

**✓ DEPÓSITO DE CAPAS
DELGADAS POR ABLACIÓN
CON LÁSER PULSADO**

Tesis que presenta: **✓ Ruth Diamant**
para la obtención del grado de:
✓ Maestro en Física

Marzo de 1998

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
✓ DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

AGRADECIMIENTOS

- A Luis Ponce y Ernesto Jiménez, por enseñarme a hacer PLD con toda la paciencia del mundo.
- A Gustavo Fuentes, por el acceso al espectrofotómetro UV.
- A Luis Escobar, por sus observaciones y sugerencias, por hacer las micrografías SEM, los estudios EDS del selenio y el selenuro de galio.
- A Carmen Afonso por sus valiosísimas observaciones y sugerencias.
- A la gente del CINVESTAV-Mérida por los análisis AES.
- Al Laboratorio de Polímeros de la UAM, por los estudios XRD y el medidor de vacío.
- A Juan Carlos Alonso, por permitirme colaborar con su proyecto del óxido de itrio con terbio y por el acompañamiento musical al personal del LOC.
- A la gente del Instituto de Materiales que colaboró con los estudios a las películas de óxido de itrio.
- A Antonio Muñoz, Miguel Vázquez, Ignacio Camarillo y el resto del personal del laboratorio de junto, por su apoyo, los goggles, la barra de tungsteno, el torno y el osciloscopio digital.
- A Heidi Pereña, por sus sugerencias.
- A Emmanuel Haro, por los estudios Raman de las películas, haber hecho posible mi participación en varios congresos, haber aceptado ser mi asesor de tesis y soportarme estoicamente.
- A Manuel Fernández, por haber aceptado también ser mi asesor de tesis, por la sugerencia del tema de la tesis, por su gran paciencia (espero no haberla agotado) y por ser un ejemplo para mí.
- A Francisco (Paco) Valero por su valiosa colaboración desde Stanford, que me permitió el acceso a una extensa bibliografía.
- Al Dr. Jeff Fuhr miembro del NIST, por haber colaborado tan amablemente enviando los datos sobre algunas de las transiciones del aluminio y galio.
- A Salvador Cruz, por su gran apoyo en todo momento y por permitirme el acceso al scanner de la jefatura.
- Al personal en la secretaría de la jefatura del Departamento de Física, por su apoyo y colaboración siempre amable.
- A Luis Mier, Richard Ruiz, Alfonso Martínez y Antonio Aguilar por su invaluable apoyo.
- A Carlos García, por “aguantar la lata”, paciencia, apoyo y colaboración en el laboratorio.
- A Silvia Mera y Alma Arrieta, por haberse abstenido de fusilarme cuando rompí aquella pieza de su sistema.
- A Ulises Caldiño, por haberme permitido colaborar con él.
- A José Santacana, por las pruebas de impresión de las micrografías.
- A Rosa B. Perea por el apoyo.
- A Ramón Espinasa, por su incondicional apoyo e infinita paciencia en todo momento.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
0.1 Películas delgadas.....	2
0.2 Depósito de Capas Delgadas por Ablación con Láser Pulsado (PLD).....	3
0.3 Historia, motivaciones y objetivos.....	6
CAPÍTULO I, GENERALIDADES.....	8
1.1 PLD, sus distintas etapas y peculiaridades.....	9
1.2 Mecanismos responsables de la ablación (primarios).....	9
1.2.1 Mecanismos primarios no térmicos, por la acción directa del láser.....	10
1.2.2 Erosión del blanco por colisiones.....	10
1.2.3 Mecanismos primarios térmicos.....	10
1.2.3.1 Vaporización normal.....	10
1.2.3.2 Ebullición normal.....	10
1.2.3.3 Ebullición explosiva.....	11
1.2.4 Mecanismos primarios mecánicos.....	11
1.3 Dinámica del material evaporado (mecanismos secundarios).....	11
1.3.1 Capa de Knudsen.....	12
1.3.2 Expansión adiabática no estacionaria.....	13
1.4 Absorción y emisión de luz por el plasma.....	13
1.5 Cinética de crecimiento de las películas.....	14
1.6 Efectos de la presencia de oxígeno en la cámara.....	15
1.7 Salpicado.....	16
CAPÍTULO I, EXPERIMENTO.....	17
1.1 El láser.....	19
1.2 Sistema de vacío.....	21
1.2.1 La cámara de ablación.....	21
1.2.2 Las bombas de vacío.....	22
1.2.3 Los medidores de presión.....	23
1.3 Calentamiento del sustrato.....	24
1.4 Espectroscopia de emisión.....	25
1.4.1 El espectrómetro o monocromador.....	26
1.4.2 El fotomultiplicador.....	27
1.4.3 El integrador.....	27
1.4.4 El osciloscopio.....	28
1.5 Elaboración del blanco.....	28
1.6 Caracterización de la película.....	29
1.6.1 Espectrofotometría.....	29
1.6.2 Espectrofluorometría.....	30

1.6.3 Difracción de rayos X (XRD).....	31
1.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	31
1.6.5 Análisis local de la composición mediante espectroscopía de rayos X característicos (EDS).....	32
1.6.6 Espectroscopía Raman.....	32
1.6.7 Espectroscopía fotoelectrónica con rayos X (XPS).....	33
1.6.8 Espectroscopía Auger (AES).....	33
1.6.9 Elipsometría.....	33
1.6.10 Perfilometría.....	34
CAPÍTULO III, RESULTADOS.....	35
3.1 Tabla “Resumen de actividades”.....	36
3.2 Grafito.....	39
3.2.1 Análisis espectral de la emisión.....	39
3.2.2 Análisis temporal de algunas líneas de emisión.....	41
3.3 Selenio.....	44
3.3.1 Parámetros experimentales y preparación del blanco...	44
3.3.2 Caracterización de las películas.....	44
3.3.2.1 Espectrofotometría.....	45
3.3.3 Espectroscopía de emisión.....	47
3.4 Óxido de itrio con terbio.....	50
3.4.1 Parámetros experimentales y preparación del blanco...	50
3.4.2 Caracterización de las películas.....	50
3.4.2.1 Fotoluminiscencia.....	51
3.4.2.2 Difracción de rayos X.....	52
3.4.2.3 Espectroscopía de dispersión de energía y elipsometría.....	52
3.4.2.4 Espectrofotometría.....	53
3.4.3 Espectroscopía de emisión.....	53
3.5 Óxido de bismuto con silicio.....	55
3.5.1 Parámetros experimentales y preparación del blanco...	55
3.5.2 Caracterización de las películas.....	55
3.5.2.1 Espectroscopía Raman.....	55
3.5.2.2 Microscopía óptica.....	56
3.5.3 Espectroscopía de emisión.....	56
3.6 Aluminio.....	59
3.6.1 Análisis espectral de la emisión.....	59
3.6.2 Análisis temporal de la emisión.....	60
3.7 Selenuro de galio.....	63
3.7.1 Caracterización de las películas.....	63
3.7.1.1 Espectrofotometría.....	65
3.7.2 Análisis espectral de la emisión.....	65
3.7.3 Análisis temporal de la emisión.....	66
3.8 Teluro de cadmio.....	69

3.8.1 Caracterización de las películas.....	69
3.8.2 Análisis espectral de la emisión.....	69
3.8.3 Análisis temporal de la emisión.....	71
CAPÍTULO IV, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	72
4.1 Comentarios sobre la calidad de algunas películas.....	73
4.1.1 Grafito.....	73
4.1.2 Selenio.....	73
4.1.3 Oxido de Itrio con Terbio y Cloro $Y_2O_3:Tb, Cl$	73
4.1.4 Oxido de bismuto con silicio $Bi_{12}SiO_{20}$	74
4.1.5 Aluminio.....	74
4.1.6 Selenuro de galio Ga_2Se_3	74
4.1.7 Teluro de Cadmio $CdTe$	74
4.2 El estudio de la cinética del plasma mediante espectroscopía de emisión.....	74
4.2.1 La emisión prolongada de luz.....	74
4.2.2 La velocidad de las partículas neutras.....	75
4.2.3 La velocidad de los iones.....	76
4.2.4 El tiempo durante el cual se libera material del blanco.....	76
4.2.5 El “máximo rápido”.....	77
4.2.6 El efecto de la longitud de onda del láser sobre el blanco de selenio.....	78
4.2.7 Reacción con el gas de la cámara.....	79
APÉNDICES.....	80
Apéndice A.....	81
Apéndice B.....	82
Apéndice C.....	83
Apéndice D.....	85
REFERENCIAS.....	88

INTRODUCCIÓN

0.1 Películas Delgadas

El interés por obtener películas delgadas surge al querer dar características particulares a materiales usados en aplicaciones de alta tecnología. Muchas veces se requiere que estos materiales combinen propiedades conflictivas. Por ejemplo, las películas fotosensibles generalmente combinan una estructura sólida y manejable con un material frágil pero sensible a la luz sobre la superficie [1]. Algunos de los materiales depositados muestran características únicas por sí mismos, es decir, en forma de película presentan una estructura distinta a la de un trozo mas tridimensional de ese mismo material. Por ejemplo, muchas fases amorfas o cristalinas que se pueden formar en película son difíciles o imposibles de lograr en trozo, esto incluye aleaciones amorfas de semiconductores y algunos metales [2]. En particular la estructura amorfa que presenta el selenio en película delgada parece ser distinta que la del estado amorfo en trozo [3].

Depositando alternadamente capas de distintos materiales se pueden lograr efectos útiles e interesantes como recubrimientos antirreflejantes, microestructuras, "super-redes" etc. En estas multicapas juegan un papel importante no sólo los materiales involucrados, sino la interacción entre ellos. Las super-redes, que hoy son objeto de muchos proyectos de investigación, son multicapas de estructura periódica con espesores del orden de la separación entre átomos. Si la distancia de esparcimiento de los electrones debido a las fronteras entre películas resulta ser del orden de los espesores, las propiedades de transporte se ven afectadas por el esparcimiento. Controlando la composición y espesores en las super-redes se pueden modular las propiedades de transporte [3]. Las propiedades de transporte también se alteran debido a la cuantización de las órbitas electrónicas en dirección perpendicular al plano de la película. Este efecto se deriva de las propiedades ondulatorias de los electrones y al hecho de que estas ondas de electrones deben caber exactamente dentro de las reducidas dimensiones de la película. En el caso de super-redes semiconductoras, se puede confinar a los electrones en capas alternando substancias con distinta afinidad electrónica. La movilidad de los electrones en estas capas es extremadamente alta, esto puede conducir a observar el efecto Hall cuántico y el flujo no disipativo de corriente [3].

Tal vez los materiales modernos más importantes hechos con películas delgadas hoy en día, son las estructuras de multicapas que se usan en circuitos integrados. En estas estructuras, cientos de componentes se colocan sobre una oblea de silicio, cuyo tamaño es del orden de 2.5 mm x 2.5 mm. De hecho estos dispositivos han revolucionado la tecnología electrónica moderna. En resumen, las películas delgadas son de interés por muchas razones, desde por sus aplicaciones más simples o extensas hasta por los fenómenos más complejos que pueden presentar. En la siguiente página se presentan un par de tablas que ilustran de manera breve las distintas aplicaciones de las películas delgadas.

Existe una gran variedad de técnicas para depositar capas delgadas en las que se involucran fenómenos físicos y químicos muy distintos. La energía para desprender las partículas de un material que luego se depositarán sobre otro la pueden proporcionar:

1. El calor.
2. La energía cinética de otras partículas lanzadas en forma de haz; éstas pueden ser iones o electrones.
3. Campos eléctricos, electromagnéticos o luz.
4. Reacciones químicas.

Áreas de la tecnología en las que se usan recubrimientos delgados de manera generalizada :
1. Óptica: espejos, divisores de haz, filtros, etc.
2. Eléctrica y electrónica: capas aislantes, conductores laminares, semiconductoras, celdas solares, dispositivos electrónicos, etc.
3. Mecánica: películas lubricantes, capas resistentes al desgaste, barreras de difusión, recubrimientos duros para herramientas de corte, etc.
4. Química: recubrimientos contra corrosión química, catalíticos, etc.
5. Biomédica: recubrimientos biocompatibles para implantes.

Tabla 1, Ref. [1]

Novedades en la aplicación de películas delgadas y temas de investigación, no tan nuevos, que siguen aportando resultados importantes:
1. Superficies reflectoras para óptica láser.
2. Barreras térmicas para mecanismos que trabajan a altas temperaturas.
3. Herramientas de corte sofisticadas
4. Superficies resistentes al desgaste, particularmente que funcionen a altas temperaturas.
5. Recubrimientos en reactores termonucleares.
6. Cerámicas fuertes y duras para uso estructural.
7. Polvos ultrafinos.

8. Superconductores de alta Tc , en lámina delgada.
9. Materiales catalíticos.
10. Dispositivos fotovoltaicos.
11. Recubrimientos transparentes y conductoras para dispositivos optoelectrónicos, fotodetectores, películas fotoluminiscentes etc.
12. Películas con propiedades ópticas no lineales en general.
13. Dispositivos biomédicos.
14. Microestructuras, nanoestructuras, super-redes.

Tabla 2, Ref. [1] >

Estas partículas o vapores se mueven a través de un medio que puede ser líquido, gases inertes o reactivos, o simplemente vacío. En su camino, las partículas pueden ser ionizadas deliberadamente y luego aceleradas con campos eléctricos o magnéticos para finalmente depositarse sobre un sustrato.

Se pueden controlar otros parámetros que pudieran influir en las características de la película: el sustrato puede ser calentado, ser reactivo químicamente, estar cargado eléctricamente, tener una estructura cristalina afín con el material que se quiere depositar, etc.

Hasta ahora se han aprovechado en mayor o menor medida las distintas técnicas existentes, dependiendo de la infraestructura requerida, su precio y la necesidad de obtener materiales en particular.

0.2 Depósito de Capas Delgadas por Ablación con Láser Pulsado (PLD)

La técnica de ablación láser o depósito de películas delgadas con láser pulsado, que también se conoce como PLD (Pulsed Laser Deposition), es un proceso para obtener películas delgadas de diversos materiales. El PLD ha cobrado cierto auge apenas en los últimos años, a pesar de que es un experimento técnicamente simple.

El PLD nace a raíz de los experimentos relacionados con la interacción entre la radiación láser y la materia que se hicieron durante el desarrollo de los láseres mismos. En 1965 Smith y Turner [4] publican un primer trabajo de lo que ahora llamamos PLD. En un principio,

se empieza a desarrollar la técnica como búsqueda de una aplicación más de los láseres pulsados y no por el interés de obtener un tipo de película en particular.

Con el tiempo, al irse definiendo claramente las ventajas y desventajas del PLD, se descubre su verdadero potencial dentro de la ciencia de materiales. Sin embargo el PLD cobra auge hasta que reconoce como una de las mejores opciones para fabricar películas superconductoras de alta T_c . Aún ahora, es en los laboratorios de óptica, con diferentes fuentes de luz láser, donde se puede montar fácilmente el experimento.

Dentro de una cámara de vacío se colocan un blanco del material de interés y el sustrato sobre el que se quiere depositar la película. La luz intensa de un láser pulsado (del orden de entre 10^8 Wcm^{-2} a 10^{10} Wcm^{-2}), al enfocarse sobre el blanco, proporciona la energía para la evaporación. Se produce un plasma que emite luz en muchas frecuencias (pluma). Los átomos, iones y moléculas que forman parte del plasma se condensan sobre el sustrato depositando la película.

Dentro de la cámara se necesita mantener presiones bajas para no ofrecer obstáculo al material desprendido en su camino al sustrato. Además, en algunos casos la presencia de gases en la cámara puede contaminar la composición de la película. Sin embargo, para ciertos óxidos es conveniente trabajar con una atmósfera tenue de oxígeno, que evita la reducción del material y conserva mejor la relación adecuada entre los distintos elementos químicos. A veces resultan

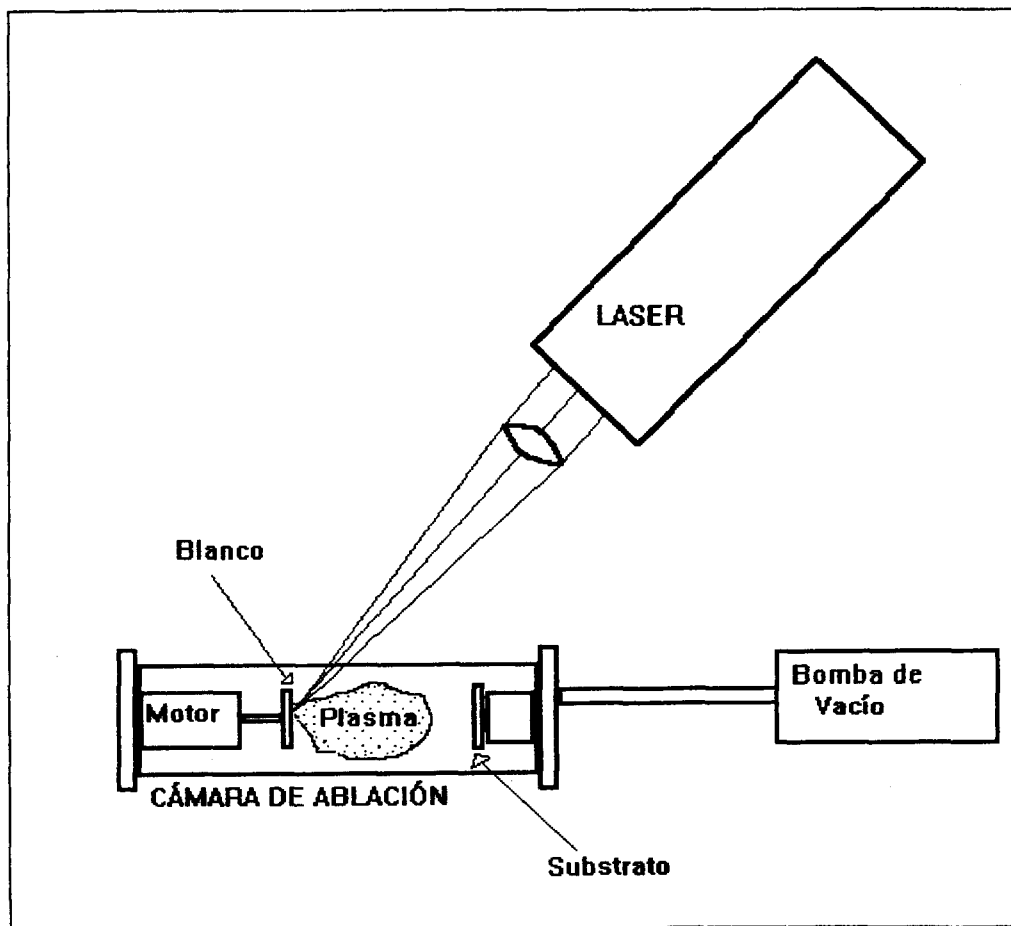


Figura 0.1 Esquema experimental básico.

favorables atmósferas de gases inertes. También es posible regular la temperatura del sustrato y con ello controlar características específicas en la película que se está formando.

En contraste con otras técnicas, el sistema de vacío en PLD es totalmente independiente de la fuente de energía para la evaporación, lo cual es una gran ventaja porque se simplifica mucho el equipo necesario. La figura 0.1 es una representación elemental del arreglo experimental.

Esta técnica ha cobrado importancia gracias al desarrollo de láseres pulsados potentes y a que puede presentar un alto grado de congruencia en la evaporación [5], lo que se refleja en la cualidad de preservar, con relativa fidelidad, la estequiometría original del blanco en la película. Por esta razón se ha usado mucho en la fabricación de películas superconductoras de alta T_c , que son combinaciones de varios componentes en proporciones muy específicas. La densidad de energía que alcanza el pulso láser enfocado sobre el blanco es muy alta y se suministra más rápidamente de lo que el material la puede disipar. Se logra la evaporación congruente de un blanco compuesto si el ciclo térmico, el calentamiento y enfriamiento rápido controlado por el pulso láser, es corto en comparación con el tiempo de segregación de los componentes individuales [6, 7].

El aprovechamiento de la potencia consumida es más eficiente y localizada calentando con un láser pulsado que en otro tipo de calentamientos. De esa manera no se tiene que calentar el recipiente, ni otros instrumentos a las temperaturas de los evaporantes. Tampoco se necesitan cantidades grandes del material fuente y el proceso es más limpio. La ausencia de instrumentos a muy altas temperaturas dentro de la cámara posibilita el depósito en atmósfera de gases reactivos [8]. Por otro lado, si es necesario, se puede calentar independientemente el sustrato a temperaturas del orden de cientos de grados centígrados.

El éxito en la aplicación de la técnica PLD ha superado al desarrollo de una teoría que describa satisfactoriamente el fenómeno. Esto se explica principalmente porque se trata de un proceso pulsado, que involucra una gran variedad de fenómenos físicos y que requiere estudiarse con aparatos de resolución en nanosegundos. En contraste con lo sencillo del esquema experimental, la interacción "láser-blanco" es un fenómeno muy complejo. Las descripciones teóricas involucran varias disciplinas de la física y la química e incluyen tanto procesos de equilibrio como fuera del equilibrio [5].

Las características del láser, así como las propiedades ópticas, topológicas y termodinámicas del blanco, determinan los mecanismos que entran en juego y provocan la ablación (desprendimiento de material del blanco). Al incidir la luz láser, la energía electromagnética excita niveles energéticos y se convierte en calor, en energía química y mecánica, causando evaporación, ablación, exfoliación y formación de plasma. Se desprende del blanco una mezcla de electrones, iones, átomos, moléculas, cúmulos, gotas de material fundido y hasta pedazos de talla macroscópica [5]; esta mezcla se expande hasta llegar al sustrato y allí se deposita. La condensación y formación de la película, por sí misma, es un proceso complejo en el que intervienen la movilidad de las especies, la tensión superficial, las reacciones con el sustrato, etc. Durante el proceso de PLD, las partículas evaporadas adquieren energías cinéticas mucho más altas que con otros métodos convencionales de evaporación. Esto es benéfico para el crecimiento de películas cristalinas y densas, a temperaturas del sustrato relativamente bajas, ya que la movilidad de las especies que van formando la película es incrementada por el bombardeo de partículas con mucha energía.

Una desventaja del PLD es el llamado efecto de salpicado o “splashing” que consiste en la llegada de partículas relativamente grandes hasta la superficie de la película, que la salpican y deterioran su calidad.

Dado el nuevo auge del PLD, se ha impulsado el estudio del ambiente de depósito, para tratar de correlacionar las condiciones de la fase gaseosa con las propiedades de la película tales como estequiometría, morfología, cristalinidad, etc. Cabe mencionar, además, que estos estudios contribuyen al entendimiento de la interacción radiación-materia, independientemente de su posible aplicación para la obtención de películas.

Aunque la emisión del láser no esté dentro del rango visible, a simple vista se puede percibir una luz intensa proveniente del punto que se irradia durante la ablación del blanco. En realidad, si se apaga la iluminación del laboratorio y se aprecia con más detalle, todo el interior de la cámara despidе luz, aunque ésta es más tenue donde es mayor la distancia al blanco. La emisión del plasma se puede aprovechar para obtener información sobre la evolución de las especies emisoras, mediante espectroscopía con resolución espacial y temporal, sin invadir ni perturbar el proceso que se lleva a cabo dentro de la cámara.

Falta mucho para explicar satisfactoriamente lo que ocurre durante el proceso de PLD. Entre mejor se entienda el fenómeno, mejor se podrán correlacionar los parámetros experimentales con la calidad y propiedades de las películas.

0.3 Historia, Motivaciones y Objetivos

En el Laboratorio de Óptica Cuántica (LOC) del departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa (UAM-I) existe un tradicional interés por el tema de la interacción “radiación intensa - materia” y la óptica no lineal.

En 1993, después de haber colaborado por varios meses en Cuba con colegas del Instituto de Materiales y Reactivos en la Electrónica (IMRE), expertos en PLD, Manuel Fernández Guasti propone montar una cámara de ablación láser en el LOC para experimentar con PLD. La intención es posibilitar la investigación en ese campo. Los objetivos, en términos generales serían:

- Fabricar películas delgadas de materiales que se estudian en el LOC por sus respuestas ópticas no lineales [9].
- Experimentar con materiales que ofrezcan cierto interés en diversos campos de la física aplicada.
- Relacionar parámetros experimentales con propiedades de las películas para optimizar su calidad.
- Estudiar la dinámica y composición del plasma producido durante la ablación, mediante espectroscopía de emisión óptica, para poder contribuir a la elaboración de la teoría.
- Estudiar las interacciones de la radiación intensa con la materia.

El laboratorio contaba con todo lo necesario, el láser Nd:YAG era la herramienta principal.

El Autor del presente trabajo se interesa entonces en llevar a cabo investigación relacionada con PLD. Colaborando con los colegas cubanos, principalmente Luis Ponce y Ernesto Jiménez, se acondiciona lo necesario en el LOC para iniciar el proyecto. El objetivo del presente trabajo es reportar los resultados de la investigación relacionada con PLD en el laboratorio hasta 1996, así como todo el detalle del montaje experimental.

Concretamente, el presente escrito consta de cuatro capítulos en el siguiente orden:

1. Generalidades

En este capítulo se explican brevemente las distintas etapas y peculiaridades del PLD.

2. Experimento

Este capítulo es una descripción detallada de lo relacionado con los aparatos, el montaje experimental y las técnicas para analizar las películas. Se pretende que la lectura de este capítulo aporte la información suficiente para que cualquier investigador interesado en trabajar con PLD, pueda elaborar sus experimentos.

3. Resultados

En éste capítulo se exponen resultados de las evaporaciones más importantes. Los resultados se presentan para cada uno de los materiales por separado, es decir cada material ocupa una sección propia del capítulo. Cada sección tiene una pequeña introducción, una exposición de las condiciones experimentales, los resultados relevantes de la caracterización y/o de la espectroscopía de emisión del plasma.

4. Discusión y conclusiones

En este capítulo se discuten los resultados que ameriten, con el objeto de llegar a una conclusión.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

En este capítulo se explican brevemente las distintas etapas y peculiaridades del PLD.

1.1 PLD, sus distintas etapas y peculiaridades

A bajas potencias por unidad de área: 10^6 a 10^8 Wcm^{-2} , los fenómenos que se dan producen daños al material que se irradia pero la evaporación es insignificante. En el otro extremo, de 10^{13} a 10^{15} Wcm^{-2} es posible generar fusión nuclear. En medio están las intensidades para las que la cantidad de materia liberada del blanco es considerable y en forma de plasma se propaga a grandes velocidades, ello se puede aprovechar para depositar películas delgadas [9].

Se puede pensar que el proceso de producción de capas delgadas por ablación con láser pulsado (PLD) ocurre en tres distintas etapas [11]:

1. La absorción de luz, la generación de calor y la ablación o expulsión de las especies del blanco
2. La dinámica del material evaporado en su ruta hacia el sustrato
3. Condensación y crecimiento de la película

Todavía no se comprenden bien los fenómenos que llevan a la ablación, se han propuesto varios modelos. En este trabajo se presenta una clasificación de los fenómenos involucrados similar a la expuesta en el libro de la referencia [5].

1.2 Mecanismos responsables de la ablación (primarios)

El material que se va a evaporar absorbe la luz intensa del láser principalmente a través de los electrones, los cuales pueden transmitir su energía a la red vía interacciones electrón-fonón [12].

Los llamados mecanismos primarios son los fenómenos físicos responsables de la ablación del blanco [12, 13]. Clasifiquemos los mecanismos primarios en dos tipos principales, aquellos que no implican procesos térmicos y los que si los involucran, como se muestra en la siguiente tabla:

No térmicos <	- foto-químicos	Son aquellos en los que la radiación provoca la expulsión de material sin pasar por un proceso térmico.
	- por colisiones	Se desprende material por colisiones de partículas energéticas contra el blanco
Foto-térmicos <	- por temperatura solamente	La energía del láser se traduce en energía térmica y se evapora material en consecuencia.
	- por tensiones y esfuerzos mecánicos	Puede haber desprendimientos de material a consecuencia de esfuerzos mecánicos producidos por gradientes térmicos

En un mismo experimento generalmente se da una mezcla de varios mecanismos distintos. Además, la anterior clasificación no es discreta, en el sentido de que la frontera entre uno y otro

tipo de fenómenos a veces no es tan clara. A continuación se da una explicación en detalle de los mecanismos descritos en la tabla anterior.

1.2.1 Mecanismos primarios foto-químicos

Son aquellos en los que la radiación provoca la expulsión de material sin pasar por un proceso térmico.

A muy altas energías, del orden de joules por cm^2 , es posible que se dé una transición rápida que lleve al ion directamente a un estado no ligado (rotura de enlaces). Los procesos fotoquímicos o efectos de transición rápida [13, 14] se dan más fácilmente a longitudes de onda mas pequeñas (ultravioleta).

A energías no tan altas, del orden de centésimas hasta décimas de Joule, la excitación electrónica puede formar defectos cerca y sobre la superficie cuya evolución puede producir la expulsión de iones, átomos y hasta moléculas [12, 13, 14].

1.2.2 Erosión del blanco por colisiones

Cualquiera que haya sido el mecanismo primario, como consecuencia hay desprendimiento de especies. Más allá del blanco estas especies interaccionan entre ellas y tal vez con el láser; como resultado pueden retroceder con grandes energías y al hacerlo son capaces de erosionar la superficie del blanco expulsando más material. Este efecto se caracteriza por dejar estructuras en forma de cono [13]. La erosión del blanco por colisiones se presenta muy poco en PLD [14].

1.2.3 Mecanismos primarios térmicos

La energía del láser se traduce en energía térmica. Las temperaturas que se alcanzan dependen de las características del láser, así como las propiedades ópticas, topológicas, térmicas del blanco. Se distinguen tres procesos como resultado del aumento transitorio en la temperatura [14, 15]:

- Evaporación normal
- Ebullición normal
- Ebullición explosiva

1.2.3.1 Evaporación normal

Al aumentar la temperatura de un sólido en equilibrio con su vapor, aumenta la presión de vapor [16]. En un sistema abierto, lo que se genera es un flujo de especies moleculares, atómicas, neutras y ionizadas, desde la parte externa de la superficie del blanco. La nucleación de burbujas de vapor no son parte de este proceso [14, 15].

1.2.3.2 Ebullición normal

Un segundo mecanismo térmico requiere de un pulso lo suficientemente largo para que se de una nucleación heterogénea de vapor. Si la presión en los núcleos excede la presión ambiente, el blanco ebulle. Este proceso no sucede solo sobre la superficie más externa sino que afecta hasta una cierta profundidad, dependiendo de la longitud de absorción y la longitud

de difusión térmica. A diferencia de la vaporización normal, hay una temperatura umbral bajo la cual este proceso no se observa. También se necesita de una densidad mínima de núcleos [14, 15].

1.2.3.3 Ebullición explosiva

Si las temperaturas que se alcanzan cerca y sobre la superficie son cercanas a la temperatura crítica, se da una nucleación homogénea de vapor. La porción de blanco afectado se transforma de un líquido sobrecalentado a una mezcla de vapor y gotitas líquidas (ya no supercalientes). La temperatura umbral para que se desate este proceso está muy cerca de la temperatura crítica, pero no se necesita una densidad mínima de núcleos como en la ebullición normal [14, 15].

1.2.4 Mecanismos primarios mecánicos

Por un aumento súbito e irregular de la temperatura, el blanco sufre tensiones mecánicas que pueden romperlo. Cuando esto sucede se desprenden pedazos relativamente grandes. Si se ha formado una fase líquida, se pueden desprender gotitas.

1.3 Dinámica del material evaporado (mecanismos secundarios)

Aquí se trata de describir la dinámica del material evaporado en su ruta hacia el substrato, esto es, los llamados mecanismos secundarios. Al momento de desprenderse del blanco, las especies tienen una velocidad normal a la superficie del blanco $v_z > 0$, donde “z” es la dirección de la normal al blanco. Si la densidad de especies fuera lo suficientemente pequeña éstas escaparían sin interacción y sus velocidades quedarían descritas por el mecanismo primario responsable de su desprendimiento. Por ejemplo, si se hubiera tratado de un proceso exclusivamente térmico, la distribución de velocidades sería una conocida maxwelliana $f(v_x, v_y, v_z)$, para $v_z > 0$. Sin embargo, el material recién evaporado tiene la suficiente densidad como para que se de una interacción entre especies, que buscando el equilibrio entre ellas pierden “memoria” del mecanismo primario que las desprendió del blanco. Las especies emitidas ahora tienden a moverse de acuerdo con las leyes de la dinámica de gases [13, 17]. Para poder describir la dinámica del material evaporado es necesario recurrir a las ecuaciones correspondientes.

Las ecuaciones básicas de la dinámica de gases son tres [18]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} &= 0 \dots\dots\dots \text{Continuidad} \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} &= -\frac{1}{\rho} \nabla p \dots\dots\dots \text{Movimiento (Euler)} \\ \rho \frac{\partial U}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla U + p \nabla \cdot \mathbf{u} &= \rho Q \dots\dots\dots \text{Conservación de la energía} \end{aligned}$$

Donde ρ es la densidad, \mathbf{u} la velocidad del flujo, p la presión, U la energía interna, Q el calor comunicado por fuentes externas (el láser), el cual se supone conocido. Para complementar, podemos usar la ecuación de estado y la relación $U(T)$ del gas ideal :

$$p = \frac{\rho k T}{m}, \quad U = \frac{k T}{m(\gamma - 1)}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, m es la masa de la partícula y γ es el cociente de capacidades caloríficas C_p/C_v , que se asume constante. Se recuerda que el plasma producido durante la ablación no es un gas ideal, sin embargo usar las conocidas relaciones del gas ideal en los cálculos resulta una buena primera aproximación [13, 17]. Con lo anterior tenemos 7 ecuaciones independientes y 7 incógnitas ($\rho, u_x, u_y, u_z, p, U, T$) la ecuación de movimiento vale por tres ecuaciones ya que es vectorial. Si se quieren incluir los efectos de la ionización el problema se complica más [13, 17].

1.3.1 Capa de Knudsen

Si la densidad no es demasiado grande, la correspondiente a una ablación del orden de 0.5 monocapas en nanosegundos [13], las especies llegarán a un equilibrio termodinámico después de algunas colisiones y de haberse alejado una cierta distancia del blanco (del orden de micras). Ésta distancia delimita lo que se llama la capa de Knudsen (KL o "Knudsen layer") [17].

Se supone una columna unidimensional (dirección z) de gases desprendiéndose del blanco (fig. 1.1). Las especies más cercanas a la superficie que se han separado, se caracterizan por una velocidad $v_z > 0$, pero allí la velocidad del flujo hidrodinámico es nula. Superando la KL, los vapores habrán adquirido una velocidad de flujo equivalente a la velocidad del sonido local, en la dirección perpendicular a la superficie del blanco, a costa de una disminución en la temperatura [13, 17]:

$$u_k = \left(\frac{\gamma k T_k}{m} \right)^{1/2}$$

Donde el subíndice k se refiere a la frontera exterior de la KL. Más allá de la KL la distribución de velocidades será una maxwelliana desplazada $f(v_x, v_y, v_z - u_k)$.

La temperatura de la superficie "s" del blanco y la de la frontera exterior de la KL no serán las mismas: $T_s > T_k$. Para calcular T_k / T_s solo hace falta suponer a la superficie exterior de la KL como una discontinuidad y exigir que el flujo de masa, momento y energía sea continuo a través de la frontera. Para $\gamma = 5/3$ (gas ideal), el cociente $T_k / T_s \cong 0.65$ [17]. Este cociente nos da una idea de la cantidad de energía térmica que se convierte en energía cinética

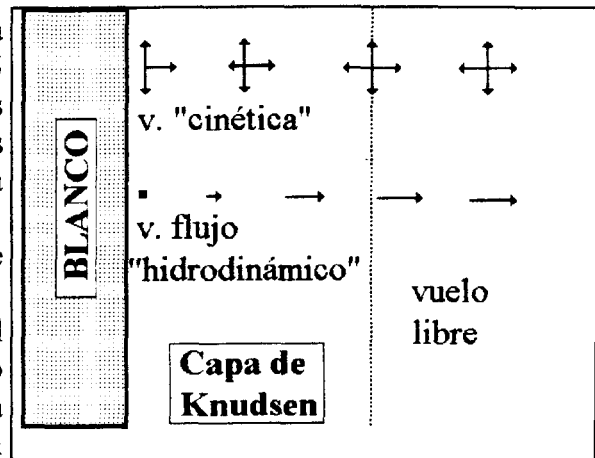


Figura 1.1 Ref. [13] Velocidades "cinéticas" y del flujo hidrodinámico para una capa de Knudsen.

del flujo, también nos sirve para estimar la temperatura de la superficie del blanco habiendo obtenido experimentalmente la temperatura por encima de la KL.

1.3.2 Expansión adiabática no estacionaria

Si la densidad de partículas es mayor, la correspondiente a una ablación mucho mayor que una monocapa en nanosegundos [13], la velocidad final del flujo u_m resulta mayor a u_k . Aunque la distribución final de velocidades será nuevamente una maxwelliana desplazada $f(v_x, v_y, v_z - u)$, el cuadro que corresponde ya no es un flujo columnar, uniforme y estable. Ahora el modelo es un tubo semi-infinito en cuyo extremo se confina un gas mediante una pared removible que luego se abre súbitamente, como lo que sucede dentro del cañón de una pistola al ser disparada (fig. 1.2).

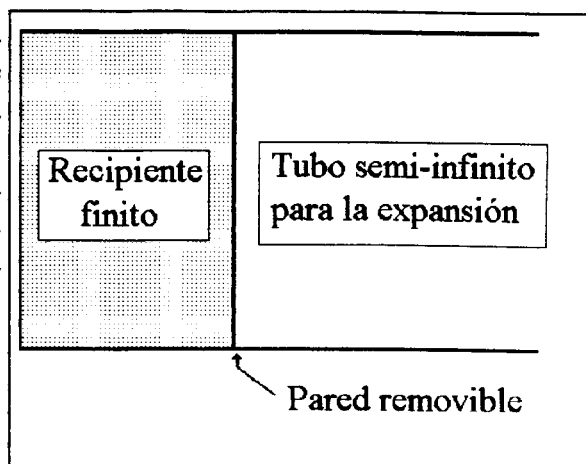


Figura 1.2 Ref. [13] Expansión adiabática no estacionaria.

La velocidad del flujo es mayor que la velocidad del sonido en cualquier lugar de la fase gaseosa, se produce una onda de choque supersónica cuando se admite algún gas extra en la cámara. El flujo en este caso es muy direccional, la forma del frente de expansión puede llegar a parecer la punta de una aguja, descrita por $\cos^{\theta} \theta$ [12]. Contra el vacío, el frente de expansión viaja a velocidades [19, 13, 20]:

$$u = \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right) \left(\frac{\gamma k T}{m} \right)^{1/2}$$

Usando $\gamma = 1.2$, $T = 10\,000$ °K y $m = 100$ uam, se predicen velocidades del orden de 10^4 m/s [19].

La interacción intensa entre especies se da dentro de los primeros ~ 5 mm de la expansión, más allá la distribución de velocidades en el flujo se “congela” y la expansión se vuelve libre, prácticamente cesan las colisiones [19, 20].

1.4 Absorción y emisión de luz por el plasma

Los vapores que resultan de la ablación, en realidad son una mezcla de especies atómicas neutras y ionizadas, electrones, así como moléculas y algunas partículas más grandes. Las especies cargadas que se expulsan durante los primeros ~ 30 ns de la ablación, el tiempo que dura el pulso láser, pueden absorber luz láser por el efecto Bremsstrahlung inverso [19]. Sin embargo para que tal proceso sea de importancia se necesitan densidades del orden de 10^{19} iones por cm^3 , esas densidades se alcanzarían solo las primeras micras de la expansión [19]. Otros mecanismos de absorción se llevan a cabo, como la fotoionización y la disociación de cúmulos [19].

El plasma generado emite luz por varios procesos. La aceleración y desaceleración de partículas cargadas debido a la interacción entre ellas produce radiación (Bremsstrahlung). Esta emisión será de un ancho espectral considerable, de modo que aparece como un fondo continuo en el análisis espectral de la emisión del plasma. La recombinación de electrones con iones también puede generar emisión de luz dentro de un rango espectral grande. Por otro lado, las transiciones electrónicas entre estados ligados pueden ser radiativas y emitir en determinadas frecuencias. Este tipo de radiación característica aparece casi como líneas discretas en el análisis espectral de la emisión del plasma. La emisión correspondiente a estas transiciones presenta principalmente ensanchamiento Stark, Doppler y colisional [19]. Las moléculas también pueden emitir debido a transiciones entre niveles electrónicos y entre modos vibracionales o rotacionales.

Durante las primeras etapas en la expansión de la pluma, la intensidad de la emisión Bremsstrahlung, es muy grande. Las líneas características, debido a transiciones electrónicas ligadas a los átomos, se ven también muy ensanchadas. Después de expandirse algunos milímetros la pluma exhibe gran cantidad de líneas características de átomos neutros e iones, considerablemente menos ensanchadas. Por otro lado, la emisión Bremsstrahlung disminuye su intensidad [19].

1.5 Cinética de crecimiento de las películas

Existen tres tipos de nucleación y crecimiento [8, 21]:

1. El crecimiento tridimensional por islas (modelo de Volmer-Weber).

2. El crecimiento bidimensional por monocapas (modelo de Frank van der Merwe).

3. El crecimiento bidimensional por monocapas seguidas por la nucleación y crecimiento de islas tridimensionales (modelo de Stranski-Krastinov).

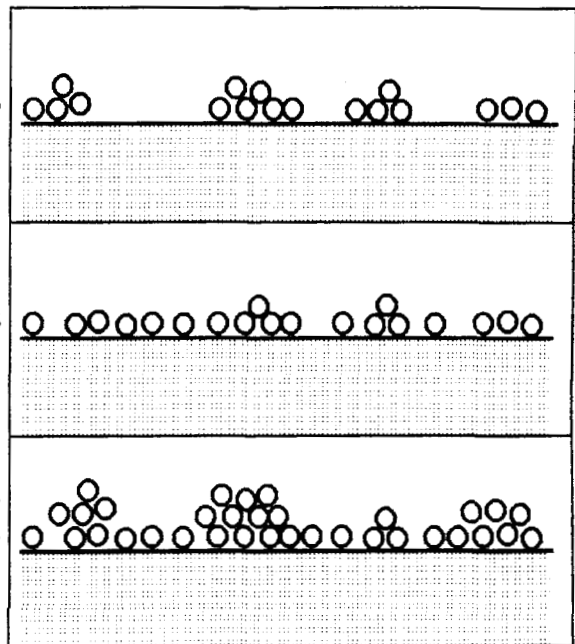


Figura 1.3 Tipos de crecimiento

El tipo de crecimiento dependerá de la relación entre la energía superficial y la energía de interfase capa-sustrato [8, 21].

Dado un material, los parámetros que influyen más en la relación de energías y la forma de crecimiento de las películas son la composición y temperatura tanto del sustrato como de

los vapores, en PLD también la tasa de depósito y la energía cinética translacional de las especies en la pluma influye apreciablemente. Gracias a esto, con PLD se puede lograr crecimiento epitaxial a bajas temperaturas del sustrato. Si la tasa de depósito instantánea es muy elevada, el proceso de difusión térmica no resulta lo suficientemente eficiente y se acumula localmente el calor de la condensación favoreciendo la movilidad [8]. Las altas velocidades translacionales del material que llega al sustrato también aportan energía y además producen defectos que funcionan como centros de cristalización [8, 22]. Las altas energías cinéticas de las especies que se condensan también son responsables de una buena adhesión de la película y de su alta densidad [8, 22].

1.6 Efectos de la presencia de oxígeno en la cámara.

Para obtener el grado de oxidación adecuado en algunos compuestos es necesario mantener una presión de algún gas en la cámara, generalmente O_2 , pero también se usan otros gases reactivos o inertes. Evidentemente una alta presión de gas ambiente reduce la tasa de depósito ya que disminuye la velocidad de expansión de las especies y las dispersa. Las preguntas que surgen son ¿Porqué el oxígeno atrapado químicamente en el blanco, que corresponde a la proporción estequiométrica adecuada, no es suficiente para lograr la oxidación correcta de la película? ¿Cómo interviene exactamente el ambiente de O_2 u otro gas en el proceso?

El pulso láser directa o indirectamente rompe enlaces químicos. Al terminar el pulso y comenzar el enfriado del material expulsado, se pueden re-enlazar átomos para formar moléculas. Durante la condensación sobre el sustrato también se deben dar uniones químicas para formar el sólido. Los átomos de oxígeno son ligeros y muy reactivos, al desprenderse del blanco pueden reaccionar con los átomos de otros elementos, con otros átomos de oxígeno o seguir su camino sin reaccionar hasta la película en formación. Si en vez de reaccionar con átomos de otros elementos y quedar depositados sobre el sustrato, los átomos de oxígeno se combinan entre sí, se formará O_2 que a temperatura ambiente es un gas y tiende a perderse, no se condensa.

Para el crecimiento de películas de óxidos generalmente es necesario mantener un ambiente oxidante durante el proceso, de manera que ayude a formar y estabilizar la fase cristalina deseada a las temperaturas de depósito. Sin embargo hay óxidos extremadamente estables, incluso a altas temperaturas, y que pueden ser depositados fácilmente al vacío a partir de un blanco de óxido [23].

Para compensar la pérdida de oxígeno, se puede estimular la oxidación manteniendo una presión de gas oxidante. La acción oxidante del gas introducido puede ser importante a nivel de la pluma y/o del sustrato. La relación entre la estabilidad de las distintas moléculas tipo X_nO_m y las de O_2 , donde X es representa el otro elemento en juego, depende de la temperatura y las presiones parciales. También es posible que el ambiente gaseoso no esté jugando solo un papel químico sino mecánico durante el proceso [23, 24, 25, 26]. En algunos casos, sustituir el O_2 por argón en la cámara parece no afectar mucho el resultado final en la composición de la película [24, 26].

El problema que representa mantener una presión de gas en la cámara, es que se pone un obstáculo a los vapores que vienen del blanco. Por otro lado, el gas disminuye la

temperatura del plasma de manera más pronunciada y puede producirse condensación antes de llegar al sustrato, lo cual hace que la película sea porosa y la superficie sea más irregular [27].

1.7 Salpicado

Sin duda, un gran problema del PLD es el salpicado de las superficies con partículas relativamente grandes. Los mecanismos que generan estas partículas son varios y pueden darse más de uno a la vez [27]:

- Protuberancias u otras irregularidades en la superficie del blanco se pueden desprender debido a esfuerzos mecánicos causados por gradientes térmicos.
- La rápida expansión de burbujas atrapadas en el blanco debido al aumento de temperatura puede lanzar trocitos de material.
- Salpicaduras líquidas (gotas) pueden ser proyectadas debido a la ebullición explosiva.
- La sobresaturación de los vapores puede ocasionar condensaciones antes de llegar al sustrato.

Las partículas así formadas pueden ser trozos sólidos irregulares, gotas líquidas que se solidifican sobre la película o pequeñas estructuras (polihédricas o esféricas) del orden de nanómetros hasta micras [27].

Se puede remediar el salpicado, cuando es causado por irregularidades o porosidad del blanco, sinterizando o usando monocristales para hacer ablación.

de difusión térmica. A diferencia de la vaporización normal, hay una temperatura umbral bajo la cual este proceso no se observa. También se necesita de una densidad mínima de núcleos [14, 15].

1.2.3.3 Ebullición explosiva

Si las temperaturas que se alcanzan cerca y sobre la superficie son cercanas a la temperatura crítica, se da una nucleación homogénea de vapor. La porción de blanco afectado se transforma de un líquido sobrecalentado a una mezcla de vapor y gotitas líquidas (ya no supercalientes). La temperatura umbral para que se desate este proceso está muy cerca de la temperatura crítica, pero no se necesita una densidad mínima de núcleos como en la ebullición normal [14, 15].

1.2.4 Mecanismos primarios mecánicos

Por un aumento súbito e irregular de la temperatura, el blanco sufre tensiones mecánicas que pueden romperlo. Cuando esto sucede se desprenden pedazos relativamente grandes. Si se ha formado una fase líquida, se pueden desprender gotitas.

1.3 Dinámica del material evaporado (mecanismos secundarios)

Aquí se trata de describir la dinámica del material evaporado en su ruta hacia el sustrato, esto es, los llamados mecanismos secundarios. Al momento de desprenderse del blanco, las especies tienen una velocidad normal a la superficie del blanco $v_z > 0$, donde “z” es la dirección de la normal al blanco. Si la densidad de especies fuera lo suficientemente pequeña éstas escaparían sin interacción y sus velocidades quedarían descritas por el mecanismo primario responsable de su desprendimiento. Por ejemplo, si se hubiera tratado de un proceso exclusivamente térmico, la distribución de velocidades sería una conocida maxwelliana $f(v_x, v_y, v_z)$, para $v_z > 0$. Sin embargo, el material recién evaporado tiene la suficiente densidad como para que se de una interacción entre especies, que buscando el equilibrio entre ellas pierden “memoria” del mecanismo primario que las desprendió del blanco. Las especies emitidas ahora tienden a moverse de acuerdo con las leyes de la dinámica de gases [13, 17]. Para poder describir la dinámica del material evaporado es necesario recurrir a las ecuaciones correspondientes.

Las ecuaciones básicas de la dinámica de gases son tres [18]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} &= 0 \dots\dots\dots \text{Continuidad} \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} &= -\frac{1}{\rho} \nabla p \dots\dots\dots \text{Movimiento (Euler)} \\ \rho \frac{\partial U}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla U + p \nabla \cdot \mathbf{u} &= \rho Q \dots\dots\dots \text{Conservación de la energía} \end{aligned}$$

Donde ρ es la densidad, \mathbf{u} la velocidad del flujo, p la presión, U la energía interna, Q el calor comunicado por fuentes externas (el láser), el cual se supone conocido. Para complementar, podemos usar la ecuación de estado y la relación $U(T)$ del gas ideal :

$$p = \frac{\rho k T}{m}, \quad U = \frac{k T}{m(\gamma - 1)}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, m es la masa de la partícula y γ es el cociente de capacidades caloríficas C_p/C_v , que se asume constante. Se recuerda que el plasma producido durante la ablación no es un gas ideal, sin embargo usar las conocidas relaciones del gas ideal en los cálculos resulta una buena primera aproximación [13, 17]. Con lo anterior tenemos 7 ecuaciones independientes y 7 incógnitas ($\rho, u_x, u_y, u_z, p, U, T$) la ecuación de movimiento vale por tres ecuaciones ya que es vectorial. Si se quieren incluir los efectos de la ionización el problema se complica más [13, 17].

1.3.1 Capa de Knudsen

Si la densidad no es demasiado grande, la correspondiente a una ablación del orden de 0.5 monocapas en nanosegundos [13], las especies llegarán a un equilibrio termodinámico después de algunas colisiones y de haberse alejado una cierta distancia del blanco (del orden de micras). Ésta distancia delimita lo que se llama la capa de Knudsen (KL o "Knudsen layer") [17].

Se supone una columna unidimensional (dirección z) de gases desprendiéndose del blanco (fig. 1.1). Las especies más cercanas a la superficie que se han separado, se caracterizan por una velocidad $v_z > 0$, pero allí la velocidad del flujo hidrodinámico es nula. Superando la KL, los vapores habrán adquirido una velocidad de flujo equivalente a la velocidad del sonido local, en la dirección perpendicular a la superficie del blanco, a costa de una disminución en la temperatura [13, 17]:

$$u_k = \left(\frac{\gamma k T_k}{m} \right)^{1/2}$$

Donde el subíndice k se refiere a la frontera exterior de la KL. Más allá de la KL la distribución de velocidades será una maxwelliana desplazada $f(v_x, v_y, v_z - u_k)$.

La temperatura de la superficie "s" del blanco y la de la frontera exterior de la KL no serán las mismas: $T_s > T_k$. Para calcular T_k / T_s solo hace falta suponer a la superficie exterior de la KL como una discontinuidad y exigir que el flujo de masa, momento y energía sea continuo a través de la frontera. Para $\gamma = 5/3$ (gas ideal), el cociente $T_k / T_s \cong 0.65$ [17]. Este cociente nos da una idea de la cantidad de energía térmica que se convierte en energía cinética

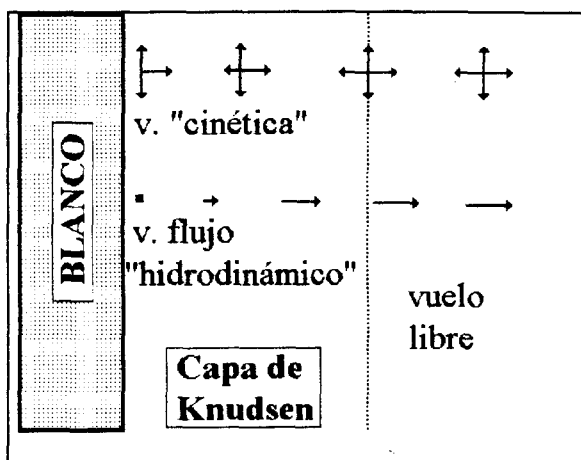


Figura 1.1 Ref. [13] Velocidades "cinéticas" y del flujo hidrodinámico para una capa de Knudsen.

CAPÍTULO II

EXPERIMENTO

Este capítulo es una descripción detallada de lo relacionado con los aparatos, el montaje experimental y las técnicas para analizar las películas. Se pretende que la lectura de este capítulo aporte la información suficiente para que cualquier investigador interesado en trabajar con PLD, dentro del LOC, pueda elaborar sus experimentos.

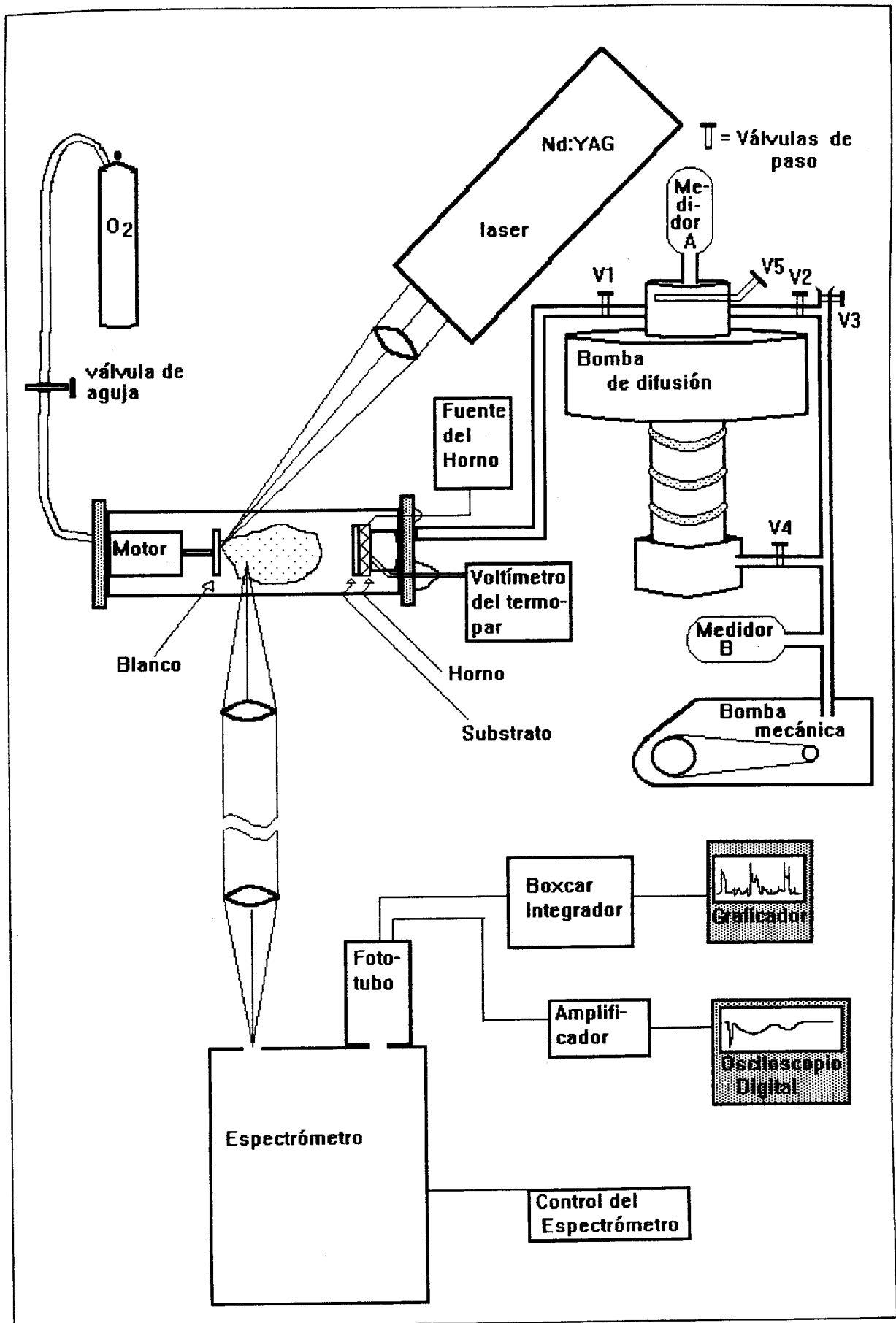


Figura 2.1 Esquema experimental general.

2.1 El láser

La palabra láser proviene de las iniciales de “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation” y significa: generación de luz por medio de la emisión estimulada de radiación [28]. Un haz de láser tiene como características principales que es cuasi-monocromático y extremadamente direccional, es decir es muy coherente, espacial y temporalmente. Actualmente la palabra láser se usa generalmente para designar al aparato que produce esa luz y se incluyen como “luz”, además de las frecuencias visibles, a los cercanos infrarrojo y ultravioleta.

Un láser consiste básicamente en una cavidad cilíndrica con extremos reflejantes, que contiene al medio activo y que funciona como resonador óptico. Además, un láser debe tener un sistema de bombeo que excite los electrones del medio activo de manera tal, que al volver al estado base, se genere radiación estimulada. El haz producido puede ser pulsado o continuo.

Se utiliza como fuente de energía para la evaporación un láser de Nd^{3+} :YAG marca *Lumonics*. Nd es el símbolo químico del neodimio y YAG son las siglas de “yttrium aluminium garnet”, o granate de itrio y aluminio. Se trata de un láser de estado sólido y haz pulsado, donde el elemento activo son los iones de neodimio que se encuentran como impurezas en una barra de granate. Se dispone de una barra activa como oscilador y dos más como amplificadores. El láser de Nd^{3+} :YAG requiere de un sistema de enfriamiento. El sistema de bombeo es óptico y consiste de lámparas “flash” de xenón. La línea fundamental de emisión, $\lambda=1064 \text{ nm}$, cae en la región infrarroja del espectro.

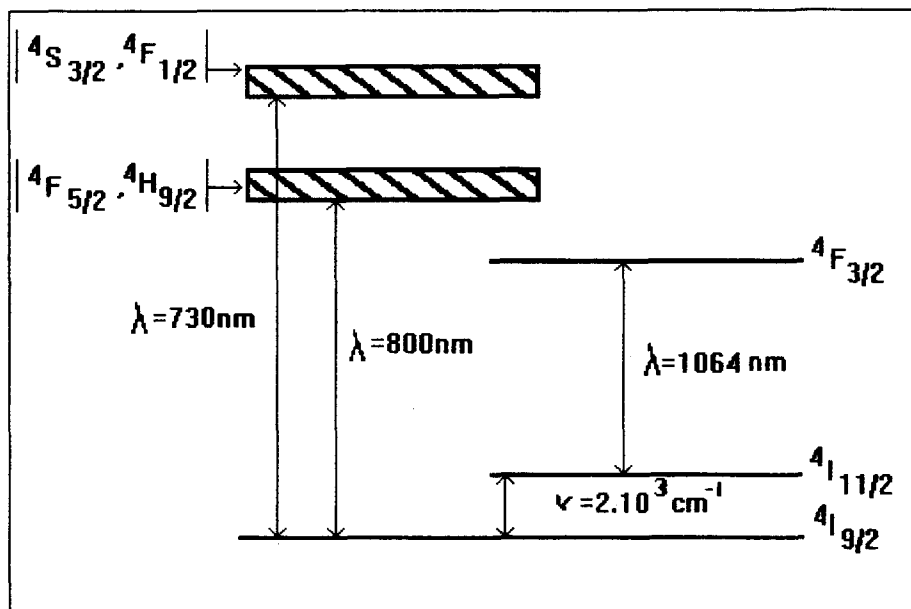


Figura 2.2 , Ref. [30]. Niveles de energía simplificados de electrones en el Nd^{3+}

Se puede hacer funcionar el láser a 10 y 20 pulsos por segundo, en este caso se elige a 10 Hz como la frecuencia de trabajo. La energía máxima por pulso en la línea fundamental es de 1.2 Joules, en el régimen de “Q-switch” el pulso dura $\sim 35 \text{ ns}$ mientras que en generación

libre (sin Q-switch) este tiempo se extiende hasta ~ 200 ns (fig. 2.4). El Q-switch es un sistema de obturación que en nuestro láser se logra con celdas Pockells*.

Doblando la frecuencia, mediante generación de segundo armónico, se obtiene radiación láser en el verde, $\lambda = 532$ nm, reduciéndose la eficiencia en un $\sim 50\%$ aproximadamente.

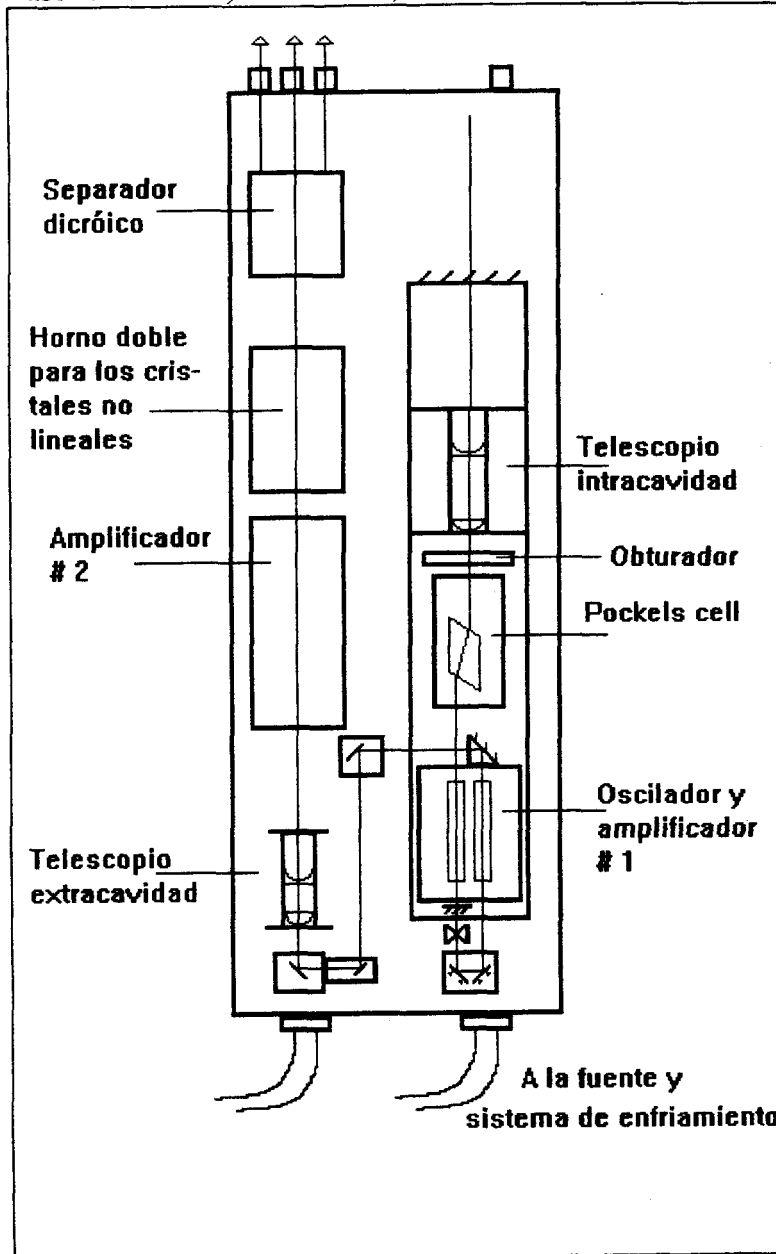


Figura 2.3 Esquema general del láser Lumonics.

Mezclando la línea fundamental con el segundo armónico se logra $\lambda = 355$ nm, doblando el segundo armónico podemos obtener $\lambda = 266$ nm, ambas frecuencias en el ultravioleta. Las eficiencias se reducen respectivamente a un $\sim 20\%$ y $\sim 15\%$ relativos a la fundamental. Los cristales generadores de armónicos son de arsenato dihidrógeno de cesio deuterado (C*DA) y fosfato dihidrógeno de potasio deuterado (K*DP). En la figura 2.3 se puede apreciar un plano general del láser.

Para enfocar el haz láser sobre el blanco se usa una lente plano-convexa de distancia focal $f \sim 15$ cm.

Hoy en día se usan mucho los láseres de excímeros para PLD, ya que emiten grandes energías directamente en el UV (ultravioleta) y se pueden obtener más de 20 pulsos por segundo, sin embargo su precio es muy elevado y su manejo delicado. Comparado a los láseres de excímeros, el láser de Nd:YAG es muy sencillo y confiable, su rendimiento es constante aún después de horas de funcionamiento continuo y tiene una larga vida útil.

* El efecto Pockells es la propiedad que tienen ciertos materiales de rotar la polarización original de la luz ante un campo eléctrico. Si se coloca una celda de alguno de estos materiales entre dos polarizadores, cuyos ejes de transmisión difieren por un cierto ángulo, solo se dejará pasar luz cuando el campo eléctrico sea el necesario para girar la luz adecuadamente [29].

Enfocando la energía del láser sobre el blanco con una lente de 15 cm de distancia focal, se pueden lograr $\sim 0.4 \text{ J/cm}^2$ por cada mili-Joule de salida. Ésto es, $1.14 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ por cada mili-Joule de salida en el régimen de Q-switch.

Cuando se trabaja con láseres potentes, es recomendable usar anteojos protectores para la frecuencia correspondiente, de lo contrario se incrementa mucho el riesgo de sufrir algún daño irreversible en los ojos.

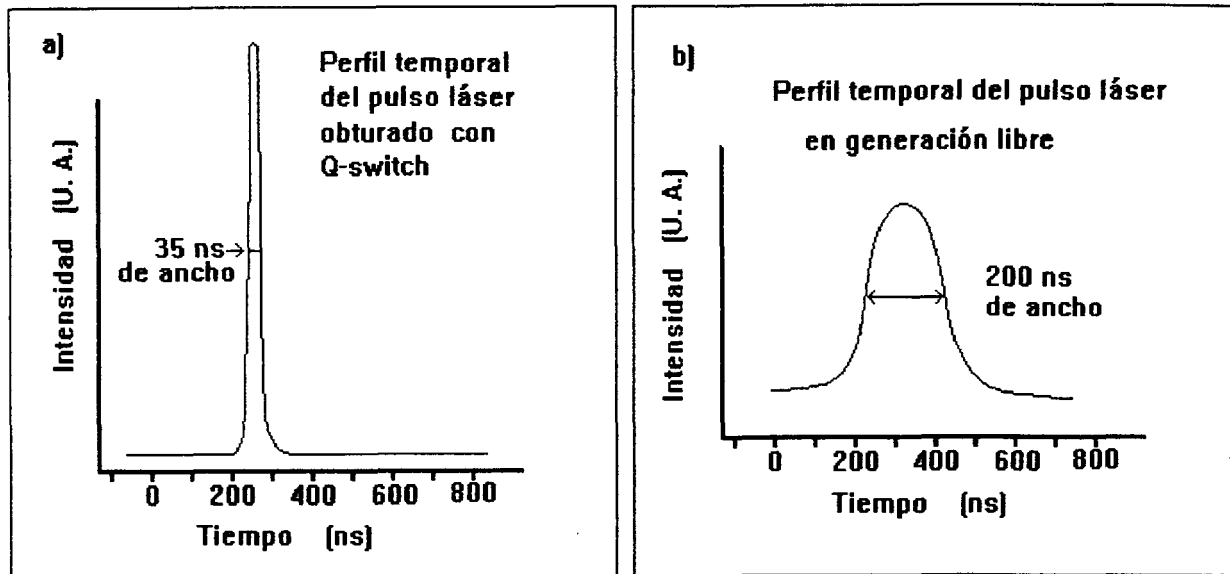


Figura 2.4 Perfil temporal del pulso láser a) con Q-switch y b) en generación libre.

2.2 Sistema de vacío

2.2.1 La cámara de ablación

La cámara de ablación consiste en un tubo de vidrio de 60 mm de diámetro y pared de 2.5 mm de espesor con dos tapas metálicas que lo sellan. El tipo de sello se ilustra en la figura 2.5. Una de las tapas tiene dos entradas, la primera sirve para conectar a la bomba de vacío y la segunda para permitir el acceso controlado de gases. En la tapa opuesta hay dos perforaciones que dan acceso a los cables que alimentan el horno y los del termopar, el sellado de estas perforaciones es de *Torr-seal*, pegamento epóxico especial para dispositivos de vacío.

Sobre la tapa que conecta con la bomba de vacío, se monta un pequeño motor especial para trabajar al vacío que gira el blanco, con velocidad variable, evitando que el láser lo perforo en un punto en particular.

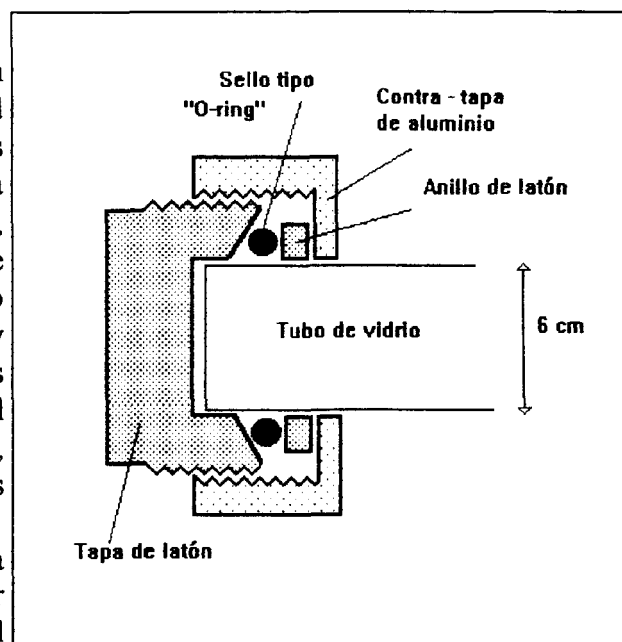


Figura 2.5 Perfil del sello de la cámara de ablación.

Al girar el blanco, las partículas grandes desprendidas durante la ablación, que son las que adquieren menor velocidad en la dirección normal a la superficie del blanco, se desvían más hacia los lados y con ello se evita que salpiquen el blanco. La conexión del motor a la batería se hace a través de las tapas metálicas que actúan como electrodos. Para no contaminar el vacío, este pequeño motor no usa lubricantes líquidos. Un capuchón metálico con rosca interior sujeta el blanco al motor (fig. 2.6).

Sobre la otra tapa, se instala el horno con su termopar y el porta substratos. Según el tamaño del porta substratos que se elija, la distancia entre el blanco y el substrato se puede ajustar entre los 2 y 10 cm. La limpieza de la cámara se hace lavando con agua y detergente las piezas removibles, enjuagándolas posteriormente en acetona (el motor no se remoja); las piezas no removibles se pueden limpiar con isopos y acetona.

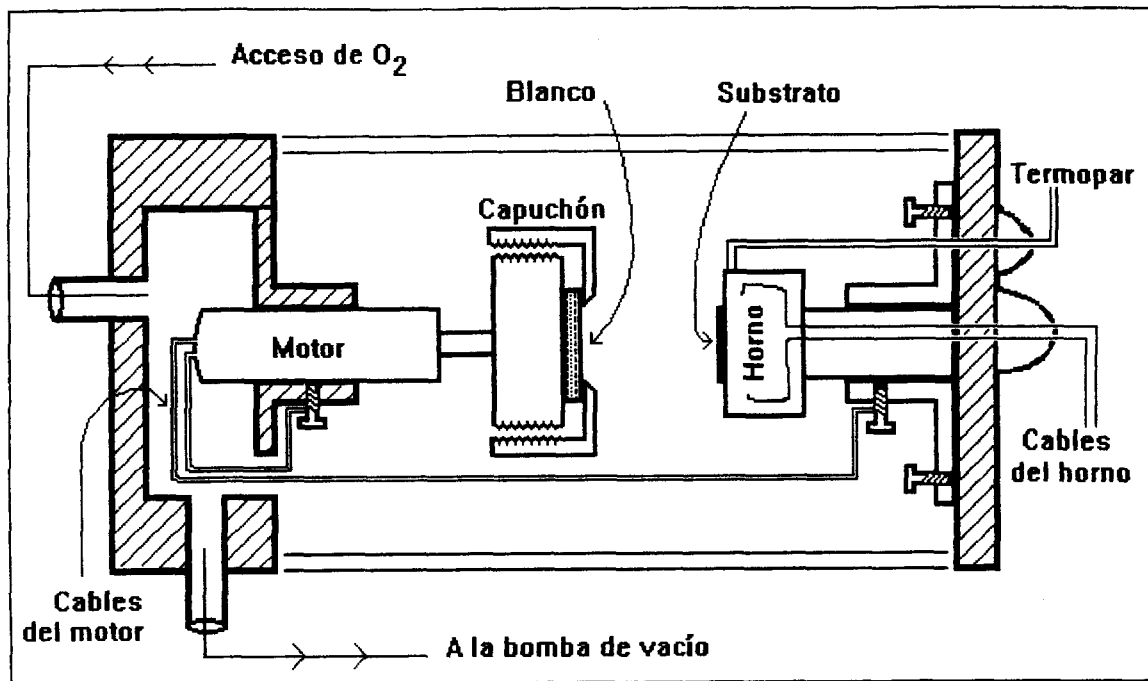


Figura 2.6 Detalle del interior de la cámara de ablación.

La cámara de ablación descrita anteriormente, fue diseñada en el IMRE y no es una cámara estándar como las que tienen otros laboratorios que trabajan con PLD. Las cámaras de ablación típicas son más grandes y con estructura de acero inoxidable, tienen la apariencia de una escafandra de buceo [31]. Las ventajas que ofrece la cámara pequeña son varias: su construcción es muy económica, es mucho más fácil de limpiar y descontaminar, permite ver mejor y acercarse más los dispositivos para estudiar la luz que emite el plasma, es mucho más portátil y manejable. Sin embargo el espacio es muy reducido para poner aditamentos como máscaras, filtros de velocidad, blancos y substratos múltiples; además, generalmente las cámaras grandes de acero inoxidable están diseñadas para lograr mejores vacíos.

2.2.2 Las bombas de vacío

El sistema para hacer el vacío es marca *Edwards* y consiste de dos bombas: una mecánica y una de difusión. Cada una cuenta con medidor para el rango de vacío correspondiente. Todas las mangueras plásticas deben ser especiales para trabajar con vacío, si

no lo son, corren el riesgo de colapsarse o desprender gases y como consecuencia contaminar la campana.

Para empezar a vaciar la cámara de ablación, primero se hace funcionar la bomba mecánica con las válvulas 1 y 2 abiertas (fig. 2.1). Cuando se llega a una presión de $\sim 10^{-3}$ Torr, se enciende la bomba de difusión para que el líquido alcance una temperatura de trabajo. Se cierran las válvulas 1 y 2, después se abre la válvula 4 para apoyar con vacío mecánico a la difusora y finalmente se abren las válvulas 5 y 1 para continuar haciendo vacío de difusión en la cámara. La bomba difusora tiene un sistema de enfriamiento exterior, que es un simple serpentín por el que se hace circular agua. Si por alguna razón se sobrecalienta la difusora, un termostato de seguridad la apaga.

La bomba mecánica aspira los gases mediante un sistema de rotor excéntrico con aspas móviles. La “fuerza centrífuga” avienta las aspas contra la camisa, que empapadas con aceite forman un sello. La bomba mecánica puede manejar grandes gastos pero no puede llegar a altos vacíos, es decir, a menos de 10^{-3} Torr [32]. Es conveniente purgar la bomba mecánica de manera frecuente, cuando no esté en marcha el experimento. La purga ayuda a prolongar la vida de la bomba porque extrae la principal fuente de contaminación: los vapores condensables. Purgar es permitir que pase el aire a presión atmosférica a través de todas las partes de la bomba, de modo que los vapores condensables sean arrastrados.

Son otros los principios bajo los que trabaja la bomba de difusión, ésta usa el arrastre que genera la atomización de un líquido, maneja gastos menores pero el vacío que produce es más grande, hasta $\sim 10^{-6}$ Torr. En la figura 2.7 se muestra un esquema de su funcionamiento. Cuando el aceite de la difusora se calienta genera una presión de ebullición dentro de la torre, el vapor sale a grandes velocidades por aperturas estrechas, luego se condensa sobre las paredes y regresa al contenedor. Durante la operación de la bomba, el gas que llega a la entrada es dirigido, comprimido y transferido al siguiente paso. Este proceso se repite hasta que el gas es eliminado por la bomba mecánica de apoyo [32].

El acceso de gases inertes o reactivos a la cámara se regula mediante una válvula de aguja para poder controlar efectivamente la presión de la cámara.

2.2.3 Los medidores de presión

Para medir el vacío mecánico, de 1 a 10^{-3} Torr, se usa un medidor tipo Pirani, también marca *Edwards*. El medidor Pirani funciona midiendo la resistencia de un filamento que se calienta al hacerle pasar una corriente eléctrica. La resistencia es función de la temperatura, que

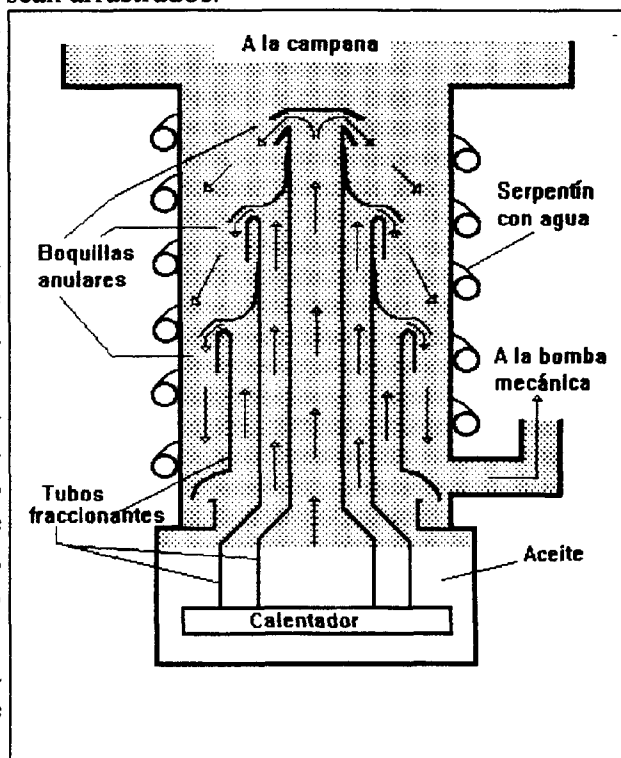


Figura 2.7, Ref. [32]. Funcionamiento de la bomba de difusión.

a su vez depende de la disipación de la energía térmica a través del gas residual. La disipación de la energía térmica se ve afectada por la presión y la conductividad térmica característica del gas, así la resistencia del filamento y la presión quedan relacionadas permitiéndonos al medir la una determinar la otra.

El vacío de difusora, de 10^{-3} a 10^{-7} Torr, se mide con un indicador de presión tipo Penning. El funcionamiento de este dispositivo se basa en que la producción de iones por una corriente de electrones, dentro de un sistema de vacío, depende de la presión. El aparato consiste de dos cátodos opuestos con un ánodo central, dentro de una cubierta de metal o vidrio. Fuera de la cubierta, se aplica un campo magnético para alargar la trayectoria de los electrones en su ruta hacia el ánodo, incrementando la ionización. La presión se ve reflejada en la medida de la corriente [32].

Al concluirse los experimentos del día se cierra la válvula 1 y se apaga el interruptor de la difusora, el vacío mecánico de apoyo debe sostenerse alrededor de media hora más, hasta que se enfríe el aceite de la difusora, de otro modo éste se oxida y pierde las características esenciales para su funcionamiento. Luego se cierra también la válvula 4 y se purga la bomba mecánica dejándola trabajar con la válvula 3 abierta por algunos minutos. Se apaga el interruptor de la bomba mecánica y se cierra la válvula 3, en ese orden, para evitar que la presión empuje al aceite y se impregnen partes que deben estar libres de él.

2.3 Calentamiento del sustrato

Para elevar la temperatura del sustrato se diseñó un pequeño horno de resistencia eléctrica. En general, la construcción de hornos de resistencia comunes representa toda una labor de artesanía con piezas de cerámica, para evitar contactos no deseados entre uno y otro punto de la resistencia. El resultado suele ser voluminoso, delicado y poco eficiente ya que la cerámica también es un aislante térmico. En nuestro caso, conservar las dimensiones pequeñas era importante, porque un horno grande no cabría en la campana.

La resistencia coaxial hace innecesarias tantas piezas, ya que consiste en un cable interior y otro exterior, aislados uno del otro por polvo compactado de óxido de aluminio. Un pequeño trozo de resistencia coaxial bastó para elaborar el horno, que no es más que la resistencia colocada entre dos placas de acero inoxidable. El diámetro del cable es de 1mm. El conjunto se monta sobre la cámara con tornillos térmicamente aislados (fig. 2.8). Se alimenta el horno con corriente alterna que se controla con un autotransformador y una resistencia de seguridad extra. La resistencia del horno es de 2 Ohms y se somete a voltajes del orden de 10 Volts. El rango de temperaturas que se alcanzan va desde la ambiente hasta los 400°C .

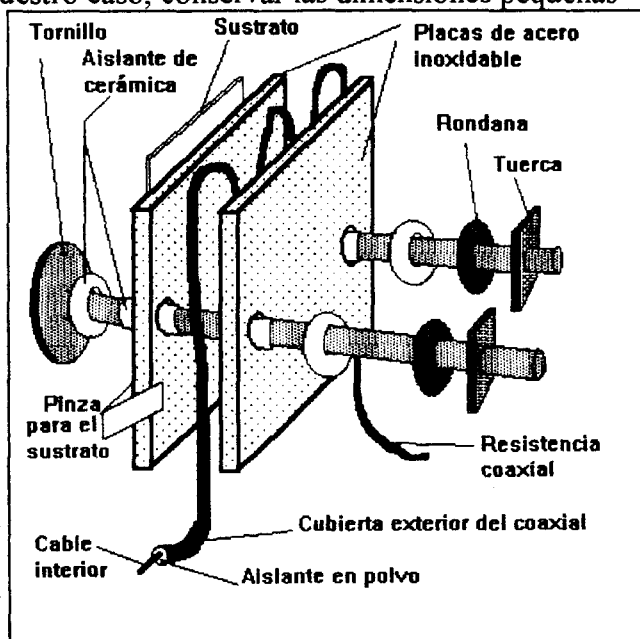


Figura 2.8 Esquema del horno

La medición de la temperatura se logra con un termopar y un multímetro digital. Un par de alambres de distintas aleaciones: cromo - níquel y aluminio - níquel (Chromel -Alumel), se unen por un extremo y éste se introduce entre las placas calentadas, los otros extremos atraviesan la campana y se conectan mediante caimanes (a temperatura ambiente) a un voltímetro. Al aumentar la temperatura del horno se produce un ΔT entre ambos extremos del par y se genera una diferencia de potencial eléctrico debido al efecto Seebeck [33], que es medida con el voltímetro. Para determinar la temperatura con un par Chromel - Alumel, se pueden consultar tablas [34], se reproduce en el apéndice A una parte de ellas.

2.4 Espectroscopía de emisión

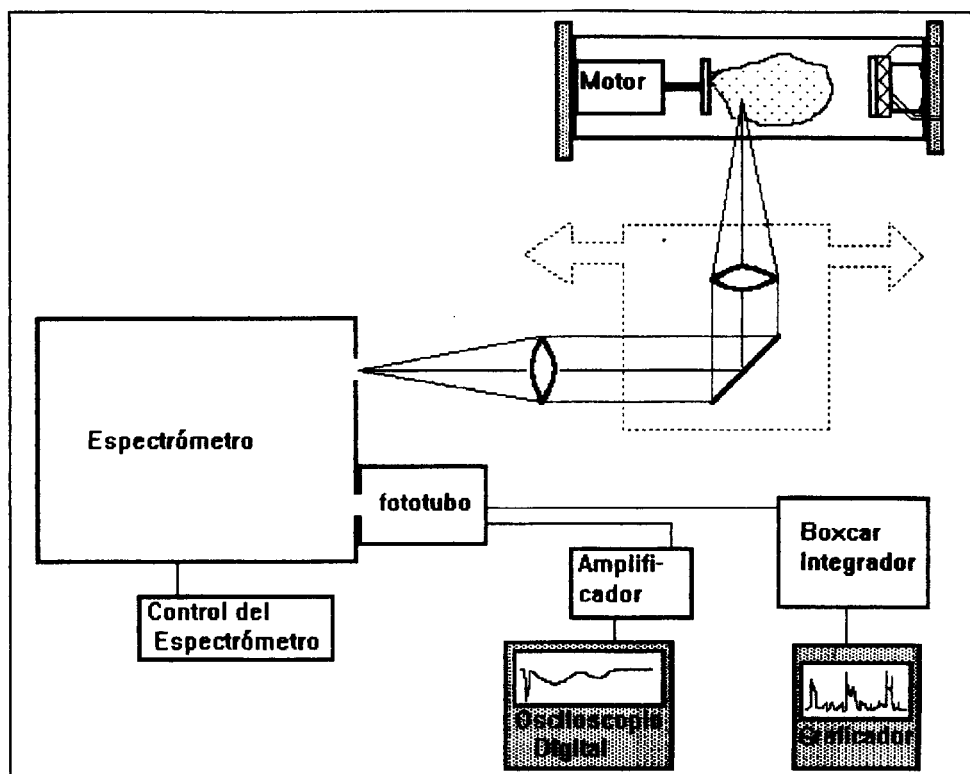


Figura 2.9 Detalle del montaje experimental para la detección de la luz emitida por el plasma.

Con una lente plano-convexa de distancia focal $f = 7$ cm, colocada por encima de la cámara, se enfoca un punto en el plasma. La luz que se recoge se dirige mediante un espejo al espectrómetro, en su camino, la luz atraviesa otra lente, $f \sim 50$ cm, que la enfoca sobre la rendija de entrada. La primera lente y el espejo están montados sobre un mismo soporte móvil que permite desplazarlos simultáneamente a lo largo de la cámara de ablación con un tornillo micrométrico, así se pueden explorar espacialmente las distintas regiones del plasma (fig. 2.9).

Las paredes de la cámara de ablación se van impregnando con el material que se está evaporando a todo lo largo del experimento. Se debe tener cuidado en que la película depositada en la parte interior de la cámara no impida o afecte mucho la salida de la luz que se está estudiando. Cuando la transparencia de la cámara no sea satisfactoria es necesario limpiarla.

2.4.1 El espectrómetro o monocromador

Se usó un espectrómetro tipo Czerny-Turner, marca *Spex*. El espectrómetro es un dispositivo que recoge luz y la descompone en sus distintos colores, dejando salir sólo la frecuencia ν de interés. Para hacerlo cuenta con una rendija de entrada y otra de salida, dos espejos cóncavos de distancia focal $f = 1$ m y una rejilla de difracción cuyo ángulo se puede controlar con precisión mediante un motor (fig. 2.10). Con el motor se pueden lograr barridos en los que la longitud de onda sintonizada λ varía de manera constante en el tiempo.

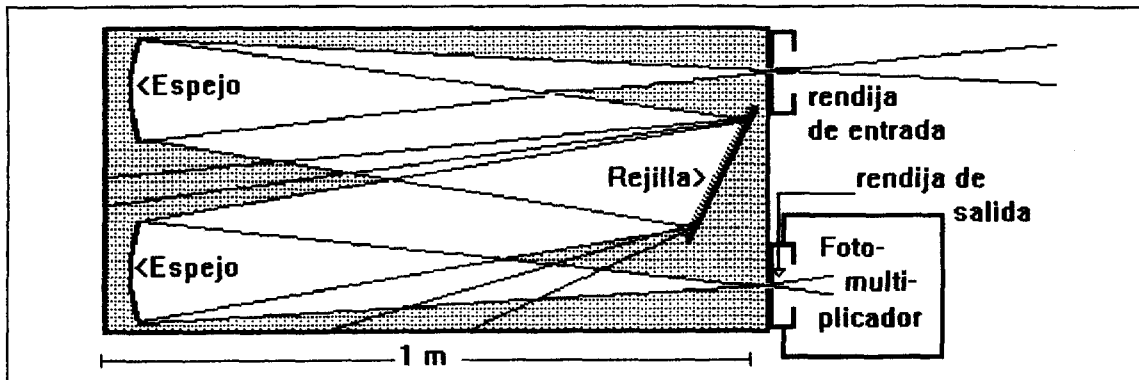


Figura 2.10 Esquema del espectrómetro

La rejilla de difracción de nuestro aparato tiene grabadas 1 200 líneas por mm y su anchura es de 15 cm, por lo que tiene un total de 1.8×10^5 de líneas grabadas y un espaciamento entre ellas de $0.83 \mu\text{m}$. Una buena idea de la precisión que podemos esperar, nos la da la dispersión lineal D . El inverso de D multiplicado por la apertura de las rendijas es el “paso de banda” $\Delta\lambda$, que nos dice el rango de longitudes de onda que se están mezclando a la salida. Algunos valores del inverso de la dispersión lineal D^{-1} , del primer orden de difracción, para nuestro espectrómetro son:

Longitud de onda en nm	D^{-1} en nm / mm	$\Delta\lambda$ en nm para una apertura de $250 \mu\text{m}$
197	0.83	0.21
428.2	0.83	0.21
632.8	0.8	0.20
827.3	0.77	0.19
1064	0.70	0.18

La resolución R de una rejilla de difracción en el orden m es $R = mN$, donde N es el número total de líneas. En el primer orden, la resolución de nuestra rejilla es 1.8×10^5 . Sabemos que $R = \lambda / \Delta\lambda_{\min}$, donde $\Delta\lambda_{\min}$ es el ancho que el aparato le da a una línea espectral, entonces podemos tabular algunos datos:

λ en nm	$\Delta\lambda_{\min}$ en nm para $m = 1$
197	1.1×10^{-3}
428.2	2.4×10^{-3}
632.8	3.5×10^{-3}
827.3	4.6×10^{-3}
1064	5.9×10^{-3}

Para que los datos anteriores sean válidos se debe tener el cuidado de iluminar completamente el primer espejo colimador; de otra forma, no se están usando todas las líneas de la rejilla.

Cuando se ilumina la rejilla con luz láser muy intensa, la intensidad puede ser lo suficientemente grande como para producir efectos especiales en la rejilla de difracción. No es claro cuales son los mecanismos, pero la línea del láser se ve espectralmente muy ancha y surgen picos simétricos a ambos lados de ella, que no coinciden con los que producirían los distintos órdenes de difracción. En el apéndice **B** se muestra un ejemplo de este efecto.

2.4.2 El fotomultiplicador

A la salida del espectrómetro se instala el fotomultiplicador que está montado a su vez, dentro de una caja con un sistema de enfriamiento. El sistema de enfriamiento que utilizamos requiere de agua circulante y es marca *Pacific Instruments*, modelo 33. El enfriado del fotomultiplicador mejora la razón señal / ruido. La diferencia de potencial en el fotomultiplicador puede ser de hasta 2 kV. El fotomultiplicador detecta la energía radiante y la traduce en una señal eléctrica que amplifica y luego se transmite a un integrador o al osciloscopio (fig. 2.11).

Un fotomultiplicador no es mas que un tubo de rayos catódicos, donde el cátodo es fotosensible y emite electrones al ser iluminado. Además, el fotomultiplicador amplifica la señal

del cátodo; hay dispositivos que pueden amplificar la señal hasta 10,000,000 veces o más. Ésto se logra a través de pequeñas placas llamadas dínodos. Cada dínodo, es operado con voltajes más fuertes hasta llegar a la placa colectora. Los electrones del cátodo llegan a la primera placa y desplazan más electrones produciendo una emisión secundaria. El material de las placas y las condiciones del circuito se diseñan de manera que al llegar los electrones a cada uno de los dínodos se desplacen más electrones de los que llegan. Al llegar a la placa colectora, la corriente eléctrica inicial se habrá amplificado enormemente [35].

Nuestro fotomultiplicador es marca *Hamamatsu* modelo R943-02 responde a la intensidad de luz de la misma forma para las frecuencias dentro del rango $300 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$, es decir que es lineal dentro de este rango, fuera de él disminuye la sensibilidad.

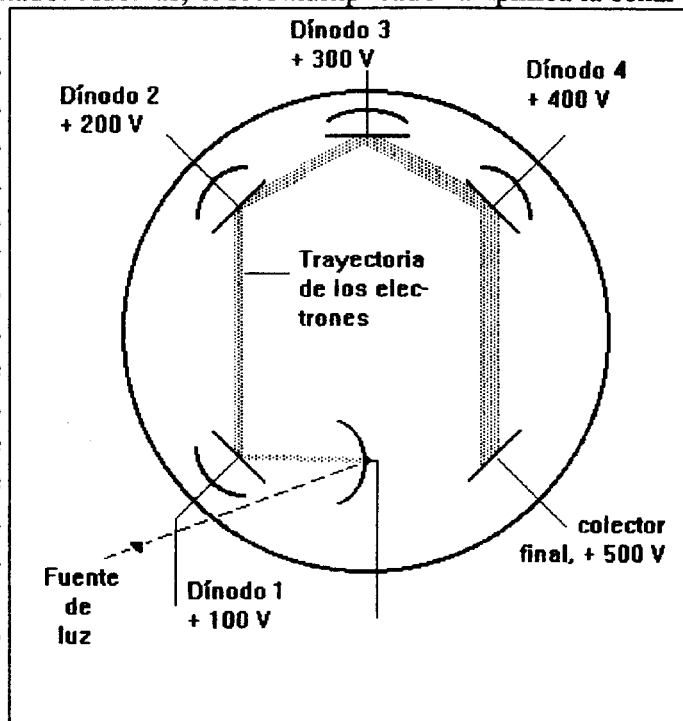


Figura 2.11, Ref. [35] Funcionamiento del fotomultiplicador

2.4.3 El integrador

El integrador es un sistema electrónico que maneja la información proveniente del fotomultiplicador con una resolución temporal muy fina. Nuestro integrador y promediador

Stanford Research Systems tiene la capacidad de abrir y cerrar el acceso a la señal eléctrica con precisión de nanosegundos. Mientras la “compuerta” está abierta, se acumula el efecto de la señal de entrada mediante capacitores; así la señal de salida es proporcional al área bajo la curva asociada a la señal de entrada como función del tiempo. Cada período de apertura se convierte en un dato, el mismo integrador es capaz de promediar varios datos y finalmente enviar el resultado a un graficador. El uso de un integrador es necesario ya que el carácter pulsado del experimento hace que la señal original no sea más que una sucesión de picos espaciados por períodos idénticos de tiempo. No es difícil sincronizar la apertura de la compuerta con las celdas Pockells del láser o con las lámparas de bombeo, ya que la fuente del láser tiene conexiones específicamente para eso.

2.4.4 El osciloscopio

Un osciloscopio común es un tipo de tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones moviéndose horizontalmente con velocidad constante, es desviado verticalmente por cambios en el voltaje. Actualmente la medición de voltajes como función del tiempo se ha sofisticado un poco, por ejemplo, existen los llamados osciloscopios digitales que tienen la ventaja de ser más fáciles de operar y en los que la información se guarda digitalmente. El osciloscopio digital marca *Hewlett Packard* (modelo 54201A) que empleamos tiene además una impresora, lo que permite conservar las gráficas de manera fiel y sobre papel, sin tener que recurrir a la cámara fotográfica. Un amplificador marca *Stanford Research Systems* multiplica la señal cinco veces y nos deja verla con mayor intensidad en la pantalla. El osciloscopio digital, que tiene un ancho de banda de 500 MHz, es capaz de promediar la información de varios ciclos para eliminar ruido. La información digital se puede manejar posteriormente con la computadora. El osciloscopio nos permite estudiar la evolución temporal de la intensidad I para una λ dada. Con la montura móvil del conjunto espejo - lente, este estudio temporal se puede traducir en uno espacial ya que podemos encontrar los tiempos de emisión a diferentes distancias del blanco.

2.5 Elaboración del blanco

En general, el blanco consiste de una pastilla del material de interés. La pastilla se elabora sometiendo a presión un poco de ese material pulverizado en mortero de ágata. Para ello se necesita un molde de acero inoxidable templado al que llamamos “pastilladora”. Se consiguen presiones del orden de toneladas con un gato hidráulico automotriz y un marco de acero.

Es conveniente hacer las pastillas sinterizadas, si es posible. La sinterización es someter al material a presiones y temperaturas altas, éstas últimas generalmente menores que el punto de fusión. La sinterización aumenta la resistencia mecánica y densidad del blanco. Entre más denso sea el blanco, resulta menor el efecto de salpicado. La presentación más compacta del material es siempre deseable, en caso que haya una mejor opción que la pastilla, se debe aprovechar. Un buen blanco puede ser la clave para obtener una buena calidad de película.

Por la acción del láser, la superficie del blanco se puede modificar química y/o morfológicamente, es conveniente lijar o pulir un poco la superficie antes de hacer las evaporaciones.

2.6 Caracterización de la película

Una vez se ha obtenido la película, es necesario conocer su composición, estructura, espesor y otras propiedades. Para ello se usaron varias técnicas, las que se describen brevemente a continuación. Una buena parte de estas técnicas se aplicaron fuera de la UAM, ya que no contamos con los aparatos necesarios.

2.6.1 Espectrofotometría

Se usó un espectrofotómetro UV-NIR (ultravioleta-cercano infrarrojo) marca *Varian*. El espectrofotómetro es un aparato que reúne tres cosas importantes: 1) Tiene una o varias fuentes de luz que emiten en un rango espectral muy ancho, 2) tiene un monocromador y 3) un fotodetector. Con esto, lo que hace el espectrofotómetro es iluminar un material con luz monocromada (pero no láser), que va cambiando de color y simultáneamente ir midiendo la porción de luz que transmite o refleja. Las intensidades de luz que se manejan son moderadas, de manera que se evitan efectos no lineales.

En el modo de transmisión, el espectrofotómetro también permite obtener espectros de absorción o reflexión: gráficas de densidad óptica contra longitud de onda. La densidad óptica "D" es: $D = \log_{10} \frac{I_0}{I_t}$, donde I_0 es la intensidad incidente e I_t es la intensidad transmitida

Cuando el espesor de la película es del orden de las longitudes de onda ópticas, se presenta un fenómeno de interferencia. Si la disipación es despreciable, es decir, si la película es suficientemente transparente y si además la dispersión es muy pequeña, es decir, si el índice de refracción varía muy poco con la longitud de onda, a partir de los espectros de absorción se puede calcular el grosor y el índice de refracción de las películas mediante un modelo muy sencillo [36].

En la figura 2.12 (b) se muestra el espectro de absorción de una capa delgada de selenio crecida con PLD, en la región donde se aprecian las franjas de interferencia.

Según el modelo, la distancia entre máximos y mínimos de absorción, o mejor dicho entre franjas de interferencia, está directamente relacionada al grosor de la

película por la expresión: $g = \frac{M_{ab} \lambda_a \lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b) n_1}$,

donde g es el grosor de la película, n_1 el índice de refracción real, λ_a y λ_b corresponden a distintos máximos o mínimos, M_{ab} es el

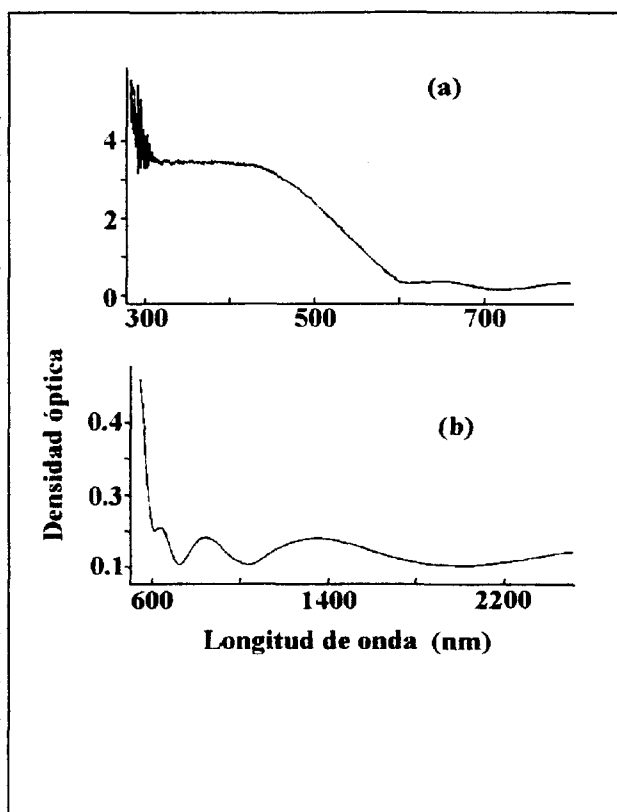


Figura 2.12, Ref. [37] Espectros de absorción de capas delgadas de selenio, el borde de absorción (a) y las franjas de interferencia (b).

^{*} Departamento de Ingeniería Química, UAM-I.

número de franjas entre λ_a y λ_b [36]. Según el mismo modelo, el índice de refracción n_1 está relacionado con la nitidez de las franjas de interferencia, es decir con la diferencia de altura entre un máximo y un mínimo: $D_{\max} - D_{\min}$.

Si $\rho = 10^{(D_{\max} - D_{\min})}$, la relación se puede escribir [36]:

$$n_1 = \left\{ \frac{-(n_0^2 + n_2^2)(1 - 2\rho) + [(n_0^2 + n_2^2)^2(1 - 2\rho)^2 - 4n_0^2 n_2^2]^{1/2}}{2} \right\}^{1/2}$$

donde n_0 es el índice de refracción del aire y n_2 es el del substrato (transparente también).

Los espectros de absorción también nos permiten calcular la brecha de energía E_0 ("band gap"). Esta información se puede obtener de la transición entre la transparencia y la opacidad, el llamado "borde de absorción" [38] que tienen algunos materiales. En la figura 2.12 (a) se aprecia el borde de absorción de una película de selenio obtenida mediante PLD. En la zona del borde de absorción, el coeficiente de absorción $\alpha(\omega) = D/g$, para materiales no cristalinos y películas delgadas obedece generalmente la relación:

$$\alpha(\omega) = (B/\hbar\omega)(\hbar\omega - E_0)^m$$

donde B es un parámetro constante para frecuencias ópticas, m es un exponente que queda dentro del rango $1 < m < 3$ y $\hbar\omega$ es la energía asociada a la onda incidente, o sea ch/λ . Es posible encontrar E_0 sin necesidad de asumir valores para B y m , pero entonces hay que medir también la pendiente $\frac{dD(\lambda)}{d\lambda}$ e incluirla como dato [38]. La brecha de energía E_0 y el parámetro m se obtienen entonces de:

$$\frac{ch}{\lambda} = E_0 - \left[\frac{chD}{\lambda D - \lambda^2 \left(\frac{dD}{d\lambda} \right)} \right]^m$$

usando el método de los mínimos cuadrados.

En el modo de reflectancia difusa, el espectrofotómetro nos permite obtener gráficas del porcentaje de luz retro-esparcida por la muestra: $10(I_r/I_0)$, para las distintas longitudes de onda. Estas gráficas revelan el grado de rugosidad relativa de las películas donde un mayor esparcimiento indica superficies más salpicadas. Aunque no se obtiene más detalle del tipo de partículas que conforman el salpicado, la reflectancia difusa nos permite de alguna manera calificar la calidad de las películas.

En resumen, con espectrofotometría podemos calcular tres cantidades importantes: índice de refracción en el intervalo no dispersivo, grosor y brecha de energía, además podemos calificar de manera relativa la calidad de la superficie de las películas.

2.6.2 Espectrofluorometría *

Hay materiales que al irradiarse con luz de cierta longitud de onda, son capaces de reemitir parte de la energía que reciben en otro rango de longitudes de onda. A este fenómeno

* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

se le llama fluorescencia. Para medir la respuesta fluorescente de un material es conveniente iluminarlo con una fuente de luz cuya intensidad y longitud de onda se puedan variar y controlar. Al mismo tiempo se requiere detectar la intensidad de luz que emite el material variando la longitud de onda de detección de manera independiente. El espectrofluorómetro comprende todo lo anterior.

2.6.3 Difracción de rayos X (XRD)*

Las distancias interatómicas en un sólido son del orden de un angstrom, del mismo orden son las longitudes de onda de los rayos X. Un arreglo rígido y periódico de átomos es capaz de difractar los rayos X de manera que se produzcan patrones característicos muy definidos en la energía difractada. La forma de estos patrones esta relacionada a la estructura y las distancias interatómicas típicas del material que se irradia [39].

Precisamente, los sólidos cristalinos son arreglos periódicos de átomos, por lo que el detalle de su estructura se deduce fácilmente de los patrones de difracción de rayos X. Las sustancias líquidas y sólidas amorfas también tienen distancias interatómicas similares a las de los cristales y por lo tanto también difractan los rayos X, pero los picos discretos y agudos típicos de los cristales no aparecen, en su lugar se ven máximos suaves en la energía difractada.

Actualmente existen comercialmente aparatos especiales para hacer difracción de rayos X y estudiar la estructura de sustancias líquidas y sólidas.

2.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El detalle con el que se puede observar un objeto de un cierto tamaño depende de la longitud de onda de aquello que se use para “iluminarlo”. Si el objeto es pequeño comparado a la longitud de onda no se podrá visualizar como tal. La luz visible tiene longitudes de onda del orden de cientos de nanómetros, por lo que estructuras cuyas dimensiones sean del orden de angstroms no se pueden ver, aunque la imagen se pueda amplificar millones de veces. Las ondas electromagnéticas de muy pequeña longitud de onda, como los rayos γ , son difíciles de detectar para formar imágenes. Sin embargo no es tan difícil acelerar electrones con diferencias de potencial del orden de kilovoltios; éstos tienen longitudes de onda del orden de décimas de angstrom. “Iluminando” con electrones se puede ver el detalle que la luz nos oculta. El microscopio electrónico aprovecha este hecho para obtener imágenes de estructuras muy pequeñas.

La abreviatura SEM viene de las palabras inglesas: “Scanning Electron Microscope”. Lo que hace el microscopio electrónico de barrido es peinar la superficie que se quiere examinar con un haz enfocado de electrones. Los electrones esparcidos por la muestra se detectan, luego se amplifica la señal eléctrica y con ella se modula la brillantez de una pantalla de cinescopio. De esta manera, se construye un retrato magnificado de la topografía de la muestra. La magnificación se puede variar cambiando el tamaño del área barrida y la energía de los electrones. Es preferible que la superficie que se observa sea conductora ya que de lo contrario la estática disminuye la resolución que se puede alcanzar [40].

* Departamento de Física, UAM-I.

** ININ.

2.6.5 Análisis local de la composición mediante espectroscopía de rayos X característicos (EDS)*

Al bombardear superficies sólidas con electrones de alta energía, el material bombardeado emite rayos X. Si se analiza la radiación producida con un espectrómetro de rayos X se apreciarán dos tipos de emisión:

1. un fondo continuo, al que se llama rayos X blancos y
2. líneas agudas que son características del material por lo que se llaman rayos X característicos.

Los rayos X blancos se deben a la desaceleración de los electrones al pasar cerca de átomos. Los rayos X característicos resultan de colisiones entre los electrones incidentes y electrones ligados de órbitas internas. Si se desplaza al electrón orbital completamente fuera del átomo bombardeado, los electrones de órbitas más externas caen a la posición que queda vacía emitiendo rayos X con la energía característica de la transición [41].

El microscopio electrónico de barrido es en realidad un cañón de electrones que tienen la energía suficiente para ocasionar la emisión de rayos X característicos. Con un aditamento para espectroscopía de rayos X, un microscopio electrónico de barrido también puede analizar la composición cualitativa y cuantitativa (porcentajes) de áreas muy pequeñas y localizadas de la muestra observada. Las siglas EDS abrevian la frase "Energy Dispersive Spectroscopy".

2.6.6 Espectroscopía Raman**

Las moléculas tienen modos vibracionales y rotacionales que se excitan con energías generalmente mucho menores que las que se requieren para excitar niveles electrónicos. También las redes de los sólidos tienen modos vibracionales característicos en rangos similares de energías. La energía de excitación de estos niveles corresponde a la de los fotones en el rango de las microondas o del infrarrojo. Sin embargo es posible detectar transiciones rotacionales y vibracionales características, ya sea de moléculas o redes, usando fuentes de luz láser en el visible. Para ello se aprovecha el efecto Raman.

El efecto Raman consiste en lo siguiente: ante la presencia de luz intensa, la red de algún sólido o alguna molécula de algún gas o líquido, en un estado inicial E_0 puede sufrir una transición a un nivel virtual de mayor energía E_v y volver a otro nivel real muy cercano del que partió originalmente E_f . El resultado es que una pequeña parte de la luz incidente habrá corrido su frecuencia en $\pm (E_f - E_0) / h$ y algún modo vibracional o rotacional se habrá excitado o desexcitado [42]. Para detectar el efecto Raman se ilumina con luz láser (generalmente se usa un láser de argón) una muestra del material de interés, luego se analiza la luz esparcida con un espectrómetro de muy buena resolución y un detector muy sensible. Se estudia la zona de frecuencias cercanas a la del láser que es donde se podrán observar los corrimientos, evitando llegar a la frecuencia precisa del láser ya que la intensidad de ésta es mucho mayor que la de los corrimientos Raman.

La espectroscopía Raman permite analizar la estructura molecular, cristalina o amorfa de muchos materiales ya que los modos vibracionales y rotacionales son característicos de cada sustancia.

* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM e ININ.

** Departamento de Física, UAM-I y Laboratoire de Physique des Solides CNRS.

2.6.7 Espectroscopía fotoelectrónica con rayos X (XPS)*

El efecto fotoeléctrico se puede aprovechar para caracterizar materiales. La luz ultravioleta y los rayos X tienen la energía para extraer electrones ligados a átomos, moléculas o sólidos. Al irradiar el material de interés con rayos X de frecuencia ν , los fotoelectrones expulsados tendrán energías cinéticas obedeciendo la siguiente relación: $E_i = h\nu - IP_i$, donde IP_i son las energías potenciales de ionización características, correspondientes a los distintos niveles de energía de los electrones ligados del material [43]. Si se miden las energías cinéticas de los fotoelectrones desprendidos se podrá caracterizar un material irradiado, si se conocen las energías de ionización. Las siglas XPS abrevian "X-ray Photoelectron Spectroscopy".

2.6.8 Espectroscopía Auger (AES)**

Un átomo que ha perdido un electrón interno, se relaja a través de una cascada de transiciones que pueden ser radiativas (emisión de rayos X característicos) o de tipo Auger. En cualquiera de los dos casos, es un electrón más externo el que llena el nivel desocupado. En el caso radiativo, la energía característica de la transición es liberada al emitirse un fotón. En el caso del efecto Auger, esta energía será transferida a otro electrón que también se desprende del átomo debido a la interacción coulombiana. Un esquema de lo que sucede en el efecto Auger se presenta en la figura 2.13. El estado del electrón Auger se etiqueta con $\infty l_A j_A$.

La energía del electrón Auger será: $E_{\text{Auger}} = E_{n'l'} - E_{nl} - E_{n''j''}$, donde $E_{n'l'}$ y E_{nl} son los valores absolutos de las energías de enlace en el átomo neutro y $E_{n'l'}$ es la energía de enlace del electrón $n'l'$ con un hueco en nl [44]. La energía de los electrones Auger es característica de los diferentes elementos, al medirla se puede determinar de manera cualitativa y cuantitativa la composición de muestras de interés.

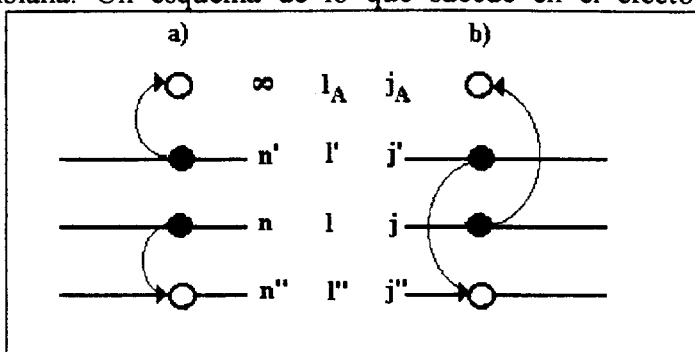


Figura 2.13, Ref. [44] Niveles de energía involucrados en procesos Auger (a) directos y (b) de intercambio; la notación para los números cuánticos principales que caracterizan a los electrones correspondientes en momento angular orbital y total.

2.6.9 Elipsometría***

La elipsometría es una técnica no destructiva mediante la cual se pueden calcular las constantes ópticas y grosor de películas delgadas. Se mide el cambio en la polarización de la luz ante una reflexión sobre la superficie de la película, en vez de medir el cambio en la intensidad total de la luz como en el caso de la espectrofotometría. El cambio en la polarización ante la reflexión se puede expresar en términos del cociente de dos cantidades complejas: r_{\parallel} y r_{\perp} , los

* IMRE, Universidad de la Habana.

** CINVESTAV - Mérida.

*** Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

coeficientes de reflexión de Fresnel. La cantidad : $\rho = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \tan \psi e^{i\Delta}$ define dos ángulos elipsométricos ψ y Δ que son lo que se obtienen directamente de las mediciones [45]. La relación matemática entre las constantes ópticas y los ángulos elipsométricos, calculada de las ecuaciones de Fresnel, se puede consultar en la referencia [46]. Generalmente se necesita algún método computacional para manipular las cantidades medidas y obtener las constantes ópticas.

Para medir simultáneamente espesores y constantes ópticas con elipsometría no se necesita que el material ni el substrato sean transparentes, sin embargo se requiere que la superficie sea relativamente uniforme ya que las ecuaciones de Fresnel son válidas para interfaces regulares. En el caso de películas transparentes se requiere conocer las constantes ópticas del substrato: parte real del índice de refracción n y coeficiente de extinción k . Comúnmente se utiliza el silicio como substrato ($n = 3.85$ y $k = -0.02$).

2.6.10 Perfilometría*

El perfilómetro es un aparato que da a conocer el espesor de capas delgadas y la rugosidad de superficies. La punta de una aguja barre la superficie de interés, las irregularidades se traducen en diferencias de presión al otro extremo de la aguja. A su vez, un piezoeléctrico traduce los cambios de presión en señal eléctrica, esa señal se puede amplificar y finalmente graficar. El resultado es un perfil de la superficie estudiada. Con un perfilómetro podemos evaluar la calidad de las películas depositadas mediante PLD, ya que revela la presencia de salpicado y otras irregularidades de la superficie. Haciendo un “escalón” o corte en la película podemos medir su espesor.

* Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

En éste capítulo se presenta primero una tabla de las evaporaciones o depósitos hechos en el marco del presente trabajo, en seguida se exponen resultados de las evaporaciones más importantes. Los resultados se presentan para cada uno de los materiales por separado, es decir cada material ocupa una sección propia del capítulo. Cada sección tiene una pequeña introducción, una exposición de las condiciones experimentales, los resultados reelevantes de la caracterización y/o de la espectroscopía de emisión del plasma.

3.1 Materiales que se usaron como blanco de ablación, hasta noviembre de 1996.

Material	Substrato	Fechas de la evaporación	λ del láser en nm*	Temperatura del substrato	Presión, vacio= 10^{-5} Torr	Espectroscopia del plasma			Caracterización de la película				
						Análisis espectral	Análisis temporal	Espectroscopia de fotometría	En la UAM-I			Fuera de la UAM-I	
									XRD	Espectroscopia Raman	Técnicas varias		
Grafito C	Silicio	Jun, jul 1993	1064, 532	Ambiente	Vacio	Si	Si	No	Si	No	No	No	No
Oxido de titanio TiO₂	Silicio, vidrio	Jun, jul 1993	532, 1064	Ambiente	Vacio	Si	No	No	No	No	No	No	No
Selenio Se	Vidrio	Jun, jul 1993; may, jun 1994; feb, mar 1995; nov 1996	532, 1064, 355	Ambiente	Vacio	Si	Si	Si	Si	No	No	No	SEM, AES
Teluro de cadmio CdTe	Vidrio	Feb, mar 1995	532, 1064	Ambiente	Vacio	Si	Si	No	Si	No	No	No	AES, SEM, XRD
Sulfuro de Molibdeno MoS₂	Vidrio	Feb, mar 1995	532	Ambiente	Vacio	Si	Si	No	No	No	No	No	No
Selenuro de galio GaSe	Silicio, vidrio	Feb, mar, abr, may 1995	532	Ambiente	Vacio	Si	Si	Si	Si	No	No	Si	SEM, EDS
Oxido de estaño SnO₂	Vidrio ?	Feb, mar 1995	532	Ambiente	Vacio	Si	No	Si	No	No	No	No	EDS, AES, XPS, SEM

* Todas las evaporaciones se hicieron con obturación "Q-Switch", excepto en el caso del bismuto, en el que también se experimentó con generación libre.

Material	Substrato	Fechas de la evaporación	λ del láser en nm*	Temperatura del substrato	Presión	Espectroscopia del plasma		Caracterización de la película					
						Análisis espectral	Análisis temporal	En la UAM-I			Fuera de la UAM-I		
								Espectrofotometría	XRD	Espectroscopia Raman		Técnicas varias	
Aluminio Al	Vidrio	Mar, abr, may 1995	1064, 532	Ambiente	Vacío = 10^{-5} Torr	Si	Si	No	No	No	No	No	No
Alúmina con carbón Al₂O₃:C	Vidrio	Mar 1995	1064, 532	Ambiente	Vacío	Si	No	No	No	No	No	No	No
Oxido de itrio con terbio Y₂O₃:Tb	Vidrio, silicio	Sep, oct, nov 1995	1064, 532	De Ambiente hasta 250 °C	Vacío y 6 a 30 x 10^{-5} Torr de O ₂	Si	No	Si	No	No	No	No	EDS, elipsometría, perfilometría y espectrofluorometría
Sulfuro de hierro FeS	Silicio, vidrio	Dic 1995	1064	De Ambiente hasta 250 °C	Vacío	Si	No	No	No	No	No	Si	No
Oxido de bismuto con Silicio Bi₁₂SiO₂₀	Vidrio, silicio	Dic 1995	1064	De Ambiente hasta 370 °C	Vacío y 3 x 10^{-4} Torr de O ₂	Si	No	No	No	No	No	Si	Microscopia óptica, perfilometría y elipsometría
Oxido de bismuto con germanio Bi₁₂GeO₂₀	Vidrio	Jul 1996	1064	De Ambiente hasta 370 °C	Vacío y 3 x 10^{-4} Torr de O ₂	Si	No	No	No	No	No	Si	No
Bismuto Bi	Vidrio	Oct 1996	1064	Ambiente	Vacío	Si	No	No	No	No	No	No	Microscopia óptica

* Todas las evaporaciones se hicieron con obturación "Q-Switch", excepto en el caso del bismuto, en el que también se experimentó con generación libre.

Material	Substrato	Fechas de la evaporación	λ del láser en nm*	Temperatura del substrato	Presión , vacío= 10^{-5} Torr	Espectroscopia del plasma		Caracterización de la película				
						Análisis espectral	Análisis temporal	En la UAM-I			Fuera de la UAM-I	
								Espectrofotometría	XRD	Espectroscopia Raman		Técnicas varias
Oxido de molibdeno MoO₃	Silicio, vidrio	Nov 1996	1064, 532	De 205 a 225 °C	0.03 a 0.05 Torr de O ₂	No	No	No	Si	No	No	No
Oxido de tungsteno WO₃	Silicio	Nov 1996	532	250 °C	0.03 Torr de O ₂	No	No	No	Si	No	No	No

* Todas las evaporaciones se hicieron con obturación "Q-Switch", excepto en el caso del bismuto, en el que también se experimentó con generación libre.

3.2 Grafito

El interés por evaporar grafito con PLD es el de obtener películas de carbón tipo diamante. Estas películas no cristalinas combinan enlaces sp^2 (tipo grafito) y sp^3 (tipo diamante) en distintas proporciones. Lo que se busca es obtener películas con suficientes enlaces sp^3 para que tengan algunas propiedades mecánicas del diamante [9].

El diamante es un cristal, es un estado metaestable del carbono. La posibilidad de encontrar el diamante en la naturaleza se debe a la extrema lentitud de la transformación diamante-grafito en condición de temperatura ambiente. Dicha transformación, sin embargo, es fácilmente realizable con calentamiento moderado, sin contacto con el aire. La transformación inversa requiere en cambio temperaturas del orden de los 2 000 a 3 000 °C, y presiones muy elevadas [47]. Los materiales con diferentes combinaciones de enlaces sp^2 y sp^3 , también son metaestables y tienen altas energías potenciales.

En PLD, las especies que componen la pluma pueden alcanzar energías muy altas y además hay muchos parámetros experimentales que pueden variarse para controlar la producción de radicales, átomos e iones con un amplio rango de energías cinéticas. Evaporando carbono mediante PLD se pueden obtener materiales nuevos con algunas propiedades del diamante [48].

En el LOC se hicieron varias evaporaciones de grafito, principalmente con la línea fundamental $\lambda = 1\ 064\ \text{nm}$ y depositando sobre obleas de silicio (1,0,0). Los parámetros experimentales que se variaron fueron la potencia del láser y el tiempo de exposición. Se intentó caracterizar las películas con XRD (Difracción de rayos X), no se halló evidencia de estructura cristalina. Se concentraron los esfuerzos en analizar la emisión del plasma y se obtuvieron resultados interesantes.

3.2.1 Análisis espectral de la emisión

Durante la ablación láser de un blanco de grafito, con 120 mJ por pulso de la línea fundamental, la emisión del plasma consiste en varias líneas y bandas superpuestas a un fondo continuo. Éste se va atenuando al aumentar la distancia al blanco. A distancias menores de 200 μm el fondo continuo puede ser incluso más intenso que las líneas características de las especies presentes en la pluma, mientras que desaparece a distancias superiores a 9 mm.

En la figura 3.1 se presentan los espectros de emisión del plasma de grafito a 0.5 mm y a 5 mm de separación del blanco. Muchas de las líneas de emisión son identificadas de acuerdo a la tabulación estándar [49] correspondiente a los átomos neutros del carbono C I, a los átomos ionizados una vez C II y a los átomos ionizados dos veces C III. La mayor parte de las bandas que se observan se pueden asociar a la molécula de C_2 [50].

Algunas de las líneas no se pueden identificar con especies de carbono atómico o biatómico. La existencia de estas líneas puede ser debida a la presencia de cúmulos excitados de átomos de carbono, o por la presencia de moléculas excitadas producto de la reacción del carbono con gases residuales.

Como se observa en la figura 3.1, a la distancia de 0.5 mm del blanco la intensidad del fondo continuo de emisión aumenta progresivamente hacia la zona del UV. Sin embargo para una distancia de 5 mm, el fondo continuo de emisión tiene un máximo alrededor de los 680 nm.

Según la ley de Wien, un cuerpo negro cuya máxima intensidad de emisión se localiza en $\lambda = 680$ nm, está a una temperatura de 4300 K, y si el máximo de esa emisión se encuentra más allá de $\lambda = 400$ nm, la temperatura correspondiente debe ser mayor a 7350 K. Del análisis anterior se advierte un enfriamiento del plasma durante su expansión [51].

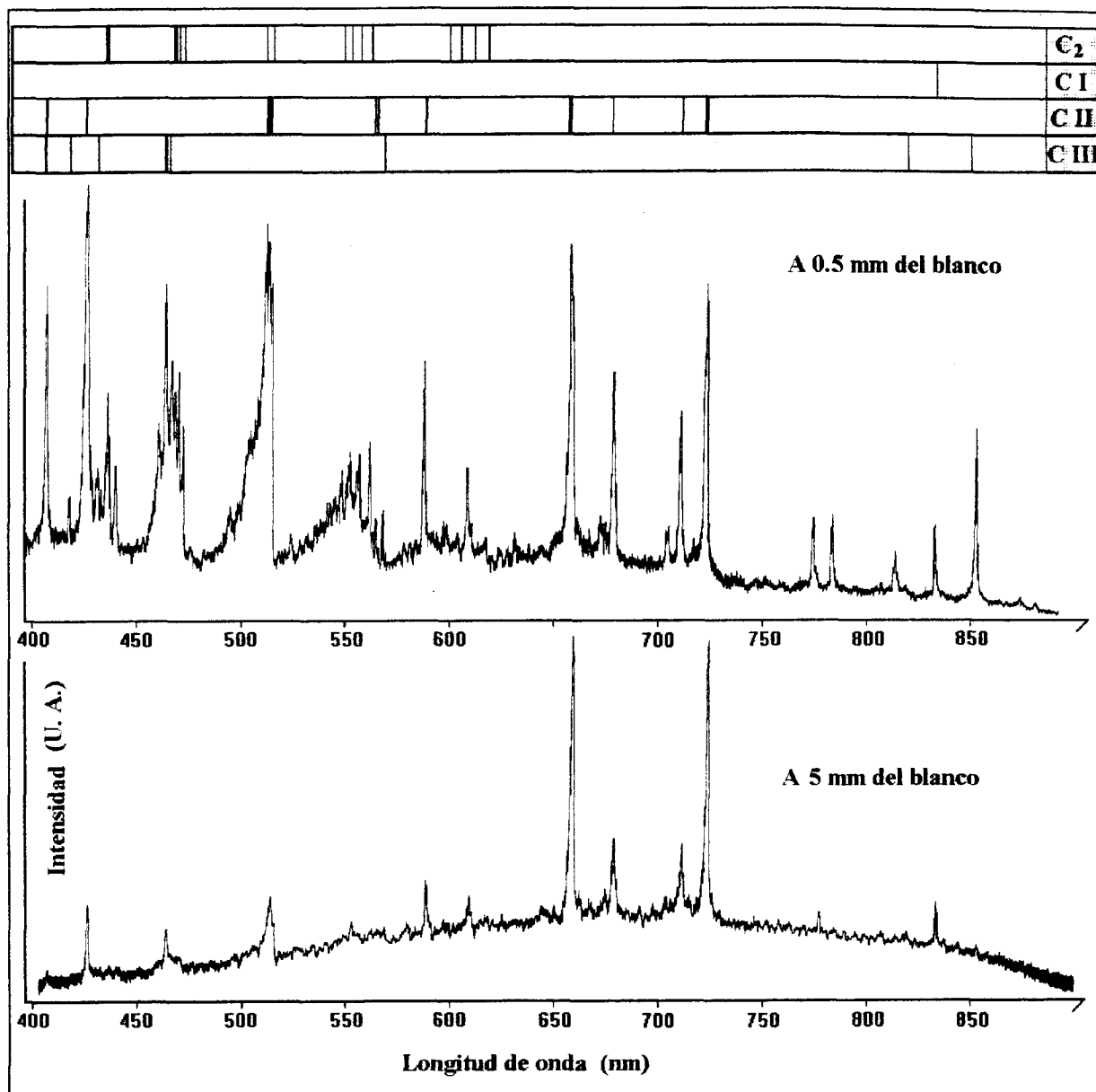


Figura 3.1 Espectros de emisión del plasma producido durante la ablación de un blanco de grafito, bajo excitación láser infrarroja (1064 nm), la energía del pulso es de 120 mJ. Se observa el plasma a distintas distancias del blanco. En la parte alta de la figura se muestran las líneas intensas de emisión tabuladas para el carbono atómico neutro C I, simplemente ionizado C II y doblemente ionizado C III, también se muestran las cabezas de banda intensas reportadas para la molécula de C₂ (sistema de Swan). Las líneas que se ven anchas en el cuadro superior representan multipletes.

3.2.2 Análisis temporal de algunas líneas de emisión

La emisión de tres líneas es estudiada a diferentes distancias de la superficie del blanco, bajo excitación de 120 mJ con la línea fundamental. En la figura 3.2 aparece la evolución temporal de la línea $\lambda = 833.51$ nm correspondiente al átomo de carbono neutro C I. Como referencia, el cero en el eje del tiempo, corresponde al momento en que se da el máximo en intensidad del pulso láser. En el gráfico se observan dos máximos, el primero aparece a los 25 ns, independientemente de la distancia al blanco. Éste corresponde al fondo de emisión Bremsstrahlung producido por las cargas libres [19], y ocurre consistentemente a todo lo largo del rango espectral estudiado (400 - 900 nm). Los electrones, que son partículas cargadas, dada su pequeña masa, se desprenden del blanco mucho más rápidamente que las especies atómicas, por eso el primer máximo de emisión (Bremsstrahlung) siempre ocurre tan pronto.

El segundo máximo corresponde una emisión característica del C I y ocurre solo en $\lambda = 833.51$ nm. El tiempo que tarda en aparecer el segundo máximo aumenta conforme la distancia al blanco crece. Asumiendo que la presencia de las especies emisoras en el punto de observación, es proporcional a la intensidad de la emisión, el corrimiento temporal de éste segundo máximo revela el desplazamiento espacial del C I a medida que el plasma se expande [51]. Las especies atómicas son lo suficientemente lentas como para que se les pueda atribuir una velocidad, con base en los retardos de la aparición del segundo máximo a las diferentes distancias del blanco.

La evolución temporal de la línea de emisión $\lambda = 723.64$ nm correspondiente al C II se expone en la figura 3.3. La intensidad de la emisión característica en este caso es lo suficientemente grande como para opacar el

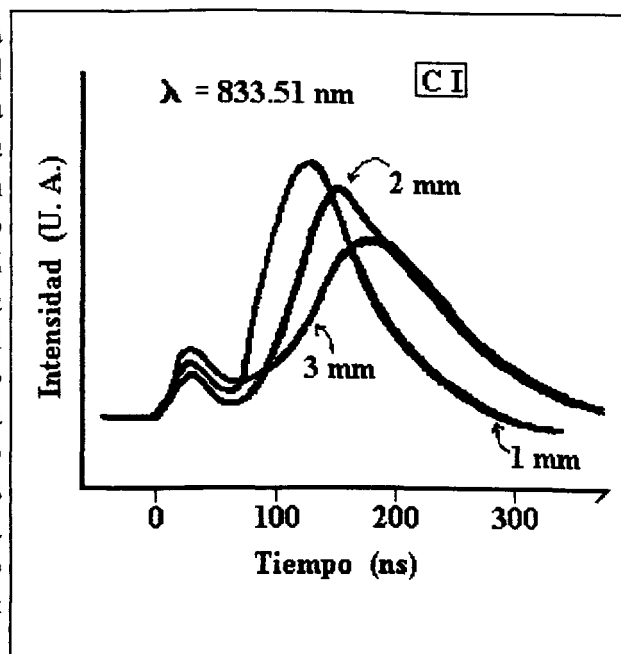


Figura 3.2 Evolución temporal de la línea del C I

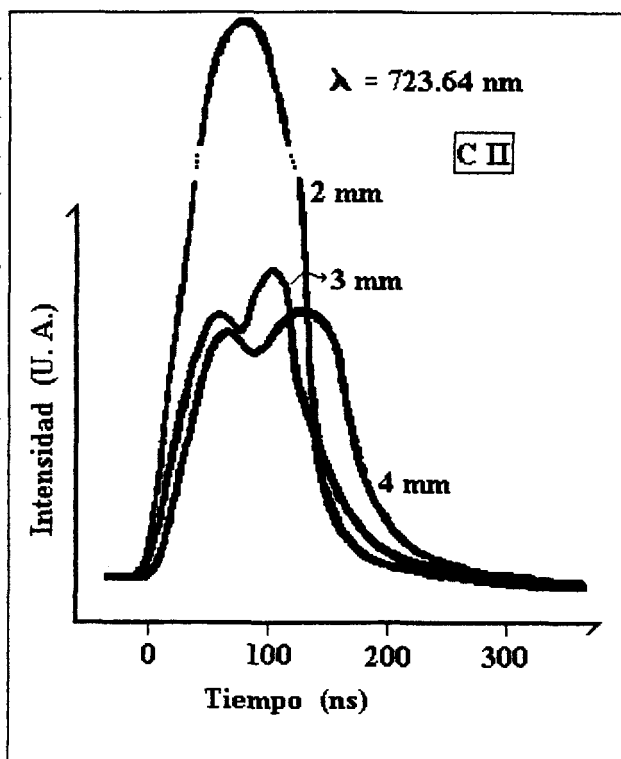


Figura 3.3 Evolución temporal de la línea del C II

fondo continuo, es decir la luz Bremsstrahlung, que tiene su máximo a los 25 ns del pulso, se esconde debajo de la emisión $\lambda = 723.64 \text{ nm}$ de los electrones ligados, la cual resulta mucho más intensa. A 3 mm del blanco se empiezan a ver dos máximos a distintos tiempos. El de la derecha evoluciona de manera similar al de la línea expuesta anteriormente del C I, en cambio el máximo "rápido" de la izquierda parece no desplazarse temporalmente y además es posterior y distinto al máximo de la emisión Bremsstrahlung. Si el máximo "rápido" correspondiera al paso de átomos C II, tendríamos que asociarles velocidades inexplicablemente altas. Este fenómeno del "máximo rápido" se discute con detalle en el siguiente capítulo.

En la figura 3.4 se gráfica la evolución temporal de la línea $\lambda = 464.74 \text{ nm}$ del carbono doblemente ionizado C III. Hasta una distancia de 2 mm del blanco la emisión Bremsstrahlung es opacada por la emisión característica más intensa, pero a partir de los 3 mm ya se distingue. El máximo de la derecha, el que corresponde a la emisión característica, evoluciona también de forma parecida al del C I.

En la figura 3.5 se gráfica el tiempo de aparición del máximo de la emisión característica contra la posición respecto del blanco, para los tres casos: C I, C II y C III. Se ilustra también el caso del máximo "rápido" del C II. Suponiendo una velocidad constante de propagación de cada una de las especies, se puede aplicar el método de los mínimos cuadrados y asociar las pendientes de las rectas con dicha velocidad. De esta forma se asignan velocidades "v", a lo largo del eje de simetría de la pluma, a cada una de las tres especies. La abscisa de la intersección con las diferentes rectas se puede interpretar como el tiempo en que las especies "aparecen" sobre la superficie del blanco. Obsérvese que existe una relación entre el tiempo de primera aparición de las especies presentes en el plasma y su grado de ionización. Las especies más ionizadas aparecen más pronto, lo cual se debe

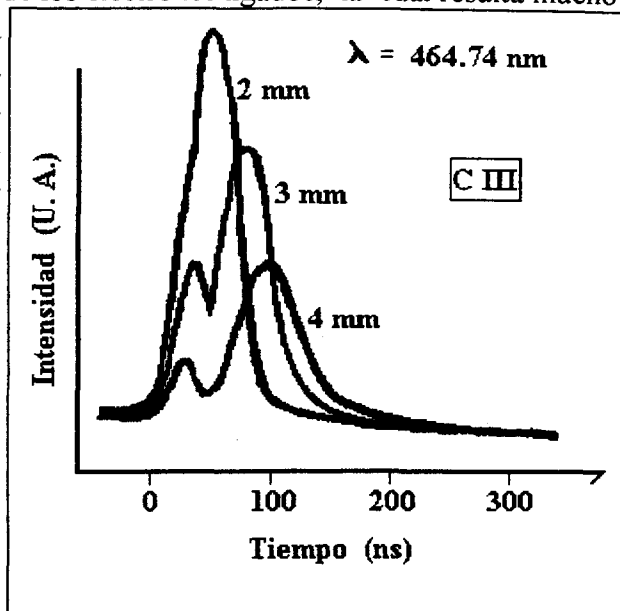


Figura 3.4 Evolución temporal de la línea del C II.

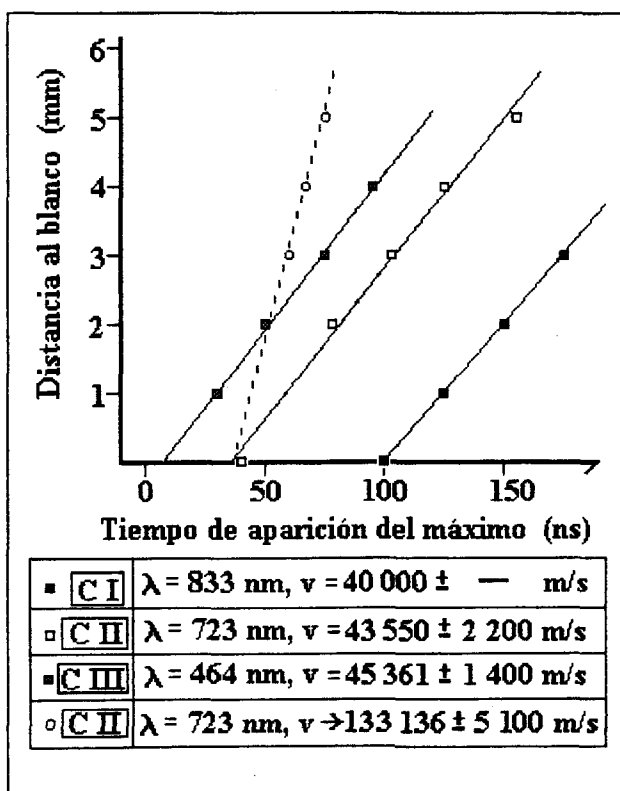


Figura 3.5 Velocidades asociadas a C I, C II, y C III.

a que las fuerzas de repulsión son mayores para partículas ionizadas [51].

A continuación se presenta una tabla con la identificación y vida media de las transiciones que se observaron en el análisis temporal [52, 53, 54].

Especie	Longitud de onda (nm)	Energías de los niveles (cm ⁻¹)	Transición	Vida media (ns)
C I	833.51	61982 - 73976	3s ¹ P ₁ ^o - 3p ¹ S ₀	31.25
C II	723.64	131736 - 145551	3p ² P _{3/2} ^o - 3d ² D _{5/2}	22.7
C III	464.74	238212 - 259724	3s ³ S ₁ - 3p ³ P ₂ ^o	13.7

Cabe notar que los tiempos de vida de las distintas transiciones que se han estudiado en el plasma producido durante la ablación láser son del orden de decenas de nanosegundos. Las especies siguen radiando por varios microsegundos después del pulso, eso significa que hay colisiones y re-excitación a todo la largo de la expansión, que es de algunos centímetros.

3.3 Selenio

Las películas de selenio amorfo tienen actualmente una gran variedad de aplicaciones debido a su fotoconductividad. Se usan en fotografía, pero más extensamente en máquinas fotocopadoras, como foto-receptor xerográfico [55]. Al cargar electrostáticamente la superficie de una película de selenio y exponerla a patrones de luz y sombra, el efecto de fotoconductividad reduce el potencial eléctrico de las áreas iluminadas. De esta manera se genera una distribución de potencial electrostático que reproduce los claro-oscuros de la imagen original. El pigmento en polvo se adhiere selectivamente por atracción electrostática, se transfiere al papel y se fija.

Las capas delgadas de selenio muestran otras propiedades ópticas interesantes como foto-oscurcimiento, foto-esclarecimiento y biestabilidad óptica. Tiene posibles aplicaciones como medio óptico para grabar información en espacios pequeños [56] y presenta fuerte comportamiento no lineal a bajas intensidades incidentes [57]. El selenio también es un semiconductor y por lo tanto es de interés en la fabricación de dispositivos de estado sólido [58].

En 1992, se reportó la conjugación de fase en películas delgadas de selenio fabricadas con técnicas tradicionales de evaporación térmica [9]. Nuestro interés por hacer películas delgadas de selenio mediante PLD, surge con la intención de continuar los estudios de óptica no lineal en este material.

Ya existía un trabajo publicado por otro grupo sobre PLD con selenio [59]. Este trabajo describe la tasa de depósito y su distribución angular, en función de la potencia y la longitud de onda incidentes. Sin embargo no profundiza en la caracterización de las películas ni se estudia la emisión del plasma.

3.3.1 Parámetros experimentales y preparación del blanco.

Se hicieron varias evaporaciones cambiando la energía del pulso y el tiempo de exposición, la mayoría con el segundo armónico ($\lambda = 532$ nm) pero también algunas con la línea fundamental ($\lambda = 1064$ nm). Se recurrió a diferentes técnicas de caracterización y se estudió la emisión del plasma [37]. Los substratos fueron porta objetos de vidrio limpiados con acetona.

Para hacer el blanco, se pulverizaron gránulos de Se de alta pureza (99.999%) y se prensaron con 15 toneladas. Se obtuvieron tabletas de 1 cm de diámetro y distintos groesos.

3.3.2 Caracterización de las películas

Se caracterizó las películas mediante: espectrofotometría de transmisión y de reflexión difusa, difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía electrónica Auger (AES) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con XRD se verificó que la estructura de las películas fuera amorfa y con AES se analizó la composición de éstas. Sobre la superficie de las películas se hallaron las impurezas usuales: oxígeno y carbono, profundizando un poco más la pureza del selenio es muy alta. En la

figura 3.6 se muestra un espectro Auger de una de las muestras después de 10 minutos de erosión.

Las micrografías SEM que se tomaron de la superficie de las películas obtenidas con el segundo armónico, revelan la presencia de algunas partículas del orden de micras, como se ve en las figuras 3.8.

3.3.2.1 Espectrofotometría

En la figura 3.7 b se muestra el espectro de absorción de una de las capas delgadas de selenio crecidas con PLD, en la región donde se aprecian las franjas de interferencia. En la misma gráfica se puede ver que el selenio depositado es transparente a partir de los 600 nm hacia el infrarrojo. Por otro lado, sabemos que el índice de refracción del selenio amorfo varía muy poco en este rango [60].

Para capas delgadas de selenio, el espectro de absorción también nos permite calcular la brecha de energía E_0 ("band gap").

De las evaporaciones hechas con la línea fundamental $\lambda = 1\ 064\ \text{nm}$, en general resultaron películas muy salpicadas, de manera que el esparcimiento era lo suficientemente grande como para que el modelo de la película transparente no fuera aplicable. Para estas películas no se pudo calcular el índice de refracción n_1 mediante espectrofotometría. Suponiendo índices de refracción reportados [60] para el selenio, se calculó el grosor. La tasa de depósito resulta del orden de 1 nm de espesor por pulso, que es particularmente alta.

La calidad de las películas depositadas con el segundo armónico $\lambda = 532\ \text{nm}$ fue muy superior y se calcularon todas las cantidades antes mencionadas. Los espesores de estas películas variaron desde 0.30 hasta 1.80 μm . La tasa de depósito, aplicando los 550 mJ disponibles para el segundo armónico, fue de 2.1 \AA por pulso. Con aproximadamente un

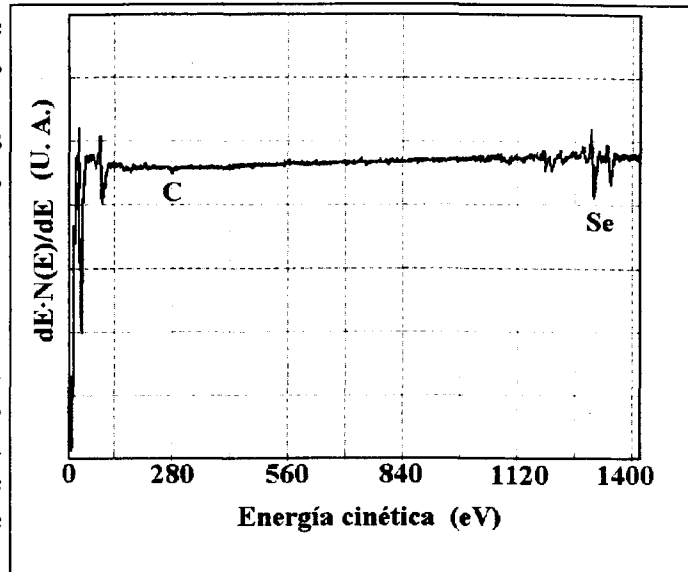


Figura 3.6, Ref. [37] Espectro Auger de una de las muestras después de 10 minutos de erosión.

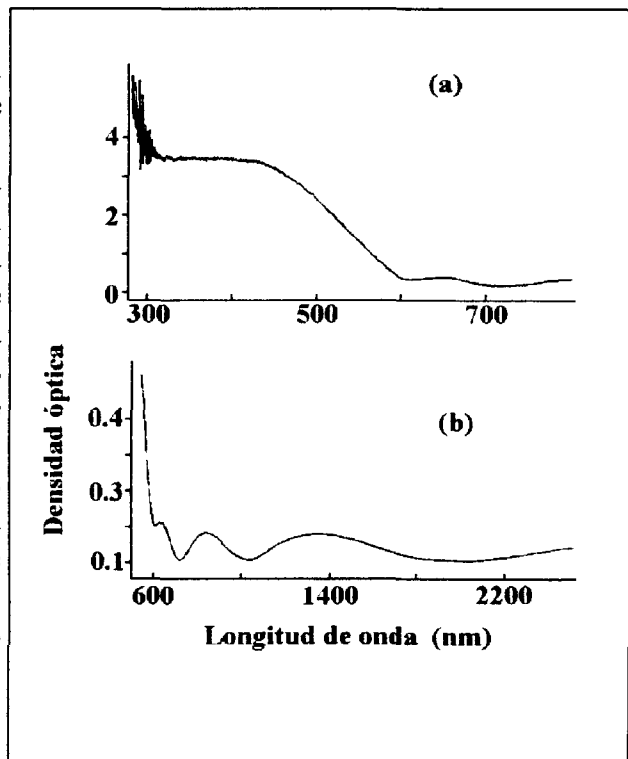
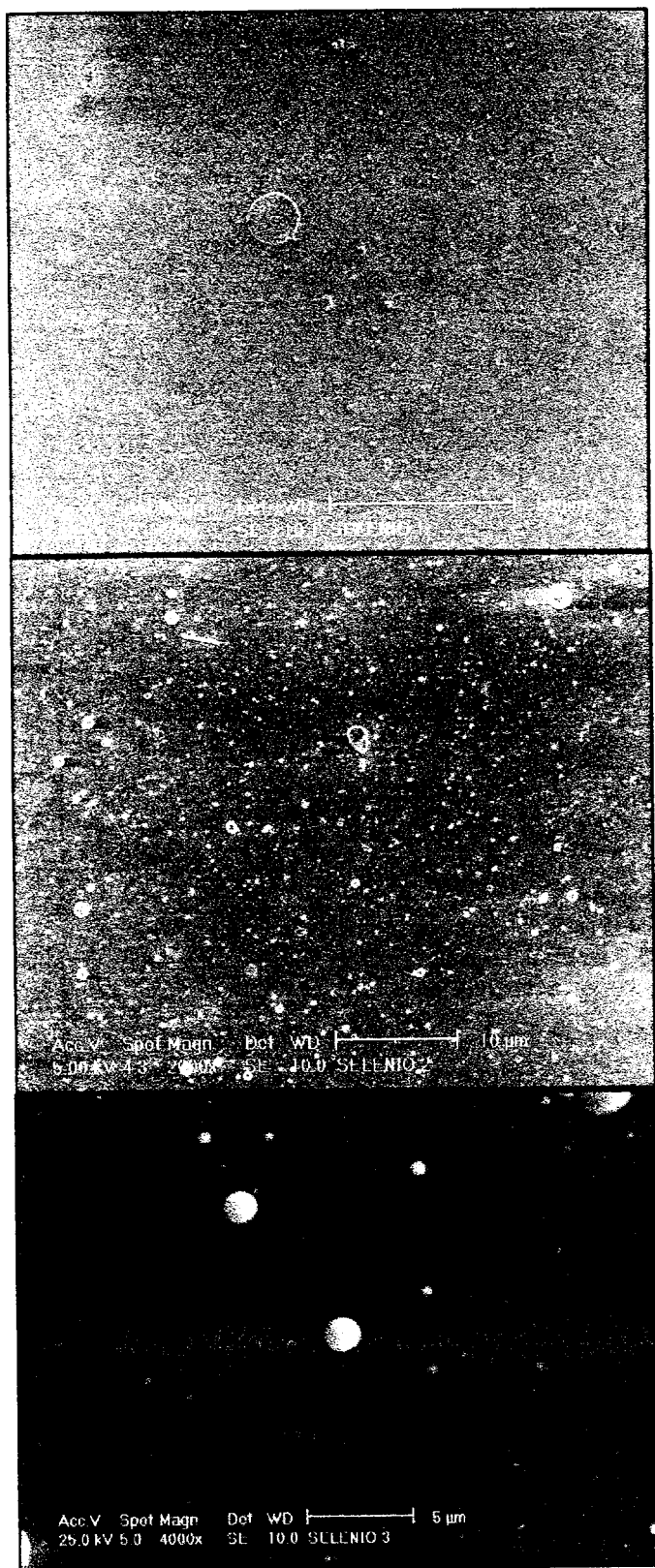


Figura 3.7, Ref. [37] Espectros de absorción de películas delgadas de selenio, el borde de absorción (a) y las franjas de interferencia (b).



Figuras 3.8 Micrografías de la superficie de una película de selenio depositada usando el segundo armónico del láser. Se aprecia el efecto de “salpicado” a varias escalas.

70% de la energía máxima de salida la tasa de depósito se redujo a 1 Å por pulso. La distancia promedio entre los átomos del selenio amorfo en película delgada es de alrededor de 3 Å, lo cual significa que se necesita más de un pulso para depositar una monocapa.

Se hizo espectrofotometría tanto de películas depositadas con PLD como de películas obtenidas por evaporación térmica, para comparar resultados, algunos de éstos se presentan en la siguiente tabla. El índice de refracción calculado es en el rango $1\ 000\ \text{nm} < \lambda < 1\ 500\ \text{nm}$.

Nº de muestra	Técnica con la que se depositó	Energía del pulso	Grosor en nm	Índice de refracción	Brecha de energía en eV	% Reflectancia difusa
#1	PLD $\lambda=1\ 064\ \text{nm}$	300 mJ	540	-	2	13.75
#2	PLD $\lambda=1\ 064\ \text{nm}$	300 mJ	122	-	1.80	12.3
#3	PLD $\lambda = 532\ \text{nm}$	550 mJ	420	2.36	2.07	3.88
#4	PLD $\lambda = 532\ \text{nm}$	500 mJ	1\ 794	2.36	1.96	3.1
#5	PLD $\lambda = 532\ \text{nm}$	380 mJ	304	2.51	2.02	2.6
#6	Evap. térmica	-	1\ 507	2.87	2	2.13
#7	Evap. térmica	-	561	2.66	1.97	2.05

Se hacen las siguientes observaciones:

- La tasa de depósito cuando se usa la línea fundamental del láser es mucho mas alta.
- La reflectancia difusa de las películas depositadas con la línea fundamental es mucho mayor que la de las demás. Esto revela que las películas depositadas con la línea fundamental resultan mucho más salpicadas.
- Las películas que se depositaron con el segundo armónico dispersan un poco más de luz que las que se hicieron con evaporación térmica, pero la reflectancia difusa es del mismo orden.
- Cuando se evapora con el segundo armónico, la energía del láser influye en la cantidad de salpicado, a mayor potencia por unidad de área más salpicadas las superficies.
- Para las películas obtenidas con PLD el índice de refracción calculado es menor que para las hechas con evaporación térmica (se discute en el siguiente capítulo).

3.3.3 Espectroscopía de emisión

En la figura 3.9 y 3.10 se muestran dos espectros de emisión, el primero corresponde a la emisión del plasma producido por la línea fundamental, el segundo a la producida por el segundo armónico. Los espectros de emisión en todos los casos revelan un intenso fondo continuo. Excitando con la línea fundamental, ni siquiera se aprecian las líneas de emisión características del selenio, solo se ve el fondo continuo cuyo máximo se ajusta a una temperatura de 4278 °C según la ley de Wien. Excitando

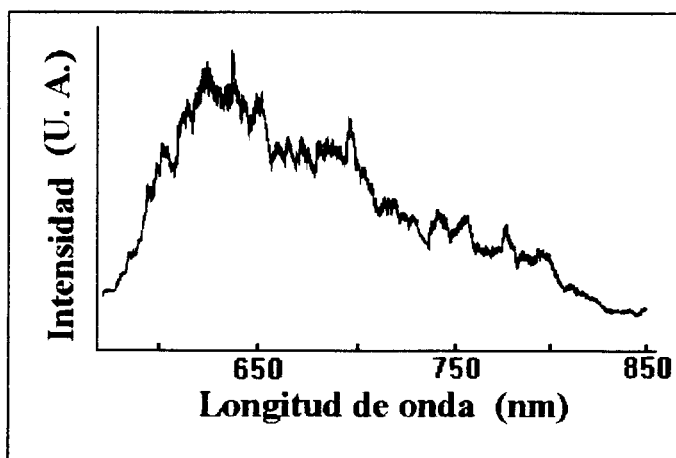


Figura 3.9, Ref. [37] Emisión del plasma de selenio bajo excitación infrarroja de 120 mJ por pulso. Enfocando sobre la superficie del blanco.

con el segundo armónico ya alcanzan a sobresalir las líneas del Se II y Se III pero no se ven las del Se I [49]. Hay una banda centrada en $\lambda \sim 420$ nm que puede corresponder a la emisión de moléculas de Se_2 , ya que esta molécula tiene un sistema de bandas muy extenso en el rango $670 \text{ nm} > \lambda > 325 \text{ nm}$ [61]. Se sabe que el vapor de selenio, a temperaturas del orden de $1\,000^\circ\text{K}$, contiene moléculas de 5, 2, 6, 3, 7, 8 y más átomos [62]. Además de éstas líneas de emisión se ven otras que no corresponden a ninguna de las tabuladas para el selenio atómico neutro o ionizado. Es muy probable que las líneas no identificadas correspondan a la emisión de cúmulos o moléculas excitadas de selenio.

La figura 3.11 compara dos espectros de emisión bajo la excitación del segundo armónico, la diferencia consiste en la intensidad del láser. En el primero se administran los 550 mJ disponibles, en el segundo la energía del pulso es de 50 mJ. El máximo de la emisión continua se centra alrededor de $\lambda \sim 470$ nm (6500°C) en el segundo caso, mientras que en el primero está más allá de los 350 nm hacia el ultravioleta. Esto último corrobora que mientras mayor sea la potencia por unidad de área, mayores serán las

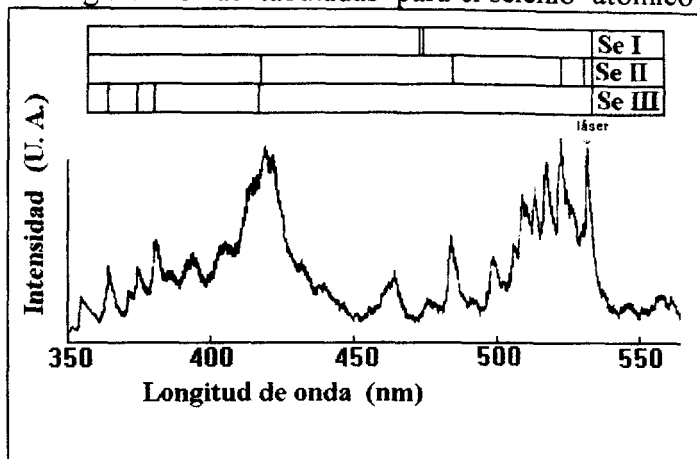
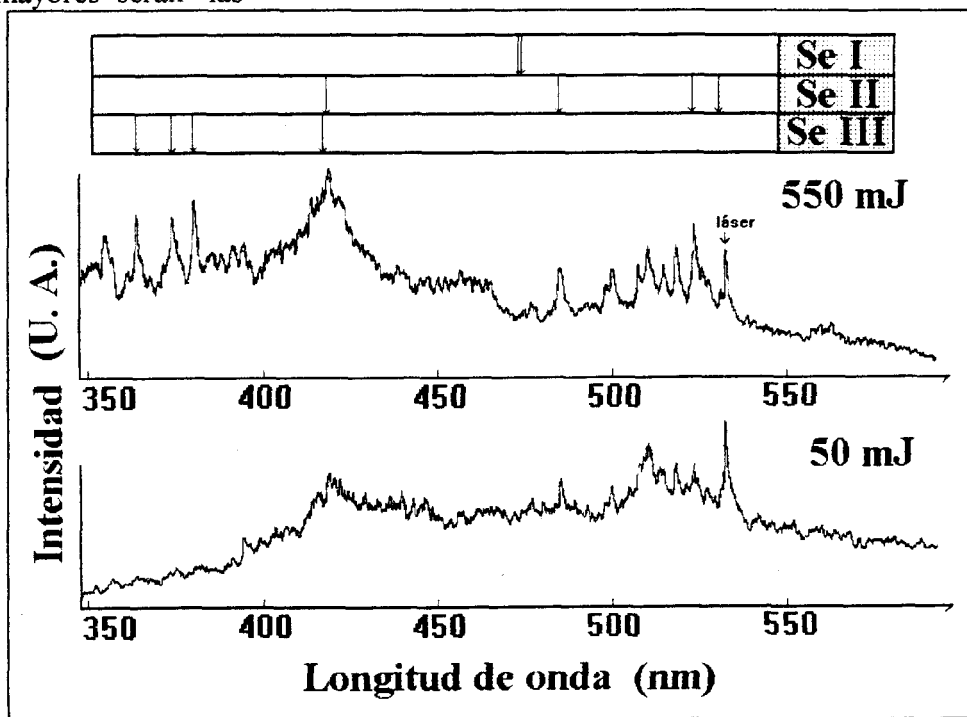


Figura 3.10, Ref. [37] Emisión del plasma de selenio bajo excitación verde de 400 mJ por pulso. Enfocando la observación sobre el blanco. En el cuadro superior se indican las líneas tabuladas más intensas para las especies atómicas del selenio.

Figura 3.11 Emisión del plasma de selenio producido con distintas energías del pulso: 550 y 50 mJ, en el segundo armónico. Enfocando la observación sobre la superficie. En el cuadro superior se indican las líneas tabuladas más intensas para las especies atómicas del selenio.



temperaturas que se alcanzan. Al aumentar la intensidad del láser, las líneas del Se III se ven mucho más intensas si tomamos como referencia las líneas del Se II, ésto significa que la proporción de selenio doblemente ionizado y excitado aumenta.

Por último hay que mencionar que resulta difícil hacer espectroscopía de emisión cuando se evapora selenio, ya que la pared de la campana rápidamente se hace opaca por el depósito de material.

3.4 Óxido de Itrio con Terbio y Cloro $Y_2O_3:Tb, Cl$

El óxido de itrio (Y_2O_3) es un material aislante, pequeñas cantidades de terbio (Tb) le confieren propiedades luminiscentes, emitiendo principalmente en el verde-amarillento. Las capas delgadas de materiales luminiscentes son importantes en la preparación de dispositivos electroluminiscentes en forma de película (Thin Film Electroluminescent devices, TFEL), que a su vez se usan en la fabricación de pantallas planas. La parte activa del TFEL típico es una capa aislante o semiconductora que alberga los centros luminiscentes, excitables mediante una señal eléctrica [63].

De entre las combinaciones de matrices y centros luminiscentes que se han estudiado, el sistema de sulfuro de zinc “dopado” con manganeso ($ZnS:Mn$) es el que ha dado mejores resultados. Con el $ZnS:Mn$, que emite en el amarillo, se han logrado pantallas TFEL monocromáticas con buena brillantez y eficiencia. Se obtienen otros colores “dopando” el ZnS con tierras raras (lantánidos) o fluoruros de tierras raras. Sin embargo, la falta de afinidad entre el ZnS y los iones de tierras raras no ha permitido alcanzar el grado de desarrollo al que se ha llegado con el $ZnS:Mn$ [63].

Buscando matrices más afines a las tierras raras, se ha experimentado con alúmina (Al_2O_3), Y_2O_3 y otros óxidos de metales trivalentes. Para el Y_2O_3 se ha visto que además del europio (Eu), solo el Tb muestra posibilidades de llegar a eficiencias que pudieran ser útiles. No obstante, se le ha prestado poca atención al sistema $Y_2O_3:Tb$ y además no se ha preparado en forma de película delgada [63]. El interés por evaporar $Y_2O_3:Tb$ con PLD es investigar si es posible obtener películas luminiscentes de este material, de buena calidad y alta eficiencia. En este caso el PLD ofrece la ventaja de que, en principio, la estequiometría del blanco se reproduce sobre el sustrato y por lo tanto debe ser fácil controlar la proporción $Y_2O_3 - Tb$.

3.4.1 Parámetros experimentales y preparación del blanco.

Para los experimentos con $Y_2O_3:Tb$ se calentó el sustrato y se reguló un flujo de oxígeno a la cámara de ablación. Se usó la línea fundamental del láser y una energía por pulso aproximada de 120 mJ. La mayoría de los sustratos fueron porta objetos de vidrio, pero también se hicieron algunos depósitos sobre obleas de silicio. Se compararon las películas obtenidas con distintas presiones de oxígeno y diferentes temperaturas del sustrato.

Los polvos para hacer el blanco se prepararon mezclando 9.7 g de cloruro de itrio (YCl_3), 0.5 g de cloruro de terbio hidratado ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$) y 200 ml de metanol por 15 min. La mezcla se calentó a 130 °C por media hora para evaporar el solvente. Los polvos que resultaron de este proceso, se trataron térmicamente a 500 °C durante 15 h en un medio atmosférico estándar. Posteriormente se comprimieron con 5 toneladas para hacer tabletas de 13 mm de diámetro y 4 mm de grosor.

3.4.2 Caracterización de las películas.

El grosor de las películas depositadas sobre vidrio se midió con perfilómetro. El grosor e índice de refracción, para $\lambda = 632$ nm, de las películas depositadas sobre obleas de silicio se midieron por elipsometría. La estructura cristalina de las películas y el blanco se analizó

mediante difracción de rayos X (XRD). Un microscopio electrónico con detector de EDS se usó para obtener información de la composición química de las películas y el blanco. Las medidas de fotoluminiscencia se hicieron con un espectrofluorómetro, excitando con la longitud de onda óptima $\lambda = 281$ nm. Se hizo espectrofotometría en el modo de transmisión para obtener más información sobre las películas.

3.4.2.1 Fotoluminiscencia

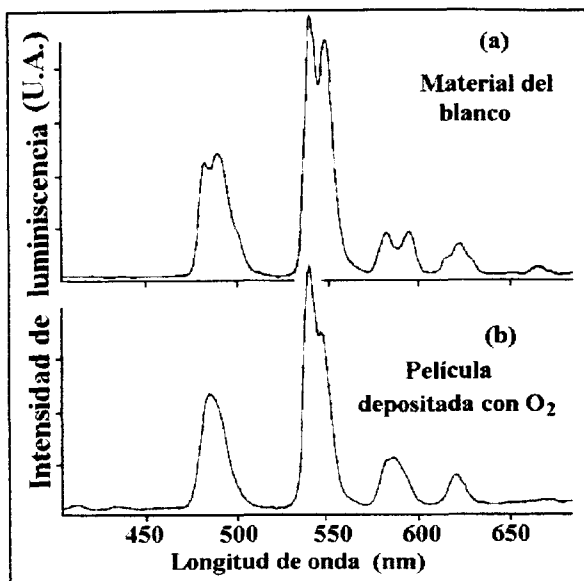


Figura 3.12 Ref. [63] Luminiscencia de $Y_2O_3:Tb$, comparando el blanco y una película depositada bajo una presión de O_2 de 3×10^{-4} Torr y $250^\circ C$.

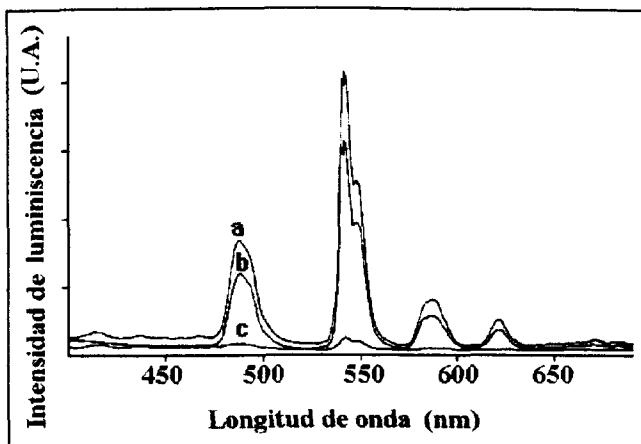


Figura 3.13 Ref. [63] Luminiscencia de películas delgadas de $Y_2O_3:Tb$, depositadas bajo distintas presiones de O_2 . (a) 3×10^{-4} Torr, (b) 6×10^{-5} Torr, (c) vacío de 1×10^{-5} Torr.

La figura 3.12 muestra el espectro de fotoluminiscencia del blanco y una película depositada a $250^\circ C$ bajo una presión de oxígeno de 3×10^{-4} Torr (la máxima). La eficiencia de la luminiscencia de los iones de Tb en ambas muestras es casi la misma, sin embargo el espectro de la película se ve menos “resuelto”. Esta diferencia en la resolución se atribuye a diferencias estructurales [63].

La figura 3.13 compara la fotoluminiscencia de 3 películas distintas. Las tres son de el mismo grosor (~ 600 nm) y fueron depositadas a $250^\circ C$, la diferencia es la presión de oxígeno: (a) 3×10^{-4} Torr, (b) 6×10^{-5} Torr y (c) vacío de 1×10^{-5} Torr. La forma de los espectros es básicamente la misma, pero la intensidad de la emisión de luz decrece al disminuir la presión de oxígeno durante la evaporación. La diferencia en la luminiscencia se atribuye a variaciones en la estructura y composición de las películas [63].

Cuando se disminuye la temperatura del sustrato durante la evaporación, bajo la misma presión óptima de oxígeno 3×10^{-4} Torr, la luminiscencia también disminuye pero en mucho menor grado. Es decir, tiene mucho menos influencia en la luminiscencia de la película la temperatura que la presión de oxígeno durante la evaporación. De cualquier forma, las películas crecidas a mayor temperatura se adhieren mejor al sustrato y se “rayan” con menor facilidad.

3.4.2.2 Difracción de rayos X

Se analizaron con XRD el blanco, y dos películas depositadas a 250 °C , una bajo 3×10^{-4} Torr de oxígeno y otra con vacío de 1×10^{-5} Torr. Los resultados de XRD muestran la presencia de Y_2O_3 principalmente y Y_3O_4Cl , tanto en el blanco como en las películas depositadas con y sin oxígeno.

En ambas películas se identifican menos reflexiones (picos de intensidad característica) de los cristales antes mencionados que en el material del blanco. También en ambas películas, hay trazas de fases cristalinas deficientes en oxígeno, pero son mayores en las depositadas al vacío. Además, en las películas parece haber una orientación preferencial de los cristales de Y_2O_3 con respecto a la superficie del sustrato [63].

3.4.2.3 Espectroscopía de dispersión de energía y elipsometría.

Los resultados de EDS y elipsometría se resumen en la siguiente tabla:

Muestra de $Y_2O_3:Tb, Cl$	Porcentaje atómico relativo			Índice de refracción
	Y	Cl	Tb	
Blanco	80.58	15.87	3.55	-
Película depositada con O_2 (3×10^{-4} Torr)	74.21	23.81	1.97	1.83
Película depositada al vacío (1×10^{-5} Torr)	90.42	5.42	4.16	1.93

Los porcentajes de la tabla anterior son relativos, es decir, solo se toma en cuenta al Y, Cl y Tb, no se toman en cuenta el oxígeno, el hidrógeno ni otras impurezas, porque la composición del sustrato estaría influyendo en los resultados.

Con base en todos los resultados de la caracterización de las películas se puede decir que las películas luminiscentes son más eficientes cuando se depositan bajo una ligera presión de oxígeno. Esto se puede deber a que la cámara de ablación al vacío funciona como un ambiente reductor y no permite que el terbio se incorpore como Tb^{+3} , que es la especie luminiscente. Un hecho que apoya el argumento anterior es que, dentro de la cámara, la superficie del blanco mismo se reduce (pierde oxígeno) al incidir la luz láser. Ésto se aprecia a simple vista porque el Y_2O_3 es blanco, mientras que las fases deficientes en oxígeno son grises. Después de algunos pulsos, la superficie irradiada se ve gris.

Aunque el terbio es el responsable de la luminiscencia, en la tabla de porcentajes atómicos se nota que las películas que emiten mejor tienen menos terbio que el blanco y que las películas de luminiscencia pobre. Por otro lado, las películas de buena calidad tienen más cloro que el blanco y que las películas pobres. Ésto es, según la tabla de porcentajes, las películas "buenas" tienen una mayor proporción de elementos electronegativos (de los considerados) que las "malas". Lo cual puede significar que es importante que el terbio se halle en un medio adecuadamente electronegativo para que emita bien, no nada más que esté presente. También podemos pensar que el exceso de terbio es contraproducente debido al efecto de extinción o "quenching" [63].

3.4.2.4 Espectrofotometría

La superficie de las películas resultó muy rugosa, lo cual se nota a simple vista. El esparcimiento debido a las rugosidades no permitió aplicar el modelo de interferencia óptica para calcular grosores o índices de refracción.

En los espectros de absorción se advierte una diferencia entre las películas depositadas al vacío y con oxígeno. En general, la película depositada con oxígeno transmite menos luz en total y la variación de la pendiente de la densidad óptica como función de la longitud de onda es menor, como se muestra en la figura 3.14. Ésto puede deberse a la diferencia en grosor, 550 nm para la película depositada con oxígeno y 390 nm para la que fué depositada en vacío, a una diferencia en el tamaño y cantidad de las rugosidades de ambas películas, o a que el borde de absorción para la película depositada al vacío se corre hacia longitudes de onda más grandes.

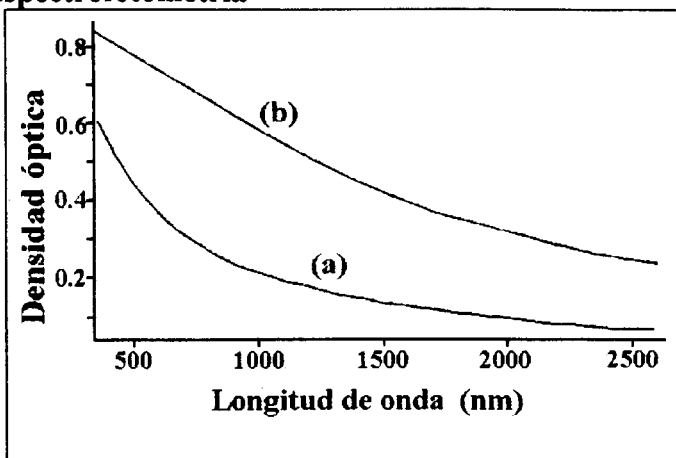


Figura 3.14 Espectros de absorción de películas delgadas de $Y_2O_3:Tb$. Sobre el eje vertical se indica la densidad óptica. (a) Película depositada al vacío y grosor de 390nm, (b) película depositada bajo una presión de O_2 de 1.5×10^{-4} Torr y grosor de 550 nm.

3.4.3 Espectroscopía de emisión

Dentro de la cámara al vacío, la emisión del plasma consiste de gran cantidad de líneas intensas y tal vez más de una banda, todo superpuesto a un fondo continuo pero tenue. La intensidad del fondo continuo aumenta hacia longitudes de onda menores y este aumento es más marcado entre menor es la distancia al blanco. De cualquier forma el máximo de la emisión continua siempre se halla más allá de los 350 nm hacia el UV.

A lo largo del rango estudiado, 350 - 800 nm, se identifican líneas del itrio atómico neutro Y I, del simplemente ionizado Y II, del oxígeno atómico neutro O I y una banda de la molécula YO. También aparecen líneas que no corresponden a ninguna de las tabuladas [49] para los átomos o iones de itrio, oxígeno, terbio o cloro.

Al permitir la entrada de oxígeno a la cámara (3×10^{-4} Torr) se advierten varios cambios. La intensidad de toda la emisión aumenta, pero la luz parece confinarse a distancias menores del blanco. La intensidad relativa del fondo continuo disminuye respecto de la de las emisiones características y su máximo se corre hacia frecuencias visibles (~ 450 nm). La emisión característica del Y I pierde intensidad contra la del Y II, una serie de líneas no identificadas desaparecen y la banda del YO se ve mucho más intensa, tomando como referencia al resto de las líneas. Algunos de estos cambios se aprecian en la figura 3.15 donde se muestra la emisión con y sin oxígeno, observando sobre la superficie del blanco.

Al analizar la evolución espacial de la emisión en presencia de oxígeno, se encuentran grandes diferencias entre las líneas atómicas y la banda del YO. Para ilustrarlas, en la figura 3.16 se grafican las intensidades de una línea del Y I y de la banda del YO como función de la

distancia. Estas dos emisiones características tienen la misma intensidad muy cerca del blanco. Al irse alejando, la intensidad de la línea atómica evoluciona de forma similar a una exponencial, mientras que la intensidad de la banda tiene la forma de una campana, se aprecia claramente un punto de inflexión.

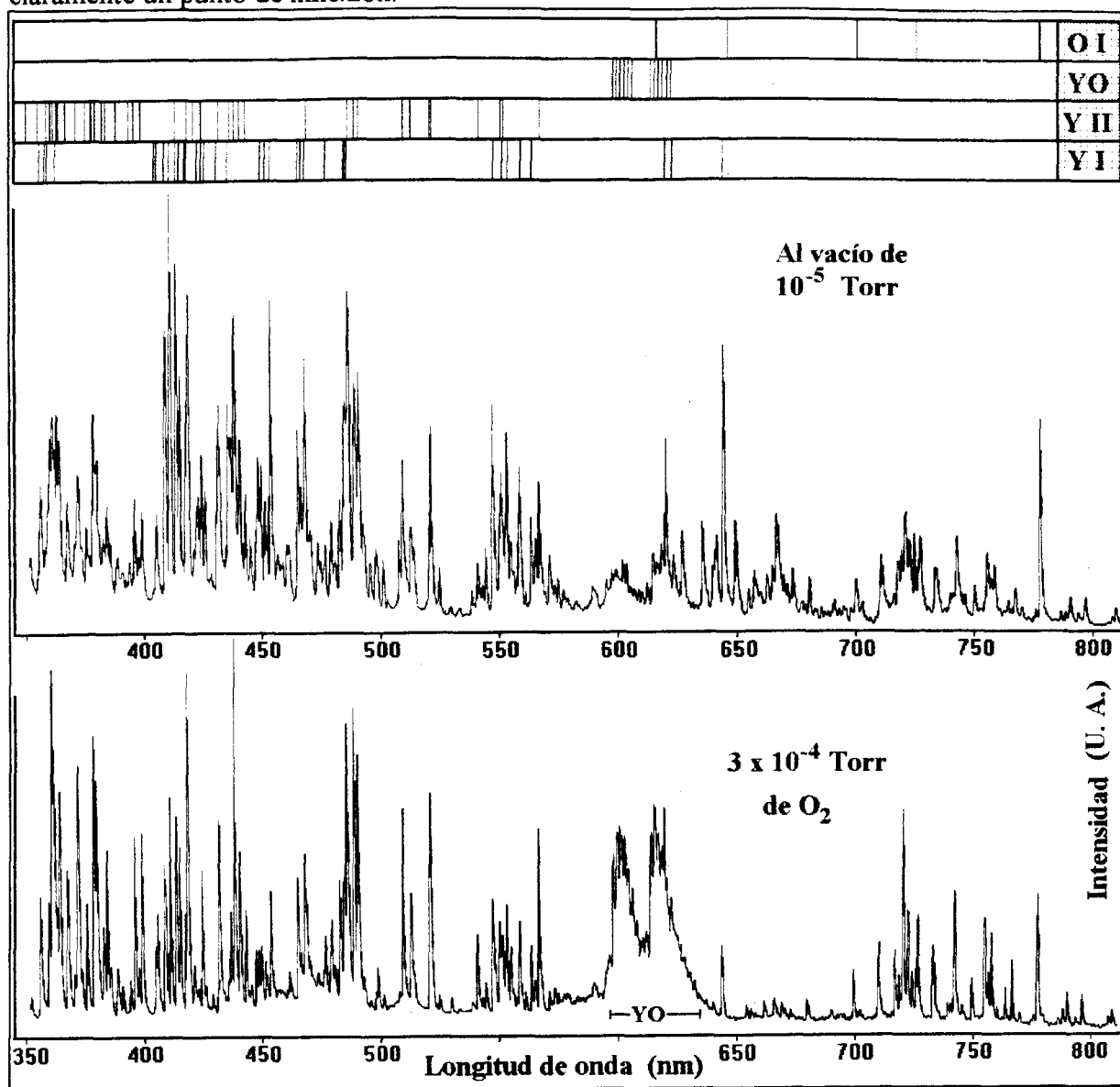
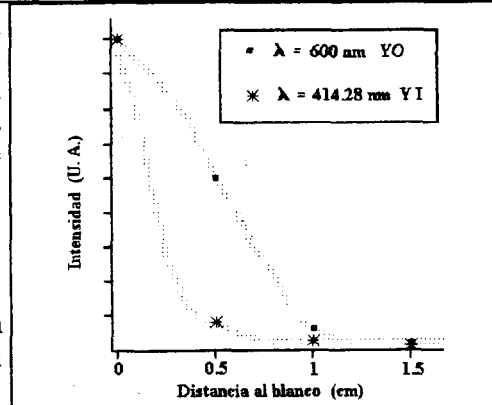


Figura 3.15, Emisión del plasma durante la ablación de un blanco de $Y_2O_3:Tb,Cl$. Al vacío y bajo una presión de 3×10^{-4} Torr de O_2 . Enfocando la observación sobre la superficie del blanco, en ambos casos. Arriba se indican las líneas intensas tabuladas para el Y I, Y II y O I, además de las cabezas de banda más intensas tabuladas para la molécula biatómica YO.

Figura 3.16, Evolución espacial de la emisión $\lambda = 600nm$ de la molécula YO y de la emisión $\lambda = 414.28 nm$ del itrio atómico, a una presión de O_2 de 3×10^{-4} Torr.



3.5 Oxido de bismuto con silicio $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

El $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) es un cristal fotorefractivo no ferroeléctrico de la familia de los selenitas. Estos cristales tienen una fuerte actividad óptica y tienen aplicaciones como elementos activos en moduladores bidimensionales de luz, holografía y conjugación de fase. Para estas aplicaciones se ha usado el BSO en trozo, pero como las intensidades de ondas guiadas son mayores en capa delgada que en trozo, existe el interés de tratar de obtener películas delgadas de este material [64].

3.5.1 Parámetros experimentales y preparación del blanco.

Se pulverizó un cristal de BSO y luego se sometió el polvo a presión con 15 toneladas para obtener una tableta de 1 cm de diámetro y 0.5 cm de grosor.

Se usaron portaobjetos de vidrio y obleas de silicio (100) como sustratos, éstos se limpiaron con ácido fluorhídrico HF previamente. Para los experimentos con BSO se calentó el sustrato y reguló el flujo de oxígeno a la cámara de ablación. Se usó la línea fundamental del láser con una energía aproximada de 500 mJ por pulso.

3.5.2 Caracterización de las películas

El grosor de las películas se midió con perfilómetro y elipsómetro. La superficie de las películas se observó con microscopio óptico y se hizo espectroscopía Raman para analizar la composición y estructura.

3.5.2.1 Espectroscopía Raman

La eficiencia Raman del BSO es muy fuerte y por lo tanto es posible detectar respuesta incluso en películas del grueso de una monocapa. La dispersión Raman permite caracterizar fácilmente el material.

La figura 3.17 muestra una comparación de la respuesta Raman del cristal que se usó en la preparación del blanco, una película depositada al vacío (5×10^{-5} Torr) y otra preparada con oxígeno (3×10^{-4} Torr). Con oxígeno, se obtiene una película de espectro Raman muy similar al cristal original.

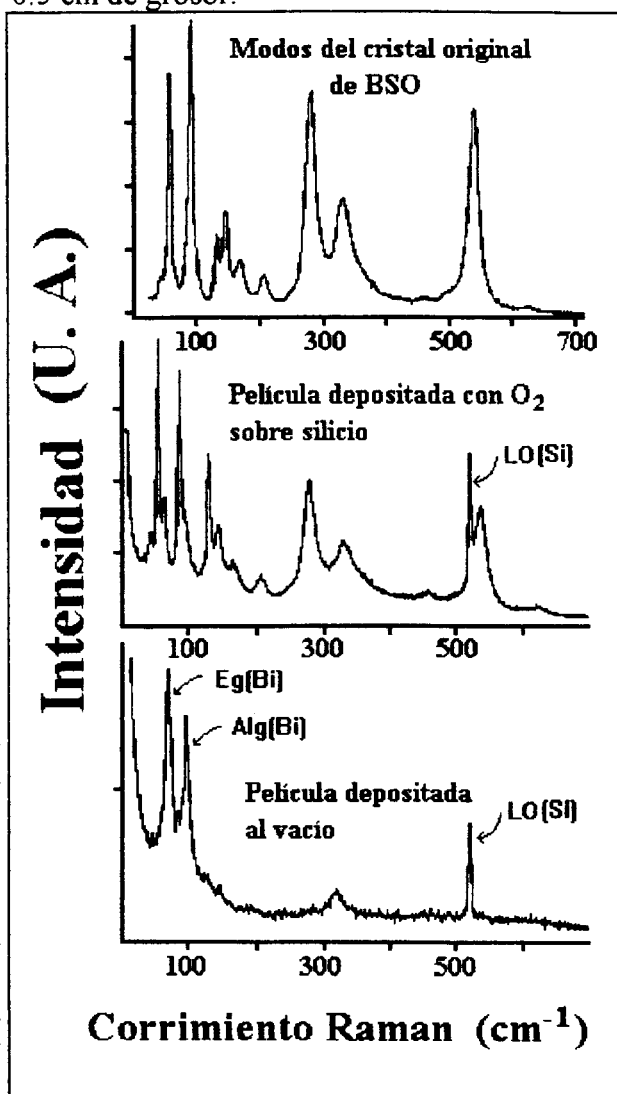


Figura 3.17, Ref. [64] Comparación de la respuesta Raman del cristal de BSO y dos películas.

Para la película preparada al vacío, el espectro Raman se reduce a dos picos principales atribuidos a modos del bismuto puro [64].

El efecto de las distintas temperaturas de depósito, que están en el rango 25 - 370°C, no parece tener consecuencias en la respuesta Raman, ya que los espectros de películas preparadas con oxígeno a distintas temperaturas del sustrato se ven casi idénticos.

3.5.2.2 Microscopía óptica

Se tomaron fotografías de las películas con el microscopio óptico. Éstas revelaron una estructura policristalina en todos los casos. Lo anterior podría ser consecuencia de un vacío insuficiente o una limpieza deficiente de los sustratos, pero más probablemente se deba a que no se ha encontrado el rango de temperaturas para el cual el BSO crece de forma epitaxial.

3.5.3 Espectroscopía de emisión

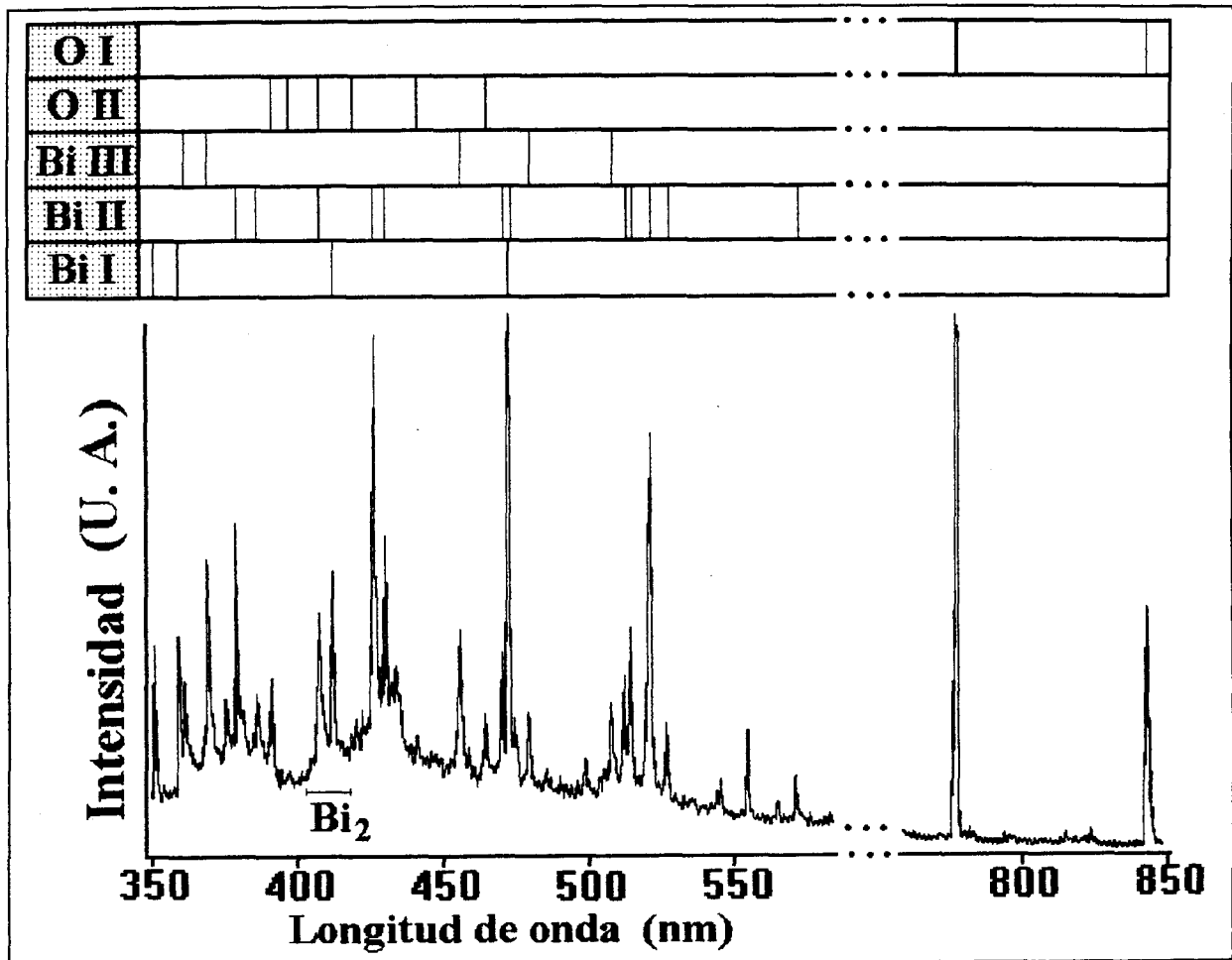


Figura 3.18, Emisión del plasma durante la ablación de un blanco de BSO, al vacío de 10^{-5} Torr. Enfocando la observación sobre la superficie. En la parte superior de la figura se indican las líneas de emisión intensas tabuladas para las especies atómicas de oxígeno y bismuto. En el rango comprendido por los puntos suspensivos no hay tabuladas líneas intensas, ni aparecen picos en el espectro de emisión.

La emisión del plasma al vacío (1×10^{-5} Torr), sobre la superficie del blanco, se presenta en la figura 3.18. Se alcanza a ver un fondo continuo cuyo máximo está en $\lambda \sim 450$ nm, correspondiendo a una temperatura de 6 534 K. Sobre el fondo continuo se ven bandas y líneas de emisión. Una de las bandas, 406 - 415 nm, coincide con una reportada para el Bi_2 [65], aunque otras bandas de ésta molécula no aparecen.

Las líneas tabuladas [49] para el bismuto atómico neutro Bi I, el simplemente ionizado Bi II, el doblemente ionizado Bi III, el oxígeno atómico neutro O I y el simplemente ionizado O II se indican en la parte superior. Casi todas estas líneas se pueden relacionar con picos del espectro de emisión. Las líneas de los iones de bismuto se ven muy intensas. No se distinguen líneas del silicio, probablemente éstas se escondan bajo emisiones de especies más abundantes. Algunos de los picos de emisión en el espectro no se pudieron relacionar con ninguna de las líneas tabuladas para el bismuto, el oxígeno o

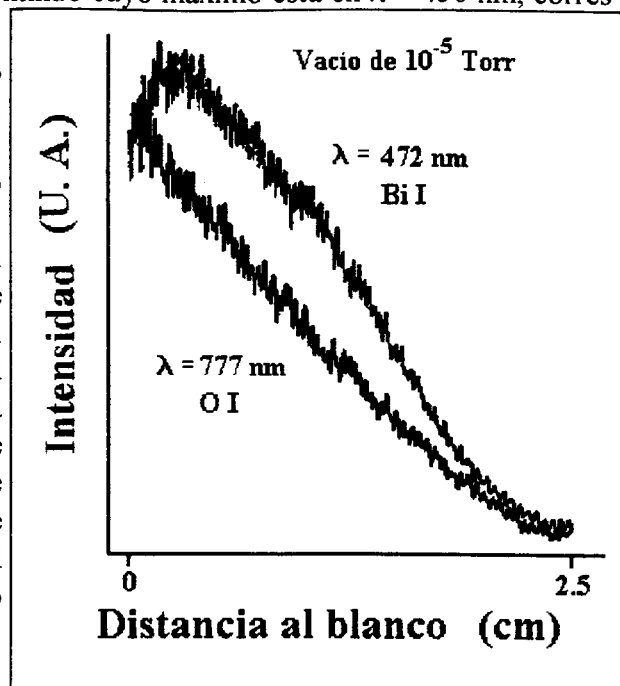


Figura 3.19 Evolución espacial de dos de las líneas más intensas.

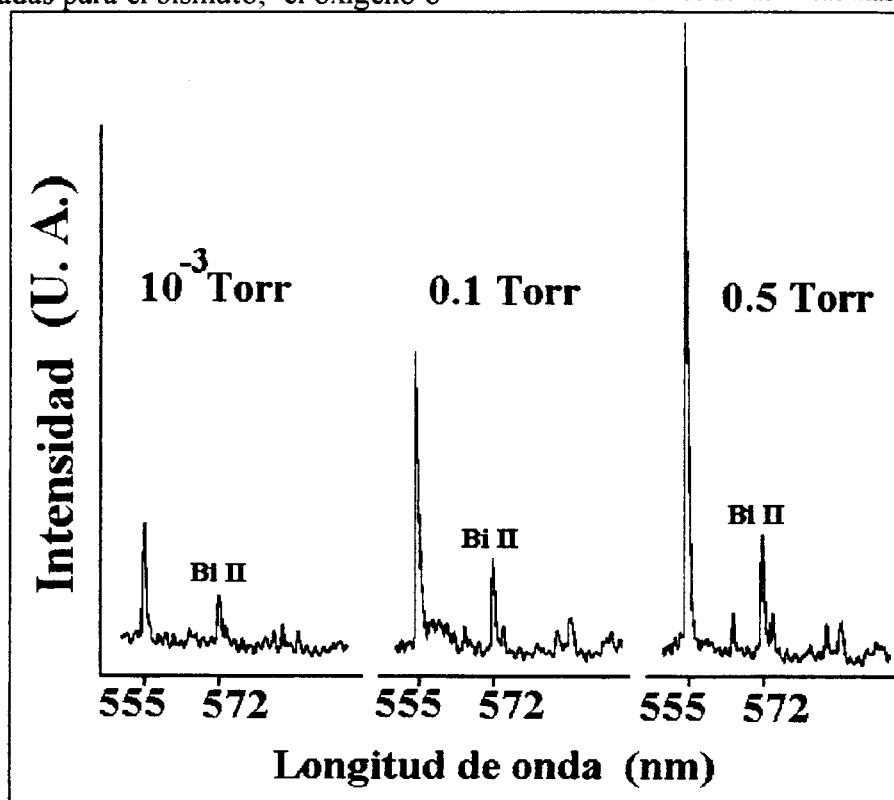


Figura 3.20 Comportamiento de la línea $\lambda = 555$ nm con el aumento de presión de O_2 en la cámara.

el silicio. Dos de los más conspicuos coinciden con cabezas de banda reportadas del SiO ($\lambda = 376 \text{ nm}$) y el BiO ($\lambda = 555 \text{ nm}$) pero otras cabezas de banda más intensas para estas moléculas [65] no aparecen, por lo que no se puede afirmar que se trate de ellas.

La evolución espacial de dos de las líneas más fuertes, $\lambda = 472 \text{ nm}$ del Bi I y $\lambda = 777 \text{ nm}$ del O I, se presenta en la figura 3.19. La línea del Bi I crece hasta llegar a un máximo a los 3 mm y después su intensidad cae, en cambio la línea del O I viene cayendo desde el principio.

Al permitir el flujo de oxígeno a la cámara, la intensidad de la emisión sobre la superficie del blanco aumenta, aunque esta luz se extiende por menos distancia. Las líneas del Bi I ahora se ven mucho más intensas comparadas al resto de la emisión, en particular las del Bi II y Bi III se ven mucho más chicas a su lado. Las bandas y el fondo continuo ya no se aprecian con tanta claridad. Cabe recordar que para el $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb, Cl}$, al permitir la entrada de oxígeno, pasa justamente lo contrario, las líneas que crecen más son las de los iones Y II mientras que las del Y I se ven relativamente menos intensas.

Un de los picos ($\lambda = 555 \text{ nm}$) que no se pudo relacionar con ninguna de las líneas tabuladas, muestra un comportamiento especial al permitir la entrada de oxígeno. Su intensidad relativa parece beneficiarse particularmente, lo cual se muestra en la figura 3.20.

3.6 Aluminio

El aluminio es un metal abundante, muy ligero y refleja muy bien la ventana visible del espectro y frecuencias cercanas a ella. Por estas características se usa mucho en forma de película delgada para fabricar espejos.

Entre los objetos y dispositivos ópticos más usados en el LOC están los espejos de primera superficie. A pesar de que el aluminio no se oxida tan fácilmente como otros metales al contacto con el aire, la superficie reflejante de los espejos se maltrata cuando se toca con los dedos u otros objetos. Con el uso, inevitablemente la calidad de los espejos se va deteriorando. Buscando la posibilidad de fabricar espejos mediante PLD para cubrir las necesidades del laboratorio, se intentó depositar aluminio sobre vidrio.

Se evaporó el aluminio con la línea fundamental del láser y el segundo armónico. En ambos casos, la calidad de las películas resultó muy mala para poderse aprovechar. Esto fue debido a la limpieza inadecuada de los sustratos, a un vacío insuficiente (1×10^{-5} Torr) o a la baja temperatura (ambiente) del sustrato. Sin embargo los resultados de la espectroscopía de emisión fueron interesantes, en especial lo fue el análisis temporal de la emisión.

3.6.1 Análisis espectral de la emisión

Durante la ablación láser de un blanco de aluminio, con 120 mJ por pulso del segundo armónico, la emisión del plasma consiste de varias líneas superpuestas a un fondo continuo.

En la figura 3.21 se muestra la emisión del plasma durante la ablación del aluminio, sobre la superficie del blanco y a 1 mm de distancia. En el primer caso el máximo del fondo continuo se localiza alrededor de $\lambda = 425$ nm (6918 °K), al aumentar la distancia al blanco, su intensidad se va atenuando. Los picos de emisión característica se pueden identificar con líneas intensas tabuladas [49] del aluminio atómico neutro Al I, del simplemente ionizado Al II, y del doblemente ionizado Al III. Alrededor

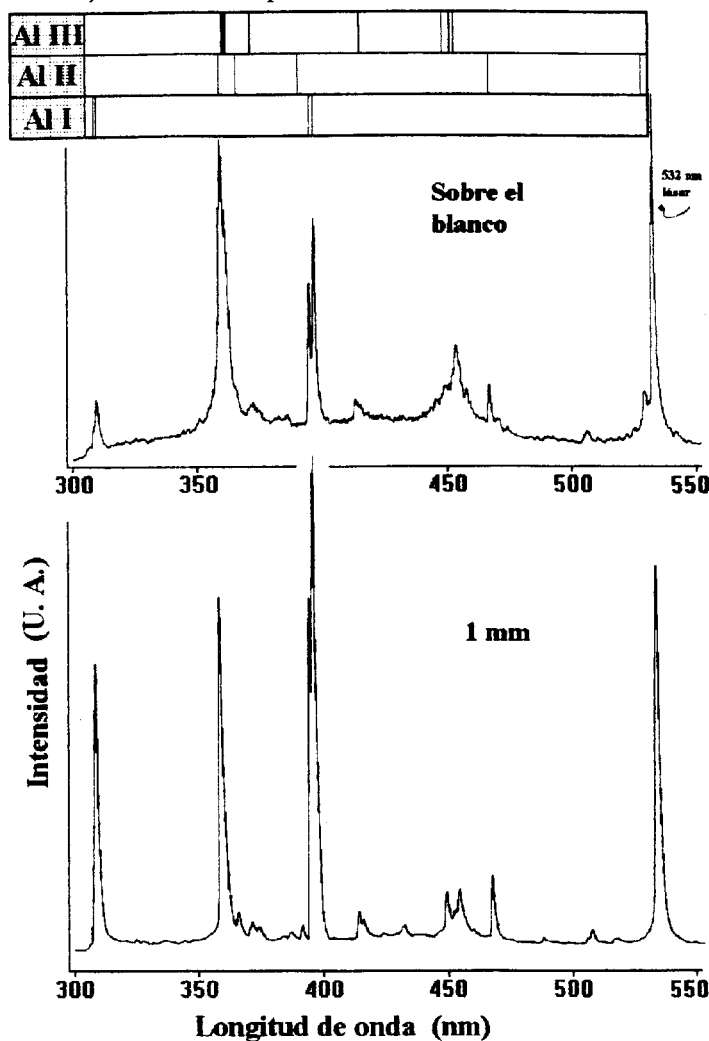


Figura 3.21 Emisión del plasma durante la ablación del aluminio, sobre la superficie del blanco y a 1 mm de distancia. Se indican las líneas de emisión más intensas tabuladas para el aluminio atómico neutro, simplemente y doblemente ionizado.

de los 507 nm aparece, de manera incipiente, banda o línea ancha que corresponde con una banda tabulada para la molécula AlN [65]. Esto puede implicar que el poco aire que hay dentro de la cámara es suficiente para contaminar la película.

Al aumentar la distancia al blanco las líneas del Al II pierden mucho más intensidad que las del Al I, pero se empieza a ver la línea $\lambda = 390.1$ nm del Al II que sobre la superficie del blanco no se distinguía. También aparecen dos líneas anchas o bandas poco intensas alrededor de $\lambda = 487$ y 432 nm. La primera coincide con una banda intensa del AlO [65], lo cual puede estar señalando más impurezas, la segunda no está identificada.

3.6.2 Análisis temporal de la emisión

La emisión de cuatro líneas se estudia a diferentes distancias de la superficie del blanco para una misma energía del pulso (120 mJ del segundo armónico). También se estudia la evolución temporal de la línea $\lambda = 396.15$ nm, a una distancia fija de 11 mm pero variando la energía del pulso láser.

En la figura 3.22 aparece la evolución temporal de las líneas $\lambda = 309.27$ nm y $\lambda = 358.66$ nm, correspondientes al átomo de aluminio neutro Al I y al simplemente ionizado Al II respectivamente. El cero temporal coincide con el máximo del pulso láser. Para ambos casos, en el gráfico se observan dos máximos, el primero aparece a los 44 ns, independientemente de la distancia al blanco y la longitud de onda. Este corresponde al fondo de emisión Bremsstrahlung producido por las cargas libres [19], pues ocurre a todo lo largo del rango espectral estudiado (300-550nm). El segundo máximo ya corresponde a la emisión característica de cada especie, este máximo se desplaza temporalmente al aumentar la distancia al blanco. El desplazamiento temporal es más pronunciado para el Al I, lo cual indica que la velocidad de las especies

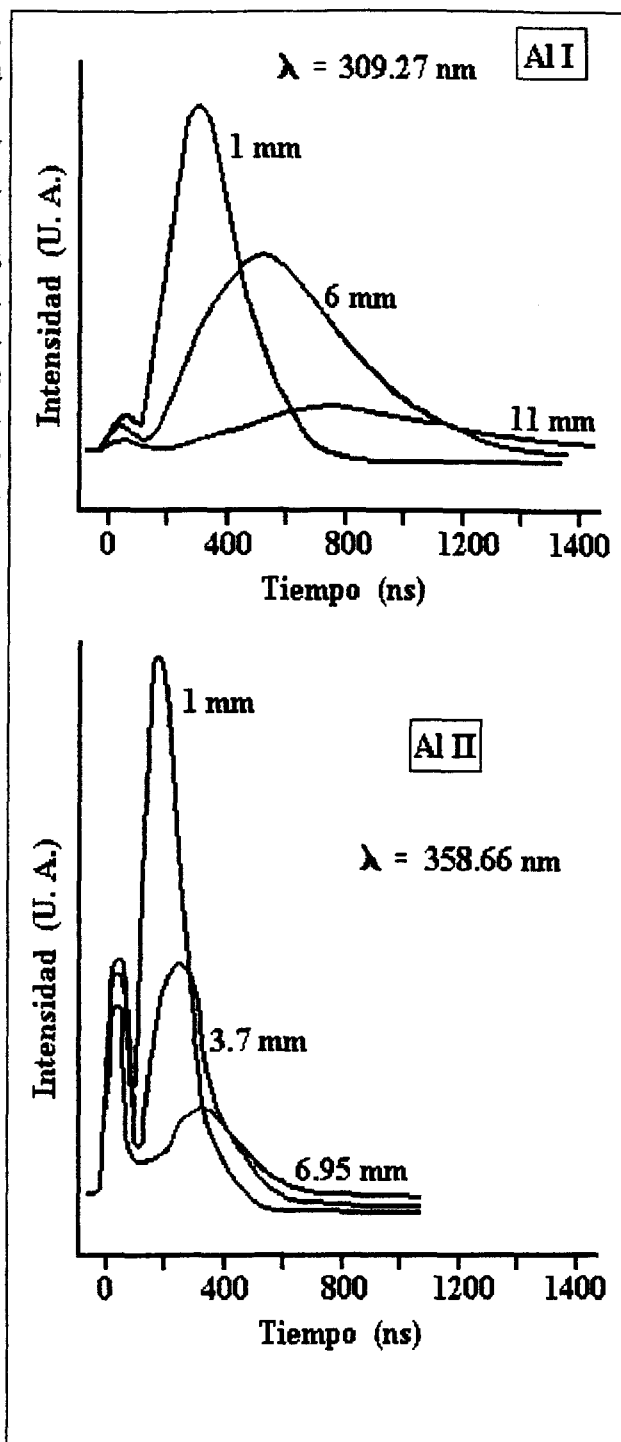


Figura 3.22 Evolución temporal de las líneas $\lambda = 309.27$ nm del Al I y $\lambda = 358.66$ nm del Al II, a diferentes distancias del blanco, con 120 mJ de pulso láser en el segundo armónico.

ionizadas es mayor que la de las neutras. La resolución temporal parece ser mayor en el Al II, lo que señala que la población de iones debe ser más compacta.

En la figura 3.23 se muestra la evolución temporal de la línea $\lambda = 396.15$ nm, correspondiente al Al I. Esta vez, se observan tres máximos, nuevamente el primero corresponde al fondo continuo. El segundo y tercer máximo son ambos emisión característica, el segundo es un "máximo rápido", como el del C II ($\lambda = 724.64$). El tercer máximo muestra un desplazamiento espacio-temporal similar a los de la figura anterior, por lo que debe corresponder al paso de los átomos emisores por el punto de observación. A menores distancias del blanco se confunden los tres máximos en uno solo muy intenso. La evolución temporal de la línea $\lambda = 394.4$ nm es muy parecida a la de $\lambda = 396.15$ nm, también presenta "máximo rápido".

En la figura 3.24 se grafica el tiempo de aparición del máximo de la emisión característica contra la posición respecto del blanco, para las cuatro líneas estudiadas. Se excluyen los "máximos rápidos". Se asocian velocidades "v" a lo largo del eje de simetría de la pluma. La diferencia de velocidades entre las especies emisoras de Al I y la de Al II es muy marcada, los iones son más rápidos. Existe una pequeña diferencia entre las velocidades de las distintas especies emisoras de Al I, los átomos que emiten a una longitud de onda $\lambda = 309.27$ nm (menor que las otras dos) son un poco más veloces y además aparecen más pronto sobre la superficie del blanco.

En la figura 3.25 se observa la evolución temporal de la línea $\lambda = 396.15$ nm a una distancia de 11 mm del blanco, se varía la energía del pulso. Para que se distinga mejor la emisión característica, se ha eliminado el fondo continuo. Se ve claramente el "máximo

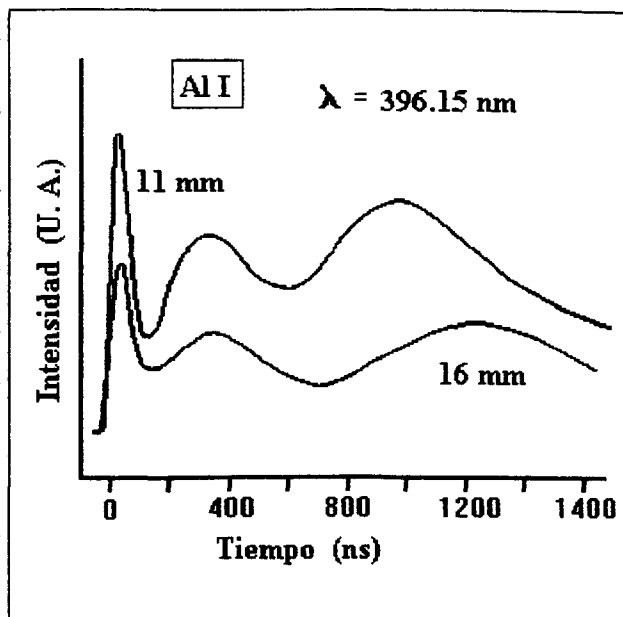


Figura 3.23 Evolución temporal de la línea $\lambda = 396.15$ nm del Al I a diferentes distancias del blanco, con 120 mJ de pulso láser en el segundo armónico.

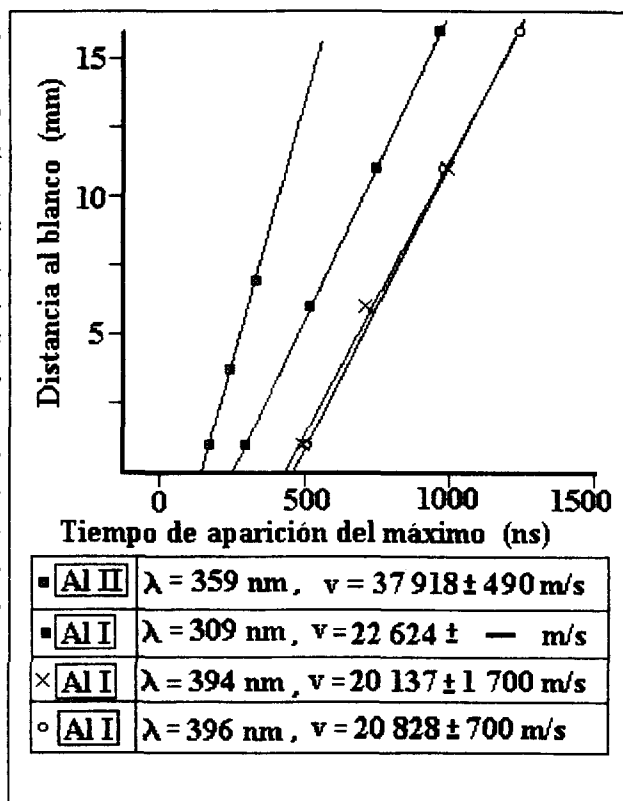


Figura 3.24 Velocidades asociadas a las distintas especies emisoras, excitando con 120 mJ de pulso láser en el segundo armónico.

rápido” y a la derecha, el que corresponde al paso de las especies emisoras por el punto de observación

Al aumentar la energía, el máximo de la derecha se desplaza a tiempos menores. Ésto revela que a mayores energías del pulso, se alcanzan mayores velocidades en la pluma. La intensidad del máximo de la derecha siempre aumenta con la energía del pulso, lo cual es consistente con el hecho de que a mayores energías se desprende más material del blanco. Sin embargo, el “máximo rápido” aumenta en intensidad hasta una cierta energía y luego parece saturarse.

A continuación se presenta una tabla con la identificación y vida media de las transiciones que se observaron en el análisis temporal [52, 53, 66].

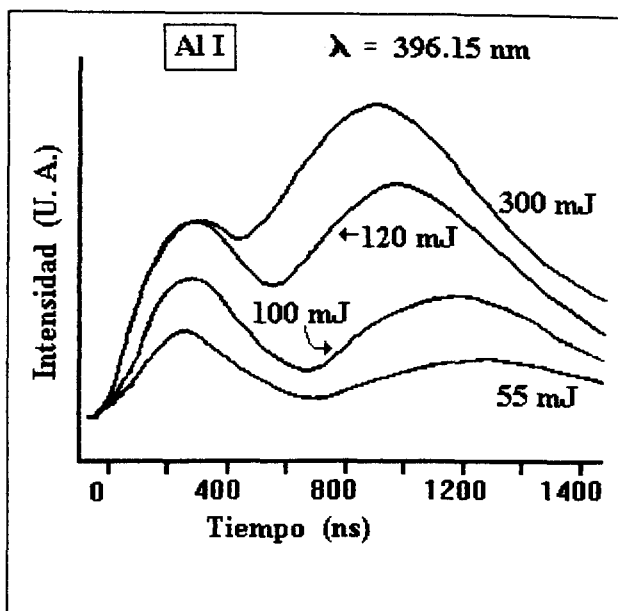


Figura 3.25 Evolución temporal de la línea $\lambda = 396.15 \text{ nm}$ del Al I, a una distancia de 11 mm del blanco, variando la energía del pulso láser en el segundo armónico.

Especie	Longitud de onda (nm)	Energías de los niveles (cm^{-1})	Transición	Vida media (ns)
Al I	309.27	112 - 32435	$3p^2P_{3/2}^{\circ} - 3d^2D_{5/2}$	83
Al II	358.66	95547 - 123421	$3d^3D_3 - 4f^3F_4^{\circ}$	6.4 o un poco menor
Al I	394.4	0 - 25348	$3p^2P_{1/2}^{\circ} - 4s^2S_{1/2}$	20
Al I	396.15	112 - 25348	$3p^2P_{3/2}^{\circ} - 4s^2S_{1/2}$	10

3.7 Selenuro de galio Ga_2Se_3

El selenuro de galio es un material cristalino del que se conoce poco. Su textura es parecida a la de la mica, mientras que su color es similar al del selenio amorfo en película delgada. El objeto de obtener películas delgadas de Ga_2Se_3 es estudiar sus propiedades ópticas no lineales y sus posibles aplicaciones.

Como blanco se usó un pequeño pedazo del cristal. Los substratos fueron nuevamente porta objetos de vidrio. Se evaporó con 120 mJ del segundo armónico. A primera vista, las películas que se depositaron resultan homogéneas, de buena calidad y libres de "salpicado". La apariencia es similar a las películas de Se aunque un poco menos rojas y más amarillentas.

3.7.1 Caracterización de las películas.

Se estudió una muestra representativa al microscopio electrónico. Las micrografías que se muestran en las figuras 3.28 muestran una película uniforme salpicada de partículas esféricas, relativamente grandes. Estas partículas a su vez están salpicadas de esferas similares mas pequeñas. Con EDS se analizó la composición de la parte uniforme de la película y también de las esferas. Como con EDS no se puede controlar con precisión la profundidad de penetración en la película, el análisis de la superficie uniforme está dominado por los componentes del substrato. Sin embargo se puede ver la abundancia relativa del selenio y el galio, hay 4.6 veces más átomos de Se que de Ga. El análisis hecho sobre las esferitas presenta menor influencia de los componentes del substrato y hay solo 1.02 veces más átomos de Se que de Ga.

Se intentó caracterizar las películas mediante espectroscopía Raman, comparando el espectro del cristal con el de las películas. Sin embargo no se pudo concluir nada concretamente.

Por otro lado se hizo espectrofotometría del cristal original y de las películas.

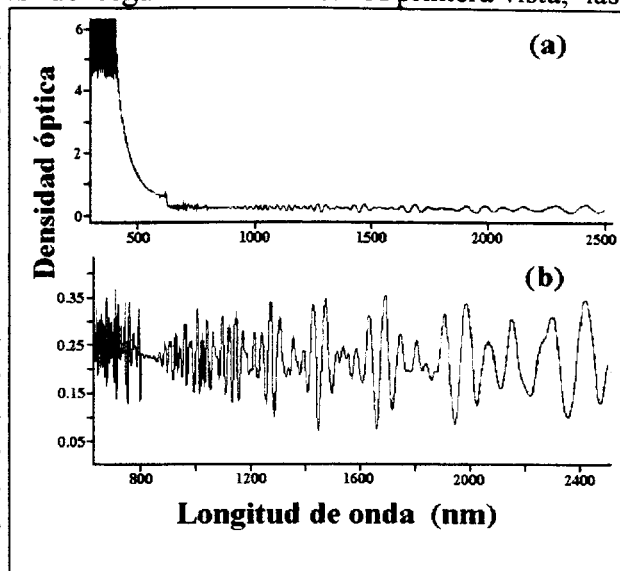


Figura 3.26 Espectro de absorción del selenuro de galio cristalino, el borde de absorción (a) y las franjas de interferencia (b).

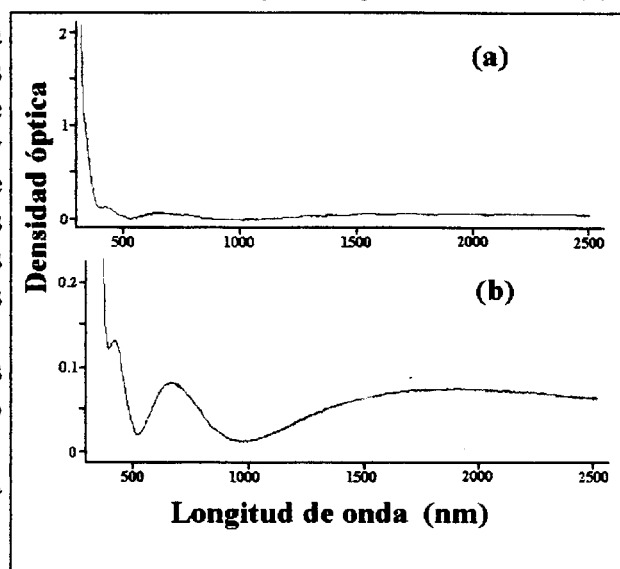
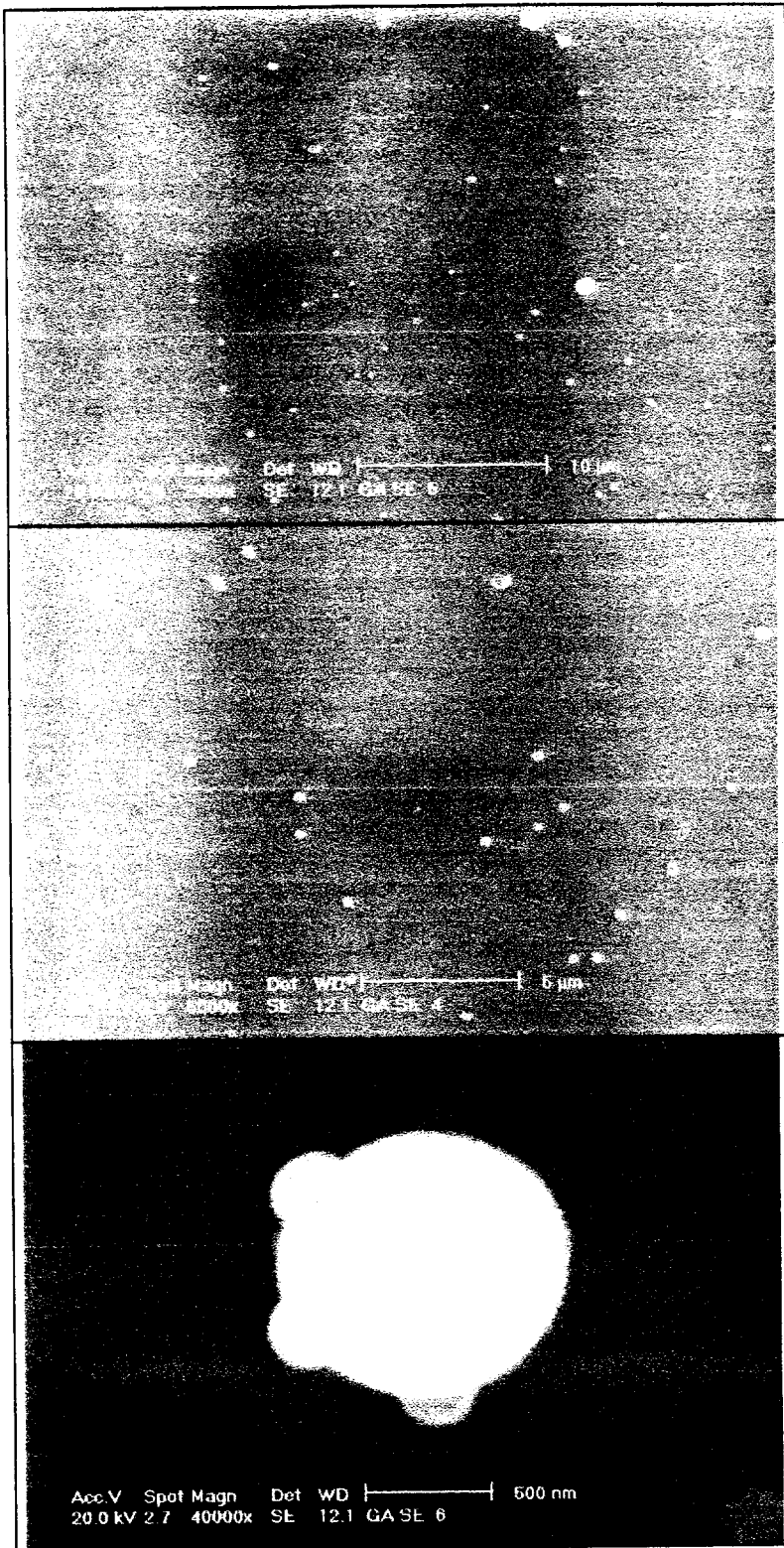


Figura 3.27 Espectro de absorción del selenuro de galio en película delgada, el borde de absorción (a) y las franjas de interferencia (b).



Figuras 3.28 Micrografías de la superficie de una película depositada durante la ablación de un blanco de GaSe, con el segundo armónico del láser y pulsos de 120 mJ. Se aprecia el efecto de “salpicado” a varias escalas.

3.7.1.1 Espectrofotometría

A pesar de la estructura laminar similar a la mica que tiene el cristal, no fue posible separar una hoja lo suficientemente delgada como para que el método interferométrico, expuesto en el capítulo anterior, permitiera calcular el índice de refracción y el grosor. De cualquier manera el espectro del cristal reveló un borde de absorción alrededor de $\lambda = 550$ nm, lo cual corresponde a una energía de 2.26 eV. Al aplicar el procedimiento descrito en el capítulo anterior para calcular la brecha de energía E_0 se advierte una falta de convergencia, lo cual es de esperarse ya que se trata de un material que no es amorfo y por lo tanto, la relación que se propone inicialmente:

$$\alpha(\omega) = (B / \hbar\omega)(\hbar\omega - E_0)^m$$

no es necesariamente válida. El procedimiento es altamente sensible a la falta de precisión en los valores medidos para $\frac{dD(\lambda)}{d\lambda}$, o a cualquier alejamiento del comportamiento esperado para la densidad óptica D como función de la longitud de onda [38]. En la figura 3.26 se presenta el espectro de absorción del selenuro de galio cristalino.

En cambio, para las películas que se obtuvieron mediante PLD, se pudieron aplicar fácilmente los métodos expuestos para calcular índice de refracción, grosor y brecha de energía. Los resultados de una muestra representativa son los siguientes:

- la brecha de energía es $E_0 = 2.88 \pm 0.079$ eV,
- el índice de refracción es $n = 1.91 \pm 0.03$ en el rango $500 \text{ nm} < \lambda < 1500 \text{ nm}$
- y el grosor es de 260 ± 7 nm

El hecho de que no hubiera problemas de convergencia al aplicar el procedimiento descrito para calcular la brecha de energía, inclina a pensar que las películas son amorfas. En la figura 3.27 se presenta el espectro de absorción de una de las películas que se obtuvieron.

La propuesta para futuros trabajos es calentar el sustrato hasta encontrar la temperatura en la que el Ga_2Se_3 crezca de forma cristalina y epitaxial. De cualquier forma, no sería poco interesante estudiar las propiedades ópticas de las películas que ya se tienen, aunque no sean Ga_2Se_3 cristalino.

3.7.2 Análisis espectral de la emisión.

En la figura 3.29 se muestra el espectro de emisión del plasma durante la ablación de un blanco de Ga_2Se_3 , a menos de 1 mm de la superficie del blanco. El intervalo $480 \text{ nm} < \lambda < 532 \text{ nm}$ se parece mucho al de la emisión del selenio puro. En cambio, el intervalo $400 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ se ve dominado totalmente por la emisión intensa de las especies del galio, estas líneas le dan una coloración azul al plasma.

Ahora se ven las líneas del Se I que no aparecieron cuando se evaporó selenio puro y siguen presentes las líneas del selenio que no se pudieron identificar entonces. Uno de los picos más intensos: $\lambda = 588.7$ nm, que no apareció durante la ablación del selenio puro, no se encontró en la tabulación [49] de ninguna de las especies atómicas del selenio o del galio. El fondo electrónico se ve intenso pero no es claro donde se localiza el máximo de esta emisión. A 1 mm del blanco, el fondo continuo de emisión parece tener un máximo cerca de $\lambda = 430$ nm, lo que corresponde a una temperatura de $6\,800$ °K.

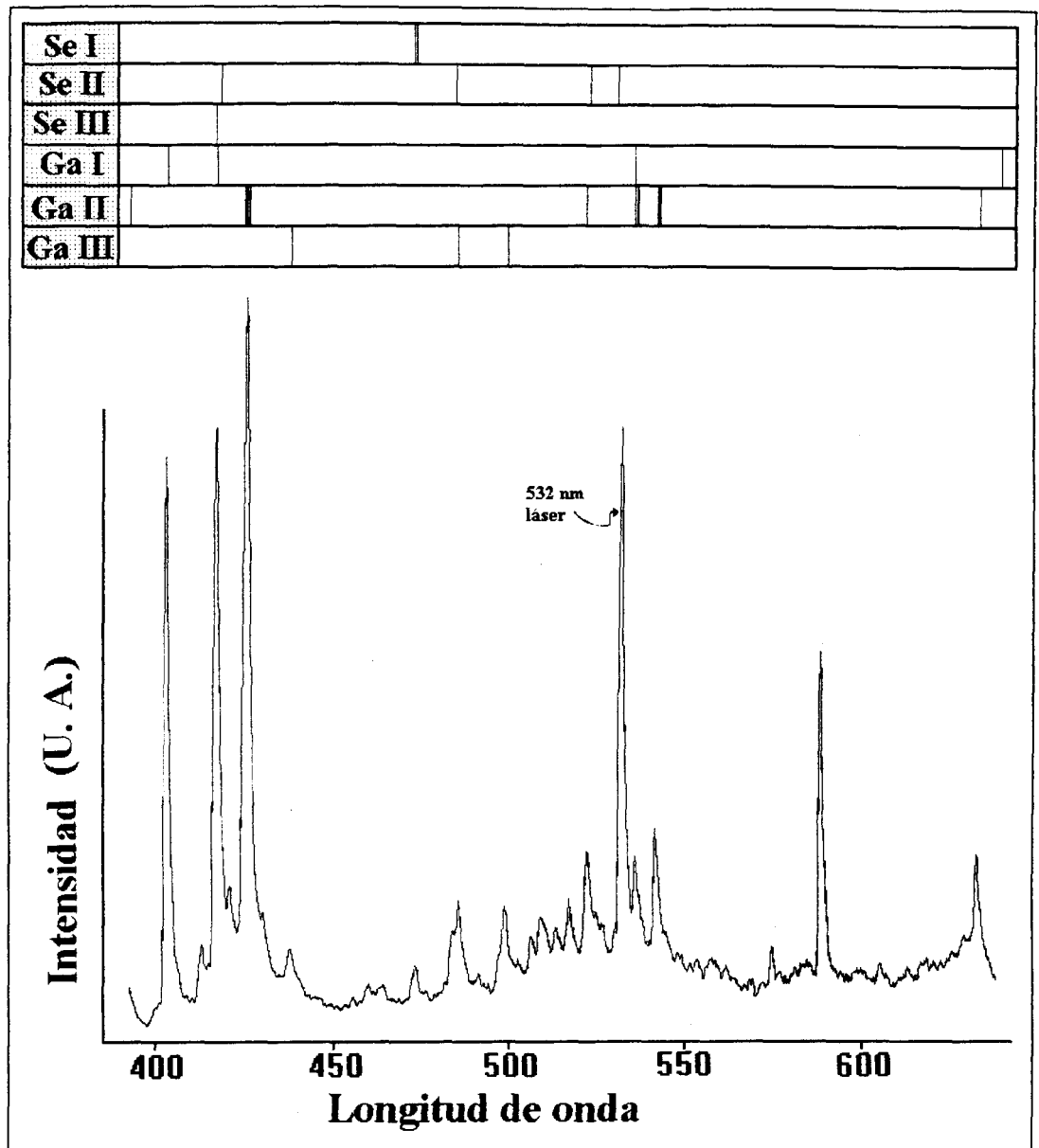


Figura 3.29, Emisión del plasma durante la ablación del Ga_2Se_3 , a menos de 1mm del blanco y con pulsos de 120 mJ. Arriba se indican las líneas intensas tabuladas para las distintas especies.

3.7.3 Análisis temporal de la emisión.

La emisión de tres líneas se estudia a diferentes distancias de la superficie del blanco para una misma energía del pulso (120 mJ del segundo armónico). También se estudia el cambio en la evolución temporal de la línea $\lambda = 417.2 \text{ nm}$ al aumentar la energía del pulso (300 mJ).

En la figura 3.30 aparece la evolución temporal de las líneas $\lambda = 417.2 \text{ nm}$ del galio atómico neutro y $\lambda = 425.58 \text{ nm}$ del galio atómico simplemente ionizado, a diferentes distancias del blanco. El cero temporal coincide con el máximo del pulso láser. Para ambos casos, en el gráfico se distinguen dos máximos, el primero aparece alrededor de los 44 ns (emisión Bremsstrahlung), independientemente de la distancia al blanco y la longitud de onda. El

segundo máximo corresponde a la emisión característica de cada especie, este máximo se desplaza temporalmente al aumentar la distancia al blanco. El desplazamiento es más pronunciado para el Ga I, lo cual vuelve a indicar que la velocidad de las especies ionizadas es mayor que la de las neutras. La resolución temporal parece ser mayor en el Ga II, lo cual nuevamente señala que la población de iones debe ser más compacta. En particular para la línea $\lambda = 417.2$ nm, la emisión Bremsstrahlung y la característica se ven un poco mezcladas, es decir, el final de la primera y el principio de la segunda se ven un poco confusos.

En la figura 3.31 se muestra la evolución temporal de la línea $\lambda = 588.7$ nm, que no fue identificada, muestra un comportamiento similar a las otras dos.

Al aumentar la energía del pulso, la confusión entre el fondo electrónico y la emisión característica para $\lambda = 417.2$ nm se convierte en otro máximo, un “máximo rápido” como se observa en la figura 3.32. Con 550 mJ de pulso láser y a 16 mm del blanco, la evolución temporal de la emisión en $\lambda = 417.2$ nm ya tiene dos máximos de emisión característica.

En la figura 3.33 se gráfica el tiempo de aparición del máximo de la emisión característica contra la posición respecto del blanco, para las tres líneas estudiadas (120 mJ de pulso láser). Se asocian velocidades “v” a lo largo del eje de simetría de la pluma. La diferencia de velocidades entre las especies emisoras de Ga I y Ga II es clara, pero no tan marcada como para las especies de Al I y Al II. En la figura 3.33 se aprecia una gran similitud en los resultados para la línea $\lambda = 417.2$ nm del Ga I y la línea no identificada. La velocidad es muy parecida y el punto de intersección de el eje temporal con las dos rectas correspondientes es muy cercano. En vista de lo anterior, se puede pensar que la línea no identificada sea una emisión no tabulada del Ga I.

A continuación se presenta una tabla con la identificación y vida media de las transiciones que se observaron en el análisis temporal [52, 67, 68].

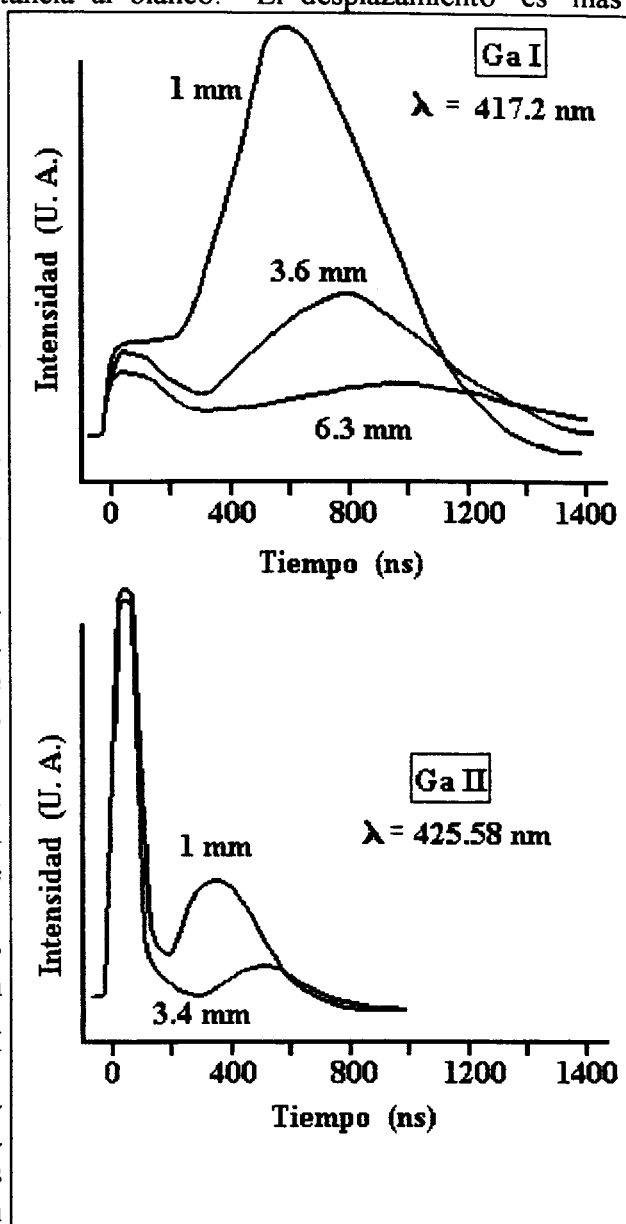


Figura 3.30 Evolución temporal de las líneas $\lambda = 417.2$ nm del Ga I y $\lambda = 425.58$ nm del Ga II, a diferentes distancias del blanco, con 120 mJ de pulso láser en el segundo armónico.

Especie	Longitud de onda (nm)	Energías de los niveles (cm^{-1})	Transición	Vida media (ns)
Ga I	417.2	826 - 24789	$4p \ ^2P_{3/2}^o - 5s \ ^2S_{1/2}$	10.9
Ga II	425.58	113841 - 137333	$4d \ ^3D_2 - 4f \ ^3F_3^o$	6 o un poco menor

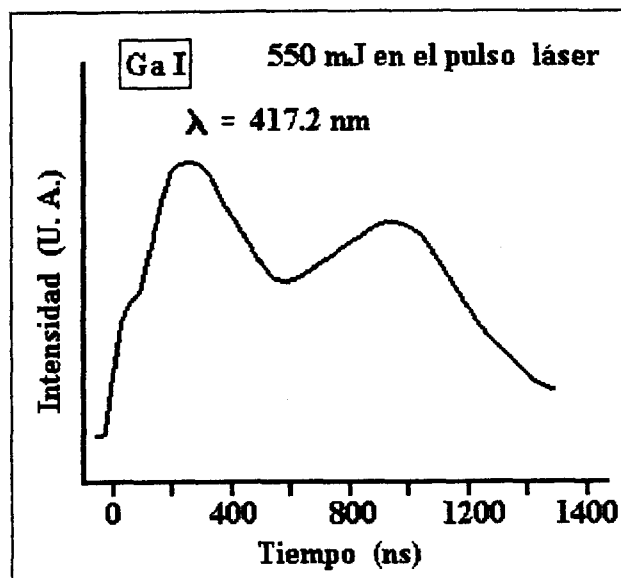


Figura 3.32, Evolución temporal de la línea $\lambda = 417.2 \text{ nm}$ del Ga I, a una distancia de 16 mm del blanco, con 550 mJ del pulso láser en el segundo armónico.

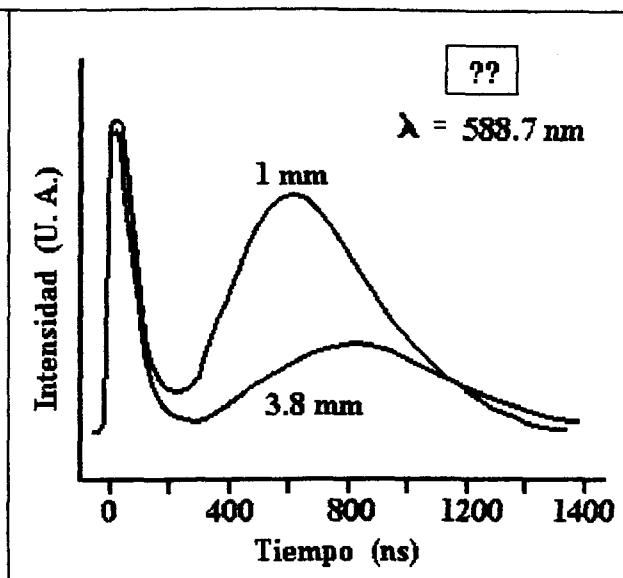


Figura 3.31, Evolución temporal de la línea $\lambda = 588.7 \text{ nm}$, no identificada, a diferentes distancias del blanco, con 120 mJ de pulso láser en el segundo armónico.

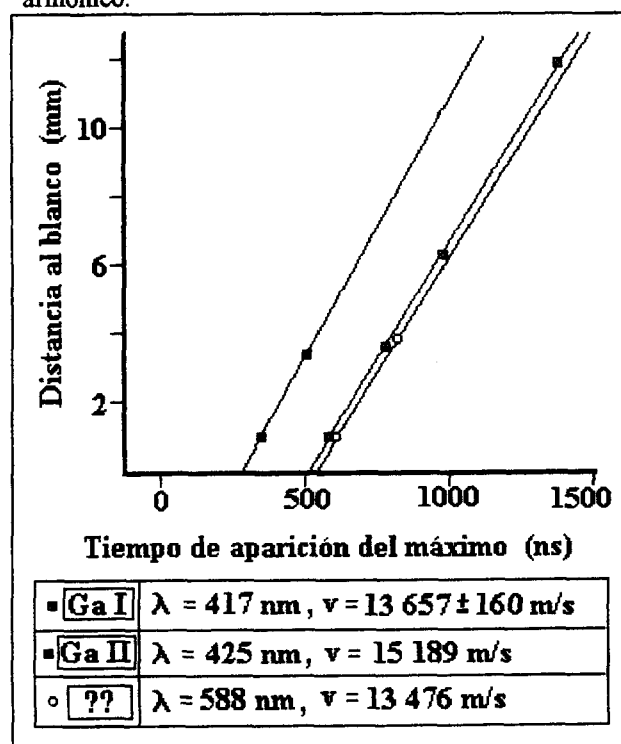


Figura 3.33, Velocidades asociadas a las distintas especies emisoras, excitando con 120 mJ de pulso láser en el segundo armónico.

3.8 Teluro de cadmio CdTe

El CdTe es un semiconductor de brecha de energía ancha. Es de particular interés para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, celdas solares y detectores de radiación infrarroja [69]. Combinado con distintas cantidades de HgTe tiene la posibilidad de variar el valor de la brecha de energía [70].

Como blanco para evaporar se usaron tabletas de alta pureza, de 2 mm de espesor y 13 mm de diámetro. Se trabajó con el láser en el segundo armónico variando la energía del pulso: 150 mJ y 550 mJ [6]. Se usaron substratos de vidrio o de arsenuro de galio AsGa.

3.8.1 Caracterización de las películas

Se realizaron análisis AES sobre la superficie de las películas, que revelaron las impurezas usuales. De cualquier manera, después de la erosión, la pureza del CdTe resultó ser muy alta. En particular, las impurezas de carbón y oxígeno son prácticamente nulas, fig. 3.34. La estequiometría resultó ser la adecuada en los depósitos [69, 6].

Se usó la técnica XRD para analizar la estructura de las películas. Se confirmó que las películas fueran policristalinas [69, 6].

3.8.2 Análisis espectral de la emisión

Los espectros muestran la superposición de picos discretos sobre un fondo de emisión. En la figura 3.35 se observan los espectros de emisión a 1,2 y 3 mm del blanco, con el láser dando 150 mJ por pulso. Casi todos los picos intensos se pudieron relacionar con las líneas tabuladas [49] del cadmio atómico neutro. Las emisiones de Cd II y Te II están opacadas por otras más intensas, o no están presentes. Hay un pico en $\lambda = 406$ nm que no se pudo identificar con ninguna emisión característica de los átomos de cadmio o telurio, está dentro del rango reportado [65] de bandas de Te_2 , pero no coincide con ninguna cabeza de banda.

La figura 3.36 muestra los espectros de emisión obtenidos bajo una mayor energía del láser, 550 mJ. El fondo continuo aparece más intenso, al aumentar la distancia del blanco, el máximo del fondo se desplaza hacia longitudes de onda mayores, o sea menores temperaturas. Las líneas se ven muy ensanchadas. Dos líneas del Cd II se ven ahora y el pico no identificado

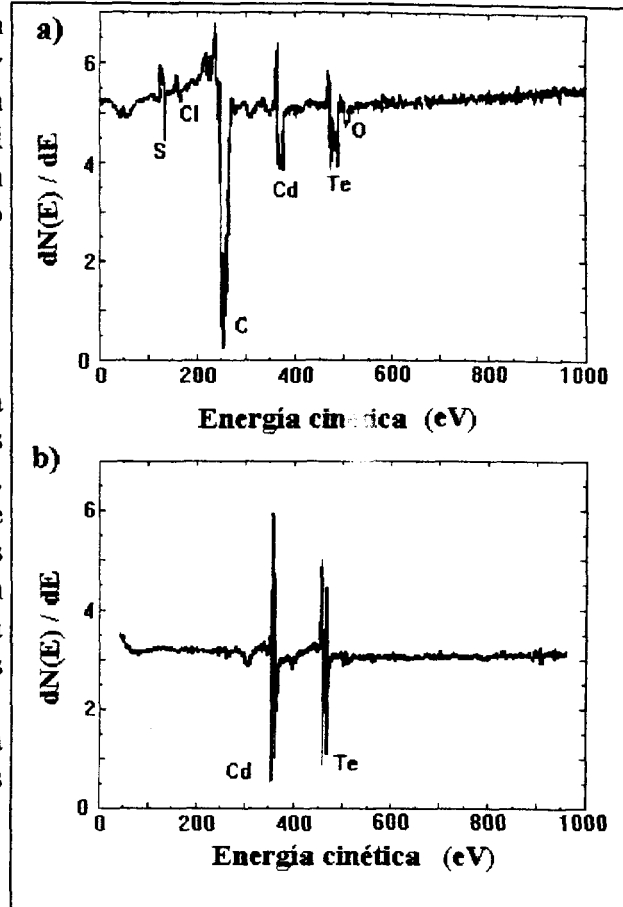
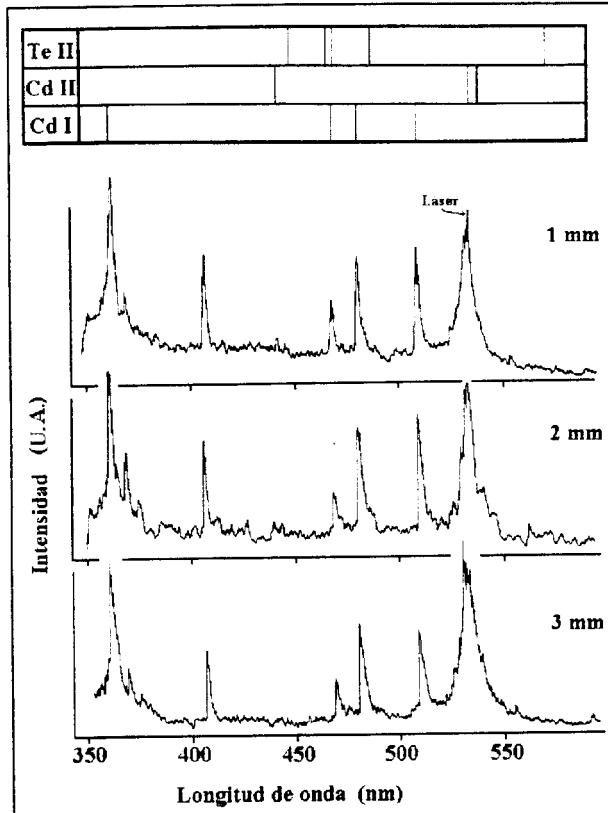
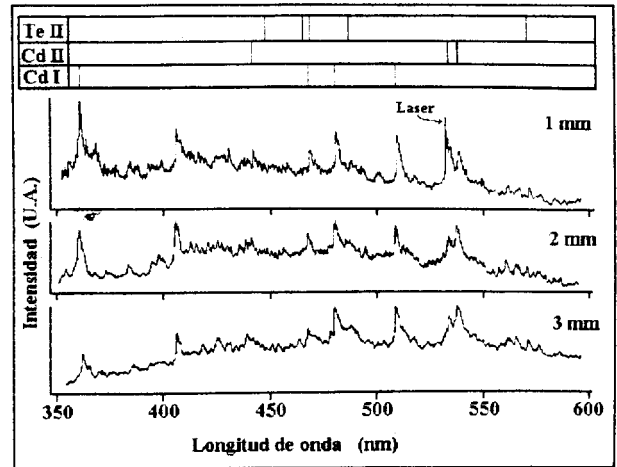
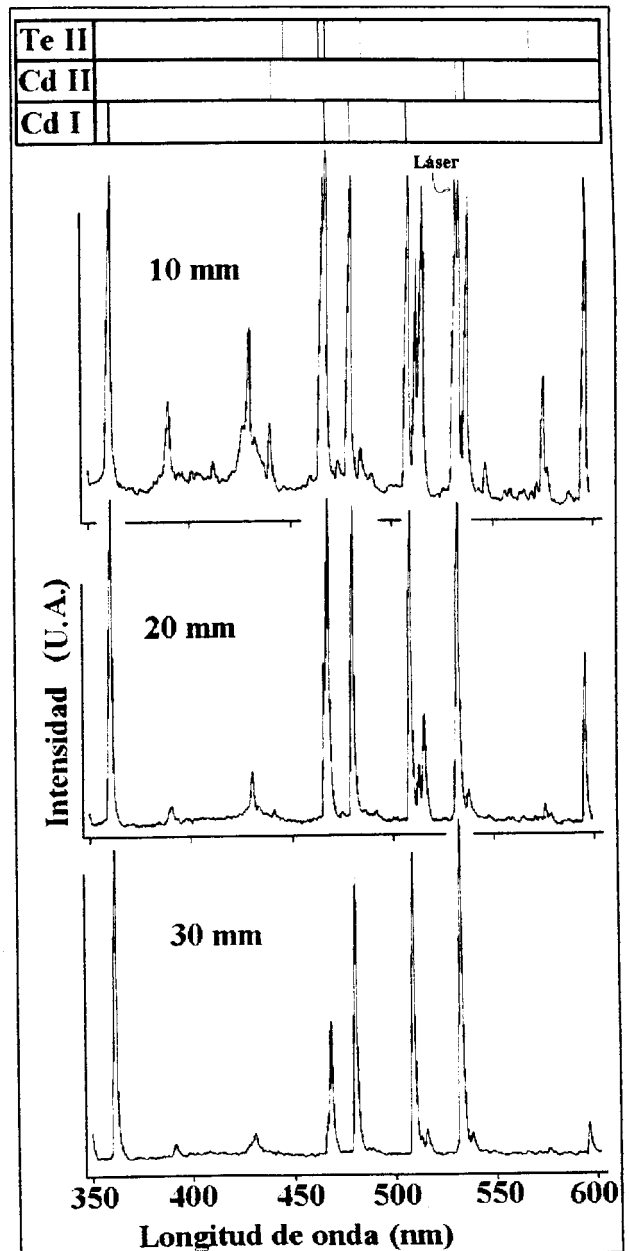


Figura 3.34, Ref. [69, 6] Espectros Auger antes (a) y después (b) de la erosión.

Figura 3.36, Ref. [6] Emisión del plasma durante la ablación de un blanco de CdTe, a diferentes distancias del blanco (1, 2 y 3 mm). Excitando con 550 mJ del segundo armónico.



↑ **Figura 3.35, Ref. [6]** Emisión del plasma durante la ablación de un blanco de CdTe, a diferentes distancias del blanco (1, 2 y 3 mm). Excitando con 150 mJ del segundo armónico.



→ **Figura 3.37, Ref. [6]** Emisión del plasma durante la ablación de un blanco de CdTe, a diferentes distancias del blanco (10, 20 y 30 mm). Excitando con 550 mJ del segundo armónico.

$\lambda = 406 \text{ nm}$ sigue presente. A más grandes energías del pulso, mayor es el grado de ionización. Las temperaturas del plasma calculadas con el fondo continuo de emisión son: 7 209, 7 050 y 6837 °K, para 1, 2 y 3 mm del blanco respectivamente, con 550 mJ en el pulso.

A distancias del orden de 10 mm del blanco, se pierde el fondo continuo de emisión. Aparecen nuevas líneas de emisión de varias especies y las otras se ven más agudas, fig. 3.37. El pico en $\lambda = 406 \text{ nm}$ que no había sido identificado desaparece, pero ahora tenemos otros que tampoco se identifican con líneas tabuladas del Te o Cd atómicos. Mientras la emisión de los iones se apaga con la distancia, las líneas del Cd I siguen siendo intensas.

3.8.3 Análisis temporal de la emisión

En la figura 3.38 se muestran dos gráficas casi tal cual las imprime el osciloscopio digital, se presenta la evolución temporal de la emisión de la línea $\lambda = 468 \text{ nm}$ (Cd I). El primer máximo agudo corresponde a la emisión Bremsstrahlung, el segundo máximo es característico del Cd. I.

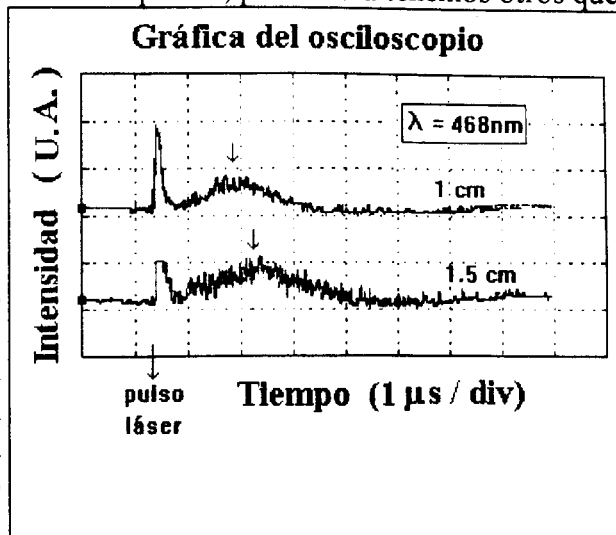


Figura 3.38, Ref. [6] Gráfica de osciloscopio donde se observa la evolución temporal de la emisión $\lambda = 468 \text{ nm}$. A dos distancias del blanco. Excitando con 550 mJ del segundo armónico.

A continuación se presenta una tabla con la identificación y vida media de algunas de las transiciones observadas en el plasma [71, 72].

Especie	Longitud de onda (nm)	Energía del nivel superior (cm^{-1})	Transición	Vida media (ns)
Cd I	361.05	59516	$5p^3P_2^{\circ} - 5d^3D_3$	7.69
Cd I	361.29	59498	$5p^3P_2^{\circ} - 5d^3D_2$	28.57
Cd I	467.81	51484	$5p^3P_0^{\circ} - 6s^3S_1$	76.92
Cd I	479.99	51484	$5p^3P_1^{\circ} - 6s^3S_1$	24.39
Cd I	508.58	51484	$5p^3P_2^{\circ} - 6s^3S_1$	17.86
Cd II	441.56	69259	$5p^2P_{1/2} - a^2D_{2/2}$	714.29

CAPÍTULO IV
DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

4.1 Comentarios sobre la calidad de las películas

En este trabajo se hizo ablación sobre metales, aislantes y semiconductores, se depositaron sustancias elementales y compuestos de hasta 3 elementos, cristalinos y amorfos. Con algunos materiales la evaporación fue congruente, con otros no.

4.1.1 Grafito

En el caso del grafito se obtuvieron películas no cristalinas, para analizar mejor el grado de ordenamiento y el tipo de enlaces químicos se requiere caracterizar más a fondo las muestras. Muy probablemente hay enlaces sp^3 en las capas depositadas, como se reporta en publicaciones anteriores sobre experimentos similares [48, 73]. La longitud de onda del láser no parece afectar el resultado, el parámetro más importante es la intensidad pico que se alcance. Manejar temperaturas más altas en el sustrato podría favorecer la cristalinidad, pero entonces las películas pueden resultar más parecidas al grafito que al diamante. Por otro lado, buscar un sustrato afín a la cristalización del diamante puede mejorar el resultado.

4.1.2 Selenio

Las películas de selenio presentaron salpicado en mayor o menor grado. Para las que se depositaron con la línea fundamental, las gotitas eran abundantes y grandes. Las películas que se obtuvieron con el segundo armónico presentaron mucho menos gotitas y mucho más pequeñas. Esto puede deberse a que la longitud de penetración de la línea fundamental es mayor que la del segundo armónico [27], o a que se favorecen los procesos no térmicos a menores longitudes de onda. La calidad de las películas evaporadas con el segundo armónico fue suficientemente buena como para poder aprovecharlas en estudios de óptica no lineal (generación de fase conjugada). Fuera del salpicado, la superficie de las películas fue uniforme, sin rugosidades.

El índice de refracción calculado mediante espectrofotometría es menor para las películas fabricadas con PLD que para las evaporadas térmicamente. Ésto es contrario a lo que se espera ya que las películas crecidas con PLD debieran ser más compactas y densas. Lo más probable el esparcimiento producido por el salpicado sea el responsable de un pequeño error en los resultados. El esparcimiento de luz tiende a disminuir el valor calculado del índice de refracción mediante espectrofotometría, ya que hace los máximos y mínimos de interferencia menos pronunciados.

4.1.3 Óxido de Itrio con Terbio y Cloro $Y_2O_3:Tb, Cl$

Para conservar el grado de oxidación adecuado en la película, hubo que enriquecer el ambiente de depósito con oxígeno. Aunque la estequiometría de las películas no fue la misma que la del blanco, aún con oxígeno en la cámara, éstas resultaron fluorescentes.

El crecimiento no fue epitaxial, es posible que ampliando el rango de temperaturas del sustrato se pueda encontrar la condición adecuada para este tipo de crecimiento. Las capas depositadas resultaron granuladas y muy porosas, aparentemente lo fueron más cuanto mayor

fue la presión de O_2 . Esto puede indicar que sea la condensación por sobre saturación [27], antes de alcanzar el sustrato, la responsable de las rugosidades en la película. Una superficie granulosa también puede ser consecuencia de una mayor tensión superficial del material con mejor grado de oxidación.

Irradiando con longitudes de onda más cortas que la línea fundamental no se lograron tasas de depósito convenientes debido a que no se puede alcanzar la suficiente energía por pulso. Esta condición también afectó a los experimentos con BSO, aluminio y CdTe.

4.1.4 Oxido de bismuto con silicio $Bi_{12}SiO_{20}$

También hizo falta oxígeno en la cámara para lograr el grado de oxidación adecuado. El mismo tipo de efectos de condensación puede estar ocasionando la rugosidad en la superficie de las películas de BSO. Además el blanco no es muy compacto y el salpicado es considerable.

4.1.5 Aluminio

La mala calidad de las películas se debe a un vacío deficiente combinado con una tasa de depósito demasiado baja.

4.1.6 Selenuro de galio Ga_2Se_3

La evaporación no fue congruente, la parte homogénea de la película fue más rica en selenio mientras que el salpicado fue rico en galio. No se probó evaporar con luz ultravioleta, es muy probable que la congruencia mejore, ya que se favorecerían mecanismos foto-químicos en la ablación.

4.1.7 Teluro de Cadmio CdTe

La evaporación fue congruente y la estequiometría del blanco se respetó perfectamente en la película. Las capas depositadas resultaron policristalinas, esto probablemente debido a que el sustrato se mantuvo a temperatura ambiente. Variando la temperatura y composición del sustrato se pueden buscar las condiciones para el crecimiento epitaxial.

4.2 El estudio de la cinética del plasma mediante espectroscopía de emisión

4.2.1 La emisión prolongada de luz

Generalmente durante experimentos de estimulación óptica, en el momento que se retira la fuente intensa, la emisión del material queda a merced de los tiempos de relajación de los niveles excitados. Quien está familiarizado con estos experimentos, intuitivamente espera que los periodos de emisión sean del orden de las vidas medias de los estados excitados.

Cabe notar que los tiempos de vida de las distintas transiciones que se han estudiado en el plasma producido durante la ablación láser son del orden de decenas de nanosegundos. Las

especies siguen radiando por varios microsegundos después del pulso, eso significa que hay re-excitación a todo lo largo de la expansión, que es de algunos centímetros.

La fuente láser no solo ha excitado a la corteza electrónica de los átomos, sino que ha roto enlaces, arrancado electrones y llevado al material irradiado a una situación generalizada de altas energías, en lenguaje termodinámico: ha elevado la temperatura notablemente e inducido cambios de estado. La interacción electromagnética entre las partículas cargadas que se mueven en el plasma y las colisiones entre las partículas en general, deben de ser capaces de re-excitar a una buena parte de las especies en el estado base, para poder explicar el hecho de que la pluma luminosa típica de PLD dura mucho más allá de las vidas medias, y también que del pulso láser mismo.

Para poder observar fluorescencia posterior en el plasma se requieren colisiones como impactos electrónicos y recombinación de tres cuerpos [19], sin embargo más allá de ~ 5 mm del blanco el plasma ha entrado en un régimen libre [19, 20]. Las interacciones de re-excitación se pueden generar por microturbulencias causadas por fuerzas de Coulomb locales [19].

4.2.2 La velocidad de las partículas neutras

Según lo discutido en el primer capítulo, la velocidad de expansión del plasma debe depender de la masa de las partículas y la temperatura. A continuación se presenta una tabla con los datos obtenidos experimentalmente para especies neutras de C, Al, Ga, y Cd.

Línea observada en nm	Etiqueta en fig. 3.2	Especie atómica	Temperatura del plasma* en °K	Masa en u.a.m.	Velocidad en 10 ⁴ m/s
833.51	□	C I	7 350 **	12.01	4
309.27	■	Al I	6 918	26.98	2.26
394.4	△	Al I	6 918	26.98	2.01
396.15	×	Al I	6 918	26.98	2.08
417.2	○	Ga I	6 800	69.72	1.37
467.81	●	Cd I	7 209	112.4	1.12

* Obtenida de la emisión Bremsstrahlung, con la ley de Wien

** Puede ser mayor

En la figura 4.1 se grafican los resultados experimentales de v contra $\sqrt{T/m}$ y la recta calculada correspondiente a :

$$u = \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right) \left(\frac{\gamma k T}{m} \right)^{1/2}, \quad (\text{Ec. 4.1})$$

donde $\gamma = 1.22$ se considera constante y la misma para todos los casos. Las velocidades medidas con espectroscopía de emisión en resolución espacio-temporal se ajustan muy bien a la predicción teórica, excepto por las dos especies del aluminio neutro que presentan “máximo rápido”, que parecen ligeramente más lentas.

El valor de $\gamma = 1.22$ se obtuvo mediante

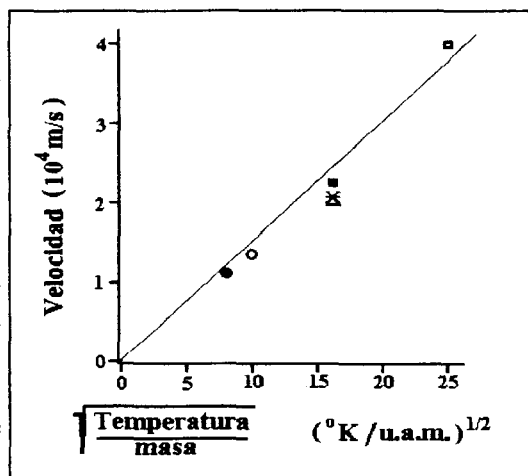


Figura 4.1, gráfica de los resultados experimentales de v contra $\sqrt{T/m}$ y la recta calculada.

mínimos cuadrados. Este valor corresponde teóricamente a un gas ideal de moléculas iguales con 6 grados de libertad interna. Este valor también coincide una buena aproximación tomando en cuenta procesos de ionización, disociación y relativamente altas temperaturas [20]. En realidad el plasma dista de ser un gas ideal, pues es una mezcla de diferentes cosas y principalmente por que hay una gran proporción de partículas cargadas que tienen gran interacción entre sí.

Las velocidades y temperaturas se ajustan muy bien a la Ec. 4.1, correspondiente al modelo de expansión adiabática del plasma.

4.2.3 La velocidad de los iones

Las velocidades de los iones medidas durante la ablación de blancos de grafito, aluminio y selenuro de galio son perceptiblemente mas grandes que las de los átomos neutros correspondientes. Es de esperarse que las velocidades de los iones no se ajusten a la Ec. 4.1 ya que dicha ecuación se obtuvo considerando solo especies neutras [19, 13, 20].

Una forma de explicar las altas velocidades de los iones en el plasma es el modelo “aceleración por carga-espacio” [19]. Los electrones son mucho más móviles que los iones y átomos neutros, pero no escapan del plasma denso inicial, debido al intenso campo eléctrico producido por ellos mismos al alejarse colectivamente apenas un poco de los iones. La atracción coulombiana de los electrones que casi escapan a la frontera de la pluma sobre los iones, acelera a los iones de acuerdo a su relación carga-masa. Otro factor que puede estar influyendo, es que los iones producidos antes de que termine el pulso láser son capaces de absorber mejor la luz que los átomos neutros y ello se traduce en una más alta energía cinética de los iones [14].

Aunque siempre perceptible, la diferencia de velocidades entre neutros y iones no es igual para los tres casos C, Al y Ga. En el caso del aluminio la diferencia es muchísimo más pronunciada. Ésto puede deberse a que se está evaporando un blanco metálico, desprender electrones de un sólido metálico con luz es relativamente fácil y a ellos se les atribuye el incremento de velocidad en los iones, según el modelo “aceleración por carga-espacio”.

4.2.4 El tiempo durante el cual se libera material del blanco.

Estudiando las gráficas del tiempo de aparición del máximo correspondiente a la emisión característica contra la posición respecto del blanco, para todas las distintas líneas estudiadas, las intersecciones de las rectas ajustadas con el eje del tiempo sugieren que la eyección de especies se prolonga durante varios cientos de nanosegundos (aunque el pulso láser solo dura 35 ns). Además, aparentemente las distintas especies se liberan del blanco a diferentes tiempos. Las especies que corresponden a mayores energías de excitación parecen ser eyectadas primero y ser más rápidas. Conforme se disipa la energía que aportó el láser, la temperatura desciende y las especies que se evaporan ya no alcanzan el mismo grado de excitación, ni velocidades tan altas.

Los tiempos típicos en los que se libera material del blanco reportados son del orden del doble que la duración del pulso láser [74]. Cientos de nanosegundos es algo más de lo

esperado, aunque durante una ebullición explosiva, ocasionada por un pulso láser de nanosegundos, debe poderse detectar vapor liberándose hasta ~500ns [14].

4.2.5 El “máximo rápido”

En la evolución temporal de algunas especies emisoras del plasma, se nota un comportamiento dividido. En estos casos se presentan aparentemente dos grupos de partículas de la misma especie con velocidades distintas. La presencia de un grupo rápido, puede resultar de la recombinación de átomos con un grado mayor de ionización y por lo tanto más veloces [19]. Sin embargo, las velocidades de los grupos rápidos parecen ser mayores que las de las correspondientes especies ionizadas. De hecho, en la mayor parte de los casos estas velocidades parecen tan grandes, que la resolución temporal no es suficiente para determinarlas.

La presencia del “máximo rápido” y el hecho de que aparece al mismo tiempo, independientemente de la distancia del punto de observación al blanco, podría explicarse suponiendo que en realidad se trata de luz esparcida. Si se produce un destello muy intenso de luz, aunque sea en un sitio distinto al punto de observación elegido con la lente, la luz esparcida puede ser lo suficientemente intensa como para ser observada. Esto se puede probar fácilmente sintonizando el espectrómetro con la línea del láser y observando a una distancia de varios centímetros del blanco, lejos del haz. La luz láser esparcida que recoge la lente se observa con gran claridad en el osciloscopio, sin necesidad de abusar de la sensibilidad de los aparatos.

¿Qué podría provocar un destello de luz posterior al pulso láser, suficientemente intenso y que se vea solo en algunas transiciones atómicas?

Se sabe que el plasma producido por un pulso láser intenso suele tener una proporción alta de iones en comparación a la que se espera para un equilibrio termodinámico, dada su temperatura [19]. Tendiendo al equilibrio justo después del pulso, en el plasma recién creado deben abundar los eventos de recombinación.

Para un gas en ET (equilibrio termodinámico), la ecuación de Saha dice que la relación entre cantidades de átomos simplemente ionizados y átomos neutros está descrita por [19]:

$$\frac{n_i}{n_n} = 2.4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/KT}$$

Donde n_i y n_n son las densidades de iones y neutros en m^{-3} , U_i es el potencial de ionización. La densidad total n_t sería $n_t = n_i + n_n$. En la figura 4.2 a se presenta una gráfica de temperatura contra fracción de iones n_i / n_t calculada para el aluminio en ET, que tiene un potencial de ionización U_i de 5.98 eV. Se toma la densidad total $n_t = 3.06 \times 10^{23}$ part./ m^3 . En la figura 4.2 b se ilustra la dependencia de $\frac{\partial}{\partial T}(n_i / n_t)$ con la temperatura.

Al comenzar la expansión adiabática de los gases, parte de la energía térmica se traduce rápidamente en energía cinética del flujo gaseodinámico. En un rango de distancias pequeño, la temperatura habrá descendido considerablemente. Ésto también debe propiciar la recombinación de iones, especialmente cuando se está cerca de la temperatura del máximo en

$\frac{\partial}{\partial T}(n_i/n_t)$. Si se retoma el caso del aluminio en ET, con una temperatura inicial $T_0 \sim 8\,000\text{ °K}$, se considera una razón de temperaturas $T/T_0 = 0.37$ [13] y una razón de densidades $\rho/\rho_0 \sim 0.25$, resulta que la fracción de iones disminuye del 40 % a menos del 1%. Esto puede indicar que en el primer milímetro de la expansión, donde la interacción es grande, una gran porción de iones se está recombinando.

Después de recombinarse, el átomo puede quedar en algún estado excitado y posteriormente emitir. De hecho, es posible que se esté presentando inversión de población en algunas transiciones atómicas gracias a una recombinación súbita, en cuyo caso la emisión podría darse de manera estimulada. El desprendimiento considerable de material se prolonga por espacio de $\sim 300\text{ ns}$, el bombeo por recombinación podría estar sucediendo a lo largo de todo este período.

Las energías de ionización del aluminio y el galio se parecen, sin embargo la energía de ionización del carbono es alta ($U_i = 11.26\text{ eV}$) y la energía de segunda ionización es aún mayor ($U_i = 24.38\text{ eV}$). Por la intensidad con que observan las líneas de emisión de los iones de carbono en el plasma, es claro que la abundancia de las especies ionizadas es mayor a la calculada con la ecuación de Saha, correspondiente en al ET ($n_i/n_t \sim 0.01$). Después del pulso láser, si el desequilibrio que se generó es muy grande, es decir, si la diferencia entre la fracción ionizada en el ET y

la real $\Delta = \frac{n_{i\text{ real}} - n_{i\text{ ET}}}{n_t}$ es muy grande y además la interacción entre iones y electrones es frecuente, se favorecerán mucho los eventos de recombinación.

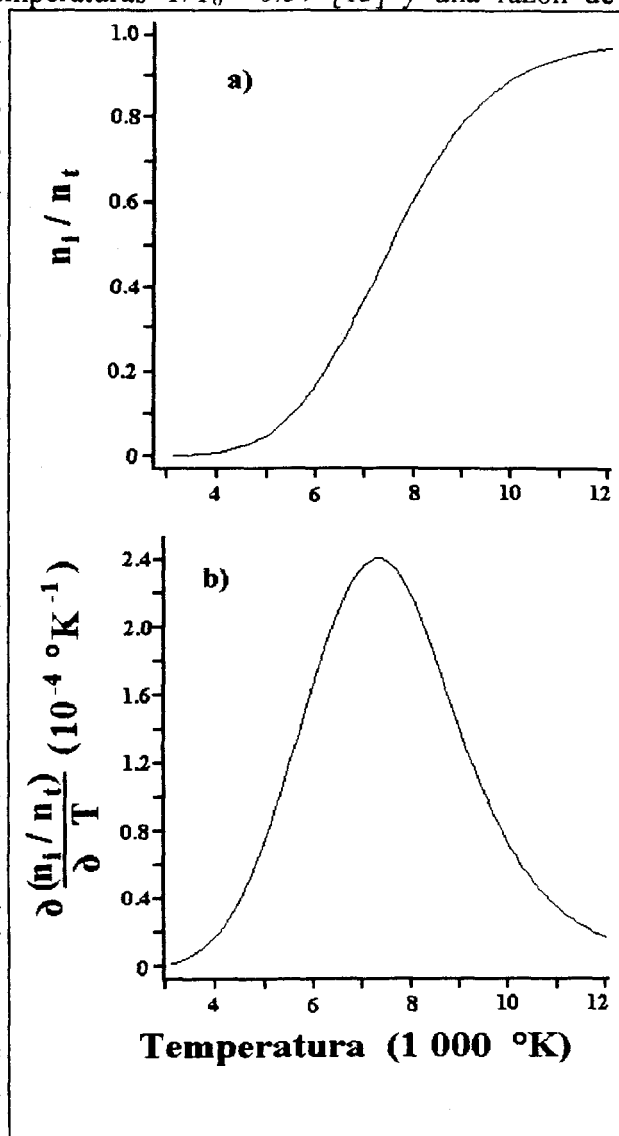


Figura 4.2 Gráfica de la dependencia en la temperatura de la fracción ionizada **a)** y la derivada de la fracción ionizada **b)**, en el equilibrio termodinámico. Se toman como datos los del aluminio $n_t = 3.06 \times 10^{23}\text{ part./m}^3$ y $U_i = 5.98\text{ eV}$.

4.2.6 El efecto de la longitud de onda del láser sobre el blanco de selenio.

Cuando se evapora un blanco de selenio con la línea fundamental del láser la emisión blanca es especialmente intensa y las líneas características casi no se distinguen. Ésto puede ser consecuencia de que el infrarrojo tiene mayor penetración en el blanco ($\alpha < 10\text{ cm}^{-1}$ [74]),

haciendo que la energía luminosa del láser llegue a mayor cantidad de materia, pero que las temperaturas alcanzadas por ese material afectado sean menores. Se libera mucho más material y la emisión de luz es más intensa pero menos “caliente”. Por otro lado, en el rango estudiado ninguna de las líneas de emisión características del selenio es realmente intensa.

La mayor penetración del infrarrojo también podría explicar las tasas tan altas de depósito que se obtienen con la línea fundamental del láser.

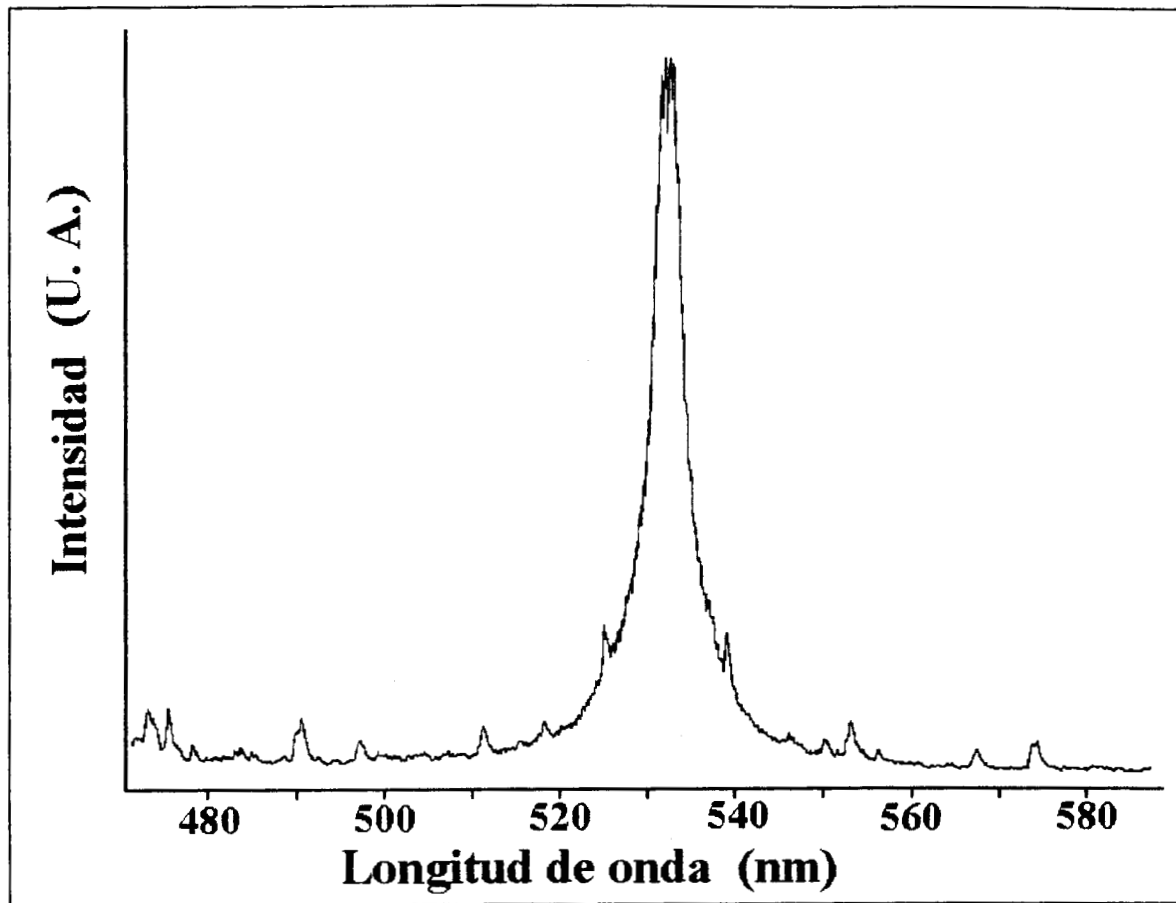
4.2.7 Reacción con el gas de la cámara

El gran aumento en la intensidad relativa de la banda de emisión del YO cerca de los 600 nm al permitir la entrada de oxígeno a la cámara, deja claro que debe darse una reacción de formación de YO al nivel de la pluma, cerca del blanco. También es interesante comparar el cambio en la intensidad de las líneas del itrio atómico neutro YI con el cambio en la intensidad de las líneas del ion YII, al introducir oxígeno en la cámara. Aunque la intensidad de toda la emisión aumenta, las líneas del YI se ven comparativamente más pequeñas con oxígeno que al vacío. Es sabido que un ambiente gaseoso en la cámara disminuye la cantidad de iones que llegan al sustrato [22], en el caso del óxido de itrio la intensidad observada de las líneas de emisión parecerían indicar que no se afecta tanto la presencia de los iones como la de los neutros. Lo que puede estar pasando es que el oxígeno, que juega el papel de anión en los enlaces iónicos, muestra más avidez por reaccionar con átomos que tengan todos sus electrones, con los neutros.

En el caso del BSO no se observa claramente ninguna banda del BiO y las líneas de emisión que disminuyen su intensidad relativa al introducir oxígeno en la cámara, son las de los iones de bismuto. Es posible que la formación de BiO se de a menores temperaturas, ya lejos del blanco, quizás sobre el sustrato mismo.

APÉNDICES

APÉNDICE B



Efectos especiales en la rejilla de difracción cuando una luz monocromada muy intensa la ilumina (fantasmas). En este caso se muestra el efecto producido con el segundo armónico del láser. Pueden ser plasmones de superficie los responsables de éste fenómeno [75].

APÉNDICE C

Material	Substrato	Fechas de la evaporación	λ del láser en nm	Temperatura del substrato	Presión, vacío= 10 ⁻⁵ Torr	Espectroscopia del plasma		Caracterización de la película				
						Análisis espectral	Análisis temporal	En la UAM-I		Fuera de la UAM-I		
								Espectrofotometría	XRD	Espectroscopia Raman	Técnicas varias	

Material	Substrato	Fechas de la evaporación	λ del láser en nm	Temperatura del substrato	Presión, vacío = 10^{-5} Torr	Espectroscopia del plasma		Caracterización de la película				
						Análisis espectral	Análisis temporal	En la UAM-I		Fuera de la UAM-I		
								Espectrofotometría	XRD	Espectroscopia Raman	Técnicas varias	

APÉNDICE D

MATERIAL	NOMBRES DE LOS QUE PARTICIPARON EN LAS EVAPORACIONES. (Hasta noviembre de 1996)
Grafito C	Ernesto Jiménez, Ruth Diamant.
Oxido de titanio TiO₂	Ernesto Jiménez, Luis Ponce.
Selenio Se	Ernesto Jiménez, Ruth Diamant, Angélica Sánchez, Julián Viveros, Pedro Quistián.
Teluro de cadmio CdTe	Luis Ponce, Ruth Diamant, Angélica Sánchez.
Sulfuro de Molibdeno MoS₂	Luis Ponce, Ruth Diamant, Angélica Sánchez.
Selenuro de galio GaSe	Luis Ponce, Ruth Diamant, Angélica Sánchez.
Oxido de estaño SnO₂	Luis Ponce
Aluminio Al	Ruth Diamant, Angélica Sánchez.
Alúmina con carbón Al₂O₃:C	Ruth Diamant, Nacho Camarillo.
Oxido de itrio con terbio Y₂O₃:Tb	Juan Carlos Alonso, Ruth Diamant, Angélica Sánchez.
Sulfuro de hierro FeS	Juan Carlos Alonso, Ruth Diamant.
Oxido de bismuto con Silicio Bi₁₂SiO₂₀	Juan Carlos Alonso, Ruth Diamant, Angélica Sánchez, Luis Escobar.
Oxido de bismuto con germanio Bi₁₂GeO₂₀	Juan Carlos Alonso, Ruth Diamant.
Bismuto Bi	Luis y Teresa Ponce, Julián Viveros, Pedro Quistián.
Oxido de molibdeno MoO₃	Emmanuel Haro, Ruth Diamant.
Oxido de tungsteno WO₃	Emmanuel Haro, Ruth Diamant.

MATERIAL	NOMBRES DE LOS QUE PARTICIPARON EN LAS EVAPORACIONES.

MATERIAL	NOMBRES DE LOS QUE PARTICIPARON EN LAS EVAPORACIONES.

Referencias

1. F. Bunshah Rointan, *Deposition Technologies: An Overview*, notas del curso "Deposition Technologies and Applications" impartido en la Universidad de California, Los Angeles, CA, Junio 16-20, 1980. Editado de forma independiente.
2. W. C. Cooper y R.A. Westbury, *The Structure of Selenium*, capítulo 3 en: R.A. Zignaro y W. C. Cooper, editores, *Selenium*, 1974, Van Nostrand Reinhold, p. 87-147.
3. M. Strongin, D. L. Miller, R. C. Budhani y M. W. Ruckman, *Thin Films*, en: R. G. Lerner y G. L. Trigg, *Encyclopedia of Physics*, 1990, segunda edición, VCH Publishers, p. 1276 - 1280.
4. H. M. Smith y A. F. Turner, 1965, *Appl. Opt.* 4, p. 147 - 148.
5. T. Cheung Jeffery, *History and Fundamentals of Pulsed Laser Deposition*, capítulo 1 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p. 1-20.
6. R. Diamant, L. Ponce, M Fernández, E. Jiménez, *Plasma Dynamics and its Relationship with thin film properties of CdTe via PLD*, aceptado y por publicarse en *Applied Physics B*.
7. S. R. Foltyn, *Surface Modification of Materials by Cumulative Laser Radiation*, capítulo 4 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p. 89 - 113.
8. L. Ponce, *Obtención de Capas Delgadas por Evaporación Láser* (tesis doctoral), 1995, Universidad de la Habana, p. 23 - 33.
9. E. Haro-Poniatowski, M. Fernández-Guasti y S. Camacho-Lopez, *Phase Conjugation in Amorphous Selenium Thin Films*, 1992, *Opt. Lett.* 17, p. 252 - 254.
10. C. B. Collins y F. Davanloo, *Noncrystalline Carbon Films with the Bonding and Properties of Diamond*, capítulo 17 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p. 417 - 429.
11. R. C. Dye, R. Brainard, S. R. Foltyn, R. E. Muenchausen, X. D. Wu, N. S. Nogar, *Evolution and Dynamics of Excimer Laser Vaporized $YBa_2Cu_3O_{7-5}$ Plumes*, en: B. Braren, J.J. Dubowski, D.P. Norton, editores, 1992, *Laser Ablation in Materials Processing: Fundamentals and Applications*, Materials Research Society, p. 15-26. R.
12. L. Wiedeman y H. Helvajian, *Photodesorption Dynamics in Threshold-Fluence UV Laser Induced Surface-Decomposition of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$* , en: B. Braren, J.J. Dubowski, D.P. Norton, editores, 1992, *Laser Ablation in Materials Processing: Fundamentals and Applications*, Materials Research Society, p. 3-15.
13. R. Kelly y A. Miotello, *Mechanisms of Pulsed Laser Sputtering*, capítulo 3 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p. 55-87.
14. R. Kelly y A. Miotello, *On the mechanisms of target modification by ion beams and laser pulses*, 1997, *NIM - B (Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B)* 122, p. 374 - 400.
15. R. Kelly y A. Miotello, *Comments on explosive mechanisms of laser sputtering*, 1996, *Appl. Surf. Sci.* 96-98, p. 205 - 215.
16. F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, 1965, McGraw Hill, U.S.A., p. 301 - 306.

17. M. von Allmen, *Laser Beam Interactions with Materials*, 1987, Springer Verlag, Alemania, p. 154 - 166.
18. Y. B. Zel'dovich, Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, 1966, Academic Press, U.S.A. p. 2-3.
19. D. B. Geohegan, *Diagnostics and Characteristics of Pulsed Laser Deposition Laser Plasmas*, capítulo 5 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p. 128-141.
20. Y. B. Zel'dovich, Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, 1966, Academic Press, U.S.A. p. 102 - 103 y 571 - 585.
21. J. S. Horowitz, J. A. Sprague, *Film Nucleation and Film Growth in Pulsed Laser Deposition of Ceramics*, capítulo 8 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p.229-254.
22. S. Metev, *Process Characteristics and Film Properties in Pulsed Laser Deposition*, capítulo 9 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p.255-264.
23. A. Gupta, *Novel Pulsed Laser Deposition Approaches*, capítulo 10 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p.265-291.
24. J. Gonzalo, C. N. Afonso, J. Perrière y R. Gómez San Roman, *The Importance of Gas Scattering Processes on Stoichiometry Deviations of Laser Deposited Films*, 1996, 96-98, p. 693 -696
25. J. Gonzalo, C. N. Afonso y J. Perrière, *Influence of Laser Energy Density on the Plasma Expansion Dynamics and Film Stoichiometry During Laser Ablation of BiSrCaCuO*, 1996, J. Appl. Phys. 79 (10)
26. J. Gonzalo, C. N. Afonso y I. Madariaga, *Expansion Dynamics of the Plasma Produced by Laser Ablation of BaTiO₃ in a Gas Environment*, 1997, J. Appl. Phys. 81 (2).
27. L. Chen, *Particulates Generated by Pulsed Laser Ablation*, capítulo 6 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p.167-198.
28. Enciclopedia Salvat Diccionario, 1971, Salvat editores, España, V 8 p. 1993
29. E. Hecht y A. Zajac, *Óptica*, 1986, Fondo Educativo Interamericano, p. 280-283.
30. O. Svelto, *Principles of Lasers*, 1976, Plenum Press, p. 142.
31. S. M. Green, A. Piqué, K. S. Harshavardhan y J. Bernstein, *Equipment*, capítulo 2 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p. 23-54.
32. N.T.M. Dennis, *Vacuum Technology*, en: M. J. Adler, jefe de editores, *Encyclopaedia Britannica*, 1974, Encyclopaedia Británica Inc., V 19 p. 14 - 17.
33. M. W. Zemansky y R. H. Dittman, *Calor y Termodinámica*, 1984, Mc Graw-Hill Inc., p. 464.
34. R. C. Weast, editor en jefe, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1990, CRC Press Inc., E.U.A., p. E116 - E119.
35. D. A. Smith, *Electron Tube*, en: M. J. Adler, jefe de editores, *Encyclopaedia Britannica*, 1974, Encyclopaedia Británica Inc., V 6 p. 687 - 691.

36. A. M. Goodman, *Optical Interference Method for the Approximate Determination of Refractive Index and Thickness of a Transparent Layer*, 1978, *Appl. Opt.*, 17, p.2779.
37. M. Fernández-Guasti, E. Haro-Poniatowski, R. Diamant, L. Ponce, E. Jiménez, *Pulsed Laser Deposition of Selenium*, 1995, *Journal of Materials Science*, 30, p. 6253 - 6256, U.K.
38. A. K. Ray y C. A. Hogart, *On the analysis of experimental data for optical absorption in non-crystalline materials*, *Appl. Phys.*, 1990, 23 p. 458 - 459.
39. N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, 1976, Holt, Rinehart and Winston, p. 95-110.
40. S. Bradbury, *Microscope*, en: M. J. Adler, jefe de editores, *Encyclopaedia Britannica*, 1974, Encyclopaedia Británica Inc., V 12 p. 127 - 138.
41. G. C. Nelson, *X-Rays*, en: M. J. Adler, jefe de editores, *Encyclopaedia Britannica*, 1974, Encyclopaedia Británica Inc., V 19 p. 1058 - 1064.
42. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 1992, Academic Press, p. 16 - 17 y 287.
43. D. E. Eastman y F. J. Himpsel, *Photoelectron Spectroscopy*, en: R. G. Lerner y G. L. Trigg, *Encyclopedia of Physics*, 1990, segunda edición, VCH Publishers, p. 908 - 912.
44. B. Crasemann, *Auger Effect*, en: R. G. Lerner y G. L. Trigg, *Encyclopedia of Physics*, 1990, segunda edición, VCH Publishers, p. 84 - 86.
45. H. Lüth, *Ellipsometry*, en: R. G. Lerner y G. L. Trigg, *Encyclopedia of Physics*, 1990, segunda edición, VCH Publishers, p. 351.
46. G. A. Bootsma y F. Meyer, *Surface Sci.*, 14, 1969, p. 52
47. Encyclopaedia Británica, *Hombre Ciencia y Tecnología*, 1980, Ediciones Danae, Barcelona, V 3 p.934
48. S. Leppävuori, J. Levoska, J. Vaara y O. Kusmartseva, *Laser Ablation Deposition of Diamond-Like Carbon Films*, en: B. Braren, J. J. Dubowski, D. P. Norton, editores, 1992, *Laser Ablation in Materials Processing: Fundamentals and Applications*, Materials Research Society, p. 557 - 562.
49. R. C. Weast, editor en jefe, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1990, CRC Press Inc., E.U.A., p. E211-E332.
50. Pearse R.W., A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, 1976, John Wiley & Sons, New York. p. 82-87.
51. E. Jiménez, E. Haro, R. Diamant, L. Ponce, M. Fernández, *Dinámica de la Ablación Láser del Grafito*, 1993, reporte no publicado.
52. J. Reader, C. Corliss, W. L. Wiese y G.A. Martin, *Wavelengths and Transitions Probabilities for Atoms and Atomic Ions*, NSRDS, (1980), p. 371-372.
53. A. R. Striganov y N.S. Sventitskii, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, 1968, Plenum, p. 83-108.
54. W. L. Wiese, M W. Smith y B. M. Glennon, *Atomic Transition Probabilities*, NRDS-NBS4, (1966), p. 30-48
55. G. Lucovsky y M. D. Tabak, *Selenium in Electrophotography*, capítulo 16 en: R.A. Zignaro y W. C. Cooper, editores, *Selenium*, 1974, Van Nostrand Reinhold, p. 788-806.
56. A. Singh, L. Song, K. A. Lessard, *Structural, Morfolological and Optical Recording Characterization of Selenium Films*, 1987, *Opt. Eng.*, 26(9), p. 944-948.
57. L. Ponce, M. Fernández Guasti, E. Haro Poniatowski, E. Jiménez, *Selenium Thin Films by PLD: Nonlinear Optical Properties*, reporte no publicado.

58. W. C. Cooper, K. G. Bennett y F. C. Croxton, *The History, Occurrence, and Properties of Selenium*, capítulo 1 en: R.A. Zignaro y W. C. Cooper, editores, *Selenium*, 1974, Van Nostrand Reinhold, p. 1-30.
59. S. G. Hansen y T. E. Robitaille, *Characterization of the Pulsed laser evaporation process: Selenium Thin-Film Formation*, 1987, *Appl. Phys. Lett.*, 50, p. 359.
60. D. E. Grey, *American Institute of Physics Handbook*, tercera edición, 1972, McGraw-Hill, p. (6)146-147.
61. Pearse R.W., A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, 1976, John Wiley & Sons, New York. p. 306.
62. J. Berkowitz y W. A. Chupka, *Comment on the Composition of Selenium Vapour*, 1968, *J. Chem. Phys.*, 48 p. 5743-5744.
63. J. C. Alonso, E. Haro-Poniatowski, R. Diamant, M. Fernández-Guasti y M. Garcia, *Photoluminescent thin Films of Terbium Chloride-Doped Yttrium Oxide Deposited by the Pulsed Laser Ablation Technique*, 1997, *Thin Solid Films*, 303, p. 76-83.
64. J. C. Alonso, R. Diamant, E. Haro-Poniatowski, M. Fernández-Guasti, G. Muñoz, I. Camarillo, M. Jouanne, J. F. Morhange, *Raman Characterization of Bi₁₂SiO₂₀ Thin Films Obtained by Pulsed Laser deposition*, 1996, *Applied Surface Science*, 109/110(1997) p. 359-361.
65. Pearse R.W., A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, 1976, John Wiley & Sons, New York. p. 41, 42, 73, 77, 78, 319, 320, 321, 341 y 342.
66. Andersen et al., 1971, *Phys. Scr.* 4, p. 52. (Los datos extraídos de la cita me fueron transmitidos por comunicación electrónica del Dr. Jeff Fuhr, miembro del NIST).
67. J. Fuhr, comunicación personal (E-mail).
68. Andersen, Sorensen, 1972, *Phys. Rev. A* 5, p. 2447. (Los datos extraídos de la cita me fueron transmitidos por comunicación electrónica del Dr. Jeff Fuhr, miembro del NIST).
69. L. Ponce, *Obtención de Capas Delgadas por Evaporación Láser* (tesis doctoral), 1995, Universidad de la Habana, p. 60 - 88.
70. J. T. Cheung, *Bandgap Engineering of HgCdTe by Pulsed Laser Deposition*, capítulo 22 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p. 519-533.
71. K. Burns, K. B. Adams y J. Longwell, *J. Opt. Soc. Am.* (1956), 46, 94.
72. A. G. Shenstone y J. T. Pittenger, *J. Opt. Soc. Am.* (1949), 39, 219.
73. M. A. Capano, F. Quian, R. K. Singh, N. T. McDevitt, *Structural Analysis of Carbon Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition*, en: B. Braren, J. J. Dubowski, D. P. Norton, editores, 1992, *Laser Ablation in Materials Processing: Fundamentals and Applications*, Materials Research Society, p. 569 - 574.
74. A. Mele, A. Giardini, R. Kelly, C. Flamini, S. Orlando, *Laser Ablation of Surface-heating and Plume-expansion Experiments*, 1997, *Appl. Surf. Sci.*, 109/110, p. 584 - 590.
75. M. C. Hutley, *Diffraction Gratings*, 1982, Academic Press, p. 194-200.

