



## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"CARACTERIZACION DE PLASMAS DE ABLACION LASER MEDIANTE DEFLECTOMETRIA"

Т		Ε		S		1		S
OUE	PA	RA	OBTE	OBTENER		TITULO		DE:
F		I	S		I	С		Α
P	R	Ε	\$	Ε	N	т	A	:
SANCHEZ				ΑΚΕ			TL	ALI

DIRECTOR DE TESIS: HUGO MARTIN SOBRAL



NCULTAD DE CIENCIAS

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

IESIS: HU



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

# DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

#### RESUMEN

Con la necesidad de mejorar la reproducibilidad de las películas delgadas de diferentes materiales depositadas por la técnica de ablación láser, se caracterizaron las ondas de choque producidas por plasmas de ablación. Mediante la técnica de deflectometría láser se midieron intensidades y tiempos de tránsito de la onda de choque en función de parámetros externos como: la energía del láser de alta potencia y la presión del medio.

La técnica de deflectometría láser consiste básicamente en hacer pasar un haz continuo de prueba a través de una región que tiene un cambio en el índice de refracción (el paso de la onda de choque), de modo tal que el haz experimenta una desviación que puede ser medida por un fotodiodo. Debido a que algunas películas se depositan a presiones de algunos mTorr, la escasa presencia de partículas produce una señal de deflexión muy débil. Para resolver éste problema se implemento la deflectometría de múltiples pasos. Ésta consiste en hacer pasar múltiples reflexiones del haz de prueba por la región de interés, de modo que al interaccionar cada uno de ellos con el frente de onda sufrirá una desviación. Como resultado se obtuvieron señales de deflexión incrementadas proporcionalmente con el número de pasos. La deflectometría se ha utilizado por diversos laboratorios para caracterizar ondas de choque y plasmas de ablación. Sin embargo, ésta es la primera vez que se utiliza en bajas presiones del medio en el cual se realiza el depósito.

Se midieron las velocidades de la onda de choque correspondientes a dos blancos: acero y vidrio común. Encontrando velocidades hasta de 30 Km s<sup>-1</sup>. Asimismo, se encontró que las velocidades de la onda de choque producida en ambos blancos son iguales y que éstas varían notablemente al cambiar la energía del haz láser de alta potencia y la presión del medio. Con estos resultados se hicieron curvas de calibración de la velocidad en función de la energía y la presión.

i

Por otro lado, se realizó ablación sobre la superficie posterior de un vidrio produciendo plasma trasero de ablación. Al comparar las velocidades de la onda de choque entre el plasma delantero y trasero de ablación se encontró que cuando se enfoca en la superficie posterior se pierde energía, y la onda de choque posee la tercera parte de la energía de la onda de plasma delantero.

Se estudiaron las amplitudes de las señales de deflexión como función de la energía y la presión. Encontramos que la amplitud es un parámetro sensible respecto a éstas.

Con las mediciones hechas, se ha encontrado que la señal de deflexión otorga información de los parámetros externos involucrados durante el proceso de ablación. De modo tal que si se conserva la señal mencionada, se puede asegurar que las condiciones experimentales no cambian, y en consecuencia se puede asegurar la reproducibilidad de la onda de choque y a su vez del plasma.

ii

# ÍNDICE

RESUMEN				
ÍNDICE	. 1			
INTRODUCCIÓN	3			
1. Antecedentes	3			
2. Objetivo y Metodología	6			
3. Descripción del contenido de la tesis	9			
CAPÍTULO I PROCESO DE ABLACIÓN LÁSER PARA DEPOSICIÓN				
DE PELÍCULAS DELGADAS	11			
1.1. Ablación láser: generalidades	11			
1.2. Procesos físicos en ablación láser	15			
1.2.1. Interacción láser-blanco	15			
1.2.2. Expansión del plasma	19			
1.2.3. Interacción y transporte del material del blanco hacia el substrato	21			
1.2.4. Nucleación y crecimiento de la película delgada sobre el				
substrato	22			
1.3. Ondas de choque	23			
1.3.1. Definición	24			
1.3.2. Modelo de ondas de choque	27			
1.4. Investigaciones experimentales	31			
1.4.1. Deflectometría	32			
1.4.2. Fotografía de sombras	35			
CAPÍTULO II TÉCNICAS EXPERIMENTALES	38			
2.1. Sistema de ablación para depósito de películas delgadas	38			
2.1.1. La cámara de ablación	38			

2.1.2. El sistema de vacio	40
2.1.3. Sistema de gases	41
2.1.4. El láser	41
2.2. Caracterización de la onda de choque por deflectomet	ria 43
2.2.1. El láser	44
2.2.1.1. Alineación y enfoque	46
2.2.1.2. Medición de energía	46
2.2.2. Cámara y sistema de vacío	47
2.2.2.1. Diseño de la cámara	47
2.2.2.2. Sistema de vacio	48
2.2.3. Sistema de diagnóstico	48
2.2.3.1. Deflectometria convencional	48
2.2.3.2. Deflectometría de múltiples pasos	49
2.3. Caracterización de la onda de choque por medio de fo	otografia
de sombras	51
CAPITULO III RESULTADOS	54
3.1. Fotografía de sombras de la onda de choque	54
3.2. Deflectometria simple o convencional	56
3.2.1. Preparación para medir la señal de deflexión	58
3.2.1.1. Determinación del punto focal	59
3.2.1.2. Medición del tiempo de tránsito	62
3.3. Deflectometría de múltiples pasos	63
3.4. Caracterización de la onda de choque	67
3.4.1. Velocidad de la onda de choque	67
3.4.2. Intensidad de la onda de choque	72
CONCLUSIONES	75
REFERENCIAS	78 78

## INTRODUCCION

#### **1. ANTECEDENTES**

Es una realidad que el crecimiento y la evolución de la humanidad ha producido que sus necesidades sean cada vez mayores y más complejas. Como consecuencia de esto, el desarrollo tecnológico industrial se ha incrementado considerablemente las últimas décadas <sup>(1)</sup>. De hecho, estamos tan acostumbrados a la tecnología moderna que muchas veces ni siguiera notamos su presencia. En general, esta tecnología requiere la aplicación de distintos materiales que no hubiéramos podido imaginar hace 50 años. Una muestra clara de esto es sin duda el desarrollo electrónico, el cual, durante las últimas décadas ha alcanzado su mayor auge, principalmente por sus aplicaciones en medios de comunicación y en sistemas de almacenamiento y procesamiento de información. Es para nosotros ya de manera natural utilizar aparatos electrónicos en la vida diaria. No sólo eso, sino que aumenta constantemente la demanda de aparatos y sistemas de comunicación cada vez más rápidos. Por esto, la ciencia actual tiene el reto de profundizar en el estudio de las propiedades de los materiales, así como mejorarlos, transformarlos, manipularlos y aplicarlos con mayor eficiencia y en nuevos campos.

El impacto de la electrónica ha incrementado el interés en el estudio de las técnicas de caracterización y producción de materiales. Con el objetivo de incrementar las velocidades de operación de los circuitos electrónicos, el avance de la industria electrónica ha sido enfocado a la miniaturización de dichos sistemas (celdas solares, circuitos integrados, etc.) <sup>[2,3]</sup>, para lo cual se requieren componentes de dimensiones nanométricas (capas delgadas) que posean características especificas y que a su vez sean de fácil y económica producción. De ahí que la importancia de las películas delgadas sea crucial para el avance de la tecnología, no solamente en el área de la electrónica, sino también en otro tipo de aplicaciones como la óptica, donde se utilizan como recubrimientos

antireflejantes y protectores de espejos, filtros, divisores de haz, etc. <sup>[4]</sup>. Asimismo, son utilizadas en la producción de materiales que requieren recubrimientos duros para incrementar su resistencia y en la fabricación de dispositivos electroópticos y en medios de registro de información<sup>[5]</sup>, así como en dispositivos optoelectrónicos como las guías de onda<sup>[6,7]</sup>.

A raíz de todas estas aplicaciones, se han desarrollado diversas técnicas de producción de películas delgadas. Entre ellas podemos mencionar los procesos de depósito de vapores químicos (*Chemical Vapor Deposition*, CVD), oxidación y evaporación térmica y pulverización catódica <sup>[8-10]</sup>. Estas técnicas ofrecen grandes ventajas de modo que han tenido gran éxito en la producción de películas, sin embargo, en muchas de ellas el proceso de crecimiento se realiza a temperaturas altas, lo que limita su aplicación a los campos donde se requieren características especiales tales como en la electrónica y la óptica. La técnica de depósito por medio de ablación de materiales con láseres pulsados (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) es una de las alternativas para la producción de películas delgadas <sup>[11-13]</sup> a bajas temperaturas.

Por otro lado, el desarrollo de los circuitos ópticos integrados para generar y amplificar señales ópticas requiere de la construcción de guías de onda. Las técnicas de depósito de películas delgadas por plasma y las técnicas de sol-gel ofrecen la ventaja de depositar la matriz y el dopante en un proceso simple. Ambas técnicas poseen la ventaja de que puede proveerse una distribución uniforme del dopante a través de la región activa de la guía. En particular, PLD es una de las técnicas actualmente más utilizadas y que ha tenido éxito en el crecimiento de una amplia diversidad de materiales. Es una técnica simple, compatible con depósito en presencia de diversos gases y en particular, la presencia de altas especies energéticas en el plasma de ablación que permite el crecimiento de películas de alta densidad que se necesitan para muchas aplicaciones ópticas<sup>[14]</sup>.

Pero una de sus aplicaciones más importantes es en la producción de materiales compuestos. Dichos materiales consisten en grupos metálicos o cristales de dimensiones nanométricas incrustados en un alslante. Por su estructura, estos materiales exhiben propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas especiales que han abierto muchas posibilidades para su uso en varias aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, el estudio de nanocristales metálicos (como Au, Ag y Cu) incrustados en vidrios ha atraído mucha atención por sus propiedades ópticas no-lineales, las cuales hacen de ellos materiales prometedores para el desarrollo de dispositivos ópticos. PLD es una técnica de depósito de películas delgadas que tiene un alto potencial para el desarrollo de materiales de estructuras artificiales. Las películas nanocompuestas hechas de incrustaciones de semiconductores o metales en dieléctricos, usando PLD (alternando blancos) han mostrado poseer una alta respuesta óptica no lineal<sup>[15]</sup>.

La técnica PLD consiste en enfocar un haz pulsado de alta potencia sobre la superficie de un blanco. Como resultado de esta interacción blanco-láser es producido un plasma de alta densidad (pluma), que si se encuentra en un medio a baja presión, se expande generando una perturbación supersónica que se propaga en el medio denominada onda de choque, donde tanto la región que deja atrás y la que está adelante están en diferentes estados termodinámicos. Consecuentemente, si se coloca un substrato cerca de la pluma, sobre éste serán depositadas las especies eyectadas del blanco, formando una película delgada cuyas propiedades dependerán del tipo de blanco, longitud de onda y potencia del láser, duración del proceso de ablación, presión, tipo de medio, temperatura del substrato, etc.

Entre las ventajas de la técnica de ablación láser para la producción de capas delgadas pueden ser mencionadas las siguientes:

 Es posible crecer películas a bajas temperaturas debido a que las especies expulsadas poseen altas energías cinéticas.

- Bajo ciertas condiciones, se conserva la estequiometría (el porcentaje de componentes) ya que la pluma es generada por el calentamiento local del blanco.
- Se pueden crecer sistemas multicomponentes de dimensiones nanométricas.

Sin embargo, aunque la técnica de ablación se ha convertido en los últimos años en una alternativa con ventajas por encima de las otras para el depósito de diversos materiales, entre ellos los nanométricos multicomponentes<sup>[15]</sup>. su utilización no ha podido pasar a escalas industriales dado que existen varios factores que intervienen en el proceso de depósito que no pueden ser controlados, de manera que la reproducibilidad del mismo y en consecuencia de la película no puede asegurarse fácilmente. Algunos de estos factores son, por ejemplo, la estabilidad del pulso que no es siempre la suficiente como para asegurar que se trabaja en las mismas condiciones<sup>[16]</sup>; por ejemplo, en el láser de excimero la evolución del medio activo y el proceso de descarga no son constantes. Asimismo, la radiación láser cambia con las propiedades de absorción de radiación del blanco, alterando con esto las condiciones de deposito de energía. Por último, los procesos involucrados en la interacción del láser con el blanco son complejos va que existen diversos parámetros experimentales involucrados que deben mantenerse constantes para asegurar la reproducibilidad del proceso, tales como: la energía, la longitud de onda del láser, presión, distancia del blanco al substrato. etc.

#### 2. OBJETIVO Y METODOLOGÍA

Como consecuencia de la presencia de diversos parámetros en el proceso de ablación y la falta de control absoluto sobre ellos, no existe una garantía de mantener las mismas condiciones experimentales durante el crecimiento de la película, de tal modo que no puede asegurarse la reproducibilidad de las características y propiedades de la misma. Debido a esto, el objetivo principal de esta tesis es proponer un método de monitoreo y control a tiempo real e *in situ* del

proceso de ablación, el cual nos proporcione una referencia que contenga "información" de los parámetros involucrados. Con ayuda de ésta, podremos asegurar que si logramos obtener la misma señal de referencia al repetir el depósito conservaremos las mismas condiciones experimentales y, por tanto, produciremos la misma película. Estos estudios permitirán conocer y profundizar los procesos físicos que ocurren durante el depósito por PLD.

Existen diversos métodos para monitorear el crecimiento de la película a tiempo real, sin embargo, éstos son generalmente sofisticados y de alto costo. Entre ellos podemos mencionar la espectroscopia de emisión, en la cual se observan las líneas de emisión del plasma y se determina la intensidad de una de las más prominentes. Al repetir el experimento, se tiene cuidado en que la intensidad de dicha línea sea la misma, asegurando con esto que se está produciendo el mismo tipo de plasma. Por otro lado, se utiliza la fotografía ultra rápida en la cual se obtienen fotografías en tiempo real de la expansión de la pluma <sup>[17,16]</sup>. Ambas técnicas proporcionan información del plasma, misma que puede relacionarse con los parámetros externos experimentales, debido a que si cambia la forma del plasma también están cambiando dichos parámetros. De modo tal que a través de ellas puede determinarse una "referencia" que nos indique la reproducibilidad de las condiciones experimentales.

En el presente trabajo proponemos la técnica de deflectometría, la cual es una forma sencilla y de bajo costo con la que podemos asegurar que se está trabajando bajo las mismas condiciones en el proceso de ablación (energía del láser y presión del medio). La deflectometría consiste básicamente en hacer pasar un haz láser de prueba paralelo a la superficie radiada, de manera que sufra una desviación debido al cambio de índice de refracción al paso de la onda de choque producida. La desviación del haz puede ser percibida con un simple fotodiodo y posteriormente analizada en un osciloscopio. Distintos autores<sup>[19-24]</sup> han publicado modelos y diferentes aspectos experimentales de la ablación con esta técnica a diferentes presiones y condiciones experimentales. Sin embargo, no existen

trabajos del monitoreo de la onda de choque a presiones en el rango de mTorr, las cuales son presiones típicas en los procesos de depósito por ablación. Esto se debe a que a bajas presiones, la intensidad de la señal de deflexión correspondiente a la onda de choque disminuye considerablemente y por lo tanto es difícil de registrar. Para solucionar este problema, hemos propuesto la deflectometría de múltiples pasos. En ésta técnica la desviación es amplificada ya que se hace pasar el haz láser de prueba múltiples veces por la zona de interés. Esto se logra simplemente guiando al haz con espejos, asegurando que los haces de prueba se encuentren lo suficientemente cerca unos de otros para detectar el paso de la onda de choque en la misma región física. Por lo tanto, hemos implementado una técnica nueva y sencilla de diagnóstico de ondas de choque en plasmas de ablación que nos permite conocer de una forma directa y segura algunas condiciones experimentales (energía del láser y presión del medio) en las cuales se lleva a cabo el depósito. Además, puesto que la señal de deflexión es registrada en un osciloscopio sincronizado con el disparo del láser, se puede determinar las velocidades de la onda de choque correspondientes a distintas distancias del blanco, las cuales son estudiadas variando parámetros como la presión y la energía del láser incidente. Dado que la amplitud de la señal es proporcional a la intensidad de la onda de choque y ésta a su vez depende de la energía absorbida por el blanco, la intensidad y la forma de la señal de deflexión se ven afectadas al variar la energía del láser incidente. Las características de la pluma son muy sensibles a la presión del medio, entonces la intensidad de la señal de deflexión también varía fuertemente con los cambios en la presión. Por lo tanto, la forma, intensidad y velocidad de la onda de choque son muy sensibles a los cambios en los parámetros experimentales durante el depósito.

Usualmente el depósito de películas delgadas se realiza utilizando el plasma que es expulsado hacia delante del blanco. Sin embargo, en materiales transparentes es posible enfocar el haz de alta potencia en la superficie trasera del blanco. Esta configuración es conocida como deposición con plasma trasero de ablación <sup>[25,26]</sup>. Este método ofrece algunas ventajas para determinadas películas. Por ejemplo, para las de SiO<sub>2</sub> se conserva mejor la estequiometría que haciendo el depósito con plasma hacia delante. Con la técnica de deflectometría también se puede monitorear esta configuración ya que el arreglo experimental necesario es sencillo de ubicar en cualquier posición respecto al blanco. Entonces, es posible realizar una comparación de la intensidad y velocidad de la onda de choque entre plasma hacia delante y el plasma trasero.

#### 3. DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO DE LA TESIS

Esta tesis está dividida en tres capítulos. En el capitulo I se discuten los mecanismos y modelos físicos involucrados en el proceso de depósito de películas delgadas por ablación láser. Se exponen los procesos que ocurren durante la interacción láser-blanco, seguido de una discusión acerca de la dinámica de las especies durante el crecimiento del plasma. A continuación se presentan los modelos teóricos de la formación de la onda de choque en relación con los parámetros involucrados.

El capítulo II contiene el diseño experimental configurado para la ablación, así como el arreglo correspondiente para la detección de la onda de choque por medio de fotografía de sombras y deflectometría. Posteriormente presentamos los procedimientos de alineación y detección de la misma. Asimismo se mencionan los aspectos sobresalientes de la técnica de deflectometría.

En el capitulo III se reportan los resultados experimentales obtenidos de ambas técnicas (deflectometría y fotografía de sombras) respecto a la caracterización de la onda de choque en relación con el cambio en la energía de láser incidente y la presión. Así también, se discuten los resultados obtenidos.

Finalmente se presentan las conclusiones particulares y generales derivadas de este trabajo, así como los planes para proyectos futuros.

Durante el transcurso de esta tesis, los resultados fueron presentados en el Congreso: 4<sup>th</sup> Iberoamerican Meeting on Optics and 7<sup>th</sup> Latin American Meeting on Optics, Lasers, and Their Applications. Con el trabajo titulado: "Plasma ablation characterization by a laser beam deflection technique" M. Villagrán Muniz, H. Sobral, C. Sánchez Aké, L. Escobar, E. Camps. Proceedings of SPIE. Vera L. Brudny, Silvia A. Ledesma, M. C. Marconi, Editors, Vol. 4419, pp.102-105, 2001. Y dieron lugar a una publicación aceptada para su pronta publicación: "Characterization of Laser Ablation Plasmas by Laser Beam Deflection". C. Sánchez Aké, H. Sobral, M. Villagrán Muniz, L. Escobar-Alarcón and E. Camps. Optics and Lasers in Engineering.

# CAPITULO I PROCESO DE ABLACIÓN LÁSER PARA DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS

### 1.1 Ablación láser: generalidades

Sin duda alguna, la técnica de depósito de películas delgadas por medio de ablación de materiales con láseres pulsados (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) ha tenido un gran desarrollo en los últimos veinte años, especialmente por las ventajas y potencialidades que ofrece la misma. Sin embargo, éstas no han sido completamente estudiadas, lo que ha llevado a varios laboratorios del mundo a continuar realizando investigaciones sobre los procesos que ocurren en PLD. Esto se debe a que los procesos físicos que ocurren en esta técnica son extremadamente complejos.

El primer experimento de PLD fue realizado hace más de 30 años por Smith y Turner<sup>[27]</sup>. Sin embargo, no fue sino hasta la década del 80 que la técnica de ablación para depósito de películas delgadas recibió fuerte apoyo. Pero aún hoy, hay una falta de conocimiento sobre los fenómenos físicos fundamentales que intervienen en el proceso.

La técnica consiste básicamente en utilizar un pulso láser de alta potencia como fuente de energía para la extracción de material de un blanco cualquiera, material que posteriormente es depositado sobre un substrato. El blanco y el substrato se encuentran dentro de un reactor conectado a un sistema de vacío, mientras que el láser se encuentra fuera del mismo (Figura 1.1).

De manera general, el proceso de PLD, puede dividirse en cuatro etapas independientes <sup>[28]</sup>:

- La interacción del láser con el material del blanco, donde se obtiene la ablación de las capas superficiales.
- Interacción del material expulsado con el haz láser incidente, resultando de ello la formación y expansión de un plasma (pluma).
- Transporte de material del blanco hacia el substrato y la interacción entre éstos.
- La nucleación y crecimiento de la película delgada sobre la superficie del substrato.

Las dos primeras fases comienzan con la incidencia del pulso láser de una duración de ns y continúan mientras ocurre la duración del pulso. Las siguientes etapas inician cuando el pulso termina. Cada una de ellas contribuye con gran importancia en las características de la película depositada.







Debido a la naturaleza de la técnica y sus propiedades intrínsecas, las principales ventajas de PLD son:

- Conservación de la estequiometría. Para ciertos materiales, el proceso PLD permite que bajo ciertas condiciones, la película depositada posea la misma composición del blanco<sup>[29]</sup>. Esta transferencia congruente puede deberse a que el calentamiento y evaporación del blanco se realiza a grandes velocidades.
- Se pueden crecer películas delgadas altamente orientadas aun en substratos a baja temperatura. Mientras que en otras técnicas convencionales para la obtención de óxidos, como por ejemplo, oxidación térmica, evaporación térmica, depósito químico en fase vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) y pulverización catódica (*Sputtering*), entre otras, requieren realizar depósitos a alta temperatura.
- Posibilidad de uso de gases reactivos durante el crecimiento. Esto se debe a
  que en la técnica de ablación no se necesitan haces de electrones o filamentos
  calientes dentro de la cámara de depósito. El hecho de poder utilizar
  atmósferas reactivas en el proceso, permite que las especies energéticas en la
  pluma puedan reaccionar con las moléculas del gas para formar compuestos
  simples (óxidos, nitruros e hidruros). Estos compuestos permiten crecer
  películas de alta calidad de sistemas multicomponentes.
- Gran variedad de materiales a depositar. Prácticamente puede ablacionarse cualquier tipo de muestra, desde elementos puros hasta compuestos de elevada complejidad.
- La fuente de energia (láser) se encuentra fuera del sistema de vacío, lo que permite facilidad y flexibilidad del diseño experimental, así como la garantía de limpieza durante el proceso.
- La técnica ofrece la posibilidad de depósito de complejos sistemas de multicapas, utilizando diferentes blancos en el depósito. Asimismo, con PLD puede controlarse con buena precisión el espesor de la película<sup>[30]</sup>, lo que permite producir dichos sistemas.

- Posibilidad de trabajar en conjunto con otras técnicas de crecimiento. Lo que permite la optimización del proceso de depósito y mejorar las propiedades de la película.
- Bajo ciertas condiciones, alto grado de empaquetamiento de las películas y mejoramiento de la cristalinidad de las mismas, debido a las altas energías cinéticas de las especies.
- Ahorro de material al depositar en comparación con otras técnicas de producción de capas delgadas.
- Posibilidad de crecer películas con incrustaciones nanométricas de diferentes componentes.

Por otro lado, debido a las múltiples variables involucradas en el proceso y la alta complejidad del mismo, la técnica PLD posee algunas desventajas que no han permitido el paso a escalas industriales de la misma. A continuación presentamos las más importantes:

- Pequeñas áreas e inhomogeneidad de las películas depositadas. Con la técnica PLD es difícil obtener películas de espesores homogéneos, lo que limita su aplicación en algunos campos de la tecnología. Además, como el depósito se realiza haciendo incidir una haz concentrado de alta potencia sobre un blanco, la pluma tiene un tamaño pequeño, provocando que las películas sean de área pequeña (algunos mm<sup>2</sup>).
- La presencia de gotas y partículas depositadas sobre la película, fenómeno conocido como efecto salpicadura (*splashing*). La presencia de estos defectos afecta negativamente su utilización en aplicaciones específicas electrónicas y ópticas.
- En realidad, la presencia de diversos parámetros durante el crecimiento (longitud de onda, potencia del láser, presión y tipo de medio, etc), constituye una desventaja para PLD. Estos parámetros a veces no pueden ser controlados del todo, de manera que la reproducibilidad en el proceso y en consecuencia en las características de la película no puede garantizarse.

 Daño en la composición, estructura y topografía del blanco durante el proceso de ablación, lo que también dificulta la reproducibilidad.

Durante los últimos años, las ventajas de PLD se han aprovechado para la producción de películas de múltiples materiales. En la actualidad, las películas depositadas con PLD pueden ser<sup>[31]</sup>: superconductores de alta temperatura crítica (BiSrCaCuO, YbaCuO), materiales magnéticos (BaFeO,  $\gamma$ -FeO, ZnFeO), ferroeléctricos (PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>(1-x)</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>), materiales ópticos (BSO, LiNbO, LiTaO), semiconductores (GaAs), metales (Au, Al, Cu, Co, Pt, Ti), materiales polímeros (PMMA, PPS), recubrimientos de materiales biocompatibles (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>c</sub>(OH)<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), carbono con estructura tipo diarnante, materiales tribologicos (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, PbO, TiC) y materiales nanocristalinos, entre otros.

#### 1.2 Procesos físicos en ablación láser.

Como ya hemos mencionado, el fenómeno de ablación láser puede dividirse en cuatro etapas, a continuación presentamos una descripción física de cada una de ellas.

#### 1.2.1 Interacción láser-blanco.

La interacción láser-blanco resulta ser la etapa más complicada y con la que se cuenta con menos herramientas para su diagnóstico. Por esta causa, la mayor parte de los estudios de esta interacción son trabajos de índole teórica. Es un hecho conocido que los mecanismos que rigen la ablación son distintos según el tipo de material del que se trate: metálico, covalente o iónico.

El proceso de ablación láser es consecuencia de la interacción de fotones altamente energéticos con los átomos de un blanco cualquiera. Como es bien sabido, si se irradia una muestra con fotones o partículas cargadas que poseen suficiente energía, entonces éstas arrancarán algunas partículas del sólido, mismas que serán expulsadas (eyectadas) a altas energías cinéticas. Este fenómeno es posible siempre y cuando la energía de la radiación incidente sea lo suficientemente alta como para romper la estructura del material.

La evección de las partículas del blanco depende de las características de los fotones incidentes (longitud de onda y energía). El factor crítico para producir la ablación es la densidad de energía. En general, se observa un umbral de densidad de energía o fluio de fotones para que exista remoción de material. El umbral de densidad de energía depende de la absorbancia del material a ablacionar y a la longitud de onda del láser. Asimismo, la expulsión depende de la composición y las propiedades (estructura electrónica) del blanco. Por ejemplo, en materiales conductores dependiendo de los coeficientes de absorción y transmisión, los fotones incidentes son absorbidos y reflejados por el blanco. En este caso, la luz absorbida se transforma en energía térmica que se transporta dentro del material afectando de diferentes formas a la estructura completa, con efectos que dependen de la conductividad térmica y el calor específico del blanco. Cuando el haz incide sobre la superficie, ésta se calienta. Ahora bien, si la energía del haz incidente es alta, el calentamiento provocará la evaporación en la superficie del blanco radiado. Para intensidades altas, las partículas eyectadas se ionizan y forman un plasma frente a la superficie, haciendo que el mecanismo de ablación sea más compleio [32].

En materiales aislantes, el proceso inicial del mecanismo de ablación es más complicado. Como en este tipo de materiales no se cuenta con la presencia de electrones libres, la energía de los fotones incidentes necesita ser alta. Sólo irradiando con estas energías se puede lograr la absorción de los fotones. Sin embargo, cuando la energía de éstos es tal que la luz no puede ser absorbida directamente por el sólido, son necesarios otros procesos para iniciar el fenómeno de ablación y crear portadores libres en el sólido. Esto puede ser cuando se realiza absorción de luz en defectos del material o, comúnmente, en el proceso de absorción multifotónica creando electrones libres<sup>[32]</sup>.

Los mecanismos exactos que dan origen a la ablación aún son desconocidos, sin embargo, se sabe que en general los procesos involucrados son fototérmicos, fotoquímicos y fotoeléctricos. Una manera usual de describir el mecanismo de la interacción láser-materia es dividiendo éste fenómeno nuevamente en cuatro fases (figura 1.2) y a su vez en dos regímenes: el térmico y el no-térmico<sup>[33]</sup>. Donde las dos primeras fases pertenecen al primero y las restantes al último.

#### Fase I.

En la fase i la radiación láser incidente es absorbida por los electrones del blanco. Gracias a esta absorción, se incrementan las interacciones fonón-electrón en la red, como consecuencia el material se calienta por la energía térmica.

#### Fase II.

Esta fase comienza cuando debido a las interacciones en la red, la temperatura en la superficie radiada supera la temperatura de fusión del material.





Entonces ocurren dos fenómenos importantes: i) un frente de material fundido penetra la fase sólida y la presión de vapor de este material fundido muestra un crecimiento exponencial cerca del punto de ebullición. Las propiedades ópticas y térmicas del material cambian, la conductividad por lo general disminuye y como consecuencia la reflectividad se altera; ii) como se alcanza el punto de ebullición el material se evapora. Algunos átomos en el frente de vaporización pueden ser ionizados debido a procesos de tipo multifotón o bien, si la energía de los fotones incidentes es alta y el potencial de ionización de los átomos es bajo, por ionización directa.

#### Fase III.

En esta etapa, las partículas eyectadas del blanco son evaporadas por procesos térmicos y multifotón, de manera que la densidad del plasma aumenta y la expansión se acelera. Es en éste momento, durante la expansión del plasma se genera una onda de choque, cuya formación especificaremos en una sección posterior. Generalmente se producen algunos electrones libres, y en un proceso conocido como avalancha se incrementa la cantidad de éstos. Debido a la alta densidad del plasma (10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>)<sup>[34]</sup>, la luz incidente se absorbe en la pluma parcialmente ionizada de manera que muy poca radiación llega al blanco. Como resultado hay una disminución en la temperatura superficial del blanco disminuyendo la velocidad de evaporación.

#### Fase IV.

En esta última etapa del proceso, las partículas eyectadas han sido completamente ionizadas. Como consecuencia, la radiación incidente es totalmente absorbida por la pluma vía un proceso *bremsstrahlung* inverso (*Inverse Bremsstrahlung*)<sup>[35]</sup>, en el cual los iones del plasma aumentan su energía cinética debido a que absorben algunos fotones de la radiación incidente. Cuando la pluma está totalmente ionizada será opaca a la radiación láser, de tal manera que la fracción del haz láser que podría alcanzar el blanco puede ser muy pequeña e incluso no llegar al mismo. Como consecuencia, se observa el enfriamiento de la

pluma, disminuyendo con esto la densidad de electrones libres. Con esta disminución, se llega a un punto tal que el láser nuevamente puede llegar al blanco y el proceso se repite.

#### 1.2.2 Expansión del plasma

En la sección anterior se explicaron los mecanismos de interacción entre el láser y el blanco. A continuación se realizará una descripción de los procesos que ocurren en el plasma. En esta etapa del proceso, las especies expulsadas del blanco en su mayoría ya han sido ionizadas, de modo tal que la radiación incidente es absorbida por el plasma. Debido a esto se aumenta la temperatura y el grado de ionización de la pluma, dando lugar a un plasma excitado que al relajarse forma una pluma visible de brillantes colores (según el tipo de blanco). El plasma contiene átomos neutros, iones, moléculas y electrones altamente energéticos que colisionan entre sí y crean una expansión altamente direccional perpendicular a la superficie del blanco. En los instantes iniciales de la expansión en la región más cercana al blanco, el plasma posee una alta densidad de partículas (cargadas) que puede llegar a ser hasta de 10<sup>20</sup> cm<sup>-3[34]</sup>. Es en dicha región donde la interacción entre las partículas provoca cambios importantes en las energías cinéticas de éstas<sup>[36]</sup>.

La distribución angular de las especies en el plasma, se ha medido experimentalmente<sup>[37]</sup>, encontrándose una distribución tipo  $\cos^n \theta$ , donde *n* depende de las propiedades del material y de la intensidad del pulso láser, y  $\theta$  es medido desde la normal a la superficie del blanco en el punto de explosión. Esto puede explicar el hecho que los depósitos tengan un espesor no homogéneo, ya que la mayor parte de material será depositado en las regiones donde  $\cos^n \theta = 1$ .

La elevada densidad de las especies presentes en el plasma permite hacer una descripción del proceso de expansión en términos de un modelo macroscópico de dinámica gaseosa<sup>[38]</sup>. La expansión del mismo puede considerarse un proceso

adiabático, donde la energía térmica de las especies se convierte en energía cinética conforme el plasma se expande.

A la expansión del plasma antecede una perturbación que se propaga supersónicamente en el medio denominada onda de choque<sup>[39]</sup>. Dicha onda comjenza en el punto donde es concentrado el haz láser incidente. El proceso es lo suficientemente rápido para que el gas que la onda de choque deja atrás en su paso, posea una presión más alta que la del medio inicial. La velocidad de la onda de choque depende de la presión del gas en el que se lleva a cabo el proceso, la energía entregada al blanco y otros parámetros involucrados. Ésta se ha medido experimentalmente encontrando velocidades de hasta decenas de km s<sup>-1</sup>. Debido a las colisiones entre el plasma en expansión y las moléculas del gas, este frente se propaga con una velocidad que decrece gradualmente hacia el substrato. Las ondas de choque han sido un tema repetidamente discutido. De hecho, existen varios autores que han desarrollado modelos de las mismas como: Sedov. Stanyukovich, Taylor y Zel'dovich<sup>[40]</sup>. Incluso, dichos modelos han sido comparados con buen acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo, aun no es un tema estudiado del todo, y los provectos de investigación referidos al tema continúan.

Entre las técnicas experimentales para detectar ondas de choque están la fotografía ultra-rápida y la deflectometría. Dichas técnicas y la presentación de los modelos teóricos se realizará en la sección 1.3.

Detrás de la onda de choque el plasma sufre la expansión y una serie de procesos complejos como: ionización, recombinación, cambios en la distribución angular de las especies, etc. Estos procesos son críticos para las características de las películas. Por ejemplo, las velocidades de las especies eyectadas juegan un papel determinante en la formación de la película sobre el substrato, de manera que esta etapa es importantísima en el proceso de depósito. Por esto, se han realizado muchos estudios acerca de los procesos de expansión del plasma y

como consecuencia existen varios modelos dinámicos que se han comparado con las técnicas experimentales de caracterización. Entre éstas técnicas podemos mencionar: la espectroscopia de tiempo de vuelo (*Time of Flight Mass Spectroscopy*, TOFMS)<sup>[41]</sup>, espectroscopia de masas (*Quadrupole Mass Spectroscopy*, QMS) <sup>[42]</sup>, espectroscopia por ionización multifotónica resonante (*Resonantiy Ionization Multiphoton Spectroscopy*, RIMS)<sup>[43]</sup>, espectroscopia óptica de emisión (*Optical Emisión Spectroscopy*, OES)<sup>[44,45]</sup>, flourescencia inducida por láser (*Laser Induced Flourescence*, LIF)<sup>[46]</sup> y las técnicas de fotografía ultrarápida<sup>[47]</sup>.

## 1.2.1 Interacción y transporte del material del blanco hacia el substrato.

La etapa de interacción plasma-substrato es de gran importancia para las características de la película delgada. Sobre todo porque de las energías cinéticas de las especies que llegan al substrato dependen los procesos que se realizarán sobre éste. Por ejemplo, si la energía de las especies incidentes es mayor a 10 eV, se puede ocasionar daño radiativo sobre el substrato (*sputtering*). Si los iones poseen energías del rango entre 10<sup>2</sup> y 10<sup>3</sup> eV, se pueden crear defectos en la superficie del substrato (vacancias). Además, si el proceso se realiza dentro de una atmósfera, la pluma generalmente sufre un ensanchamiento y en consecuencia la distribución angular de las especies se ve alterada. En las partes más alejadas del punto de enfoque del láser ocurren procesos de neutralización.

Una estimación apropiada de la energía total absorbida por el substrato debe considerar todas las contribuciones diferentes. Desde un punto de vista experimental, el aumento de eficiencia de la entrega de energía al substrato es observado en la parte más cercana al plasma.

En muchas ocasiones es recomendable depositar las películas que requieren de ciertas características, para lo que es necesario calentar el substrato al

momento de la deposición. Esto puede provocar efectos de evaporación sobre la película al tiempo que ésta es depositada. Hecho que cambia la configuración de la película. También existen otros efectos que se llevan a cabo durante el proceso, como por ejemplo, la dispersión parcial de las especies que llegan al substrato por parte del mismo (especies que son "rebotadas" desde la superficie de deposición).

La interacción de las particulas eyectadas del blanco con el substrato depende de la distancia (típicamente entre 3 y 6 cm al blanco), incluso algunas películas se crecen sobre substratos que ya no están en contacto con la pluma, sino en una región más alejada. También importa la posición en que éste sea colocado. De hecho, es bien sabido que, para algunos materiales, si el substrato es colocado en la parte superior del reactor (no frente del plasma como es usual) la pelicula depositada es más uniforme y en general posee menos efecto de salpicadura. Asimismo, en esta etapa de la deposición es importante la presencia de gases dentro del reactor ya que al reaccionar las especies, cambia también la interacción con las partículas del blanco. En general podemos afirmar que las características físicas de la eyección juegan un rol importante en el mecanismo microscópico de crecimiento de la película. Aunque la estructura de ésta depende fuertemente de las interacciones substrato-particulas, éste es un fenómeno particularmente difícil de estudiar y por lo tanto poco entendido.

# 1.2.4 Nucleación y crecimiento de la película delgada sobre la superficie del substrato

Como todas las etapas del proceso de ablación láser, en la nucleación y el crecimiento de la película, intervienen demasiados parámetros de modo que el mecanismo de crecimiento es complejo y diferente según varios factores. Las especies expulsadas del blanco con diferentes energías, finalmente llegan al substrato donde serán depositadas. La densidad del plasma y la energía de los iones, son ejemplos de factores involucrados en la formación de la película. Adicionalmente a esos efectos, debemos añadir las características del substrato sobre el que se realiza la deposición, tales como su estructura, temperatura y morfología superficial.

Como consecuencia de la presencia de especies que poseen diferentes energías cinéticas en el plasma, sobre el substrato crecerá una película con defectos, que en algunos casos puede ser vacancias. Dado que el proceso de crecimiento de la película se lleva a cabo después de varios pulsos del láser, los defectos en la superficie delgada en formación, también intervendrán en la nucleación y crecimiento posterior

#### 1.3 Ondas de Choque

En la sección anterior describimos de manera general la técnica de ablación. Dicha descripción se realizó dividiendo el proceso en cuatro etapas independientes. En la segunda parte, la correspondiente a la expansión del plasma, se mencionó la generación y propagación de una onda de choque debida a la ionización de partículas por la entrega de energía al blanco.

En el proceso de ablación, para altas intensidades del láser incidente ( $I > 10^8$  W/cm<sup>2</sup>) se forma una onda de choque que se propaga dentro del medio<sup>[48]</sup>, separando el gas en estado inicial y el gas que aumenta de temperatura debido al material eyectado del blanco. El gas que inicialmente está en reposo delante de la expansión de vapor es fuertemente comprimido, calentado y ionizado. En este caso, las especies eyectadas desde del blanco actúan como si un pistón comprimiera e incrementara la energía interna del gas. Como consecuencia se forma una onda de choque. La velocidad dicha onda en el medio es casi igual a la velocidad de ionización del frente.

A continuación presentamos una descripción general de la onda de choque y una muestra de los modelos teóricos existentes.

#### 1.3.1 Definición

l as ondas de choque son perturbaciones supersónicas que se propagan a través de un medio cualquiera, donde tanto la región que dicha onda deja atrás y la que está adelante están en diferentes estados termodinámicos. Usualmente, en un proceso hidrodinámico, los cambios de los parámetros macroscópicos en una región continua de flujo se llevan a cabo rápidamente. En algunos procesos, la densidad, presión, etc. cambian muy rápido en una "delgada capa de transición" a través de la cual el gas pasa de un estado inicial en equilibrio termodinámico a otro estado (final) también en equilibrio. Entonces, podemos definir una onda de choque como una perturbación sumamente delgada que en su propagación dentro de un gas genera cambios abruptos en las características de dicho medio. Puesto que la onda de choque es una "frontera viajera" que divide dos estados en un medio, los fenómenos que ocurren dentro de la onda (o el frente) son altamente complejos. En el estudio de la estructura interna del frente de onda, es necesario considerar la cinética de los procesos de relajación e investigar en detalle el mecanismo de establecimiento del estado final en equilibrio termodinámico que deja la onda a su paso. Esta perturbación puede ser provocada por fuertes explosiones en una atmósfera homogénea, las cuales pueden ser de diferentes tipos, desde la explosión de una supernova en el espacio, hasta la expulsión de especies de un material cualquiera provocada por el proceso de ablación.

Para comprender que las ecuaciones hidrodinámicas para un fluido ideal admiten la existencia de soluciones discontinuas que describen las ondas de choque<sup>[44]</sup>, podemos imaginar la siguiente situación. Supóngase que se tiene un gas inicialmente en reposo, con densidad y presión constantes ( $\rho_0$ ,  $p_0$ ) dentro de un recipiente, el cual, una de sus paredes es un pistón plano. Supongamos que el gas es comprimido en un tiempo inicial cualquiera por el pistón que mueve al gas con una velocidad *u* constante. Las únicas soluciones que satisfacen las ecuaciones de dinámica gaseosa son las triviales, donde la velocidad, la densidad y la presión permanecen constantes de manera que obtenemos la solución simple

de una onda. Sin embargo, si la velocidad con la que se mueve el pistón es suficientemente alta, se genera una onda de choque. En éste caso la única posibilidad de construir una solución que satisfaga las condiciones a la frontera del problema del gas sin perturbar, es considerar que la región delante del pistón posee la misma velocidad de desplazamiento que la de éste. La solución es mostrada en la figura 1.3.



Figura 1.3 Perfiles de densidad y velocidad en una onda de choque. La onda es producida por un pistón que se mueve con velocidad inicial constante. La figura superior muestra el estado inicial.

Generalmente, las leyes de conservación de masa, momento y energía que forman la base de las ecuaciones de fluidos no viscosos y gases no conductores no necesariamente asumen que existe una continuidad en las variables de flujo (densidad, presión y velocidad). Esas leyes fueron originalmente planteadas en forma de ecuaciones diferenciales simplemente porque se asumió en el principio como que el flujo era continuo. Sin embargo, dichas leyes pueden también ser aplicadas a aquellas regiones de flujo donde las variables experimentan cambios discontinuos<sup>[44]</sup>. Desde un punto de vista matemático, una discontinuidad puede ser considerada como el caso límite de una serie larga pero finita de gradientes en las variables de flujo a través de una capa cuyo espesor tiende a cero. En el límite donde el grosor de esa capa se va a cero hay discontinuidad. Esas discontinuidades representan las ondas de choque. De esta forma, los parámetros del fluido (densidad, presión y velocidad) en cada lado de la "superficie" de discontinuidad, son conectados matemáticamente por un número finito de ecuaciones diferenciales.

La teoría matemática para describir la estructura de las ondas de choque se basa en las siguientes suposiciones. El tiempo que le toma al fluido dentro del frente de la onda de choque, ir de un estado inicial a uno final es muy corto, mucho más corto que el tiempo en que cambian las variables en el medio continuo que deja atrás la onda. De la misma forma, el tamaño del frente de onda es mucho más pequeño que el del medio que deja atrás (por ejemplo, la distancia del frente de onda al pistón que la provoca). Durante el corto tiempo en el cual la onda atraviesa una distancia del orden de su grosor; la velocidad de propagación, presión y otras variables del fluido que queda detrás de la onda, prácticamente no sufren cambios. Para entender que es lo que sucede al pasar de una región a otra, podemos afirmar que cada partícula del gas que fluye dentro de la discontinuidad, pasa a través de la misma secuencia de estados. En otras palabras, la distribución de las variables a través del frente forman una fotografía "congelada" que se mueve durante ese periodo como una entidad junto con el frente. Si denotamos la velocidad del frente por D (D=|D| > 0), y la coordenada normal de la superficie del frente en un punto dado por x, entonces es posible afirmar que todas las variables de estado del gas dentro de la onda dependen de la posición y tiempo en la combinación x + Dt. En un sistema coordenado que se mueve con el frente, el proceso es estable e independiente del tiempo. Este hecho simplifica considerablemente el estudio del problema desde el punto de vista matemático, ya que todas las variables en el sistema coordenado en movimiento con la onda, son funciones no de dos variables x y t, sino de una coordenada simple, entonces el proceso puede ser descrito por ecuaciones diferenciales ordinarias.

El problema idealizado de una fuerte explosión en una atmósfera homogénea, es el ejemplo clásico para estudiar las ondas de choque. En este caso, las variables de flujo cambian en un tiempo similar al cambio en sus distribuciones con respecto a la variable coordenada. Este problema de la explosión fue formulado y resuelto por Sedov<sup>(49)</sup>, quien encuentra una solución analítica exacta de las ecuaciones que se plantea para un movimiento hidrodinámico similar. El mismo problema fue considerado por Stanyukovich y Taylor<sup>(50)</sup>. Ambos formularon un conjunto de ecuaciones que describen la dinámica del flujo y obtienen soluciones numéricas (pero no analíticas) del problema.

#### 1.3.2 Modelo de ondas de choque

El estudio de la propagación de la onda de choque como función del tiempo, normalmente es separado en tres secciones<sup>[16]</sup>. La primera es llamada "región de masa" y el comportamiento de la onda de choque es descrito por el modelo Freiwald-Axford<sup>[16]</sup>. En este caso la onda de choque es plana. Este modelo es válido dentro de la distancia del orden del diámetro del haz de prueba. La segunda región, llamada "región de la onda de choque" es descrita por el modelo Sedov-Taylor<sup>[49]</sup>. Este dominio es válido únicamente cuando la presión del medio detrás de la onda de choque es mucho más grande que la presión del frente. Por último, la tercera región es llamada "dominio de transición acústica" y es descrito por el modelo de Landau o el de Jones<sup>(16)</sup>, el cual es adecuado para estudiar la onda de choque en regiones lejanas al blanco, esto es cuando la presión detrás de la onda de choque es comparable con la presión de la región del frente.

En este trabaio se realizarán las consideraciones teóricas y mediciones experimentales únicamente de la región de la onda de choque. Los modelos mencionados para dicha región (Sedov, Taylor, Stanyukovich, Zel'dovich) parten de la misma base. Primero, se considera un gas perfecto con calor específico constante y densidad on, donde una energía E es liberada en un volumen pequeño en comparación a las dimensiones del gas. Dicha energía es entregada durante un corto intervalo de tiempo. La onda de choque que se propaga a través del gas comienza en el punto donde la energía fue depositada. El inicio del proceso debe considerarse desde el estado en el cual la onda de choque ha avanzado en el gas una distancia extremadamente grande en comparación con las dimensiones de la región en la cual la energía fue originalmente entregada (en el caso de ablación, el tamaño de foco es de unos cuantos µm). Asimismo el estado inicial se considera cuando la masa del gas que ha sido puesta en movimiento por la explosión es más grande que la masa de los productos de la explosión (en el caso de la ablación, de las especies emergentes). Con estas consideraciones, la energía entregada puede asumirse instantánea, con un alto grado de precisión. También puede asegurarse que bajo estas suposiciones, el proceso es suficientemente rápido para que el frente de la onda sea muy intenso de tal modo que la presión inicial del gas es pequeña en comparación con la presión del medio que la onda de choque deja a su paso.

En esta sección, mostraremos la solución otorgada por Sedov y Taylor <sup>[49,50]</sup> para el problema del comportamiento de una onda de choque generada por una fuerte explosión, una onda de choque esférica. En el caso de la ablación láser, una fuente altamente energética es concentrada sobre la superficie de un blanco de manera que provoca una fuerte explosión. Asimismo, el proceso de depósito se

lleva a cabo dentro de una atmósfera homogénea. Para aplicar el modelo teórico a los fenómenos que ocurren en la producción y expansión del plasma durante el proceso de ablación, debemos hacer las siguientes suposiciones: i) la masa del material ablacionado es insignificante en comparación con la masa del medio en que viaja la onda de choque, y ii) la presión detrás de la onda de choque es mucho mayor que la de la correspondiente al gas sin perturbar.

Como primera aproximación el material ablacionado será ignorado y consideraremos solamente la propagación de la onda de choque. Entonces, ésta puede ser descrita por el modelo de la fuerte explosión. En este caso, el movimiento del gas es determinado por dos parámetros, la energía de la explosión E, y la densidad inicial  $\rho_0$ . El movimiento será una función de una combinación particular de la coordenada *r* (distancia desde el centro de la explosión) y el tiempo *t*. La única combinación de los parámetros *E* y  $\rho_0$ , que contiene solo longitud y tiempo es la razón entre ellos, con las dimensiones [E/ $\rho_0$ ] = [cm<sup>5</sup> sec<sup>-2</sup>]. Por esto, introducimos la siguiente cantidad adimensional:

$$\xi = r \left(\frac{\rho_0}{Et^2}\right)^{1/5} \tag{1.1}$$

El frente de la onda de choque es definido con valores independientes de la variable  $\xi_0$ . El movimiento del frente de la onda r(t) es gobernado<sup>[40]</sup> por la siguiente relación:

$$r = \xi_0 \left(\frac{E}{\rho_0}\right)^{1/5} t^{2/5}$$
 (1.2)

La velocidad de propagación de la onda de choque se obtiene al derivar con respecto del tiempo:

$$D = \frac{dr}{dt} = \frac{2}{5} \frac{r}{t} = \xi_0 \frac{2}{5} \left(\frac{E}{\rho_0}\right)^{1/5} t^{-3/5} = \frac{2}{5} \xi_0^{5/2} \left(\frac{E}{\rho_0}\right)^{1/2} r^{-3/2}$$
(1.3)

Ahora bien, a partir de la ecuación (1.2), puede obtenerse el tiempo de tránsito de la onda de choque<sup>[51]</sup>, el cual es el tiempo que tarda la onda de choque en viajar hasta una distancia r (el radio de la onda de choque) desde el punto en donde fue entregada la energía (en el caso de la ablación, distancia al blanco). El tiempo de tránsito es representado por la siguiente expresión:

$$t(r) = r^{(n+2)/2} \left(\frac{\alpha E_0}{\rho_0}\right)^{-6.5}$$
(1.4)

donde *r* es la distancia desde el centro de la explosión al frente de la onda de choque,  $E_0$  es la energía liberada en la explosión,  $\rho_0$  la densidad inicial del gas sin perturbar, *t* el tiempo ocurrido desde el instante de la explosión, y  $\alpha$  una constante (1.175 para explosión esférica), y n es 3, 2 y 1 para ondas de propagación esféricas, cilíndricas y planas, respectivamente. La ecuación (1.4) puede reescribirse en términos de la energía depositada en la explosión como:

$$E_{0} = \frac{\rho_{0}}{\alpha} \frac{r_{i}^{(n+2)}}{[t(r_{i})]^{2}}$$
(1.5)

Durante el proceso de ablación láser, la energía entregada al blanco genera diferentes procesos (calentamiento del blanco, eyección de partículas, etc.) y que solamente una parte de dicha energía genera la onda de choque. De modo que la energía  $E_0$  de las ecuaciones anteriores, es la energía correspondiente a la onda , de choque y no la energía total entregada por el láser incidente. Por esto, la ecuación (1.5) es la expresión usada para estimar la energía inducida por el láser para la generación de la onda de choque durante el proceso de ablación. Especificamente, cuando la distancia recorrida por la onda de choque r, y el tiempo ocurrido desde la explosión t(r), son medidos experimentalmente, la energía de la onda de choque  $E_0$  puede ser directamente determinada sustituyendo dichos valores en la ecuación (1.5).

El desarrollo anterior ignora el material ablacionado y considera sólo la propagación de la onda de choque. Sin embargo, una apropiada descripción de la

onda de choque requiere la consideración simultánea de la onda de choque y el material expulsado que forma el plasma.

En principio, la propagación de la pluma es similar a una expansión en vacio. En este caso la densidad de masa de la pluma es comparable con la densidad de masa de la onda de choque. Sin embargo, durante la expansión de la pluma, el gas del medio inicial es comprimido y acelerado. Estos cambios en dicho gas reducen la aceleración de las especies debido a la conservación de la energía. Esta desaceleración comienza cerca del frente de contacto, donde las especies colisionan con las moléculas del gas sin perturbar, entonces algunas especies son reflejadas. Como consecuencia de esos procesos, la pluma es comprimida cerca de su frontera. Esto genera una onda de choque interna que se propaga hacia dentro. Entonces, la onda de choque en realidad es la composición de dos ondas; una externa, que se propaga hacia fuera donde la región que tiene al frente posee una densidad mucho menor que en el frente; y otra interna que se propaga hacia la pluma. Por esto, el plasma altamente ionizado viene algunos milímetros detrás de la onda de choque. De modo que considerar la expansión de la onda de choque sin las especies ablacionadas es una buena aproximación<sup>(39)</sup>.

#### 1.4 Investigaciones experimentales

En el estudio de plasmas, para determinar parámetros internos es conveniente utilizar métodos de diagnóstico que no perturben el sistema. En esta sección presentaremos algunas técnicas que se valen del cambio del índice de refracción en el plasma para estudiar sus propiedades.

Experimentalmente, la dinámica de las ondas de choque y la expansión de la pluma han sido estudiadas por varias técnicas. Entre ellas existen varios mecanismos de fotografía resuelta en tiempo incluyendo los arreglos como Schlieren e interferometría. En particular, con ayuda de una cámara CCD se puede estudiar la evolución de la pluma y la onda de choque. Estos estudios constan de medidas de distancia en función del tiempo. Se han realizado comparaciones entre las curvas teóricas y las experimentales. Normalmente los datos correspondientes a las mediciones experimentales están en acuerdo con el análisis teórico. En particular, las expansiones libres de fuertes ondas de choque y el frenamiento de la pluma han sido claramente observados. Las discrepancias entre la teoría y la parte experimental es tan pequeña que normalmente son asociadas a que la expansión de la pluma no es totalmente esférica y a la energía perdida durante el proceso.

#### 1.4.1 Deflectometría.

La técnica de deflectometría (*laser probe deflection* o *photoacustic probe beam deflection technique*) básicamente consiste en hacer pasar un haz láser continuo a través de un medio que sufre un cambio de índice de refracción en el tiempo (formación y expansión del plasma) de modo que el haz experimenta una desviación que puede ser medida con un fotodiodo. En los últimos años diversos laboratorios en el mundo han implementado la deflectometría<sup>[19,20,22,52,53]</sup> debido a que esta técnica, a pesar de su simplicidad, ha permitido obtener información importante sobre las formas y velocidades de las ondas de choque, de las ondas térmicas y la evolución de plasmas.

La figura 1.4 muestra un esquema de la configuración para la deflectometria: un blanco en posición vertical es irradiado por un láser pulsado de alta potencia, el cual es enfocado sobre la superficie del mismo. El disparo del láser provoca la remoción del material que genera la creación de una onda de choque, seguida por la expansión de plasma. El paso de la onda de choque induce una desviación en el haz de prueba colocado inicialmente horizontal y paralelo a la superficie radiada. Las deflexiones normal (en x) y transversal (en z) del haz de prueba pueden ser medidas por un fotodiodo. Los parámetros técnicos y geométricos que


Figura 1.4 Configuración típica para la deflectometría. El haz de prueba continuo pasa paralelo a la superficie del blanco. El punto de incidencia del haz de alta potencia es el origen de coordenadas.

afectan la medida de la desviación son: i) la anchura del láser continuo, ii) la distancia del centro de haz de prueba a la superficie del blanco.

Para hacer un análisis teórico consideraremos únicamente la deflexión normal a la superficie del blanco en la región frente al punto irradiado (el punto de enfocamiento de la fuente de alta potencia) donde los cambios en la temperatura son más intensos. Para simplificar el estudio de los efectos ópticos y térmicos no lineales, asumiremos que la temperatura del aire frente al punto de enfocamiento solo depende de la distancia x a la superficie del blanco.

En primera aproximación, asumiremos que la anchura del haz de prueba es infinitesimal. De acuerdo con la óptica geométrica<sup>[53]</sup> la deflexión infinitesimal del haz de prueba debida a la variación del índice de refracción n está dada por la siguiente ecuación:

$$d\theta = \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial x} dy \tag{1.6}$$

donde dy es la diferencial en dirección del haz de prueba. El ángulo total de desviación  $\theta$  se obtiene al integrar sobre la región del haz de prueba donde pasa el frente del cambio de temperatura (la distancia y donde interaccionan la onda de choque y el haz de prueba):

$$\theta = \int_{n}^{1} \frac{\partial n}{\partial x} dy \tag{1.7}$$

Donde la dependencia del índice de refracción en función de la temperatura está descrito por la siguiente ecuación<sup>[54]</sup>:

$$n(T) = 1 + \frac{n_0 - 1}{1 + \sigma T}$$
(1.8)

donde  $n_0=1.0003$  es el índice de refracción correspondiente a la temperatura  $T_0=0^{\circ}C$ , el factor  $\sigma = 0.00367$ / °C, y la temperatura T debe ser expresada en grados Celsius. Sustituyendo la ecuación (1.8) en la ecuación (1.7) obtenemos la siguiente expresión:

$$\theta = -\int \frac{\sigma(n_0 - 1)}{(n_0 + \sigma T)(1 + \sigma T)} \frac{\partial T}{\partial x} dy$$
(1.9)

El tratamiento teórico usual, es aplicado a cambios pequeños en la temperatura<sup>[19]</sup>. Puede asumirse que el denominador de la integral de la ecuación (1.9) es constante y que la integración a lo largo de la trayectoria puede ser reemplazado por la multiplicación del factor L, el cual es el tamaño de la región (a lo largo) de haz láser de prueba que interacciona con la onda. Entonces la desviación total del haz de prueba es proporcional al gradiente de temperatura en dirección normal a la superficie del blanco:

$$\theta = -\frac{\sigma(n_0 - 1)}{n_0} \frac{\partial T}{\partial x} L$$
(1.10)

De esta forma vernos que haciendo algunas consideraciones, el ángulo de desviación del haz de prueba es proporcional a la primera derivada de la temperatura con respecto a la distancia al blanco.

#### 1.4.2 Fotografía de sombras.

Las medidas de índice de refracción en cualquier medio usualmente se basan en alguna forma de interferometría. Un interferómetro es cualquier arreglo en el cual dos o más ondas producen interferencia por la adición coherente de campos eléctricos. La intensidad que se observa depende si los campos interfieren constructiva o destructivamente. Las técnicas Schlieren y la fotografía de sombras (*Shadowgraphy*) son derivadas de la interferometría convencional. La diferencia entre el método Schlieren y la fotografía de sombras es que el primero es sensible a la primera derivada espacial del índice de refracción mientras que la fotografía de sombras depende únicamente de la segunda derivada<sup>[56]</sup>.

La fotografía de sombras utiliza la desviación de un haz láser expandido al pasar por una región que sufre un cambio en su índice de refracción. El principio bajo el cual funciona la técnica de fotografía de sombras se muestra en la figura 1.5. Las variaciones de intensidad en la imagen ocurren porque los rayos son desviados un ángulo  $\theta$  el cual varia a través de la región en donde se expande el plasma.

De este modo en el plano imagen se obtiene una figura de la "sombra" de la región con índice de refracción variable.



Figura 1.5 La imagen de fotografía por sombras del plasma es consecuencia de la desviación del haz láser expandido.

Las variaciones de la intensidad que se observan en el plano imagen ocurren debido a que los rayos son desviados un ángulo  $\theta$ , el cual cambia con la coordenada espacial del medio con índice variable. El efecto va a suscitar que la energía electromagnética que debió pasar por un punto y en el espacio, se desvie al punto y ' = y+L. Si imaginamos que el haz expandido está compuesto de muchos rayos independientes, cada uno de éstos es desviado un ángulo:

$$\theta = \frac{d}{dy} \int N dl \tag{1.11}$$

donde N es el índice de refracción, dy es la diferencial en la dirección de la desviación. El mismo efecto ocurre en la dirección ortogonal dentro del plasma, denotada por la coordenada x. Por el rayo incidente en la posición (x,y), se desvia a una posición (x',y') en el plano detector.

$$(x', y') = \left(x + L\frac{d}{dx}\left[\int Ndl\right]y + L\frac{d}{dy}\left[\int Ndl\right]\right)$$
(1.12)

Si el rayo incidente posee intensidad uniforme I<sub>I</sub>, entonces la intensidad detectada I<sub>d</sub> estará dada por:

$$I_d dx' dy' = I_i dx dy \tag{1.13}$$

de modo que:

$$\frac{I_{i}}{I_{d}} = 1 + L \left[ \frac{d^{2}}{dx^{2}} + \frac{d^{2}}{dy^{2}} \right] (\int N dl)$$
(1.14)

de lo que resulta, para pequeñas variaciones fraccionarias de intensidad:

$$\frac{\Delta I_i}{I} = L \left[ \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} \right] \left( \int N dl \right)$$
(1.15)

Como se estableció previamente, el cambio en la intensidad en la imagen es proporcional a la segunda derivada del índice de refracción.

Estas técnicas son una excelente herramienta para la caracterización de plasmas o en cualquier medio que sufra un cambio en su índice de refracción. Sin embargo no son de gran eficacia para caracterizar la onda de choque de plasmas de ablación a presiones  $\leq$  10 Torr. Esto se debe a que la falta de partículas tiene como consecuencia que la interacción de éstas con el láser de iluminación sea tan débil que no pueda aparecer una imagen.

# CAPITULO II TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

#### 2.1 Sistema de ablación para depósito de películas delgadas.

El objetivo de esta tesis es realizar una caracterización de la onda de choque producida por un plasma de ablación. De manera que estamos interesados en la producción del plasma y no en el crecimiento de la película. Sin embargo, aunque en este trabajo no se realiza depósito sobre un substrato, es importante conocer el arreglo experimental de la producción de las películas. Por lo tanto, en esta sección se realiza una breve descripción del arreglo de la técnica de ablación láser para la deposición de capas delgadas.

El arreglo experimental para la producción de películas delgadas por medio de PLD es relativamente sencillo. Éste puede separarse en cuatro partes: i) La cámara de ablación a la cual se le hace vacío. Ahí es donde el láser incide sobre el blanco, se realiza el proceso de remoción de material (ablación), la creación y expansión del plasma, y posteriormente la deposición sobre el substrato. ii) El sistema de vacío, que generalmente consiste en una bomba mecánica y una turbo molecular. iii) El sistema de gases que son conectados al reactor para la incidencia de substancias según las características de la película que se quiere producir. iv) El láser incidente. El cual puede ser desde infrarrojo hasta UV. A continuación detallamos cada una de ellas.

#### 2.1.2 La cámara de ablación.

No existe un estándar de reactor para ablación, los grupos de investigación diseñan sus cámaras con el número de entradas y las características que requieran. Lo que sí es general, es que las cámaras de ablación son de acero inoxidable, ya que se requiere un alto vacío al momento de hacer el depósito.



Figura 2.1 Esquema de un arregio experimental típico para depósito de películas delgadas por plasma de ablación. 1) cámara de vacío, 2) blanco, 3) motor, 4) substrato, 5) plasma, 6) porta substrato con horno, 7) haz láser pulsado, 8) entrada para gases.

Normalmente son de diferentes tamaños y formas, según el tipo de diagnóstico y la colocación del substrato que quiera realizarse. En la figura 2.1 se muestra el esquema general de una cámara de ablación.

Para realizar el depósito, los reactores de ablación constan de los siguientes componentes:

 Porta blanco: Normalmente sobre esta pieza se pueden colocar muestras pequeñas (de unos cuantos centímetros cuadrados) y debe ser conectado a un motor especial para vacio con el fin de rotar la muestra para irradiar una superficie mayor y evitar el deterioro de la misma.

- Porta substrato: Este puede ser ubicado frente al blanco en forma paralela, o bien, en la parte superior de la pluma con ubicación perpendicular a la muestra irradiada. Asimismo debe poseer facilidad de movilidad para cambiar la distancia al blanco (generalmente entre 2.5 y 10 cm). Algunos depósitos requieren que el substrato se encuentre a cierta temperatura, por lo cual éste se conecta a un horno.
- Entrada para gases, que permite trabajar en atmósferas reactivas de manera controlada, ya que se permite la entrada por medio de una válvula de aguja.
- Salidas y conexiones hacia el sistema de vacio. es importante que éstas posean sellos de vacio, los cuales pueden ser fijos o de tipo móvil. Los primeros se utilizan en uniones fijas, interconexión entre líneas, tapas, cuerpos de válvulas y cualquier otro componente que quiera conectarse a la cámara para que quede en posición única. Por otro lado, los sellos de tipo dinámico corresponden a los usados en partes móviles: traslación de una compuerta en el interior de una válvula, sellos que permiten giros o desplazamientos de ejes móviles, etc.

#### 2.1.1 El sistema de vacío.

Como se mencionó en el capítulo I, la aplicación de vacío al sistema influye directamente en la expansión del plasma. Debido a que las especies en el plasma son depositadas sobre el substrato, las condiciones de vacío deben ser controladas de manera precisa. Las presiones utilizadas comúnmente durante las deposiciones son de 10<sup>-3</sup> Torr. Para lograr estas presiones normalmente se utilizan dos bombas de vacío. Una mecánica con la cual se extraen la mayor parte de las partículas dentro del reactor, seguida por una bomba turbo molecular o una bomba de difusión, con la cual se logran vacíos más altos. La cámara debe ser conectada a un medidor de vacío que puede ser de diferentes tipos (*pirani*, de cátodo frío, etc.).

#### 2.1.2 Sistema de gases.

La presencia de atmósferas reactivas durante el depósito permite la producción de películas con características especiales. Por ejemplo, las películas de Dióxido de Silicio crecidas a partir de un blanco de SiO<sub>2</sub> con la presencia de gases como Fluor, poseen mayor estabilidad química y una constante dieléctrica menor que las películas depositadas sin la presencia de dicho elemento<sup>[57]</sup>. Por lo anterior, comúnmente se conectan tanques de gas de diversos elementos a la cámara de ablación. El número de entradas al reactor depende de las características que se requieran en la película. Asimismo puede colocarse una sola entrada conectada a una válvula que permita la entrada de varios gases para introducir mezclas en el reactor.

## 2.1.2 El láser.

El proceso de ablación ha sido analizado basándose en modelos térmicos. mecánicos, fotofísicos, fotoquímicos y de defectos. Casi todos esos modelos tratan de describir la ablación por un solo mecanismo dominante. Por esta razón, cada uno de esos modelos permite analizar resultados experimentales sólo para un material particular y dentro de un rango estrecho de parámetros. Una descripción más general requiere la consideración simultánea de diferentes mecanismos de interacción y el acoplamiento entre ellos. El proceso comienza con la excitación fotónica del material. Si la energía de excitación es instantáneamente transformada en calor el incremento de la temperatura cambia las propiedades ópticas del material por medio de la energía del láser que es absorbida. Si la energía de los fotones es suficientemente alta, la interacción con el blanco puede inducir un rompimiento en la estructura. Como consecuencia, átomos y moléculas emergen de la superficie. Por otro lado, debemos tener en cuenta los procesos térmicos y no térmicos que contribuyen en el proceso de ablación. Un ejemplo puede ser un sistema al cual el tiempo de vida de las especies electrónicamente excitadas es largo de modo que las especies son evectadas de la superficie antes de que la energía de excitación total sea disipada en calor. Asimismo, los mecanismos térmicos y no térmicos generan defectos, tensión y cambios de volumen en la estructura del blanco. Los diferentes mecanismos que ocurren en ablación, así como la retroalimentación entre ellos no está entendida del todo. Además, existen otras complicaciones como el origen de la formación del plasma, la eyección de iones y electrones que pueden provocar campos eléctricos en la superficie, etc.

Todos los procesos anteriores dependen naturalmente, del tipo de blanco y las características del láser. Por esto, la elección de la energía del láser así como la duración del pulso, son parámetros que deben ser escogidos con mucho cuidado. Comúnmente se utilizan láseres de longitud de onda corta (UV) o láseres que emiten en longitudes de onda largas (IR), tales como láseres excímeros y Nd:YAG, respectivamente. Las propiedades térmicas y ópticas del material para la ablación determinan la elección del láser. A continuación se presenta una breve descripción de los láseres más comúnmente utilizados en producción de capas delgadas por ablación.

Los láseres excimeros son fuentes de energía ideales para la producción de películas delgadas. Esto es gracias a sus altas energías fotónicas (longitud de onda corta) y sus pulsos cortos (típicamente de 10 a 40 ns). Las energías altas de los fotones enviados permiten la disociación directa de muchas moléculas y una fuerte absorción óptica en muchos sólidos. Por otro lado, la poca duración de los pulsos es un requisito para lograr una buena conservación de la estequiometría y reduce el daño a la superficie del material<sup>[48]</sup>. Los láseres excimeros modernos pueden operar con repeticiones mayores a 1 kHz. Aunque entre las desventajas de este tipo de láser se encuentra su baja eficiencia (la potencia de salida del láser es solo entre 1-3% de la potencia eléctrica que recibe), así como su poca estabilidad pulso-pulso y sus altos costos de operación.

42

Los láseres de Titanio-Zafiro (Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) han ganado gran importancia en aplicaciones que requieren pulsos ultra cortos. Este láser infrarrojo puede producir pulsos de duración entre algunos cientos de fs y algunos ps. La longitud de onda es comúnmente desde 670 nm hasta 1080 nm.

Por último, los láseres Nd:YAG también son utilizados para la producción de capas delgadas porque sus pulsos tienen una duración de algunos ns. Las altas intensidades de energía de estos láseres permiten que las propiedades ópticas del material a ser irradiado pierdan importancia, debido a que en este régimen, los materiales se convierten en absorbedores de cualquier longitud de onda<sup>[48]</sup>.

Se ha establecido que el empleo de un láser de longitud de onda corta (UV) tiene algunas ventajas en comparación con los láseres IR como el Nd:YAG, como por ejemplo mayor homogeneidad y menor cantidad de salpicado (splashing). Sin embargo este tipo de láseres requieren de óptica de cuarzo así como de una instalación compleja y costosa para su operación y mantenimiento.

#### 2.2 Caracterización de la onda de choque por Deflectometría.

En esta tesis se utilizó la técnica de deflectometría (*laser probe deflection* o *photoacustic probe beam deflection technique*), la cual básicamente consiste en hacer pasar un haz láser continuo a través de un medio que sufre un cambio de índice de refracción en el tiempo (en nuestro caso el paso de la onda de choque), de modo que el haz experimenta una deflexión que puede ser medida con un fotodiodo y posteriormente analizada en un osciloscopio. Si dicho osciloscopio se sincroniza con el láser de alta potencia (se dispara externamente desde la fuente del Nd:YAG) es posible medir la interacción entre la onda de choque y el haz continuo de prueba, fenómeno que sucede algunos microsegundos antes de la interacción entre el haz de prueba y la pluma. De hecho, gracias a la sincronización entre el osciloscopio y la fuente es posible estudiar la onda de choque a diferentes tiempos y a partir de esto determinar su velocidad.



**Figura 2.2** Diseño experimental para la caracterización de la onda de choque. DH: divisor de haz, E: espejo, L1, L2: lentes, ME: medidor de energía, F: filtro interferencial, FD: fotodiodo, A: amplificador, O: osciloscopio, DE: disparador externo, B: blanco.

La figura 2.2 muestra el arreglo experimental utilizado para la producción del plasma de ablación y la caracterización de la onda de choque por medio de dicha técnica. A continuación realizaremos una descripción de cada uno de los componentes del sistema.

#### 2.1.3 El láser.

Para la realización de éste trabajo, se utilizó un láser de alta potencia Nd:YAG pulsado marca Continuum, modelo Surelite I, que emite en la línea fundamental en 1064 nm, con posibilidad de duplicar la frecuencia fundamental de la longitud de onda que emite. Generando con esto el segundo armónico (*Harmonic Generator*,

HG) para emitir en la línea 532 nm. La duración del pulso es de 7 ns y se puede trabajar con diferentes frecuencias desde 0.1 hasta 10 Hz, teniendo además la posibilidad de variar la frecuencia utilizando un controlador externo. La energía del haz láser, se puede cambiar, variando la tensión de la lámpara desde 1 hasta 350 mJ. El láser posee un modo de operación de acceso directo al disparo (*Direct Access Triggering*, DAT) el cual es utilizado cuando el experimento requiere que el disparo del láser sea sincronizado con otros dispositivos. En nuestro caso esta modalidad es implementada para sincronizar el disparo con el osciloscopio.

El láser posee una cabeza de salida (modelo 711-06) diseñada para un ancho de haz de 43 mm. La cabeza es bombeada por una lámpara de descarga de gas Xenón con una presión interna entre 1 y 3 atmósferas. El sistema de descarga de la lámpara tiene una duración de 200 µs. Para producir pulsos cortos se utiliza un Q-switch, Éste opera por medio de interacciones con la luz dentro de la cavidad del láser. En esencia agrupa la energía para producir un pulso corto en longitud y grande en potencia pico sin alterar la emisión del láser. Como cualquier oscilador, la cavidad láser tiene un factor de calidad Q, que mide la energía ganada o perdida de la cavidad. El factor Q se define como el cociente de la energía ganada entre la energía perdida. Normalmente el factor Q de la cavidad del láser es constante, pero modulando el factor Q aumentan las posibilidades de mejorar la eficiencia. El Q-switch detiene el disparo en la cavidad resonante hasta que el láser ha alcanzado la máxima energía ganada y entonces abre la cavidad para permitir el disparo. Si el factor Q es mantenido artificialmente bajo, colocando un elemento óptico de pérdida en la cavidad, la energía se acumulara gradualmente en el medio del láser. Esto es debido a que el factor Q es muy bajo para la oscilación del láser mientras exista disipación de energía. Si el elemento de pérdida es removido de pronto, el resultado es un gran aumento en el factor Q, produciendo un alta energía en el disparo de luz con duración de algunos nanosegundos. El Nd:YAG utiliza un sistema de Q-switch integrado por una celda Pockels, una placa de ¼ de longitud de onda y un polarizador.

El láser de Nd:YAG fue adquirido por el Centro de Instrumentos de la UNAM para su utilización en estudios plasmas y caracterización de procesos fotofísicos.

#### 2.2.1.1 Alineación y Enfoque

Para enfocar el láser se utilizó una lente de BK7 plano convexa de 5 cm de distancia focal, con recubrimiento antireflejante, marca Newport modelo KPX082AR.33. Para asegurar que el láser era enfocado justamente sobre la superficie del blanco, la lente fue montada sobre una mesa móvil micrométrica (marca Newport modelo 400). Así, se desplaza la lente en sobre un eje perpendicular a la superficie del blanco. Con este arreglo, la lente puede acercarse o alejarse del blanco para ajustar el enfoque exactamente sobre la superficie. La posición de la lente a 5 cm del blanco fue medida dírectamente con un vernier.

#### 2.2.1.1 Medición de Energía

La energía del láser fue medida con un sensor de energía LabMaster Ultima, marca Coherent modelo LP10. Para determinar la energía del láser al producir el plasma fue necesario hacer una función de calibración de la energía. Para esto, se hizo incidir el láser sobre un divisor de haz, el cual lo separa en dos caminos distintos que forman un ángulo de 90°. En un extremo se colocó un medidor de energía (LabMaster Ultima), mientras que en el otro lado (donde el láser debe incidir sobre el blanco), se coloco otro detector de energía (Scientech). Para diferentes energías nominales del láser se registraron las medidas de ambos detectores. Posteriormente se hizo una curva de calibración. Con este arreglo, para cualquier energía medida en el LabMaster, se pudo conocer la energía exacta del láser cuando incidió sobre el blanco.

# 2.2.2 Cámara y Sistema de vacío.

## 2.2.2.1 Diseño de la cámara

La figura 2,3 muestra una fotografía de la cámara de vacío utilizada para el desarrollo de este trabajo. Ésta fue construida en el taller del Centro de Instrumentos especialmente para la producción de plasmas de ablación. El reactor es de aluminio de dimensiones: 18x18cm, y 18 cm de alto. Consta de 3 ventanas de cuarzo: una de 2 cm de diámetro ubicada en la parte frontal del reactor para la entrada del haz de alta potencia, y otras dos ventanas paralelas de 4 cm de diámetro utilizadas para diagnóstico (el paso del haz de prueba) ubicadas en ambos lados del reactor. En la parte trasera posee una entrada en la cual se conectó un motor (marca MDC, modelo K100-BRM) con el porta-blanco en su extremo. Además, la cámara posee tres entradas pequeñas de 1.5 cm de diámetro para conectar dispositivos de control de vacío; i) entrada conectada al medidor de vacio, ii) entrada conectada a la bomba mecánica, ii) válvula de aguja para salida de aire. Para caracterizar la onda de choque a diferentes distancias del blanco, la cámara fue colocada sobre una montura móvil micrométrica (marca Newport, modelo 443-4) con movimiento sobre el eje perpendicular a la superficie del blanco facilitando con esto el cambio en la distancia entre el haz de prueba y el mismo.



Figura 2.3 Fotografía de la cámara de ablación.

Los blancos utilizados fueron: i) Para producir plasma de ablación simple; placa de acero 4 mm de espesor y placa de vidrio de 6 mm de espesor, ii) Para plasma trasero de ablación, placa de vidrio común de ventana de 9 cm<sup>2</sup> con un espesor de 6 mm.

#### 2.2.2.2 Sistema de vacío

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica de tipo rotatoria, la cual puede generar vacíos hasta de 10<sup>-3</sup> Torr. Para medir la presión dentro de la cámara se utilizo un sensor de presión tipo *Pirani*.

#### 2.2.3 Sistema de diagnóstico

#### 2.2.3.1 Deflectometría convencional

Como ya se ha mencionado, la técnica de deflectometría consiste en hacer pasar un haz láser continuo a través de un medio que sufre un cambio de índice de refracción. Esto provoca una desviación del haz de prueba que puede ser medida con un fotodiodo. En particular, en la técnica de deflectometría para caracterizar la onda de choque producida por el plasma de ablación, se hace pasar un haz de prueba paralelo a la superficie de blanco ablacionado (ver figura 2.2). Dicho haz de prueba fue un láser He-Ne de 10 mW de potencia, emitiendo a 632 nm, con un diámetro de 630 µm, marca JDS Uniphase modelo 1125P.

El He-Ne fue dirigido hacia la cámara de ablación y posteriormente enviado al fotodiodo con ayuda de dos espejos de primera superficie (ver figura 2.2). Para asegurar que la deflexión del haz es producida en la región más intensa de la onda de choque, como primer paso el He-Ne fue alineado a la misma altura del haz láser de alta potencia. Asimismo nos aseguramos que el punto de enfocamiento, es decir, donde se produce la explosión, se encuentre en el mismo plano formado por los dos láseres. Debido a que la caracterización de la onda de

choque fue realizada espacialmente, es decir, variando la distancia perpendicular entre el haz de prueba y la superficie del blanco, tanto la lente como el reactor de vacío (con el blanco dentro) fueron montados sobre mesas móviles micrométricas. De modo tal que el haz de prueba fue fijado paralelo y rasante sobre la superficie del blanco. Posteriormente el reactor fue desplazado para controlar la distancia entre el haz y la muestra.

#### 2.2.3.2 Deflectometría de múltiples pasos.

Debido a que a presiones bajas (< 10 Torr) la densidad de particulas en el medio disminuve. la señal de deflexión es sumamente débil, incluso cuando la presión la presión es menor a 1 Torr en el osciloscopio ya no se observa la desviación del haz. Por lo cual, se requiere implementar un método de amplificación. Una solución es utilizar un amplificador electrónico. Sin embargo, éste también amplifica el ruido electrónico y se vuelve difícil reconocer la señal correspondiente a la deflexión. Por lo cual las mediciones de la señal de deflexión a bajas presiones amplificadas electrónicamente no pueden tomarse en cuenta para los estudios que a realizar o bien, ni siguiera con ayuda del amplificador puede reconocerse una desviación del haz. En este trabajo proponemos la técnica de deflectometría de múltiples pasos. Ésta consiste en hacer pasar varias veces el haz de prueba por la región de interés. Así se logra la deflexión de varios haces, mismas que se superponen, intensificando la deflexión resultante. Para la implementación de ésta técnica, se utilizaron dos espejos de primera superficie. Éstos fueron colocados en forma paralela fuera del reactor de ablación como se muestra en la figura 2.4. Con la correcta alineación de dichos espejos se puede producir el número de pasajes deseados. Cabe señalar que para que la señal de deflexión corresponda a la misma región espacial, los múltiples pasajes del haz de prueba deben encontrarse muy cercanos unos de otros. Si la distancia entre los múltiples pasos es grande, en realidad estaremos haciendo un promedio de la desviación de éstos en una región considerable, por lo tanto nuestra medición de tiempos de tránsito e intensidad puede traer consigo altos errores experimentales.





Debido a esto, para la realización de este experimento se decidió utilizar hasta 11 reflexiones, ya que incrementar el número de éstas complica la alineación al tratar de asegurarnos que los múltiples pasos se encuentran suficientemente cercanos unos de otros. Además, las reflexiones múltiples atraviesan ls ventanas de cuarzo, con lo cual se pierde intensidad luminosa. En particular, al medir el tiempo de tránsito a una distancia de 1 cm, utilizando 11 deflexiones se tiene un error del 4%.

La deflexión del haz de prueba fue monitoreada con un fotodiodo marca Newport modelo 877. Para evitar la detección de la luz dispersada en el momento del disparo del láser, éste fue colocado a gran distancia del reactor donde se llevo a cabo la ablación. Como consecuencia el haz diverge, para resolver éste problema dicho haz fue concentrado con una lente sobre la superficie del fotodiodo. Asimismo, se colocó un filtro interferencial que solamente permite el paso de la longitud de onda del He-Ne (632.8 nm). Aunque la señal de deflexión es intensificada implementando la deflectometría de múltiples pasos, la señal fue enviada a un amplificador marca Princeton Applied Research, modelo 5112EG&G. El cual posee un filtro pasabandas, con el fin evitar la amplificación del ruido electrónico, éste fue programado para las frecuencias entre 300-350 kHz. El amplificador fue conectado a un osciloscopio digital de 500 MHz, marca Tektronix modelo TDS 540. Para medir los tiempos de vuelo, es decir, el tiempo que le toma a la onda de choque viajar desde la superficie del blanco hasta el haz de prueba, el osciloscopio fue disparado por un pulso externo proveniente de la fuente de poder del Nd:YAG. Logrando con esto, la sincronización entre los dos aparatos.

Por otro lado, para el análisis de las señales, el osciloscopio fue conectado a una computadora por medio de una interfase GPIB.

# 2.3 Caracterización de la onda de choque por medio de fotografía de sombras.

La técnica de fotografía de sombras (shadowgraphy) fue utilizada para caracterizar la evolución de la onda de choque. Esta técnica, igual que la deflectometría, se vale de detectar la variación del índice de refracción de un medio cualquiera. El proceso consiste en hacer pasar un haz láser expandido a través de la región que quiere estudiarse y dirigirlo hacia una cámara CCD. Si hay gradientes de densidad perpendiculares al haz de prueba, el haz es desviado en algunas regiones y por el fenómeno de interferencia podemos ver la "sombra" del fenómeno de interés. Esto se debe a que la fotografía de sombras es sensible a la segunda derivada (espacial) del cambio en el índice de refracción.

En este trabajo con ayuda de una cámara CCD intensificada (ICCD) fue posible obtener resolución en tiempo de ns, así como una alta resolución espacial. La figura 2.6 muestra el diagrama de la configuración utilizada para la técnica de fotografía de sombras. La configuración para el proceso de ablación es el mismo que fue descrito en la sección 2.2: láser de alta potencia, lente de enfoque, cámara y sistema de vacío. El plasma fue producido enfocando (con una lente de 5 cm de distancia focal, BK7, plano convexa con recubrimiento antireflejante) un láser de Nd:YAG (Continuum, modelo Surelite I), operando a  $\lambda$ = 1.06 µm, con duración de pulso de 7 ns y 6 mm de diámetro.

La energía fue variada entre 50-150 mJ usando un atenuador de alta potencia (Newport, modelo 935-10) y fue medida con un detector de energía (marca Coherent, modelo LabMaster Ultima) ME1 a través de un divisor de haz calibrado BS1. La energía transmitida fue medida con un detector adicional (marca Scientech, modelo 365) ME2.



**Figura 2.6** Configuración experimental para la fotografía de sombras de la onda de choque. DH: divisor de haz; E: expansor; ME: medidor de energía; FD: fotodiodo; L: lente; GR: generador de retraso, E1: espejo, C: controlador, DE: disparador externo.

El plasma fue iluminado con un haz expandido de láser He-Ne emitiendo a 632.8 nm (JDS Uniphase, modelo 1125P) con potencia de 10 mW. Dicho haz fue dirigido hacia una cámara ICCD 1024x256 (marca Princeton Instruments, modelo PIMAX:1024UV) y la señal fue estudiada en una PC. La cámara fue sincronizada con el pulso del láser utilizando un generador de retraso (Stanford Delay generator, modelo DG-535). La cámara y el pulso del generador de retraso poseen un desfase interno de 100 ns. De manera que para obtener imágenes en tiempos menores a este tiempo, se utilizo un disparador externo conectado a la fuente de poder del láser Nd:YAG que ocurre 100ns después del disparo. El fotodiodo y el fotocátodo de la cámara ICCD (conectado a un osciloscopio digital de 500 MHz, Tektronix, modelo TDS 524 A) fueron usados para medir el retraso entre el momento de la incidencia al blanco y el inicio de la toma por la cámara.

# CAPITULO III RESULTADOS

# 3.1 Fotografía por sombras de la onda de choque.

Normalmente en PLD el substrato se coloca frente al blanco para crecer las películas. Recientemente, se ha estudiado una nueva configuración para la obtención de películas delgadas en blancos transparentes<sup>[25]</sup>. En éstos, es posible enfocar el haz de alta potencia en la superficie posterior del blanco. De este modo se puede formar dos plasmas: uno en la superficie anterior (plasma delantero) y otro en la superficie posterior (plasma trasero). Es interesante el estudio de plasma trasero, ya que presenta características distintas al delantero y por lo tanto, también las películas crecidas obtenidas utilizando uno u otro plasma. En este capítulo presentaremos los resultados de las caracterizaciones de las ondas de choque producidas por la expansión de ambos plasmas (delantero y trasero) ablacionando un vidrio común de ventana. Asimismo, se realizará la caracterización de la onda de choque de la ablación de un blanco de acero.

Una técnica utilizada para la caracterización de la onda de choque fue la fotografía por sombras. Como fue mencionado en el capitulo I, este método consiste en aprovechar el cambio en el índice de refracción en el medio para lograr la desviación de un haz extendido.

Para fotografiar la onda de choque existen dos variantes de la técnica mencionada. La primera consiste en sincronizar dos láseres pulsados de alta potencia, uno de ellos es utilizado para ablacionar la superficie mientras que el otro (con longitud de onda visible) es expandido y se hace pasar por la región de interés. El haz expandido sufre entonces una desviación debida al cambio en el índice de refracción al paso de la onda de choque. De manera que, colocando una pantalla frente al haz desviado se observan regiones oscuras, mismas que

54

corresponden a la sombra de la región en donde el índice de refracción cambia. Como los láseres están sincronizados, el retraso de disparo uno respecto a otro puede controlarse externamente, de modo tal que puede hacerse un estudio temporal de la evolución de la onda y del plasma. Con esta configuración las fotografías pueden tomarse con una cámara común.

Otra forma de implementar la técnica de fotografía de sombras es utilizar un láser continuo expandido para iluminar la región de interés. Como los procesos de evolución de la onda de choque, así como de producción y expansión del plasma son sumamente rápidos es necesario sincronizar la cámara con el láser pulsado una cámara CCD amplificada para obtener las fotografías de dichos fenómenos. La cámara se coloca de modo tal que recibe la luz expandida y desviada del láser continuo, y nuevamente dependiendo del tiempo de retardo entre el disparo del láser pulsado y el disparo de la cámara pueden obtenerse fotografías a diferentes tiempos (evolución de la onda de choque).

Con esta técnica es posible medir la evolución temporal y espacial de la onda de choque con buena precisión. A pesar de éstas ventajas, la fotografía por sombras no es recomendable para estudiar ondas de choque de plasmas de ablación para deposición de películas delgadas. Esto se debe a que por la falta de partículas en el medio, a bajas presiones no es posible obtener una imagen clara de la onda. Es nuestro caso, fue posible tomar fotografías del proceso de ablación únicamente para presiones mayores a 10 Torr. Por otro lado, la implementación de dicha técnica requiere ya sea de dos láseres pulsados de alta potencia o de una cámara CCD intensificada, por lo cual posee un alto costo en cualquiera de sus dos modalidades.

Aunque la técnica de fotografía por sombras ha sido utilizada para caracterizar medios con índices de refracción variables en el tiempo<sup>[58]</sup>, en el presente trabajo se procederá a implementar otra técnica de caracterización de la onda de choque a presiones bajas.



Figura 3.1 Onda de choque producida por los plasmas delantero y trasero de ablación de una placa de vidrio común.

En la figura 3.1 presentamos una fotografía de sombras de una onda de choque tomada en el laboratorio de Fotofísica del Centro de Instrumentos UNAM con una cámara CCD intensificada. La fotografía muestra la ablación de una placa de vidrio común de ventana, a presión atmosférica. Debido a que el Nd:YAG fue enfocado dentro de la placa, se observan claramente dos ondas de choque correspondientes al plasma trasero y delantero de ablación.

# 3.2 Deflectometría simple o convencional .

Hemos explicado en las secciones anteriores que la deflectometría consiste en medir la desviación de un haz continuo de prueba al atravesar una región que sufre un cambio en el índice de refracción. En nuestro caso, dicho haz atraviesa la región donde pasa la onda de choque producida por el proceso de ablación de un material. El fin de implementar esta técnica fue encontrar una señal de referencia que contenga información de los parámetros involucrados en el proceso (energía del láser, presión del medio, distancia al blanco, etc). Por tanto, esta referencia debe ser única bajo ciertas condiciones experimentales determinadas, de modo tal que al variar los parámetros durante el depósito, la señal de deflexión cambie también. Esto es posible gracias a que la intensidad y la velocidad del frente de la onda de choque dependen de la energía depositada en el blanco y de la presión en el medio. Y dado que el ángulo de desviación del haz de prueba depende fuertemente de dicha intensidad (la interacción con las partículas en el medio), la

caracterización de la deflexión del haz proporciona información de los parámetros mencionados. Así las cosas, si variamos los parámetros externos y estudiamos las características de la señal de deflexión, como son: la amplitud y el tiempo de tránsito (o tiempo de vuelo), se puede construirse un patrón de señales de desviación del haz que dependen de las características externas del proceso de ablación. Entonces, observando la deflexión en un osciloscopio podemos determinar bajo qué condiciones se está trabajando. Por lo tanto, al realizar una deposición en la cual se observa una señal determinada, y si al día siguiente se realiza otra deposición donde se obtiene la misma señal de deflexión, podemos asegurar la reproducibilidad durante el proceso, y por lo tanto la reproducibilidad de la película depositada.

La amplitud de la señal de deflexión es directamente proporcional a la intensidad de la onda de choque. Dado que la deflexión es proporcional al gradiente del índice de refracción, decimos que la onda de choque es más intensa si el cambio del índice de refracción con respecto a la coordenada espacial es más grande. Este cambio depende de dos parámetros; la densidad de partículas en el medio y la temperatura. Así, al caracterizar la amplitud de la señal mencionada en función de la energía del haz de alta potencia y la presión en el medio, de alguna manera caracterizamos también dichos parámetros. Por otro lado, dado que en este experimento se sincroniza el disparo del haz láser de alta potencia con el disparo del osciloscopio, pueden medirse los tiempos de tránsito, esto es, el tiempo que le toma a la onda de choque llegar al haz de prueba desde la superficie del blanco. Con esta medición y conociendo la distancia entre el haz continuo de prueba y la muestra irradiada puede obtenerse una gráfica distancia al blanco en función del tiempo. Así, la pendiente de dicha gráfica es la velocidad de la onda de choque. Los tiempos de tránsito dependen de la presión en el medio, por tanto, la velocidad es proporcional a la presión, Asimismo, la energía depositada juega un papel fundamental en la velocidad de dicha onda.

Aunque con la señal de deflexión se obtiene información importante de los parámetros involucrados durante el proceso de ablación, como ya se ha mencionado, debido a que las presiones típicas de deposición por ablación son relativamente bajas (unos cuantos mTorr) y en consecuencia la intensidad de la onda de choque es muy baja, la deflectometría no es una técnica comúnmente utilizada. De ahí que surja la necesidad de amplificar la señal de deflexión. Una posible solución es utilizar un amplificador electrónico. Sin embargo, la utilización de éste provoca también la amplificación del ruido, lo que perjudica las mediciones. Otra solución es la implementación de la deflectometría de múltiples pasos.

En este capítulo presentaremos los resultados de la caracterización de la onda de choque en el mismo orden en que se desarrolló experimentalmente. Para empezar, mencionaremos los resultados encontrados al alinear el sistema (determinación del punto focal). Éstos se derivaron de la necesidad de asegurar las condiciones óptimas para medir la deflexión. Una vez aseguradas las mejores condiciones para caracterizar la onda, ésta se estudió en función de la variación de los parámetros externos como presión del medio, energía depositada, distancia y tipo de blanco. Asimismo, presentaremos la comparación de resultados de la onda de choque correspondiente a plasma delantero y trasero de ablación.

#### 3.2.1 Preparación para medir la señal de deflexión

Para caracterizar la onda de choque éste trabajo se vale de utilizar la deflexión de un haz continuo de prueba. Dichas deflexiones son pequeñas, por esto, los detalles de alineación del dispositivo poseen un gran efecto sobre las mediciones. En particular la determinación del punto focal y la medición de distancias son parámetros críticos para la obtención de la señal de deflectometría.

58

#### 3.2.1.1 Determinación del punto focal

En general, las cámaras de vacío utilizadas en la deposición de películas delgadas son grandes. Usualmente, las lentes utilizadas para enfocar el haz láser de alta potencia son colocadas fuera del reactor. Como consecuencia, las distancias focales de dichas lentes son largas, por lo tanto el radio de cintura del haz correspondiente, posee dimensiones grandes y no está bien definido. Este hecho provoca que el punto focal no sea el mismo de pulso a pulso. Como puede observarse en las medidas de deflexión del haz de prueba, dicho fenómeno contribuye a que no exista una buena reproducibilidad en la película. Durante la realización de este trabajo se observó que para lentes de distancias cortas se mantiene una amplitud constante en la señal de deflexión. Por esto, para asegurar una mejor reproducibilidad en las características de la onda de choque, por tanto en el plasma y en la película, es recomendable utilizar lentes de distancia focal corta. En nuestro caso se realizaron los experimentos con diferentes lentes: 20, 10, 7.5 y 5 cm, encontrando la mejor estabilidad en la deflexión con la lente de 5 cm de distancia focal.

La utilización de lentes de distancia focal cortas para el enfocamiento del láser no cambia las condiciones experimentales de PLD. Puede utilizarse una cámara de vacio pequeña, o bien, la lente puede ser ubicada dentro del reactor. En el presente trabajo se utilizó un simple cubreobjetos de microscopio para proteger la lente de la deposición, ya que las especies arrojadas del blanco salen en todas direcciones. Si bien sobre el cubreobjetos se deposita una película delgada, el propio haz del láser impide que por donde él pasa se realice el depósito.

El proceso para medir la desviación del haz continuo debido al paso de la onda de choque es sencillo. El haz de prueba se hace incidir sobre un fotodiodo, éste recibe cierta intensidad luminosa que corresponde a un cierto voltaje que llega al osciloscopio, si dicha intensidad cambia o se desvía, el voltaje también.



Por lo tanto el osciloscopio está recibiendo un voltaje que cambia en el tiempo. La figura 3.2 muestra una señal de deflexión típica registrada en un osciloscopio. Como éste se encuentra sincronizado con el láser de alta potencia podemos conocer exactamente el momento del disparo. El eje horizontal corresponde al tiempo, de la figura se observa un primer pico correspondiente al disparo del láser de alta potencia, algunos  $\mu$ s después aparece la señal de deflexión correspondiente a la onda de choque. La diferencia entre éstos tiempos es conocida como tiempo de vuelo o de tránsito. Esto es, el tiempo total desde el impacto (creación de la onda de choque) hasta el momento de interacción del frente de onda con el haz de prueba. El eje vertical corresponde a la intensidad del frente de la onda.

El paso inmediato, una vez encontrada la lente ideal para desarrollar la ablación, es determinar la posición de la lente con respecto al blanco. Esto es, asegurar que dicha lente se coloque justamente a la distancia adecuada para que el enfoque del haz láser sea exactamente sobre la superficie a irradíar. Generalmente, esto puede lograrse midiendo directamente la distancia, sin

embargo, este método es poco exacto. Por esto, para colocar la lente en la mejor posición, se aprovechó la detección de la deflexión de la onda de choque.

A una energía constante del láser (100 mJ) y una presión fija de 1 Torr. Para determinar la distancia adecuada, la lente fue colocada sobre una montura micrométrica móvil. Con éste arreglo, se observó la señal de deflexión variando la distancia entre la lente y el blanco de manera controlada. La figura 3.3 muestra el gráfico correspondiente. Es claro que la amplitud de la señal de deflexión depende fuertemente de la posición de la lente. El eje x corresponde a la distancia entre la lente y el blanco, mientras que el eje y corresponde a la amplitud de la señal de deflexión.



Intensidad de la onda de choque (100 mJ)

Figura 3.3 Intensidad de la onda de choque en función de la posición de la lente con respecto a la superficie del blanco.

61

La gráfica 3.3 muestra que para cierta posición determinada entre la lente y la superficie del blanco (la cual es denominada como posición cero), existe un máximo en la amplitud. Es en dicho punto donde se dejó fija la lente que corresponde al punto donde ésta se encuentra enfocada nominalmente (distancia focal de 5 cm). Por facilidad, sin pérdida de generalidad, esta medición se realizó a una presión alta (1 Torr). En realidad, la presión es una variable independiente de la intensidad de la deflexión en función del punto de enfocamiento.

#### 3.2.1.2 Medición del tiempo de tránsito.

Uno de los objetivos planteados en la realización de este trabajo, es la caracterización de la velocidad de la onda de choque en función de la presión del medio y la energía del láser incidente. Para determinar dicha velocidad, es necesario colocar el haz de continuo de prueba a una distancia conocida de la superficie del blanco ablacionado. Asimismo es indispensable conocer el tiempo de tránsito de la onda de choque correspondiente a diferentes distancias.

Para realizar estas mediciones, es crítico determinar la distancia *d* entre el He-Ne y la superficie del blanco de manera exacta. Pero, dado que el haz de prueba (He-Ne) posee un cierto diámetro, es difícil determinar la distancia mencionada. Una forma de solucionar este problema es colocar el reactor de vacío sobre una mesa móvil micrométrica con movimiento en dirección perpendicular a la trayectoria del haz de prueba. Dado que el He-Ne es guiado hacia la zona de interés (paralelo a la superficie del blanco) utilizando espejos que se colocan en posición fija, la movilidad del reactor de vacío permite la variación controlada de la distancia láser-blanco. Esta configuración no afecta los parámetros del depósito, en particular, no afecta la distancia entre la lente y el blanco. La lente puede colocarse dentro del reactor y moverse junto con el blanco, o bien, ésta puede ser montada sobre otra mesa micrométrica con movimiento en dirección paralela al reactor. Así, pueden desplazarse ambos dispositivos de

62

manera controlada, variando la distancia entre el haz de prueba y la superficie del blanco, sin afectar la distancia de enfoque.

Para determinar la distancia entre el He-Ne y el blanco, el reactor de vacío fue desplazado hasta que el He-Ne estuviera en una posición rasante con la superficie del blanco (permitiendo el paso libre del haz). Para lograr esto, es necesario asegurarse previamente que la superficie del blanco es un plano paralelo a la dirección del He-Ne. Una vez que éste se encuentra rasante a la superficie, el reactor fue desplazado sobre la mesa móvil de forma que el blanco se aleja del haz continuo. Con esta configuración aseguramos que se registró correctamente la distancia entre la superficie del blanco y un extremo del haz de prueba.

# 3.3 Deflectometría de múltiples pasos

Básicamente, la deflectometría de múltiples pasos es igual a la convencional. En ambas se miden deflexiones de un haz de prueba continuo que pasa por una región donde ocurre un cambio en el índice de refracción. Esta técnica surge de la necesidad de amplificar la señal de deflexión producida por el paso de la onda de choque durante el proceso de ablación. Las bajas presiones a las cuales se realizan comúnmente las deposiciones, constituyen un impedimento para obtener señales intensas reproducibles. Durante la realización de este trabajo, se observó que para presiones menores o iguales a 0.1 Torr, la señal de deflexión ya no era observable en el osciloscopio. Inicialmente, se intentó utilizar un amplificador electrónico con un filtro pasabandas para evitar la amplificación de ruido. Sin embargo, este método no resultó efectivo para presiones más bajas.

La deflectometría de pasos múltiples consiste en hacer pasar el haz de prueba varias veces a través de la región de interés. El haz inicial experimenta una desviación, luego, éste es reflejado por un espejo que lo regresa a la región de interés y sufre otra desviación, y así sucesivamente experimenta múltiples desviaciones, una por cada paso. Al final se logra una desviación total grande que como en la deflectometría convencional es medida con un fotodiodo. Esto se logra simplemente guiando el haz continuo con espejos (ver figura 2.4).

Con el fin de determinar la intensidad y la velocidad de la onda de choque en cierta región del espacio. La alineación de ambos espejos es crítica, debido a que es necesario que los múltiples haces pasen muy cerca unos de otros. De lo contrario, los haces serían desviados en regiones con diferentes índices de refracción, por lo cual obtendríamos un promedio de la desviación del haz en una región grande que posee diferentes índices. Por la misma razón, es necesario que el plano formado por la red de los múltiples pasos sea paralelo a la superficie del blanco. Este tipo de arreglo se dificulta al aumentar el número de pasos, sin embargo se observó que la amplitud de la señal de deflexión aumenta notablemente.

Hemos afirmado la importancia de generar los múltiples pasos en una región pequeña del espacio. Sin embargo, éstos se encuentran separados una distancia determinada. Las desviaciones de dichos haces son detectadas por un fotodiodo. Si éste es de respuesta rápida, se tiene que las señales correspondientes a la deflexión de cada paso están separados un tiempo. Es decir: la onda de choque pasa a través de un paso, ésta se desvía, un pequeño tiempo después el frente de onda llega al siguiente paso y el fotodiodo recibe otra desviación y asi sucesivamente. Si la respuesta del fotodiodo es lo suficientemente rápida, en el osciloscopio se observaran múltiples señales de deflectometría unas seguidas de otras y no se obtendrá un incremento en una señal única.

Para resolver éste problema se utilizó un fotodiodo de respuesta lenta, de modo que al recibir las múltiples deflexiones, éstas son sumadas debido a que el tiempo de respuesta es mayor al tiempo de arribo del frente entre pasos. Con este método se obtiene una señal de deflexión que en realidad es la suma de las deflexiones independientes de cada paso.

La figura 3.4 muestra dos señales de deflexión correspondientes a 1 paso y a 11 pasos. La amplitud correspondiente al eje vertical está en unidades arbitrarias, mientras que el tiempo de tránsito corresponde al eje horizontal se midió en  $\mu$ s. Claramente puede observarse el incremento de tamaño en la amplitud de la señal de deflexión utilizando 11 pasos. Asimismo, de la figura puede observarse un corrimiento en la señal correspondiente a 11 pasos con respecto a la señal de desviación simple.

El corrimiento en la señal de 11 pasos se debe a que se está integrando el resultado de 11 desviaciones que son muy cercanas pero no se llevan a cabo en la misma región del espacio. Sin embargo, dado que nuestro objetivo es caracterizar la onda de choque, se puede utilizar esa señal referencia para depósitos posteriores.



Figura 3.4 Señales de deflexión correspondientes a 1 paso y 11 pasos.

Basta con conocer la señal de deflexión aunque ésta sea un promedio, siempre y cuando al reproducir el experimento y obtener otra la señal se tenga el mismo arreglo experimental, esto es, la misma distancia entre los haces múltiples para la deflexión.

La figura 3.5 muestra el incremento de la señal de deflexión con respecto al número de pasos. El eje vertical muestra el valor correspondiente al valor absoluto del área bajo la curva de las señales resultantes de diferentes números de pasajes. El eje horizontal corresponde al número de haces en interacción con el frente de la onda de choque.



Figura 3.5 Valor absoluto del área bajo la curva de la señal de deflexión en función del número de pasos.

## 3.4. Caracterización de la onda de choque

En las secciones anteriores de este capítulo se han mostrado las técnicas utilizadas para optimizar la señal de deflexión. Entre éstas se encuentran: la determinación de punto focal, la medición de tiempos de tránsito y la implementación de la deflectometría de múltiples pasos con el fin de amplificar la señal. Una vez realizadas dichas observaciones, se puede desarrollar el objetivo principal de éste trabajo. La caracterización de la onda de choque, esto es, estudiar su intensidad y velocidad en función de parámetros involucrados durante el proceso de ablación que nos permitirá encontrar una referencia para reproducir el proceso de depósito de películas delgadas.

#### 3.4.1 Velocidad de la onda de choque.

La velocidad de la onda de choque puede medirse mediante la técnica de deflectometría a diferentes distancias del blanco y bajo diferentes condiciones durante el proceso. En realidad, las variables medidas directamente son la distancia y el tiempo de tránsito, donde la distancia es medida desde la superficie del blanco ablacionado hasta el haz de prueba. Mientras que el tiempo de tránsito o de vuelo es el tiempo que le toma a la onda de choque atravesar dicha distancia, calculando la derivada de la función correspondiente a éstos dos parámetros se puede calcular la velocidad de la onda.

La figura 3.6 muestra la distancia del haz de prueba al blanco en función del tiempo de tránsito de la onda de choque. Los símbolos huecos corresponden a las velocidades de la onda de choque del plasma formado irradiando la superficie de una placa de vidrio y los símbolos oscuros a una placa de acero. Ambos plasmas son formados en las superficies delanteras de los blancos. Y las curvas corresponden a diferentes presiones del medio fijas, todas para una energía fija del láser de 92 mJ.

67

Para ambos blancos, las velocidades en regiones cercanas a la superficie poseen valores mayores a 30 Km s<sup>-1</sup>. Cuando la onda de choque se aleja del blanco (hasta 12 mm de distancia), las velocidades se reducen hasta valores inferiores a 4 Km s<sup>-1</sup> a 1 Torr de presión en el medio. Mientras que para presiones más bajas (100 mTorr) la velocidad permanece casi constante.

Por otro lado, cuando el láser de alta potencia es enfocado en la superficie trasera de un blanco transparente, el proceso de formación de plasma es conocido como ablación por plasmas traseros. Para obtener dicha configuración, el láser Nd:YAG fue enfocado sobre la superficie trasera de un vidrio común de ventana.



Figura 3.6 Distancia del haz de prueba a la superficie del blanco en función del tiempo de tránsito para diferentes presiones a 92 mJ. Los símbolos huecos corresponden al blanco de vidrio y los oscuros al blanco de acero.
La superficie delantera del vidrio fue esmerilada, logrando con esto el incremento en la absorción de la energía incidente, permitiendo una mayor estabilidad en el plasma trasero y en consecuencia en las ondas de choque.

Para medir las velocidades de la onda de choque correspondiente al plasma trasero, el reactor fue desplazado junto con la lente hacia el lado derecho (ver la figura 2.3). Con esta configuración el haz de prueba pasa a través del plasma trasero permitiendo su uso para el mismo proceso experimental descrito para caracterizar la onda de choque en plasma delantero. La figura 3.7 muestra los tiempos de tránsito a diferentes presiones del medio, a una energía de ablación de 92 mJ.



Figura 3.7 Tiempo de tránsito de la orida de choque de plasma trasero para diferentes presiones. La energía de ablación es 92 mJ.

Debido a que en el vidrio la absorción de energía es mayor que en materiales opacos, la energía total concentrada en la superficie trasera es menor que la incidente al blanco. Como resultado, cerca de la superficie las velocidades de la onda de choque de la superficie delantera son mayores que la onda formada en la superficie trasera.

La velocidad de la onda de choque depende de diversos parámetros, tales como la densidad de energía del láser incidente, la longitud de onda, la presión de medio, etc. Para lograr nuestro objetivo, es útil poseer una curva de calibración para la velocidad de la onda de choque en función de la energía. En nuestro caso encontramos una dependencia lineal para una presión fija de 1 Torr, como se muestra en la figura 3.8.



Figura 3.8. Velocidad promedio de la onda de choque en función de la energía entregada al blanco.

Con ayuda de esta curva de calibración, se puede comparar la energía depositada en plasma trasero y delantero de ablación, a partir de las velocidades encontradas en una posición determinada. Al realizar esta comparación encontramos que para la energía correspondiente a las velocidades promedio de la onda de choque a 5 mm del blanco, la energía en la onda de choque trasera es la tercera parte de la correspondiente a la onda delantera.

Por otro lado, a partir de los modelos teóricos (modelo Sedov-Taylor), en particular de la ecuación (1.5) pueden calcularse las energías correspondientes a las ondas de choque de los plasmas trasero y delantero. Para esto, se utilizaron los parámetros medidos como tiempo de tránsito y distancia al blanco. Asimismo puede suponerse que el gas dentro del reactor es ideal y está compuesto únicamente por Nitrógeno, por lo tanto puede calcularse la densidad de masa y sustituir en la ecuación (1.5). De este análisis encontramos que la energía correspondiente al frente de la onda de choque en plasma delantero (producido irradiando vidrio) es 1.02 mJ; mientras que en el plasma trasero dicha energía corresponde a 0.508 mJ. Ambas medidas son tomadas a 5 mm de distancia al blanco a 7 Torr de presión, la energía del haz láser es de 92 mJ. De estas comparaciones, observamos que la energía de la onda de choque es mínima en comparación a la energía entregada al blanco.

Las gráficas presentadas muestran la dependencia de los tiempos de tránsito en función de la distancia a la que se coloca el haz de prueba. Asimismo, la dependencia entre la velocidad de la onda de choque y la energía del haz de alta potencia. Sin embargo, en el crecimiento de películas delgadas no es necesario medir las velocidades de la onda de choque, es suficiente asegurarse que la señal de deflexión posee las mismas características (forma, amplitud y tiempo).

71

## 3.4.2 Intensidad de la onda de choque.

La intensidad del frente de la onda de choque depende de diversos parámetros involucrados en el sistema. Entre ellos podemos mencionar: la densidad de energía depositada en el blanco, la presión del medio y el tipo de blanco, entre otros. En el presente trabajo partimos de caracterizar la onda de choque midiendo las velocidades de ésta bajo diferentes condiciones (energía depositada y presión). Para realizar dichas mediciones se estudiaron las señales de deflexión correspondientes a diferentes distancias entre el haz de prueba y la superficie del blanco.

Para la caracterización de la onda de choque en función de la energía y la presión, en esta parte del experimento se estudio la forma y la amplitud de la señal de deflexión. Con este fin, el haz de prueba se colocó a una distancia fija del haz (3 cm). A continuación, se procedió a estudiar la amplitud de las señales a diferentes presiones del medio y energías depositadas. Esta parte del experimento, es la única en la que la frecuencia de pulsos del láser tiene importancia. Esto se debe a que para frecuencias grandes y sobre todo a energías altas, el blanco es dañado superficialmente. El daño causado a la muestra puede ocasionar fracturas y formación de cráteres en la superficie que aumentan a cada pulso del láser. Al suceder esto, el punto focal puede ya no ubicarse exactamente sobre la superficie del blanco, de manera que la intensidad del frente de la onda de choque cambia. Como se quiere hacer una caracterización de la intensidad de la onda de choque a diferentes energías incidentes, es muy probable que el blanco resulte dañado. Una forma de evitar el deterioro del blanco es rotarlo con un motor y utilizar una frecuencia pequeña del láser. Otra solución es utilizar un pulso único, sin embargo como quieren hacerse caracterizaciones generales finalmente se necesita tomar una cantidad grande de pulsos y promediar la amplitud de éstos.



Figura 3.9 intensidad de la onda de choque en función de la energía del láser.

En nuestro caso, se utilizó una frecuencia de 0.1 Hz al irradiar la muestra, además ésta fue colocada sobre un motor de rotación. Sin embargo, aún con estas precauciones, la amplitud no era exactamente la misma de pulso a pulso. Por lo cual directamente en el osciloscopio se promedió una cantidad de 100 pulsos para determinar la amplitud de la señal de deflexión.

Una vez determinado el procedimiento para medir la amplitud de la señal de deflexión, a una distancia fija y para una presión constante de 1 Torr, se midieron las amplitudes en función de la energía. Los resultados son presentados en la figura 3.9.



Figura 3.10 Intensidad de la onda de choque en función de la presión.

Para caracterizar la intensidad de la onda de choque en función de la presión, nuevamente el haz de prueba se colocó a una distancia fija de la superficie del blanco de 3 cm. La figura 3.10 muestra los resultados a una energía fija del láser de 100 mJ. Puede observarse una dependencia fuerte entre los dos parámetros anteriores. Por esto, si se conservan los demás parámetros constantes (energía del láser y distancia al blanco), la intensidad de la señal de deflexión puede servir como una medida indirecta de la presión dentro del reactor.

74

## CONCLUSIONES

La técnica de deposición de películas delgadas por PLD es actualmente una de las más utilizadas por las ventajas que ofrece, sin embargo ésta involucra la presencia de diversos parámetros que afectan la reproducibilidad de las películas. En el presente trabajo se caracterizaron las ondas de choque de plasmas de ablación, con el objetivo de encontrar una referencia que nos permita garantizar la reproducibilidad del proceso. La velocidad y la intensidad de la onda de choque producida fueron medidas variando parámetros como: la energía del láser incidente y la presión del medio.

Para caracterizar la onda de choque fueron implementadas dos técnicas: la fotografía de sombras y la deflectometría láser. Ambas técnicas ofrecen información de la evolución de la onda de choque en el tiempo basadas en la desviación de la luz debido al cambio de índice de refracción al paso del frente de onda. Sin embargo debido a que las presiones típicas de depósito de películas delgadas son de algunos mTorr. La fotografía de sombras no resultó una buena herramienta, ya que la falta de presencia de partículas evita la formación de una imagen clara de la fotografía de sombras a presiones menores a 10 Torr. Por otro lado, aunque las bajas presiones implican menor intensidad en la señal de deflexión, se ha implementado la deflectometría de múltiples pasos. Ésta consiste en hacer pasar varias veces un haz de prueba por la región de interés, de modo tal que al paso del frente de onda los pasos sufrirán una desviación proporcional al cambio en el índice de refracción. Los resultados preliminares de este trabajo demuestran el incremento de la señal de deflexión en función del número de pasos.

La técnica de deflectometría ha resultado una excelente herramienta de caracterización de la onda de choque. Por su simplicidad y configuración, ha permitido realizar un monitoreo a tiempo real e *in situ* del proceso de ablación.

En el presente trabajo se estudiaron las características de la onda de choque producidas por el proceso de ablación de dos materiales: acero puro y vidrio común. Produciendo plasma de superficie frontal o delantera para el primero, y ablación de ambas superficies (delantera y trasera) para el segundo. Para ambos materiales se midieron los tiempos de tránsito o de vuelo de la onda de choque, esto es, el tiempo que le toma viajar desde la superficie del blanco hasta el haz de prueba, determinando con esto las velocidades correspondientes a diferentes distancias del blanco. Asimismo, se midió la intensidad de la onda de choque en función de la presión y la energía.

Entre los resultados, se midieron velocidades de 30 km s<sup>-1</sup> cerca de la superficie en ambos blancos. Sin embargo, para distancias lejanas al blanco (entre 5 y 12 mm) ambas velocidades disminuyen. En cuanto a la dependencia con la presión del medio y la energía del láser, se observó que las velocidades cambian fuertemente al variar un parámetro u otro. De hecho, se construyó una curva de calibración de la velocidad en función de la energía.

Por otro lado, la intensidad de la onda de choque es proporcional a la amplitud de la señal de deflexión. De modo que se estudiaron las intensidades del frente en función de la energía y la presión del medio. Nuevamente, se encontró una fuerte dependencia de las características de la onda de choque y los parámetros externos.

Aunque no es necesario medir la velocidad de la onda de choque al realizar el proceso de deposición de películas delgadas, los resultados muestran que al estudiar las características de ésta es posible determinar las condiciones bajo las cuales se realiza el proceso. Por esto, podemos garantizar con medir la amplitud y el tiempo de tránsito de la señal de deflexión se obtiene información de los parámetros involucrados en el proceso. De modo tal que si la señal conserva las mismas características se conservan las variables involucradas.

Las caracterizaciones mencionadas se realizaron para plasmas trasero y delantero de ablación en vidrio. Se encontró que la velocidad de la onda de choque cuando se enfoca en la superficie trasera es menor (la tercera parte) que la correspondiente al plasma delantero.

Además de otorgar información de las variables externas, la técnica de deflectometría láser permite optimizar el proceso de ablación. Ya que, con ésta es posible determinar la posición exacta de la lente que enfoca el láser de alta potencia. La posición mencionada corresponde a la amplitud máxima de la señal. Asimismo, se encontró que la reproducibilidad del proceso se incrementa cuando se utiliza una lente de distancia focal corta, ya que la señal de deflexión es más estable.

Varios autores han utilizado la técnica de deflectometría láser para la caracterización de la onda de choque y plasmas de ablación, sin embargo, esta es la primera vez que se realiza dicho diagnóstico en PLD a presiones bajas típicas de deposición. En este trabajo se han medido velocidades e intensidades bajo diferentes condiciones experimentales y blancos, de manera que para producir el mismo plasma sólo es necesario reproducir la misma señal de deflexión.

Finalmente, como aportaciones futuras, de este trabajo se pueden derivar diversos estudios, ya que, dada la importancia que tiene en la actualidad para la industria electrónica el depósito de películas delgadas por PLD cada vez con mejores propiedades, tomando como base los resultados aquí presentados, se pueden estudiar las características de las películas depositadas en función de la evolución de la onda de choque. De este modo se podrán construir curvas de calibración que relacione las características de la onda de choque con la película depositada. Además del estudio de la dependencia con la presión del medio y la energía depositada, se puede determinar la influencia de la longitud de onda del láser de alta potencia y la presencia de gases dentro del reactor al momento de depositar la película.

## REFERENCIAS

- [1] F. A. Hayek. *The fatal Conceit: The errors of Socialism*. The University of Chicago Press. 1989. Cap 8.
- [2] A. Yeung, K.W. Lam. Thin Solid Films. 109, 169 (1983).
- [3] R. M. Gilgenbach, S. D. Kovaleski, J. S. Lah, Lay-Kee Ang, Y.Y. Lau. IEEE Transactions on plasma Science. 27(1), 150(1999).
- [4] B. E. Yoldas, T. W. O'Keeffe. Appl. Opt. 18, 3133(1979).
- [5] P. Gunter, J.P. Huignar. *Photorefractive Materials and their Applications*. Spring Verlag, 1989 Cap 2.
- [6] M. Fernández-Guasti, E. Haro-Poniatowki, R. Diamant, L.Ponce, E. Jiménez. Journal of Materials Science. 30, 6253(1995).
- [7] J. Gonzalo, C.N. Afonso, J. M. Ballesteros. Appl. Surf. Sci. 109/110, 606(1997).
- [8] L. S. Hsu, R. Rujkorakam, J. R. Sites, C. Y. She. J. Appl. Phys. 59, 3475(1986).
- [9] P. Lobl, M. Huppertz, D. Mergel. Thin Solid Films. 251, 72(1994).
- [10] L. M. Williams, D. W. Hess. J. Vac. Sci. Technol. A. 1, 1810(1983).
- [11] J. T. Cheung, Pulsed Laser Deposition Films. Ed. D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Jonh Wiley and Sons. Inc, New York. 1994. Cap 1.
- [12] H. Sankur, R. Hall. Apl. Opt. 24(1985).
- [13] T. J. Jackson, S. B. Palmer. J. Appl. Phys. 27(1994).
- [14] R. Serna, C.N. Afonso, J.M. Ballesteros, A. Zschocke. Appl. Surf. Sci. 109-110, 524(1997).
- [15] R. Serna, C.N. Afonso, J.M. Ballesteros, A. Naudon, D. Babonneau, A.K. Petford-Long. Appl. Surf. Sci. 138-139, 1(1999).
- [16] C. Stauter, P. Gerard, J. Fontaine, T. Engel. Appl. Surf. Sci. 109/110, 174(1997).

- [17] Jae-Min Lim, Jae-Kuk Kim, Chang-Soon Lee, Gern-Ho Back, Yong-III Lee. Appl. Spectroscopy. 54(9), 1253(2000).
- [18] A. Misra, R. K. Thareja. IEEE Transactions on Plasma Sci. 27(6), 1553(1999).
- [19] P.L.G. Ventzek, R. M. Gilgenbach. J. Appl. Phys. 70(2), 587(1991).
- [20] J. Diaci, J. Mozina. Appl. Phys. A 55, 352(1992).
- [21] J. Diaci, J. Mozina. Appl. Surf. Sci. 69, 321(1993).
- [22] J. Diaci, J. Mozina. Rev. Sci. Instrum. 66(9), 4644(1995).
- [23] J. Diaci, D. Hurley, J. W. Wagner, J. Mozina. Appl. Surf. Sci. 96/98, 154(1996).
- [24] S. H. Jeong, R. Greif, R. E. Russo. Appl. Surf. Sci. 127/129, 1029(1998).
- [25] L. Escobar-Alarcón, M. Villagrán, E. Haro-Poniatowski, J.C. Alonso, M. Fernández-Guasti, E. Camps. Appl. Phys. A. 69, 1(1999).
- [26] O. Yavas, E. L. Maddocks, M. R. Papantonakis, R. F. Haglund. Appl. Phys. Lett. 71(10), 1287(1997).
- [27] H. M. Smith, A. F. Turner. Appl. Opt. 4, 147(1965).
- [28] S. Metev, K. Meteva. Appl. Surf. Sci. 43, 412(1989).
- [29] J. Cheung, A. Sankur. Solid State and Mater Sci. 15, 1(1988).
- [30] T. Venkatesan. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Ed. D. B. Chrisey, G. K. Hubler, John Wiley and Sons. Inc. New York 1994. cap 12.
- [31] L. Escobar-Alarcón. Ablación láser de Óxidos: Síntesis y caracterización de películas delgadas. Tesis de Doctorado. UAEM.
- [32] R. F. Haglund, N. Itoh. Laser Ablation: Principles and Applications. Ed. J. C. Miller, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1994. Cap 2.
- [33] Svendsen W. E. Charged particle and laser irradiation of selected materials. Reprt Riso –R-924(EN). Risi National Laboratory, Roskilde Denmark (1996).
- [34] R. K. Singh, J. Nayaran. Phys. Rev. B. 41, 8843(1990).
- [35] D. B. Geohegan. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Ed. D. B. Chrisey, G. K. Hubler, John Wiley and Sons. Inc. New York 1994. cap 7.

ESTA TESIS NO SAL<sup>3</sup> DE LA BIBLIOTECA [36] R. Kelly, A. Miotello, B. Braren, A. Gupta, K. Casey. Nucl. Inst. And Meth. in Phys. B. 65, 187(1992).

- -----

- [37] J. C. S. Koois. J. Appl. Phys. 74, 6401(1993).
- [38] Bäuerle D. Laser processing and Chemistry, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York. 2000. Cap 3.
- [39] Bäuerle D. Laser processing and Chemistry, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York. 2000. Cap 10.
- [40] Ya. B. Zel'dovich, Yu. P. Raizer, W. D. Hayes, R. F. Probstein. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Vol I. Ed. Academic Press. 1966. Cap 1.
- [41] R. Kelly, R. W. Dreyfus. Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B 32, 341(1998).
- [42] C. H. Chen, R. C. Phillips. J. Appl. Phys. 70, 4643(1990).
- [43] J. Solis, F. Vega, C. N. Afonso, E. Georgiou, D. Charalambidis, C. Fotakis. J. Appl. Phys. 74, 4271(1993).
- [44] W. Marine, M. Gerri, J. M. Scotto d'Aniello, M. Sentis, P. Elaporte, B. Forestier, B. Fontaine. Appl. Surf. Sci. 54, 264(1992).
- [45] H. F. Sakeek, T. Morrow, W. G. Graham, D. Walmsley. J. Appl. Phys. 75, 1140(1994).
- [46] W. K. Kumudni, Y. Nakayama, Y. Nakata, T. Okada, M, Maeda. J. Appl. Phys. 74, 7510(1993).
- [47] P. E. Dyer, A. Issa, P.H. Key. Appl. Phys. Lett. 57, 186(1990).
- [48] Bäuerle D. Laser processing and Chemistry, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York. 2000. Cap 11.
- [49] L. I. Sedov. Comp. Rend. Acad. Sci. 52, 17(1946).
- [50] G. I. Taylor. Proc. Roy. Soc. Ser. A. 201,175(1950).
- [51] L.I. Sedov. Similarity and Dimensional Methods in Mechanics. Goostekhizdat, Moscow, 4<sup>th</sup> ed. 1957. English Transl. (M. Holt, ed.), Academic Press, New York. 1959.

- [52] R. M. Gilbenbach, C. H. Chimg, J. S. Lash, R. A. Lindley. Phys. Plasmas. 1, 5(1994).
- [53] C. Gruss, B. K. Bein, J. Pelzl. J. of Appl. Phys. 85(8), 4176(1999).
- [54] J. C. Murphy, L. C. Aamodt. J. Appl. Phys. 51, 4580(1980).
- [55] W. C. Gardiner, Y. Hidaka, T. Tanzawa. Comb. Flame. 40, 213(1981).
- [56] I. H. Hutchinson. *Principles of plasma diagnostics*, Cambridge University Press, New York USA. 1987. Cap 4.
- [57] E. Pichardo Pedrero. Películas delgadas de SiO<sub>2</sub> impunticadas con Fluor depositadas por plasma para aplicaciones en microelectrónica. Tesis de Maestría, IIM, UNAM. México (2001).
- [58] M. Villagrán Muniz, H. Sobral, E. Camps. IEEE Transactions of plasma Sci. 29(4), 613(2001).