



Películas delgadas: fabricación y aplicaciones

E. NIETO, J.F. FERNANDEZ, P. DURAN y C. MOURE
Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey. Madrid.

La tecnología de obtención de películas delgadas de materiales de cualquier naturaleza se puede decir que está muy avanzada. Esto se debe al enorme desarrollo que se está llevando a cabo en el campo de las técnicas de deposición. Estas son muy numerosas y la mayoría están desarrolladas por completo, existiendo una gran cantidad de trabajo experimental realizado en cada caso. Este trabajo pretende dar una visión general de los principios y aplicaciones más extendidas en lo que se refiere a las técnicas empleadas hoy en día (características, equipos, materias primas...).

Palabras clave: Técnicas, deposición, películas delgadas, aplicaciones.

Thin films: fabrication techniques and applications

Preparation of thin films of materials is very easy today. Development of deposition techniques is the main goal in order to obtain better films with excellent properties. There are many different techniques which lead to a very good quality of films. This work is a short revision of the principles, characteristics, equipment, raw materials and applications of the more used techniques in order to obtain good films, overall applied to microelectronic and optic industry.

Key words: Techniques, deposition, thin films, applications.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de la deposición de películas delgadas ha experimentado un impresionante avance en los últimos años. Este avance se ha debido en primer lugar a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas. El rápido avance producido en los dispositivos electrónicos en estado sólido no hubiese tenido lugar sin el desarrollo de unos nuevos procesos de deposición de películas, mediante las cuales se consiguen obtener unas láminas de muy alta calidad y excelentes características. Otro factor beneficioso lo constituye el mayor y mejor conocimiento de la física y de la química de las películas, superficies, interfases y microestructuras, apoyado también por el avance en instrumentación analítica.

La importancia de la obtención de películas delgadas puede deducirse de dispositivos tales como computadoras o dispositivos microelectrónicos en estado sólido, basados todos ellos en materiales cuya estructura se conforma por deposición en película delgada. Un excelente ejemplo lo constituye la fabricación de dispositivos semiconductores, una industria totalmente dependiente de la formación de películas delgadas en estado sólido de una gran variedad de materiales obtenidas mediante un proceso de deposición tanto en fase gaseosa como en fase sólida, líquida o vapor.

A continuación se describirán brevemente una serie de procesos

y equipos de deposición de materiales, así como su aplicación industrial.

2. CLASIFICACIÓN

Es necesario tener en cuenta el rango de espesores que se obtiene con cada tipo de técnica. Según su valor estaremos ante una técnica de película delgada o gruesa. Por ello, y como criterio más generalizado, se consideran a valores de espesor $\leq 1\mu\text{m}$ incluidos en la denominación «lámina delgada», aunque este valor límite delgada-gruesa no está establecido como tal en la bibliografía, y va disminuyendo a medida que se produce el avance de la tecnología.

Básicamente las tecnologías de las deposiciones son o puramente físicas o puramente químicas. No obstante hay un gran abanico de procesos basados en descargas luminiscentes y «sputtering» reactivo que no se pueden considerar o puramente físicos o químicos sino que, al intervenir en ellos tanto procesos químicos como físicos, estos se combinan entre sí dando lugar a los métodos físico-químicos de deposición.

2.1. Métodos Físicos

– Evaporación (al vacío, reactiva, por haces de electrones,...).

- Epitaxia de haces moleculares (MBE, «Molecular Beam Epitaxy»).

2.2. Métodos Físico-químicos

- «Sputtering» (de diodo, reactivo, de polarización, magnético,...).
- Procesos de plasma (multimagnético, MIBERS, ECR, ablación).
- Procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización,...).

2.3. Métodos Químicos en Fase Gaseosa

- Deposición química en fase vapor (CVD) (MOCVD, APCVD, LPCVD, PHCVD, LCVD, PECVD).
- Epitaxia en fase vapor (VPE, «Vapour Phase Epitaxy»).
- Implantación iónica.

2.4. Métodos Químicos en Fase Líquida

- Electrodeposición (anelectrolítica, anodización, por desplazamiento, por reducción, electroforética,...).
- Epitaxia en fase líquida (LPE, «Liquid Phase Epitaxy»).
- Técnicas mecánicas (inmersión, centrifugación, pulverización,...).

Una vez introducidas las técnicas más utilizadas en lo obtención de películas delgadas, voy a exponer los principios, las características principales, las aplicaciones y los avances introducidos en cada una de ellas.

3. EVAPORACIÓN

Probablemente fue Faraday en el año 1857 el primero en obtener una película por evaporación. El proceso consiste en generar un vapor por ebullición o sublimación de un material que actúa como fuente (esta etapa puede llevarse a cabo de dos formas: evaporar un óxido (como por ejemplo SnO₂, In₂O₃, Cd₂SnO₄), o evaporar un material en presencia de oxígeno obteniéndose láminas deficientes de oxígeno en el caso de partir de óxidos)¹. El vapor generado es transportado desde la fuente hasta la superficie del sustrato provocando una condensación del vapor, y por consiguiente, formando una película sólida sobre la superficie del sustrato.

Existe una variante llamada Evaporación Reactiva que consiste en una reacción química entre los constituyentes evaporados y el gas de la atmósfera de la cámara (gas reactivo), depositándose a bajas velocidades. Se suele activar dicha reacción térmicamente o mediante radiación ultravioleta y bombardeo iónico o electrónico.

Los equipos utilizados tanto en el proceso de evaporación al vacío (a) como en el proceso reactivo (b) se muestran en la Figura 1².

Se pueden emplear campos magnéticos para direccionar más la reacción sobre la superficie del sustrato, y permitir así alcanzar rendimientos mayores y películas de mejor propiedades.

Las mejores condiciones de trabajo se obtienen empleando bajas presiones y altas temperaturas del sustrato. Además, se requieren materiales muy puros, no sólo de contaminantes sólidos, sino también de contenidos gaseosos (por ello deben desgasificarse previamente).

Se consiguen obtener películas de materiales tan distintos como metales, óxidos y/o sulfuros; pudiéndose obtener en estado cristalino o amorfo³. Incluso pueden llegar a formarse compuestos de dos o más componentes mediante el empleo del método de las tres

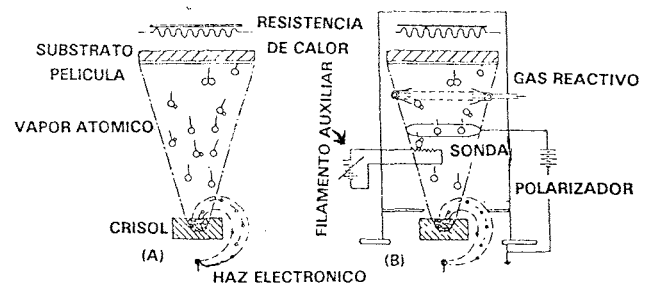


Figura 1.- Esquema de los equipos utilizados en el proceso de evaporación al vacío (a) y en la evaporación reactiva (b).

fuentes en el cual la estequiometría del compuesto final se controla por medio de la temperatura de cada fuente, o controlar exactamente el dopado de un material determinado⁴.

La evaporación cubre un amplísimo rango de reactividades químicas y presiones de vapor. Esta versatilidad conduce a la utilización de una gran diversidad de componentes que mejoran la calidad de dispositivos tales como haces electrónicos, crisoles que se calientan por inducción, radiación o inducción por radiofrecuencias, arcos, láseres,...; junto a la posibilidad de alto vacío, sustratos móviles (alta homogeneidad), monitorización y disminución de interacciones fuente-crisol.

4. EPITAXIA POR HACES MOLECULARES (MBE)

La epitaxia mediante el empleo de haces moleculares consiste en la deposición sobre un sustrato monocristalino mantenido a una temperatura dada, átomos o moléculas provenientes de la sublimación o evaporación de una fuente pura sólida o líquida^{3,5}.

En este proceso (Figura 2) existen tres mecanismos implicados:

- el proceso 1 corresponde a la absorción sobre el sustrato de átomos o moléculas presentes en la atmósfera residual de la cámara de crecimiento. Es importante saber que un aumento de la temperatura del sistema podría provocar la desorción de los gases adsorbidos sobre las paredes del sistema, y por lo tanto elevar la contaminación (esto es la base del dopaje residual de las capas). Este inconveniente es evitable mediante el empleo de criopaneles que se colocan en las paredes de la cámara.
- el proceso 2 se corresponde a la interacción entre el material que se evapora con los átomos o moléculas presentes en la cámara de crecimiento a una presión determinada. Tal interacción

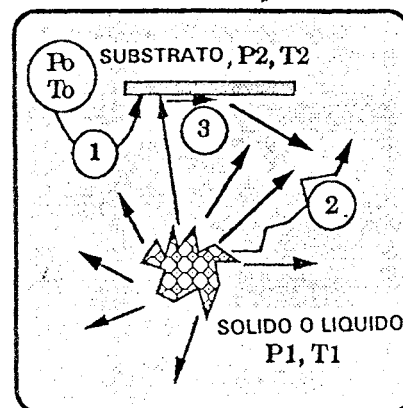


Figura 2.- Representación de los mecanismos implicados en un proceso de epitaxia por haces moleculares (MBE).

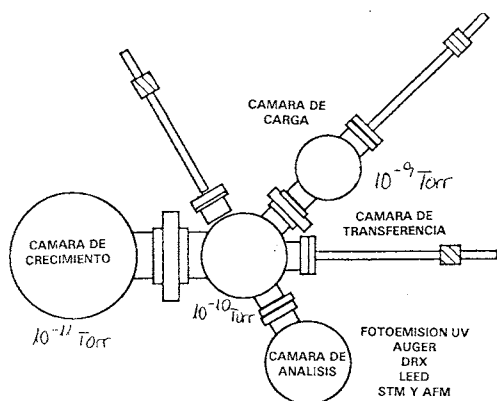


Figura 3.-Esquema representativo de un equipo simple de epitaxia por haces moleculares (MBE).

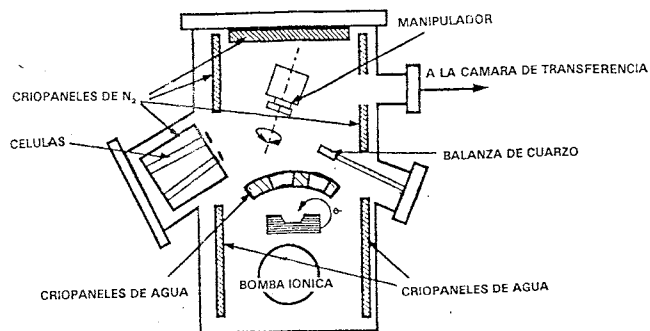


Figura 4.-Esquema del interior de la cámara de crecimiento de un proceso de epitaxia por haces moleculares (MBE).

puede originar reacciones químicas entre los materiales evaporados y el ambiente, las cuales podrían perturbar la calidad del material obtenido.

– Finalmente el proceso 3 corresponde al mecanismo de crecimiento.

Los sistemas empleados en esta técnica pueden ser de dos tipos, fijos o extensibles, según se atienda a la posibilidad de ampliación en tamaño, existiendo la necesidad de movimiento entre las distintas partes del equipo por medio de railes. El esquema se representa en la Figura 3⁵ en el cual se distinguen diferentes partes:

1.- La cámara de carga representa la interfase entre el sistema y el ambiente. Esta cámara mantiene una presión interior de $\pm 10^{-9}$ Torr alcanzada mediante bombas iónicas o turbomoleculares.

2.- La cámara de transferencia situada entre la anterior y la de crecimiento. La presión en esta estancia es de $\pm 10^{-10}$ Torr alcanzada por una bomba iónica. Está dotada de railes para transferir la muestra de una a otra cámara.

3.- La cámara de análisis contiene generalmente el equipamiento necesario para el estudio superficial como espectroscopía Auger, Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopía de fotoemisión ultravioleta, LEED («Low Energy Electron Diffraction»), y microscopía de efecto túnel y de fuerza atómica (STM, «Scanning Tunneling Microscopy») y AFM, «Atomic Force Microscopy»).

4.- La cámara de crecimiento constituye la parte más importante dentro de todo el sistema de crecimiento epitaxial por haces moleculares. Esta cámara es de ultraalto vacío bombeada mediante bombas turbomoleculares, criogénicas, de difusión y/o iónicas (siendo estas las preferidas por su menor consumo y por no tener mantenimiento) alcanzando una presión de $\pm 10^{-11}$ Torr. El interior de esta cámara (Figura 4⁵) contiene las siguientes partes:

4.1.- los criopaneles tienen la función de mantener limpio el ambiente. Su razón de ser la tienen en la posible disipación de energía, al trabajar a altas temperaturas, que provoca un incremento de la temperatura de las paredes de la cámara pudiendo inducir la desorción de las especies adsorbidas.

4.2.- el manipulador tiene la función de calentar la muestra y colocarla en la posición adecuada según un ángulo dado con respecto a la fuente de átomos o moléculas. Debe de ser capaz de mantener la temperatura uniforme, ser eficaz y no generar campos magnéticos. En su interior contiene una parte que sostiene la muestra y que permite transferirla desde el vagón que la transportaba hasta el manipulador.

4.3.- las células son las que crean el flujo iónico. En los casos en los que no es factible emplear una célula «standard» para evaporar

materiales, el flujo debe de crearse con fuentes que se calientan mediante bombardeo de electrones. Este proceso consiste en calentar un filamento con un potencial negativo muy alto. Este material fuente se introduce en un crisol de cobre refrigerado por agua y conectado a tierra. El vapor de electrones se desvía y focaliza por medio de un campo eléctrico o magnético hacia la fuente. Mucha de la energía cinética de los electrones se convierte en calor alcanzándose temperaturas de hasta 3000 °C. La ventaja de estos evaporadores de cañón de electrones son sus bajas inercias que permiten rápidas modificaciones de flujo, aunque por el contrario, este no puede ser regulado mediante medida de temperatura como en el caso de las células de efusión.

4.4.- una balanza de cuarzo que permite controlar el peso de los materiales en el interior de la cámara.

A veces es necesario el empleo de una caja globo que permita mantener un ambiente limpio de impurezas que puedan inducir a errores durante el crecimiento de las películas.

Hoy en día todo está computerizado pudiendo controlar el substrato, la temperatura de las células, los flujos (en el caso de evaporar con cañón de electrones), y el estado de las válvulas distribuidas entre las cámaras.

4.1. Crecimiento de las películas

Los factores que afectan al crecimiento epitaxial de películas delgadas son los siguientes⁵:

- a.- tipo de material. Da lugar a dos tipos de procesos de crecimiento: homoepitaxia cuando se crean capas de la misma composición química que el substrato (ej.: Si-Si, GaAs-GaAs, etc) o heteroepitaxia cuando las capas que se crean tienen distinta composición química y algunas veces distintos parámetros estructurales (ej.: Si-Ge, GaInPs-InP, etc).
- b.- presencia de dopantes como impurezas o no.
- c.- temperatura del substrato (responsable de la desorción y disociación, siendo necesario en este caso el uso de materiales moleculares (As, Sb, P,...) y bajas presiones de vapor).
- d.- orientación superficial y reconstrucción superficial.

4.2. Aplicaciones⁶

Son de una gran importancia la obtención de semiconductores del grupo III-V y II-VI, aunque también se pueden crecer en películas monocristalinas Si, metales, siliciuros y aislantes. Estos materiales están destinados a dispositivos microondas, optoelectrónicos,

sónares, circuitos ópticos integrados monolíticos, juntas de láseres en estado sólido, etc.

4.3. Métodos de deposición derivados

A partir del sistema base de epitaxia mediante haces moleculares se han desarrollado distintas modificaciones del proceso que han dado lugar a la creación de nuevas técnicas de deposición⁵. Las más importantes son:

4.3.1. Epitaxia de capas atómicas (ALE, «Atomic Layer Epitaxy»).

La diferencia radica en el control ejercido sobre la superficie de crecimiento, mientras que en la epitaxia por haces moleculares el control se ejercía sobre la fuente de crecimiento. En esta técnica se trabaja en condiciones de equilibrio termodinámico casi perfectas al estar muy próximo al sustrato manteniéndose los valores de presión y temperatura iguales para el sustrato, fuente y sistema.

4.3.2. Epitaxia cerrada de fases (PLE, «Phase Locked Epitaxy»).

Consiste en la sincronización de las válvulas del sistema con los máximos de intensidad que se producen cuando se completa una capa de un material determinado, cuando se dispone de un analizador de las oscilaciones de la difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED, «Reflection High Energy Electron Diffraction»). Es un técnica muy viable para la obtención de películas muy delgadas y para crecer superredes.

4.3.3. Epitaxia de haces moleculares en fase gaseosa

Es útil cuando se quieren obtener películas de sistemas ternarios o cuaternarios, sobre todo conteniendo As y P, al ser estos elementos muy difíciles de manejar por tener una alta presión de vapor e inflamarse en contacto con el aire.

4.3.4. Epitaxia con haces químicos (CBE, «Chemical Beam Epitaxy»)

En este caso se consume menor cantidad de gas que en la epitaxia de haces moleculares siendo por tanto una técnica menos peligrosa. Las ventajas de esta técnica se basan en el empleo de una fuente casi inagotable, un fácil y preciso control del flujo, buena uniformidad composicional y de espesor (por la mezcla de gases) y una gran reducción de defectos inclusive a altas velocidades de crecimiento.

5. «SPUTTERING»

Del mismo modo que un sólido o líquido se calienta a la temperatura suficiente para que los átomos individuales adquieran la suficiente energía vía agitación térmica que induzca la salida de los átomos superficiales (evaporación), si un sólido o líquido a cualquier temperatura se bombardea con partículas atómicas altamente energéticas (normalmente iones que se generan por impacto de electrones energéticos con los átomos de gas de la atmósfera), es posible que adquieran la suficiente energía vía colisiones para escapar de la superficie. Este proceso se conoce como «sputtering»⁷. Análogamente al proceso de evaporación, por «sputtering» también pueden recubrirse superficies.

El mecanismo exacto no se conoce, aunque sí se pueden comprender los procesos de interacción que tienen lugar durante el crecimiento de la película. Un ión prácticamente tiene el mismo tama-

ño que un átomo, por lo cual cuando se produce una colisión entre ellos, ésta es binaria, lo que quiere decir que los átomos vecinos no intervienen en la colisión primaria que provoca una transferencia de energía primaria del ión al átomo que es bombardeado. Lo normal es que la dirección de incidencia del ión sea paralela a la normal de la superficie, con lo que la colisión es frontal y el ión (si tiene menos masa que el átomo superficial) sale despedido hacia atrás, mientras que el átomo superficial es conducido hacia el interior de la superficie. En el caso de que la colisión se produzca interviniendo un ión de mayor masa que el átomo superficial bombardeado, ambos salen despedidos hacia el interior de la superficie, es decir, hay dos iones viajando por el interior superficial con una energía menor que la energía primaria del ión incidente aunque mayor que las energías de la red superficial. Este proceso se asemeja bastante al juego de billar, similitud de la que puede deducirse la posibilidad de salir expulsados átomos de la superficie como resultado de colisiones secundarias y no primarias (caso de colisiones paralelas a la normal de la superficie).

Cerca del área superficial del blanco sólido y del sustrato ocurren muchos procesos simultáneos que van a determinar las propiedades de las películas a formar como:

- expulsar átomos neutros, compuestos o especies fragmentadas.
- emisión de electrones secundarios. Cuando un ión se aproxima a una superficie, ésta tiende a neutralizarlo mediante la interacción con los electrones externos de la superficie. Para tal interacción se necesitan dos electrones, uno de los cuales neutraliza el ión, y el otro adquiere energía y momento suficiente del otro electrón para salir despedido de la superficie. La probabilidad de que este proceso ocurra es muy baja, aunque es importante ya que los electrones secundarios son los responsables del calentamiento del sustrato.
- expulsión de iones secundarios cargados + o - cuyo efecto es análogo al de los electrones secundarios.
- incremento de la temperatura.
- emisión de radiación.
- reacciones químicas y de disociación.
- implantación, difusión en estado sólido, cambios cristalográficos.
- reflexión de partículas incidentes y emitidas.

El «sputtering» se caracteriza por el cociente entre el número de átomos o moléculas que se emiten por el número de iones incidentes, cociente que se conoce como rendimiento de «sputtering». Este es un parámetro que depende de la energía de los iones incidentes, el ángulo de incidencia de las partículas que bombardean, las masas relativas de átomos e iones, la orientación cristalográfica y estructura del blanco y del sustrato, y la morfología superficial, material del blanco y presión de «sputtering» en menor medida. Otro parámetro importante del proceso es la velocidad de «sputtering», que depende fuertemente de la presión del gas, tipo de gas, tipo de blanco y densidad de corriente.

El esquema básico del equipo de «sputtering» se representa en la Figura 5.

El sistema base se puede mejorar empleando un filamento caliente que acelera los electrones y que por lo tanto mejora el rendimiento y la velocidad del proceso, dando lugar al «sputtering» de triodo. O bien se pueden atrapar los electrones mediante el empleo de un campo magnético originando el «sputtering» magnético. Este último tipo de proceso aumenta mucho la velocidad de «sputtering» ya que restringe el movimiento de los electrones primarios en zonas próximas al cátodo elevando el efecto de ionización. Cuando la energía de los iones es muy alta y se emplean para bombardear el blanco se trata de «sputtering» por haz iónico (IBS, «Ion Beam Sputtering»)⁸. Cuando la energía es baja se necesita activar energé-

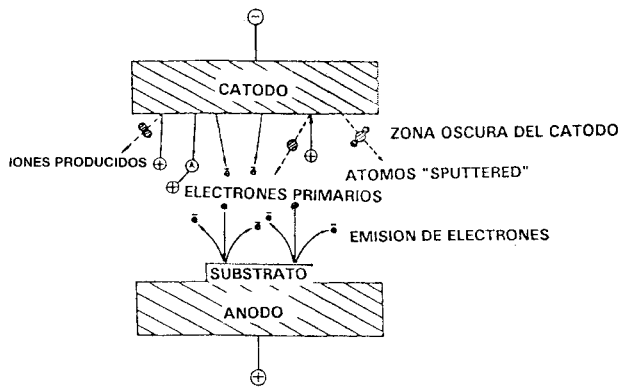


Figura 5.-Esquema fundamental del equipo de «sputtering» plano de diodo.

tica o químicamente el crecimiento de la película constituyendo lo que se conoce como deposición asistida por iones (IAS, «Ion Assisted Deposition»)⁸.

Además de estas variaciones del proceso fundamental, existen otras más extendidas que son las siguientes⁷:

5.1. electrodeposición iónica («ion plating»)

Esté o no asistida por plasma, se emplean moléculas activas de alta energía con las cuales se bombardea simultáneamente la superficie del sustrato provocando una reactivación del proceso en la superficie del mismo. Es una forma de proporcionar energía adicional.

5.2. «sputtering» reactivo

Existen dos tipos de procesos de esta naturaleza:

a.- el blanco es un metal puro, aleación o mezcla de especies que se desean sintetizar en una película por «sputtering» en un gas reactivo puro o en una mezcla gas inerte-gas reactivo, contenga o no el gas reactivo los componentes necesarios para sintetizar el compuesto que se quiere.

b.- este tipo envuelve el uso de un blanco de compuesto que se descompone químicamente durante el bombardeo con iones de gas inerte, formando una película deficiente en uno o más constituyentes del blanco, para lo cual se debe añadir un gas reactivo que evita la pérdida de constituyentes.

En ambos casos existe una gran dependencia de la velocidad de deposición con la presión parcial del gas reactivo o no. Estos gases reactivos empleados para sintetizar compuestos a partir de blancos metálicos o para mantener la estequiometría durante la descomposición son de varios tipos: aire, O₂, H₂O (óxidos); N₂, NH₃ (nitruros); O₂+N₂ (oxinitruros); H₂S (sulfuros); C₂H₂, CH₄ (carburos); SiH₄ (siliciuros); HF, CF (fluoruros); As (arseniuros); etc....(se debe de tener precaución con el manejo de alguno de ellos dada su peligrosidad).

Las condiciones ideales de trabajo son bajas presiones parciales de gas reactivo y altas velocidades de bombardeo del blanco, al asegurar de este modo que todas las síntesis ocurrirán en la superficie del sustrato. Condiciones contrarias, es decir, altas presiones y bajas velocidades, producen un aumento de la formación de electrones secundarios disminuyendo drásticamente la velocidad de «sputtering». Esto se solventa trabajando a corrientes constantes, o lo que es lo mismo, bajas concentraciones de electrones secundarios.

5.3. Aplicaciones²

- recubrimientos sobre plásticos (tetra bricks Al+SiO).
- lentes antirreflectivas y oftálmicas.
- con la técnica de deposición asistida por iones se obtienen recubrimientos ópticos.
- con el «sputtering» por haz iónico se obtienen películas aplicables en espejos para láseres.
- al ser un método de ataque se emplea para limpiar superficies y ponerlas planoparalelas.
- películas de conductores transparentes como SnO, SnO₂, Cd-Sn,....
- películas superconductoras como YBa₂Cu₃O₈⁹,....

6. PROCESOS DE PLASMA

Se basan en la aceleración de algunas reacciones químicas por parte del bombardeo de iones energéticos reactivos a una temperatura dada¹⁰. Se podría asemejar a una combinación de un proceso de descarga luminiscente y una deposición química en fase vapor de baja presión. Pueden realizarse oxidaciones, nitruraciones y/o carburaciones mediante el empleo del plasma. En todos estos procesos el cátodo es el metal (que sufre el proceso), el cual se va calentando simultáneamente por radiación y/o inducción de radiofrecuencia.

Para la preparación de películas inorgánicas y orgánicas es necesario introducir un reactivo volátil en la atmósfera que sufre un proceso de descarga luminiscente generado normalmente por una fuerza de radiofrecuencia¹¹. La descomposición, provocada por la descarga, de los gases reactivos o vapores conduce al producto final de la reacción, que no es otro que la formación de una película sólida delgada.

El plasma en general se define como una fase gaseosa que contiene una alta densidad de partículas cargadas. Su empleo favorece el proceso de crecimiento al asistir éste a cualquier técnica de deposición en términos de¹²:

- reduce la temperatura a la cual tiene lugar el proceso de crecimiento.
- controla las propiedades a través de la modificación de la estructura de los granos, densidad y cristalinidad.
- modifica la morfología superficial.

El rango de energías utilizadas varía en función de la técnica empleada y del ión a excitar. La tabla I muestra distintos valores para distintas técnicas¹⁰.

TABLA I.- VALORES COMPARATIVOS DE ENERGÍAS EMPLEADAS POR VARIAS TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN EN PELÍCULA DELGADA.

Naturaleza del Proceso de Deposición	Energías de «sputtering» (ev)	Fuente de Energía
«Sputt.» magnetrón	100-1000	Polarización del sustrato
«Sputt.» haz iones	50-1000	Fuente de haz iónico
Resonancia electrónica de ciclotrón (ECR)	5-50	Plasma ECR
Ablación por Láser	10-100	Especies erosionadas

Existen plasmas provenientes de la creación de una descarga eléctrica entre dos electrodos envueltos en una atmósfera gaseosa. Hay dos tipos de procesos a considerar en estos casos:

- mediante descarga luminiscente los cuales trabajan a bajas intensidades y no incrementan la temperatura del sustrato.
- mediante descarga de arco con lo que se obtienen plasmas de altas intensidades y que inducen un incremento de la temperatura de los electrodos.

En general, los procesos de plasma se pueden dividir en dos categorías atendiendo a la temperatura de las especies iónicas. Estos son plasmas térmicos (cuyas temperaturas son del mismo orden que la de los electrones que es $\approx 4000\text{K}$) y plasmas fríos (que se obtienen a bajas intensidades y son ideales para materiales termosensitivos como son los polímeros).

6.1. «Sputtering» multimagnetrón

Los esfuerzos más importantes se orientan hacia el empleo de blancos de compuestos cerámicos como materiales de partida. Aunque el crecimiento de láminas delgadas está conseguido completamente, existen todavía algunos inconvenientes¹⁰:

a.- control limitado sobre la composición de las películas (debido a las diferentes volatilidades de los volátiles de la composición de la lámina como ocurre en el caso de perovskitas de plomo que obligatoriamente necesitan blancos ricos en plomo para poder así compensar la pérdida durante la deposición).

b.- existencia de iones negativos durante el proceso de «sputtering» a partir de blancos de óxidos produciéndose crecimientos incontrolados de la lámina, provocando además un deterioro superficial, estequiométrico y morfológico.

c.- bajas velocidades de deposición (cuando se emplean blancos de óxidos).

Para solventar los inconvenientes citados anteriormente se utiliza un proceso de «sputtering» reactivo multimagnetrón a partir de varios blancos metálicos, permitiendo un mejor control composicional de las películas, así como mayores velocidades de «sputtering» y, de esta forma, obtenemos láminas de materiales cerámicos de gran calidad y homogeneidad gracias a:

- control composicional (cada blanco contiene un elemento componente de la lámina final y se puede controlar individualmente las velocidades de «sputtering», y por tanto ejercer un control «in situ» de la estequiometría de la lámina a medida que se va obteniendo).

- altas velocidades de deposición (consecuencia del proceso de «sputtering» reactivo a partir de blancos metálicos).

El sistema mayoritariamente utilizado para llevar a cabo este método se muestra en la Figura 6¹⁰, el cual se caracteriza por dis-

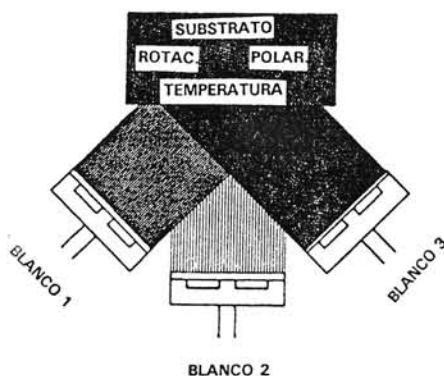


Figura 6.- Sistema de «sputtering» multimagnetrón (3 magnetrones en este caso).

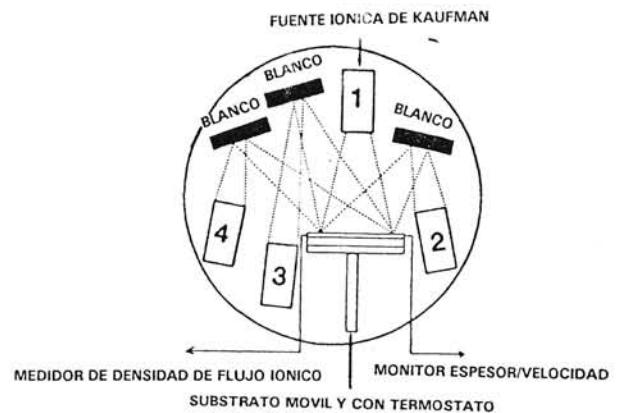


Figura 7.-Esquema de un equipo MIBERS para la deposición de láminas delgadas.

poner de tres blancos (magnetrones) focalizados hacia un foco común puntual del sustrato sobre el cual se crea un área de solapamiento entre los blancos. El sustrato tiene posibilidad de movimiento pudiendo modificar la distancia sustrato-blanco, y así disponer de una gran flexibilidad composicional (cristalinidad en definitiva). También existe la posibilidad de rotación, de polarización en corriente continua y calentamiento del sustrato.

6.2. «sputtering» reactivo por haces multi-iónicos (MIBERS, «Multi Ion Beam Electron Reactive Sputtering»)

La técnica de deposición a partir de haces multi-iónicos se caracteriza por permitir:

a.- un control independiente de la densidad de flujo y de la energía de las especies bombardeadas.

b.- unas presiones de trabajo menores durante el crecimiento (obteniéndose unas láminas de excelente calidad).

c.- la posibilidad de simultanear «sputtering» de iones de baja energía al crecimiento de la película (normalmente utilizando especies de oxígeno reactivas).

d.- incrementar la movilidad adátomo.

e.- proporcionar una energía extra (elevando el valor de la energía térmica de las especies durante la nucleación, lo que provoca una disminución de la temperatura de cristalización).

En el esquema del dispositivo empleado en este sistema (Figura 7¹⁰) se pueden observar tres blancos individuales dispuestos de tal forma para alcanzar un perfil uniforme de especies sometidas a «sputtering». Una cuarta fuente iónica se emplea para bombardear la película a un ángulo incidente determinado. Gracias al control de las medidas de densidad de flujo iónico de «sputtering» y de densidad de flujo de átomos se consigue un efecto de «sputtering» reproducible. Se suelen introducir en el sistema pequeñas cantidades de oxígeno molecular (O_2) durante la deposición con el objetivo de crear un ambiente reactivo (que permita la oxidación de las especies metálicas obtenidas por pulverización iónica). Controlando el poder reactivo de los blancos utilizados es posible controlar la homogeneidad composicional de la película a formar.

Es una técnica que se emplea para la fabricación de películas delgadas de óxidos multicomponentes como compuestos ferroeléctricos¹³.

6.3. Ablación por láser

Es otra técnica de deposición caracterizada por la irradiación por láser de alta intensidad de un blanco sólido de un material ioniza-

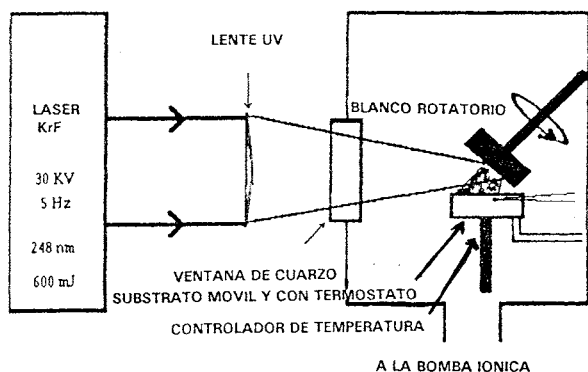


Figura 8.-Dispositivo de ablación por láser (KrF en este caso).

do. El láser suele utilizarse con una longitud de onda correspondiente a la radiación ultravioleta (siendo el más utilizado KrF (248nm) debido a su pulso láser de salida de alta energía). La ablación del material ocurre siempre en dirección perpendicular a la superficie del blanco cualquiera que sea la dirección del láser y la composición del plasma generado (según contenga especies moleculares, átomos ionizados o átomos neutros).

A pesar de las pocas limitaciones de esta técnica, como pueden ser la aglomeración de partículas en la superficie de la lámina o la irregularidad de los espesores obtenidos, ofrece ventajas que la hacen muy verosímil:

- la composición de la película obtenida es muy similar a la del blanco empleado en el proceso.
- unas bajas temperaturas de cristalización (como consecuencia de la elevada energía de excitación de los fotofragmentos presentes en el plasma producido por láser).
- velocidades de deposición altas.

El haz del láser se focaliza hacia la lente de graduación ultravioleta y penetra en el sistema a través de un orificio de cuarzo (Figura 8¹⁰). El haz incidente lo hace con un ángulo determinado sobre el blanco. La densidad de energía del haz se varía para modificar el tamaño de la traza luminosa del láser. La estabilidad de la energía del haz entrante se puede controlar utilizando un medidor de energías.

En cuanto a las aplicaciones, esta técnica se emplea en la deposición de superconductores de alta T_c , y en la formación «in situ» de dispositivos ferroeléctricos en lámina delgada de alta calidad estequiométrica como $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y PZT, etc^{10,14}.

6.4. Resonancia electrónica ciclotrónica asistida por plasma (ECR, «Electron Cyclotron Resonance»)

La resonancia ciclotrónica de electrones (ECR) asistida por vapor de plasma permite la deposición de películas delgadas de alta calidad a temperaturas de sustrato relativamente bajas³. El proceso tiene su razón de ser en la eficacia con que se lleva a cabo la excitación por plasma, y en el efecto de aceleración de los iones que poseen energías moderadas respecto a la reacción de deposición. Esto se realiza mediante el empleo de una fuente de resonancia ciclotrónica de electrones que trabaja en la región de radiación de microondas. La extracción del plasma se produce mediante el empleo de un campo magnético divergente (Figura 9¹⁰).

Las ventajas que aporta este método son las siguientes:

- a.- temperaturas bajas en el proceso de deposición.
- b.- la densidad de plasma alcanzada es mayor respecto a la

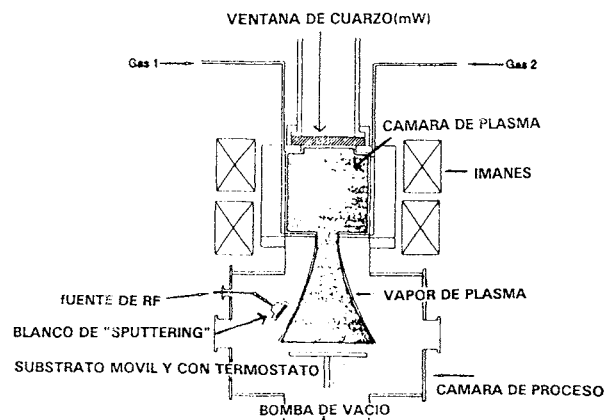


Figura 9.-Sistema ECR más extensamente empleado para láminas delgadas.

empleada en los métodos convencionales de radiofrecuencias asistidos por plasma, incluso empleando bajas presiones.

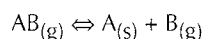
c.- rangos amplios de presiones de operación (10^{-5} - 10^{-1} torr).

d.- la energía de los iones que logran alcanzar la superficie del sustrato es muy baja (5-50ev) lo que incrementa la movilidad.

En cuanto a las aplicaciones, se ha aplicado con éxito en la deposición de óxidos simples ópticos y en la obtención de películas delgadas de óxidos complejos ferroeléctricos¹⁰.

7. DEPOSICION QUÍMICA EN FASE VAPOR (CVD, CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION)

La deposición química en fase vapor se basa en el desplazamiento de un equilibrio químico entre una fase gaseosa y una fuente sólida, la cual formará la película depositada¹⁵ (Figura 10). Unos constituyentes en fase vapor reaccionan químicamente cerca o en la superficie del sustrato para formar un producto sólido.



Los parámetros del proceso, como son la presión parcial del precursor, temperatura superficial, rangos de los componentes, flujo del gas, geometría del reactor,...; deben de ser optimizados para obtener deposiciones de gran calidad y a la adecuada velocidad. La reacción puede ocurrir en fase gaseosa (descomposición homogénea) o bien en la interfase sólido-gas (descomposición heterogénea), aunque en el primer caso conduce a la formación de polvo que impide alcanzar una elevada adherencia de las películas.

La reacción puede ser activada por medio de un calentamiento del sustrato (con lámparas, resistencias, láseres,...), una estimula-

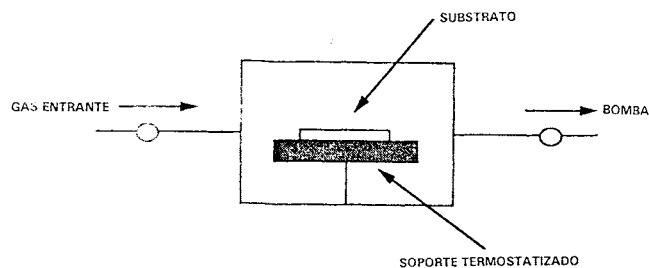


Figura 10.-Esquema del proceso de deposición química en fase vapor (CVD).

ción por plasma, o una absorción de fotones de alta energía en la capa adsorbida o en la fase gaseosa (por medio del empleo de arcos de Xe, lámparas de Hg o láseres)¹⁶.

Los gases más utilizados como precursores se pueden englobar dentro de los siguientes grupos de moléculas³:

- hidruros (gases) como SiH_4 , Si_2H_6 , etc.(en microelectrónica).
- haluros (líquidos o gases) como WF_6 , ZrI_4 , etc.
- carbonilos (líquidos o sólidos) como $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, etc.(tóxicos como gas).
- organometálicos (líquidos) como $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, etc.(tóxicos como gas).
- metalorgánicos (sólidos) como $\text{AlH}_3(\text{N}(\text{CH}_3)_3)$, $\text{Cu}(\text{Acac})_2$, etc.(producen recubrimientos muy puros, al no estar covalentemente enlazados el elemento a depositar y los átomos de carbono, y a bajas temperaturas al tener una baja tensión de enlace elemento-radical orgánico).
- metal «in situ» como InCl_2 , GaCl_3 , CuCl_2 ,....(algunas veces se requieren precursores inexistentes a temperatura ambiente y es necesario elaborarlo «in situ». Este es el caso de las epitaxias).

En este tipo de procesos es necesario mantener altas presiones del precursor para alcanzar velocidades de deposición altas. De ahí que se prefieran precursores líquidos o gases, ya que los sólidos provocan una parada del proceso por agotamiento del mismo, dada su baja cinética de sublimación.

En cuanto a los reactores, se pueden dividir según la presión de trabajo en dos categorías:

- $P_{\text{total}} < 1 \text{ atm}$ se trata de un proceso de deposición en fase vapor a baja presión (LPCVD, «Low Pressure Chemical Vapour Deposition»).
- $P_{\text{total}} = 1 \text{ atm}$ se trata de un proceso de deposición en fase vapor a presión atmosférica (APCVD, «Atmosphere Pressure Chemical Vapour Deposition»).

Normalmente las presiones de los precursores son $< 1 \text{ Torr}$ ^{17,18} para permitir una descomposición homogénea del gas, que se diluye o no en un gas reactivo o inerte (N_2 , He, Ar, etc). Hay reactores que pueden trabajar a bajas, medias y altas temperaturas. La geometría de los reactores depende de los factores termodinámicos (energía libre de formación y presiones parciales), cinéticos (temperatura, orientación del substrato, etc) y de las propiedades físicas de las películas a obtener con el objetivo de lograr una mayor eficacia.

Las ventajas de este método se resumen en la tabla II.

El espesor de las películas depende del régimen de flujo del gas dentro del reactor CVD. Este a su vez es función de la temperatura, gradiente de concentraciones, densidades del gas y de la velocidad lineal del flujo de gas (calculada por la teoría cinética de los gases). El régimen es de convección y de dos tipos, aunque lo normal es que ocurran los dos simultáneamente:

- a.- libre cuando son bajas las velocidades del gas.
- b.- forzada cuando son altas las velocidades del gas y bajos los gradientes de temperaturas.

La diferencia entre emplear bajas presiones o utilizar la presión

atmosférica radica en la no necesidad de utilizar vehículos transportadores en el primer caso, obteniendo películas más puras (menos contaminantes), uniformes y conformables.

Las aplicaciones de esta tecnología están focalizadas hacia la industria microelectrónica en estado sólido¹⁹. Así se obtienen láminas delgadas de materiales aislantes, dieléctricos tales como óxidos, silicatos y nitruros, elementos y compuestos semiconductores como silicio o arseniuro de galio, y conductores tales como tungsteno, molibdeno, aluminio o refractarios de siliciuros metálicos, y formación de dispositivos en estado sólido. Otras aplicaciones importantes se encuentran en la obtención de recubrimiento resistentes (boro, boruros, carburos, nitruros, diamante), anticorrosivos (óxidos y nitruros) con aplicaciones en la industria metalúrgica. Existen otros materiales, como son los metales refractarios o el grafito vítreo, que se obtienen en volumen y/o como recubrimientos gruesos utilizando condiciones especiales de obtención como emplear bajas presiones y altas temperaturas.

Existen otros métodos de deposición química en fase gas o vapor derivados del CVD, que se basan en los mismos principios que éste, aunque mantienen pequeñas diferencias que los mantienen con identidad propia como métodos de deposición. Los más relevantes son:

7.1. Epitaxia en fase vapor (VPE).

La diferencia de este métodos con el proceso convencional radica en la necesidad de ejercer un mayor control del espesor de las capas obtenidas, así como de los perfiles de dopantes. Esto permite considerarlo idóneo para la obtención de estructuras destinadas al diseño y fabricación de dispositivos micro y optoelectrónicos²⁰ como por ejemplo la epitaxia de películas de compuestos semiconductores²¹.

7.2. Deposición química en fase vapor a partir de compuestos metalorgánicos (MOCVD, «Metal Organic Chemical Vapour Deposition»).

Al igual que el método anterior la diferencia con el proceso convencional radica en el mayor control del espesor y dopado de las láminas obtenidas. Esta basado en el empleo de materiales metalorgánicos como materias primas iniciales permitiendo obtener dispositivos opto y microelectrónicos²².

7.3. Deposición fotoquímica en fase vapor (PHCVD, «Photo Chemical Vapour Deposition»)

Se basa en la activación de los reactantes en fase gas o vapor mediante radiación electromagnética, normalmente radiación ultravioleta de onda corta³. El proceso se inicia con una absorción selectiva de energía fotónica por parte de las moléculas o átomos reactivos que inician el proceso, lo que induce la formación de espe-

TABLA II.- VENTAJAS COMPARATIVAS ENTRE DISTINTOS MÉTODOS DE DEPOSICIÓN.

	CVD	«SPUTTERING»	EVAPORACION
RECUBRIMIENTO	bueno	no ajustado	no ajustado
TEMPERATURA	200-700 °C	baja	baja
PARTICULAS CARGADAS	no	sí	sí
SELECTIVIDAD	posible	no	no
RENDIMIENTO (muestra/hora)	100	60	30
COSTE POR MUESTRA	baja	media	alta

cies con radicales libres muy reactivas que interaccionan para formar el producto final (usualmente se emplea vapor de mercurio el cual se puede activar por medio del uso de una lámpara resonante de alta intensidad); los átomos de mercurio activados transfieren su energía cinética a los reactantes mediante colisiones provocando la aparición de los radicales libres. La gran ventaja de esta técnica radica en las bajas temperaturas empleadas (≈ 150 °C) sobre todo en materiales como SiO_2 y Si_3N_4 , además de disminuir la producción de radiación perjudicial en comparación con la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD, «Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition») ²³. Por otro lado, existe la desventaja de necesitar una fotoactivación con mercurio, no permitiendo una disponibilidad permanente de equipos de producción.

7.4. Deposición química en fase vapor inducida por láser (LCVD, «Laser Induced Chemical Vapour Deposition»)

Existen dos tipos de mecanismos por los cuales el láser induce químicamente el crecimiento de una película ²⁴ (Figura 11):

- a.- pirólisis, que emplea un haz de láser para provocar un calentamiento muy localizado del sustrato induciendo la deposición de películas mediante reacciones superficiales en fase vapor.
- b.- fotólisis, cuando mediante el láser (o radiación electrónica) se activan átomos o moléculas reactantes gaseosas a partir de su absorción fotónica de un determinada longitud de onda específica que corresponde a la energía fotónica empleada.

A veces el mecanismo puede modificarse durante el transcurso de la deposición, apareciendo la deposición híbrida. Esto ocurre cuando ni el sustrato ni los gases precursores son absorbentes, pero si lo es la superficie gracias a que adsorbe moléculas de precursor que a su vez absorben la radiación. Los inicios del proceso se estimulan

fotolíticamente, y a medida que va avanzando el proceso de crecimiento en el cual la superficie se hace absorbente aparece la pirólisis. Este método híbrido combina la no especificidad del sustrato de la fotólisis con las altas velocidades de crecimiento de la pirólisis. En general, la pirólisis produce crecimientos más rápidos que la fotólisis, aunque hay casos en los cuales, debido a las altas temperaturas alcanzadas, la pirólisis provoca desarreglos estructurales mayores que la fotólisis.

Existen dos posibles configuraciones en el caso de la deposición pirolítica ²⁵; una paralela y otra perpendicular. La primera dispone de un haz de láser paralelo al sustrato que no se calienta, la radiación es absorbida por los precursores mediante sucesivas absorciones multifotónicas y relajaciones por colisiones que provocan el calentamiento del gas. En la segunda configuración, los gases son transparentes y es el sustrato el que absorbe la radiación.

Las ventajas que aporta esta técnica son las siguientes ²⁴:

- altas velocidades de deposición.
- altas calidades de deposición con pocas impurezas.
- buena adherencia con el sustrato.
- versatilidad (es posible emplear cualquier precursor con la única necesidad de tener una presión de vapor asequible).
- inmediata (posibilidad de obtener microestructuras tras una única etapa de deposición).

Las desventajas son las siguientes:

- deterioro del sustrato en algunas ocasiones (causa de las altas temperaturas necesarias para alcanzar elevadas velocidades de deposición).
- imposible depositar sobre sustratos transparentes (se evita recubriendo previamente de un material absorbente).
- dependencia notable con las propiedades del sustrato sobre la distribución de temperaturas (reflectividad, conductividad térmica, adsorción).

En cuanto a las aplicaciones, las más importantes se refieren a películas de sílice destinadas a la industria micro y optoelectrónica, además de la metalúrgica ^{26,27}. También se obtienen estructuras de interconexión entre elementos de Pt.

8. IMPLANTACIÓN IÓNICA

Podría definirse como una vía de modificación de las capas superficiales de los sólidos mediante la introducción de especies externas. Es necesario para ello el empleo de un haz acelerado para ceder la energía cinética del haz a los átomos incidentes. Realmente, lo que se produce es la formación de una capa modificada en la superficie del sustrato ⁸. Los parámetros a controlar son: la especie introducida, la dosis (número de átomos por cm^2), energía (normalmente 1Kev-10Mev), el ángulo de implantación, los propios del equipo (estructura, fuente de iones, presiones de trabajo, densidad del haz, sistema de búsqueda del haz, sistema de vacío, corriente del haz, refrigeración del sustrato, efecto memoria), y los propios del proceso (sustrato, capa superficial, temperatura del sustrato, aislamiento del implante). Esta técnica provoca una serie de efectos destacando los siguientes (Figura 12):

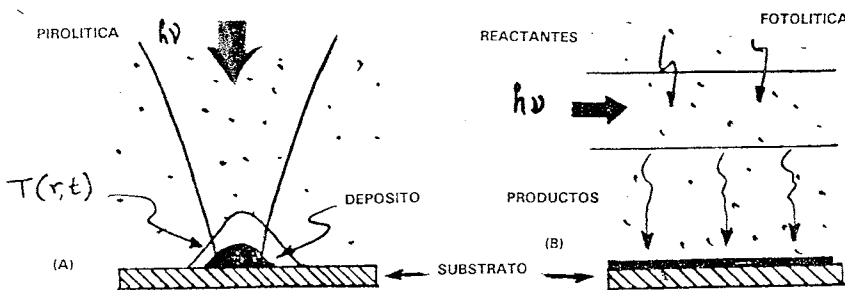


Figura 11.-Representación de los dos tipos de mecanismos posibles para un sistema LCVD: (a) pirólisis; (b) fotólisis.

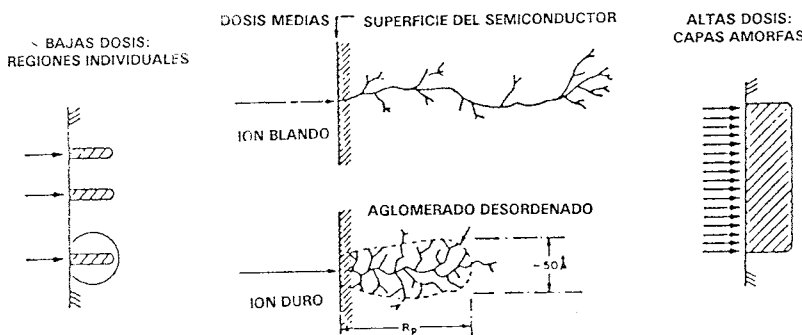


Figura 12.-Representación de los efectos más significativos provocados por el método de deposición por implantación iónica.

- a.- bajas dosis producen regiones individuales.
- b.- altas dosis producen regiones amorfas.
- c.- dosis medias producen dos tipos de iones: blandos (regiones individuales de desigual desorden, mayor hacia el interior) y duros (regiones individuales de desorden uniforme).
- d.- tensiones de compresión (en la superficie implantada).
- e.- amorfización y formación de vidrios metálicos.
- f.- formación de solución sólida sobresaturada.
- g.- precipitación de una fase específica.
- h.- formación de una capa pasiva.
- i.- modifica la energía superficial y la activación química.
- j.- efecto de semillado (formación de óxidos protectores y de precipitados de granos finos aislables posteriormente).

En cuanto a las aplicaciones, sobre todo esta destinada a la producción de aisladores sobre Si (con O u O₂ forman capas de óxidos, con O₂ y N₂ forman silicio oxiniturado o nitrurado si sólo se emplea N₂ o NH₃). También se forman implantes ortopédicos (aleaciones Co-Cr, Ti-6Al-4V, etc), juntas, pistones, moldes,....

9. DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE LÍQUIDA

Comienza siempre por un proceso electroquímico, que incluye la anodización y electrodeposición, seguido de un proceso de deposición química, que incluye la deposición reductora, la deposición sin electrodos, el recubrimiento de conversión y la deposición por desplazamiento.

9.1. Anodización electrolítica

Permite obtener películas de óxido sobre el sustrato. El proceso comienza con una reacción entre el ánodo y los iones negativos inmersos en el electrolito en solución provocando su oxidación, y formando una capa de óxido u óxido hidratado no porosa y con buena adherencia al sustrato, sobre todo de semiconductores y/o de unos pocos metales específicos (Al, Ta, Nb, Ti, Zr y Si), mientras el hidrógeno gaseoso envuelve al cátodo³.

La principal aplicación la constituyen los recubrimientos de protección contra la corrosión, recubrimientos decorativos, y la formación de capas de aislantes eléctricos para capacitores electrolíticos (sobre todo de Al y Ta).

9.2. Electrodeposición

El proceso consiste en la electrodeposición de un metal sobre el cátodo de una célula electrolítica formada por un electrodo positivo (ánodo), un electrodo negativo (cátodo), y una solución electrolítica conteniendo los iones metálicos; mediante la presencia de un flujo de corriente eléctrica²⁸. La eficacia de la corriente, densidad de corriente, distribución de corriente, pH, temperatura, agitación y composición de la solución influyen notablemente en el proceso. Los metales disponibles para esta técnica son muy numerosos siendo los más utilizados Cr, Cu, Ni, Ag, Au, Rh, Zn y aleaciones binarias entre las que destaca la de Cr/Ni.

Esta técnica está muy introducida a nivel industrial ya que posee un amplio intervalo de espesores permitiendo obtener desde películas delgadas hasta películas muy gruesas²⁹.

9.3. Deposición por reducción química

Se basa en una reacción de reducción química de un ión metálico en solución por medio de la adición de un agente reductor. Se caracteriza por su elevada homogeneidad dado que la reducción se

produce en todos los puntos de la solución (y no solamente en la superficie del sustrato). Los metales empleados son Ag, Cu, Ni, Au y algunos sulfuros. La aplicación más relevante de esta técnica radica en la obtención de vidrios y plásticos plateados útiles como espejos, aunque también permite obtener materiales ferroeléctricos como por ejemplo PZT³⁰.

9.4. Deposición anelectrolítica

Es una técnica selectiva en la cual tiene lugar la reducción de un ión metálico a recubrimiento metálico mediante el empleo de un agente reductor en solución³. Las superficies de los sustratos deben incluir el mismo metal que va a ser depositado, de ahí la denominación de deposición autocatalítica. Dada la alta especificidad del método, el número de metales o aleaciones metálicas que se pueden emplear es muy reducido (Ni, Cu y sus aleaciones), aplicables sobre todo como sustratos conductores y aislantes sensibilizadores, incluso partiendo de materiales plásticos poliméricos.

9.5. Deposición electroforética

Consiste en la obtención de una película a partir de una dispersión de partículas coloidales sobre sustratos conductores. Esa dispersión producida en un líquido conductor provoca la disociación de las partículas coloidales cargadas negativamente e iones positivos, y viceversa. Al aplicar un campo eléctrico, las partículas coloidales migran hacia la superficie del sustrato (en dirección opuesta o paralela a la corriente externa según sea su carga), se descargan y forman la película³¹.

Se pueden producir capas delgadas y adherentes sobre el mismo metal. Este proceso de recubrimiento por conversión se aplica para obtener películas protectoras y/o decorativas consistentes por ejemplo en óxidos, cromatos y el sustrato metálico. Sin embargo, la electroforesis está limitada a sustratos conductores que puedan servir como electrodo, aunque con este método se pueden obtener recubrimiento de formas muy complejas.

9.6. Deposición termoforética

Consiste en el movimiento de partículas suspendidas a través de un fluido bajo la influencia de un gradiente térmico aplicado. Este gradiente origina una fuerza neta que actúa sobre las partículas en la dirección de la disminución de la temperatura³¹. Esto se llama termoforesis positiva ya que las moléculas impactan sobre las partículas en la cara opuesta a través del movimiento térmico. Las partículas tienen distintas velocidades debido a sus diferencias respecto a la temperatura. Además, este método tiene la ventaja de no requerir sustratos conductores como en el caso de la electroforesis.

9.7. Deposición por desplazamiento

Esta técnica consiste en la deposición de una película metálica a partir de una sal disuelta de ese mismo metal sobre un sustrato mediante un desplazamiento químico sin electrodos externos. Normalmente ocurre que el metal menos noble o más electronegativo desplaza de la solución a cualquier metal más noble o menos electronegativo. Hoy en día, dada la posibilidad de poder diferenciar de la superficie del sustrato metálico distintas zonas catódicas y anódicas, se pueden obtener distintos tipos de recubrimientos, aunque siempre son los depositados en las zonas catódicas los más gruesos^{28,29}.

10. EPITAXIA EN FASE LÍQUIDA (LPE)

Se trata de un crecimiento epitaxial en fase líquida. Comparada con la epitaxia mediante el empleo de haces moleculares (MBE), en ésta se producen pobres morfologías superficiales de muy baja uniformidad. La aplicación está dirigida a las películas delgadas monocristalinas de compuestos semiconductores y granates magnéticos que tienen su aplicación en la industria para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos³².

11. MÉTODOS MECÁNICOS

Este apartado engloba una serie de técnicas basadas todas ellas en una solución, la cual contiene los elementos necesarios para formar la película posteriormente, que se somete a pulverización («spraying»), inmersión («dipping»), centrifugación («spinning»), escurrimiento («drainig»), fluencia («flow»), laminado («roller»), exudación bajo presión («pressure curtain»), pincelado («brush»), grafiado («off-set printing»),.... Posterior reacción química del residuo recubierto produce la formación de la película deseada.

Existen distintos métodos de obtención de la solución, pero es el proceso sol-gel el más empleado³³, a través del cual, y antes de la gelación, se emplea el sol líquido o solución para preparar películas delgadas mediante procesos como inmersión, centrifugación, o pulverización (permite una automatización del proceso para producciones en masa a alta velocidad).

En comparación con los procesos convencionales de formación de láminas delgadas tales como deposición química en fase vapor, evaporación, «sputtering»,... tratados anteriormente, el empleo del proceso sol-gel aplicado a la obtención de láminas delgadas requiere menor equipamiento y un potencial más barato. Sin embargo, la gran ventaja radica en la posibilidad de controlar precisamente la microestructura de la película depositada (por medio, por ejemplo, del volumen de poro, tamaño de poro, y área superficial).

11.1. Recubrimiento por inmersión

Este proceso se divide en varias etapas³⁴: inmersión, comienzo del proceso, deposición, drenaje (o escurrimiento) y evaporación (Figura 13).

El sustrato móvil se introduce y se extrae del sol a una velocidad constante (U), provocando un arrastre de líquido por parte de la capa límite del sustrato hasta que alcanza la región de deposición, en la cual la capa límite se divide en dos; la capa interna se dirige hacia arriba con el sustrato, mientras la capa externa retorna a la solución. El espesor de la película depositada se relaciona con la posición de la línea divisoria aerodinámica entre las dos capas móviles hacia arriba y abajo. Tanto el espesor como la posición de la línea aerodinámica son función de la competencia entre seis fuerzas que intervienen en el proceso:

- 1.- el retardo viscoso al arrastre del líquido respecto al sustrato móvil.
- 2.- la fuerza de la gravedad.
- 3.- la fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco curvo cóncavo.
- 4.- la fuerza de inercia de la capa límite de líquido llegando a la región de deposición.
- 5.- el gradiente de tensiones superficiales.
- 6.- la presión de unión/desunión, muy importante en el caso de películas cuyo espesor sea <math><1\mu\text{m}</math>.

Cuando la viscosidad del líquido (η) y la velocidad del sustrato (U) son suficientemente altas para disminuir la curvatura del menis-

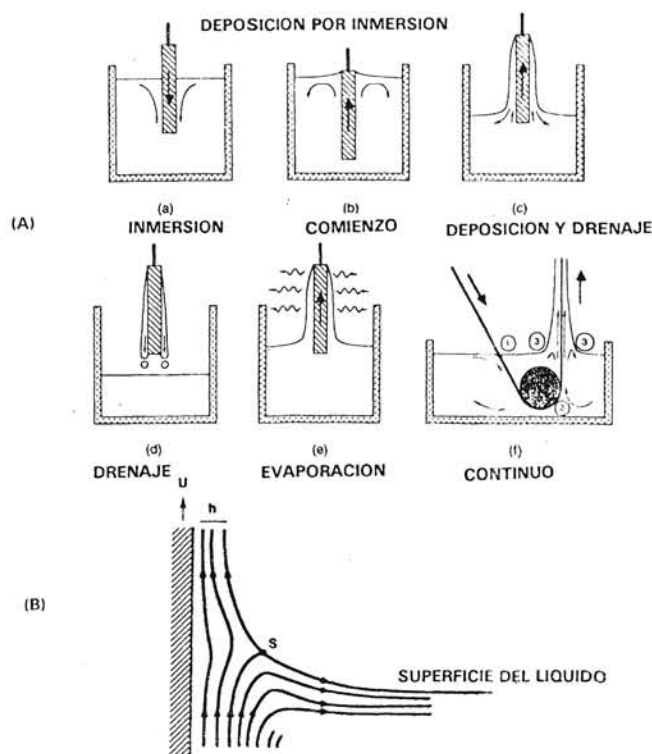


Figura 13.-Etapas de un proceso de inmersión (A) y representación de sus variables en el punto 3 (B).

co, entonces el espesor de la película depositada (h) es el grosor resultante del balance del retardo viscoso ($\alpha\eta \cdot U/\rho \cdot g$) y la fuerza de gravedad ($\rho \cdot g \cdot h$)³⁴:

$$h = c_1 \cdot (\eta \cdot U/\rho \cdot g)^{1/2}$$

Cuando la velocidad del sustrato y la viscosidad del líquido no son suficientemente altas, el balance se rige por la relación entre el retardo viscoso y la tensión superficial líquido-vapor (Y_{LV}):

$$h = 0.94 \cdot (\eta \cdot U)^{2/3} \cdot Y_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}$$

siendo este caso el más generalizado en el proceso sol-gel.

La composición de la solución líquida no se debe afectar por la evaporación. En general, una velocidad menor del sustrato rinde películas más delgadas y en ellas, se produce un solapamiento de las etapas de deposición y de secado. A causa de las continuas condensaciones que se siguen produciendo durante la formación de la lámina en el proceso sol-gel, las velocidades de condensación y evaporación van a ser las que dicten la mayor o menor extensión del entrecruzamiento entre las distintas cadenas, proceso que siempre va ligado a las etapas de deposición y desecación (o drenaje). Estos factores, unidos a las fuerzas de Van der Waals y a la presión capilar³⁵, son los que influyen en el secado de las películas.

11.2. Recubrimiento por centrifugación o sustrato móvil

Este proceso se divide en cuatro etapas: deposición, centrifugación, descentrifugación, y evaporación, aunque esta última, análogamente a la del proceso de inmersión, incluye a su vez otras etapas^{33,36} (Figura 14). El proceso consiste en la dispersión de un exceso de líquido sobre la superficie de un sustrato móvil durante

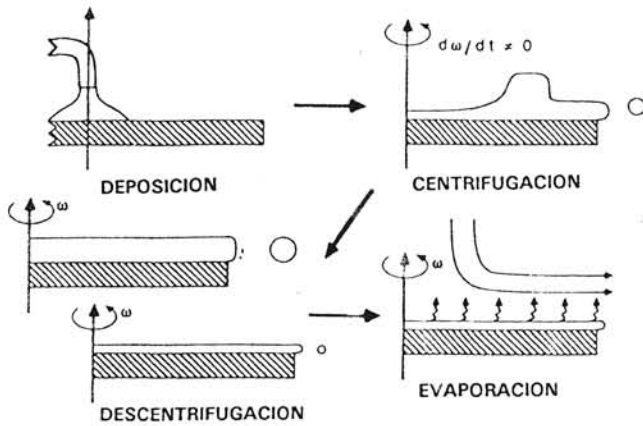


Figura 14.-Distintas etapas de un proceso de deposición a partir de un sustrato móvil.

la etapa de deposición. En la etapa en la cual comienza el proceso de centrifugación, el líquido fluye rápidamente hacia el exterior del sustrato móvil arrastrado por una fuerza centrífuga. La etapa siguiente en la cual se detiene el proceso de centrifugación, un exceso de líquido fluye hacia el perímetro del sustrato y sale de él en forma de gotas. Cuando la película adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye durante la etapa de des-centrifugación porque la delgadez de la película es tanto mayor cuanto mayor es la resistencia a fluir y, porque la concentración de los componentes no volátiles aumenta incrementando el valor de la viscosidad. En la cuarta etapa, la evaporación constituye el primer mecanismo de adelgazamiento.

La ventaja de este proceso de centrifugación radica en que, una vez detenido el proceso, el líquido tiende a uniformarse sobre la superficie del sustrato en relación a su espesor. Una vez uniforme tiende a eliminarse con independencia entre la viscosidad y la velocidad³⁴. Esta tendencia tiene su razón de ser en el balance entre las dos fuerzas principales que intervienen en el proceso: fuerza centrífuga, la cual dirige el flujo hacia el exterior, y la fuerza viscosa o de fricción, la cual actúa rápidamente hacia el interior. Durante la centrifugación, la fuerza centrífuga sobrepasa la fuerza gravitatoria, y el rápido adelgazamiento silencia instantáneamente todas las fuerzas inerciales no existiendo otras fuerzas que no sean las fuerzas centrífugas.

Al existir solapamiento entre las etapas de deposición y secado, tanto en inmersión como en centrifugación, se crea una competencia entre la evaporación, que causa la compactación de la película, y las reacciones continuas de condensación, las cuales confieren rigidez a la misma elevando, por lo tanto, su resistencia a la compactación (la porosidad de las películas depende de las velocidades relativas de condensación y evaporación). Durante la formación de la película la velocidad de condensación se puede controlar mediante variaciones de pH de la solución, mientras que la velocidad de evaporación puede controlarse mediante cambios en el valor de la presión parcial del disolvente en el ambiente que envuelve al proceso de recubrimiento.

Es lógico pensar que las películas más gruesas, las cuales se obtienen a mayores velocidades de recogida, tardan más tiempo en secar que las correspondientes más delgadas, puesto que el secado, como se ha indicado anteriormente, está limitado por la evaporación a partir de la interfase líquido-vapor.

11.2.1. Estructura de los precursores

La influencia que ejercen los precursores inorgánicos sobre la estructura de las películas depositadas, tanto por inmersión como por centrifugación, es muy grande. Tanto el tamaño como la extensión de sus ramificaciones previas a la deposición, así como las velocidades relativas de evaporación y condensación durante la deposición, controlan el volumen y tamaño de poro, y el área superficial de la película final, e influyen muy notablemente en las características estructurales de las películas obtenidas.

11.2.2. Efecto de la ramificación, tamaño y condensación

Las estructuras posibles de los precursores en solución varían desde especies poliméricas poco ramificadas hasta partículas uniformes que están o no agregadas³⁷. Durante la deposición y el secado, tanto por inmersión como por centrifugación, las especies se concentran sobre la superficie del sustrato. En el caso de sistemas poco ramificados se interpenetran fácilmente permitiendo alcanzar un empaquetamiento denso durante la formación de la película cuando su concentración se aumenta por evaporación (la combinación de ramificaciones pequeñas con reacciones de condensación limitadas durante la formación de la película, permite a los precursores interpenetrar como respuesta a la disminución de la concentración de disolvente rindiendo empaquetamientos densos y bajos volúmenes de poro). En sistemas altamente ramificados se exhibe una dependencia inversa entre el volumen de poro y el tamaño del precursor.

11.2.3. Efecto de cizalla

Tanto en el proceso de inmersión como en la centrifugación se establecen unos campos de cizalla que influyen en la estructura de la película depositada. En la inmersión, un gradiente moderado de velocidad se establece normal al plano del sustrato; mientras que en la centrifugación la orientación aún siendo la misma, es decir, normal al plano del sustrato, el gradiente es mucho más violento en el cual las tensiones de cizalla aumentan con las velocidades radiales y angulares. La comparación entre las películas obtenidas por inmersión o por centrifugación nos da una idea del efecto provocado por la cizalla. Así, las películas obtenidas mediante centrifugación poseen mayor porosidad respecto a las obtenidas por inmersión y densidades mayores al aumentar la frecuencia de spin (velocidad de giro) y con la proximidad al borde. En el caso de la inmersión, la porosidad va decreciendo continuamente con la velocidad de cizalla, lo cual sugiere una rotura, reestructuración de agregados, interpenetración inducida por la cizalla, o alineamiento³⁷. Estos cambios también repercuten en las velocidades de evaporación y condensación, puesto que al aumentar la velocidad de cizalla se provoca un aumento en la velocidad de evaporación y una disminución de la velocidad de condensación, con la obtención de películas densas.

En cuanto a las aplicaciones de las películas obtenidas por el procedimiento sol-gel de deposición son las siguientes³⁷⁻³⁹:

- recubrimientos ópticos^{40,41} (coloreados, antireflectivos, optoelectrónicos, memorias ópticas, rejillas de difracción, discos ópticos de memoria,...).
- recubrimientos electrónicos⁴²⁻⁴⁸ (foto-ánodos, superconductores alta t_c , conductores, ferro-electro-ópticos, ferroeléctricos (PT, PZT, PLZT, BaTiO₃,...) etc).
- recubrimientos de protección^{49,50} (anticorrosión, mecánicos (planarización, resistencia al desgaste, reforzamiento, adherencia, pasivación,...), etc).

- recubrimientos porosos^{51,52} (sensores, dispositivos catalíticos, antireflectantes, dispositivos superficiales de ondas acústicas (SAW),...).

12. CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN DE LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN

Se pueden tener en cuenta diversos criterios, sin que ninguno de ellos sea excluyente de los demás, que son los siguientes:

12.1. Aplicaciones específicas

- 12.1.1. componentes electrónicos
- 12.1.2. pantallas electrónicas
- 12.1.3. recubrimientos ópticos
- 12.1.4. películas magnéticas para almacenar datos
- 12.1.5. dispositivos ópticos de almacenamiento de datos
- 12.1.6. recubrimientos antiestáticos
- 12.1.7. recubrimientos de superficies duras

12.2. Características del material

- 12.2.1. eléctricos
- 12.2.2. térmicos
- 12.2.3. mecánicas
- 12.2.4. morfológicas
- 12.2.5. ópticas
- 12.2.6. magnéticas
- 12.2.7. químicas

12.3.- Tecnología del proceso

12.4. Equipos de producción

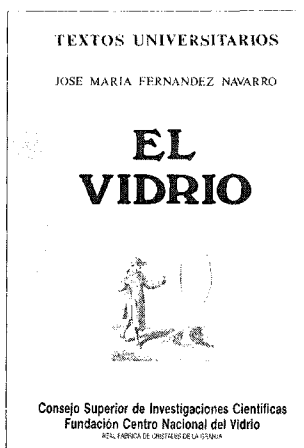
13. CONCLUSIÓN

A pesar de los avances tan importantes conseguidos en la tecnología de lámina delgada, todavía existen áreas en las cuales la tecnología está a expensas de la ciencia. Areas basadas en procesos de plasma, fotoinducidos o asistidos por iones tendrán a buen seguro un crecimiento extraordinario en los próximos años. ♦

Referencias

- 1.A. L. Dawar y J. C. Joshi. «Review Semiconducting Transparent Thin Films: Their Properties and Applications». J. Mat. Sci., **19**, 1-23 (1984).
- 2.E. Pelletier y H. K. Pulker. «Evaporation and Sputtering Techniques». 1st COMETT Summer School on «Thin Film Processing and Characterization». Faculté des Sciences, Luminy, Marsella (1994).
- 3.«Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: principles, methods, equipments and applications». Ed. K. K. Schuegraf. Noyes Publications (USA) (1988).
- 4.I. A. Rauf. «A Novel Method for Preparing Thin Films with Selective Doping in a Single Evaporation Step». J. Mat. Sci. Lett., **12**, 1902-1905 (1993).
- 5.F. A. D'Avitaya. «Molecular Beam Epitaxy». 1st COMETT Summer School on «Thin Film Processing and Characterization». Faculté des Sciences, Luminy, Marsella (1994).
- 6.«Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers Preforms, Electronics and Specialty Shapes». Ed. L. C. KLEIN. Noyes Publications, New York (1988).
- 7.M. S. Raven. «Review: Radio Frequency Sputtering and the Deposition of High Temperature Superconductors». J. Mat. Sci.:Mat. in Elec., **5**, 129-146 (1994).
- 8.G. Mathieu. «Ion Implantation and Ion Assisted Process». 1st COMETT Summer School on «Thin Film Processing and Characterization». Faculté des Sciences, Luminy, Marsella (1994).
- 9.S. C. Wu, H. T. Hsu, F. H. Chen, W. R. Chang y T. Y. Tseng. «Growth Parameter Effect in Superconducting YBa₂Cu₄O₈ Thin Films by d.c Magnetron Sputtering». J. Mat. Sci., **29**, 5593-5598 (1994).
- 10.S. B. Krupanidhi. «Recent Advances in the Deposition of Ferroelectric Thin Films». Int. Ferr., **1**, 161-180 (1992).
- 11.A. K. Hassan, R. D. Gould, A. G. Keeling y E. W. Williams. «Electronic Conduction Processes in Pt-Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering». J. Mat. Sci.:Mat. in Elec., **5**, 310 (1994).
- 12.J. Singh. «Review: Laser-Beam and Photon-assisted Processed Materials and Their Microstructures». J. Mat. Sci., **29**, 5232-5258 (1994).
- 13.S. B. Krupanidhi, H. Hu y V. Kumar. «Multi-ion Beam Reactive Sputter Deposition of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films». J. Appl. Phys., **71**(1), 376-388 (1992).
- 14.M. G. Norton, K. P. B. Cracknele y C. B. Carter. «Pulsed Laser Deposition of Barium Titanate Thin Films». J. Am. Ceram. Soc., **75**(7), 1999-2002 (1992).
- 15.D. Tonneau y H. Dallaporta. «Chemical Vapor Deposition». 1st COMETT Summer School on «Thin Film Processing and Characterization». Faculté des Sciences, Luminy, Marsella (1994).
- 16.L. Macmillan y C. A. Paz de Araujo. International Patent n° WO 90/07390 (1990).
- 17.Y. B. Kim, S. G. Yoon y H. K. Kim. «Ferroelectric Properties of Lead Titanate Films Deposited by Low Pressure Chemical Vapour Deposition». J. Electrochem. Soc., **139**(9), 2559-2562 (1992).
- 18.M. I. Buiting y A. F. Otterloo. «Relationship Between the Process Parameters and Films Properties of «Low Temperature» Low Pressure Chemical Vapour Deposition Titanium Nitride Films». J. Electrochem. Soc., **139**(9), 2580-2584 (1992).
- 19.R. Michel. «Applications of Chemical Vapour Deposition Processes». 1st COMETT Summer School on «Thin Film Processing and Characterization». Faculté des Sciences, Luminy, Marsella (1994).
- 20.P. Gibbart. «Metal Organic Vapour Phase Epitaxy». 1st COMETT Summer School on «Thin Film Processing and Characterization». Faculté des Sciences, Luminy, Marsella (1994).
- 21.V. Alberts. «Initial Stages of Organometallic-Vapour-Phase Epitaxial AlGaAs Grown on (001) Si». J. Mat. Sci.:Mat. in Elec., 291-299 (1994).
- 22.C. H. Lee y S. J. Park. «Preparation of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films by Metal Organic Chemical Vapour Deposition». J. Mat. Sci.:Mat. in Elec., **7**, 219-224 (1990).
- 23.K. R. Lee, K. B. Sundaram and D. C. Malocha. «Studies on Deposition Parameters of Silicon Nitride Films Prepared by a Silane-Nitrogen Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour Deposition Process». J. Mat. Sci.:Mat in Elec., **5**, 255-259 (1994).
- 24.B. Leon. «Laser Induced Chemical Vapor Deposition». 1st COMETT Summer School on «Thin Film Processing and Characterization». Faculté des Sciences, Luminy, Marsella (1994).
- 25.S. G. Anderson. Laser Focus World, **30**(1), 62-76 (1994).
- 26.D. Fernandez, P. Gonzalez, J. Pau, E. Garcia, J. Serra, B. Leon, M. Perez Amor y C. Garrido. J. Vac. Sci., **A12**(2), 484-493 (1994).
- 27.J. Pau, P. Gonzalez, D. Fernandez, E. Garcia, B. Leon, M. Perez Amor, S. J. Spencer y S. R. J. Saunders. J. Mat. Sci. Lett., **13**, 551-553 (1994).
- 28.J. Dematos, E. Chainet y B. Nguyen. 44th ISE Meeting. Berlin (1993).
- 29.N. Lebbad, E. Chainet y B. Nguyen. 44th ISE Meeting. Berlin (1993).
- 30.Y. Matsumoto, H. Adachi y J. Hombo. «New Preparation Method for PZT films Using Electrochemical Reduction». J. Am. Ceram. Soc., **76**(3), 769-772 (1993).
- 31.«Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing». Ed. C. J. Brinker and G. W. Scherer. Academic press, INC(USA) (1990).
- 32.R. Jothilingam, R. Dhanasekaram y P. Ramasamy. «Investigations on the Nucleation Parameters InGaAs Grown on InP During LPE». J. Mat. Sci.:Mat. in Elec., 267-271 (1994).
- 33.C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye y C. S. Ashley. «Review of Sol Gel Thin Films Formation». J. Non Crys. Sol., **147-148**, 424-436 (1992).
- 34.C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunk y C. S. Ashley. «Sol-Gel Thin Film Formation». J. Ceram. Soc. Jpn., **99**, 843-856 (1991).
- 35.A. J. Hurd y C. J. Brinker en «Better Ceramics Through Chemistry III». Ed. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, Mater. Res. Soc. Symp., 731-742 (1988).
- 36.D. E. Bornside, C. W. Macosko y L. E. Scriven. «Spin Coating: One Dimensional Model». J. Appl. Phys., **66**, 5185-5193 (1989).
- 37.C. J. Brinker, A. J. Hurd y K. J. Ward en «Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics». Ed. J. D. MACKENZIE and D. R. ULRICH. Wiley, New York, 223 (1988).
- 38.D. R. Uhlman y G. P. Rajendran en «Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics». Ed. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich. Wiley, New York, 241 (1988).

- 39.H. Schmidt y B. Seiferling en «Better Ceramics Through Chemistry II». Ed. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, Mater. Res. Soc. Symp., 739 (1986).
- 40.A. Duran, J. M. Fernández Navarro, P. Mazon y A. Joglar. J. Non Cryst. Sol., **82**, 391 (1986).
- 41.D. Dimos y R. W. Schwartz. «Electrooptic Properties of Thin Films for Image Storage Applications» en Ferroelectric Thin Films II. Ed. A. I. Kingon, E. R. Myers and B. Tuttle. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **243**, 73-80 (1992).
- 42.Y. Xu y J. D. Mackenzie. «Ferroelectric Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing». Int. Ferr., **1**, 17-42 (1992).
- 43.T. Shiosaki. «Piezoelectric Thin Films». J. Ceram. Soc. Jpn., **99**, 819-824 (1991).
- 44.L. M. Sheppard. «Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films». Ceram. Bull., **71**(1), 85-95 (1992).
- 45.S. Kaneko, S. Sugiyama, N. Mazuka, K. Murakami y T. Yamada. «Preparation of Mn Containing Mixed Oxide Thin Films by a Dip Coating Method Using Metal Naphthenates». J. Ceram. Soc. Jpn., **102**, 682-684 (1994).
- 46.Y. Xu, C. H. Cheng y J. D. Mackenzie. «Electrical Characterizations of Polycrystalline and Amorphous Thin Films of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ and $BaTiO_3$ Prepared by Sol-Gel Technique». J. Non Cryst. Sol., **176**, 1-17 (1994).
- 47.R. Zimmermann-Chopin y S. Auer. «Spray Drying of Sol-Gel Precursors for the Manufacturing of PZT Powders». J. Sol-Gel Sci. Tech., **3**, 101-107 (1994).
- 48.P. Gaucher, S. P. Faure y P. Barboux. «Ferroelectric Thin Film Research in France». Int. Ferr., **1**, 353-362 (1992).
- 49.R. Mizutani, Y. Oono, J. Matsuoka, H. Nasu y K. Kamiya. «Coating of Polymethylmethacrylate with Transparent SiO_2 Thin Films by a Sol-Gel Method». J. Mat. Sci., **29**, 5773-5778 (1994).
- 50.M. Atik y J. Zarzycki. «Protective TiO_2-SiO_2 coatings on Stainless Steel Sheets Prepared by Dip Coating». J. Mat. Sci. Lett., **13**, 1301-1304 (1994).
- 51.S. L. Swartz, S. D. Ramamurthi, J. R. Busch y V. E. Wood. «Sol-Gel PZT for Optical Waveguides» en Ferroelectric Thin Films II. Ed. A. I. Kingon, E. R. Myers and B. Tuttle. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **243**, 533-544 (1992).
- 52.T. M. Graettinger y A. I. Kingon. «Optical Characterization of Potassium Niobate Thin Films Planar Waveguides» en Ferroelectric Thin Films II. Ed. A. I. Kingon, E. R. Myers and B. Tuttle. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **243**, 557-564 (1992).



El Vidrio

Constitución, fabricación, propiedades

por José M.^a Fernández Navarro

Precio: 6.000 pesetas.

Edit.: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Madrid 1985

XXVI + 667 págs.; 357 figs.; 1.117 refs.

Formato: 26 x 17,5 cm.

INDICE GENERAL

I. Introducción histórica

1. Evolución del vidrio a través de los tiempos.
 - 1.1. El uso del vidrio natural.
 - 1.2. El vidrio en la Edad Antigua.
 - 1.3. El vidrio a partir de la época medieval.
 - 1.4. El vidrio a partir del siglo XVII, su evolución tecnológica y su contribución a la Ciencia.

II. Constitución de los vidrios

2. El estado vítreo y la estructura de los vidrios.
 - 2.1. Características del estado vítreo.
 - 2.2. Cristaloquímica del vidrio.
 - 2.3. Estructura del vidrio.
 - 2.4. Desvitrificación o cristalización del vidrio.

III. Fundamentos de la fabricación del vidrio

3. Materias primas para la fabricación del vidrio.
 - 3.1. Vitrificantes.
 - 3.2. Fundentes.
 - 3.3. Estabilizantes.
 - 3.4. Componentes secundarios.
 - 3.5. Otros componentes.
 - 3.6. Formas de expresión de la composición de los vidrios.

4. El proceso de elaboración del vidrio.

- 4.1. Reacción de los componentes y formación del vidrio.
- 4.2. Disolución del excedente de sílice.
- 4.3. Afinado y homogeneización del vidrio.
- 4.4. Reposo y acondicionamiento térmico.
- 4.5. Procedimientos de conformación y moldeo del vidrio.
- 4.6. Enfriamiento y recocido del vidrio.

5. Defectos del vidrio.

- 5.1. Definición y clasificación.
- 5.2. Defectos de masa o de fusión.

6. Preparación de vidrios a partir de geles.

IV. Propiedades de los vidrios

7. Consideraciones generales sobre las propiedades.
8. Viscosidad.
9. Tensión superficial.
10. Densidad.
11. Dilatación térmica.
12. Resistencia al choque térmico.
13. Propiedades térmicas.
14. Propiedades mecánicas.
15. Propiedades ópticas.
16. Propiedades eléctricas.
17. Propiedades magnéticas.
18. Propiedades químicas.

Los pedidos pueden dirigirse a:

- Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Ctra. Valencia, Km. 24,300. Arganda del Rey (Madrid), o
- Distribuidora de Publicaciones del CSIC, Vitruvio, 8. 28006 Madrid