente desde la interfase (3) entre la película delgada (2) y la capa principal (1) hasta la superficie libre (2a) de la película delgada (2).
- 25 6. Revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la película delgada oxidada (2) tiene un espesor comprendido entre 100 nm y 1 μm .
- 30 7. Procedimiento de depósito de un revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 sobre un soporte, **caracterizado porque** comprende al menos dos etapas sucesivas de depósito físico en fase de vapor, respectivamente de la capa principal (1) y de la película delgada oxidada (2).
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** las etapas de depósito son etapas de depósito mediante pulverización catódica en magnetrón.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el soporte se somete a un primer potencial de polarización constante y negativo durante la etapa de depósito de la capa principal (1), y a un segundo potencial de polarización constante, negativo e inferior al primer potencial, durante la etapa de depósito de la película delgada oxidada (2).
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 9, **caracterizado porque** se introduce oxígeno durante la etapa de depósito de la película delgada oxidada (2).
11. Utilización de un revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 sobre un objeto de joyería, en un dispositivo antibacteriano o en un dispositivo de conexión.

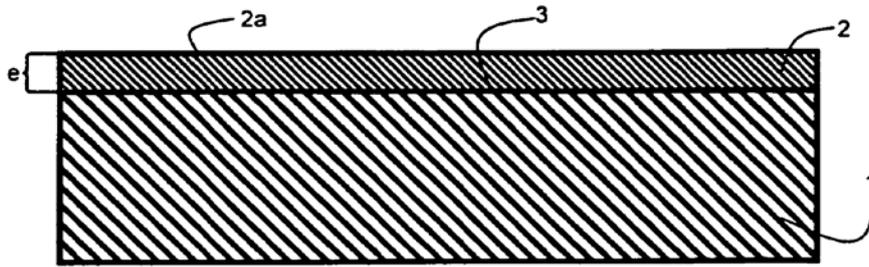


Fig. 1

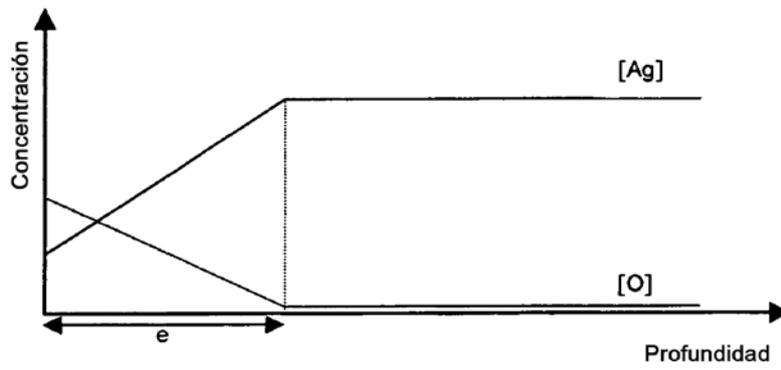


Fig. 2

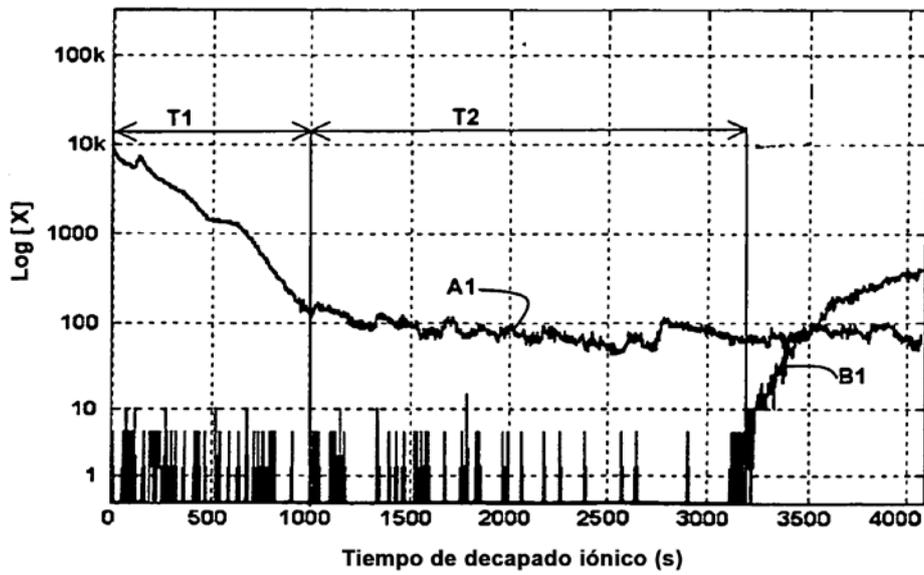


Fig. 3

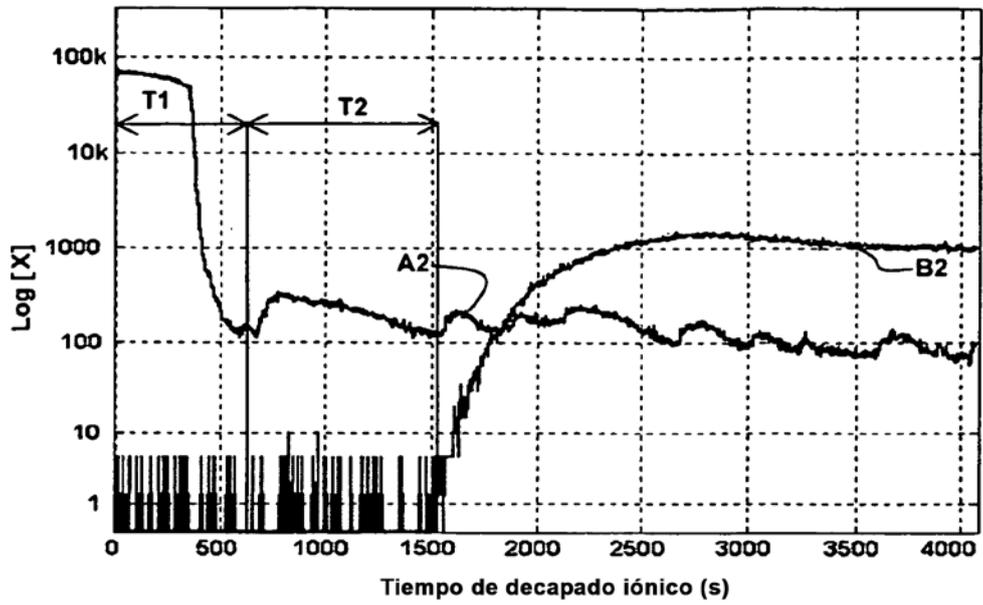


Fig. 4

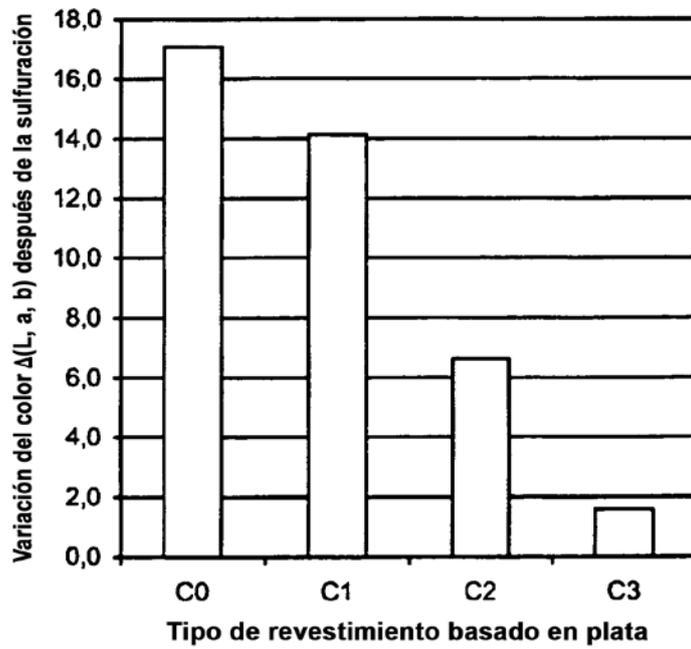


Fig. 5

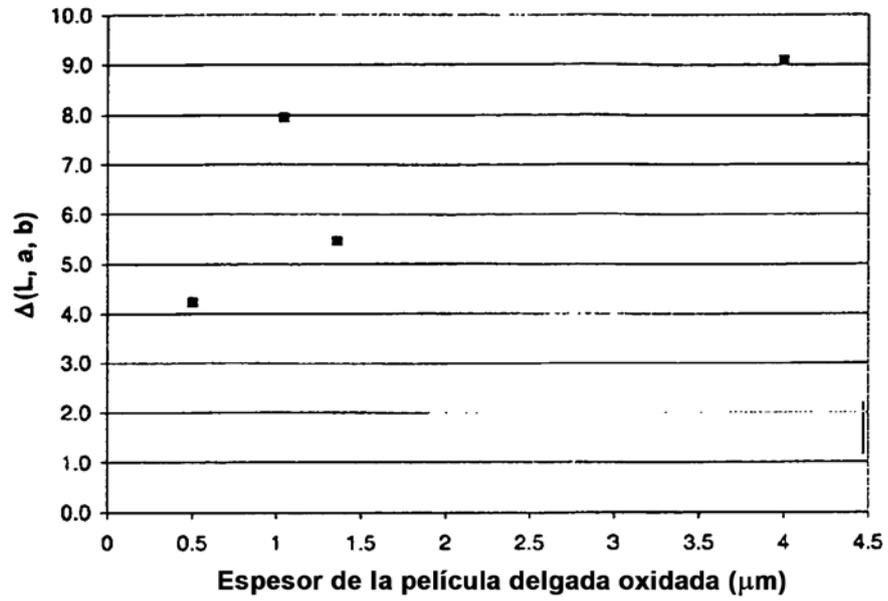


Fig. 6

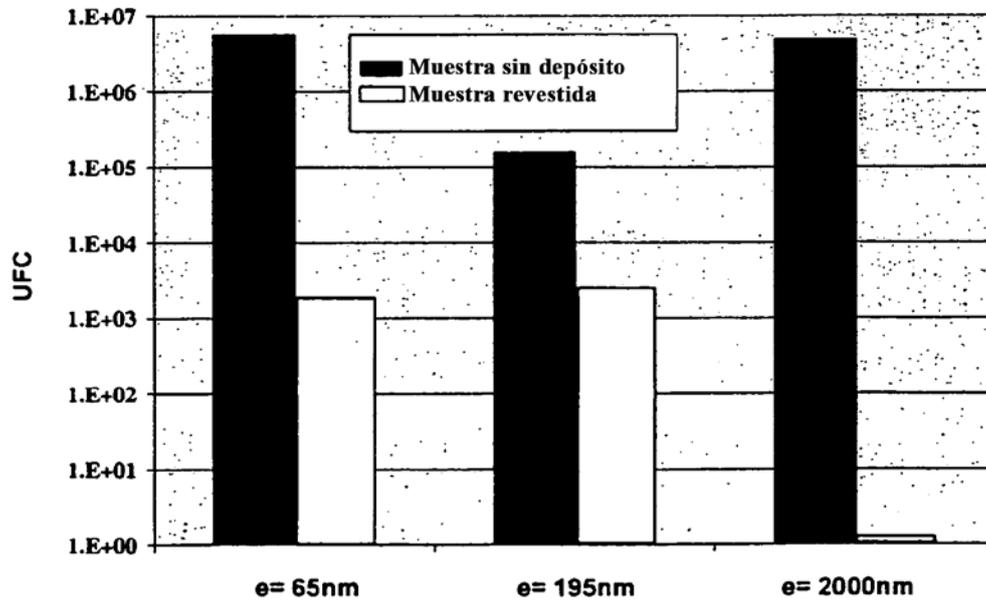


Fig. 7