

00323

75



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS DE ABLACION
INDUCIDOS POR DOS LASERES PULSADOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A

STERLING BLACK ENRIQUE

DIRECTOR DE TESIS: MAYO VILLAGRAN MUNIZ



**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR**

A



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.

PAGINACION

DISCONTINUA



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
GUATEMALA

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Espectroscopia de plasmas de ablación inducidos por dos láseres pulsados"

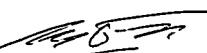
realizado por Sterling Black Enrique

con número de cuenta 9653346-0 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

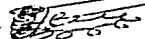
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Dr. Mayo Villagrán Muniz 

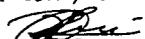
Propietario

Dr. Fermín Castillo Mejía 

Propietario

Dr. Enrique Camarillo García 

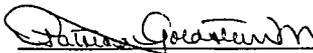
Suplente

Fis. René Ortega Alvarado 

Suplente

Dr. Marco Antonio Camacho López 

Consejo Departamental de Física



DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
 Coordinadora de Licenciatura



B

Dedico este trabajo a:

Mi Dios, Señor y Salvador... Jesucristo

Mi esposa Mary Anna

Mis Padres

...El hombre en busca de la sabiduría

Ciertamente la plata tiene sus veneros,
y el oro lugar donde se refina.
El hierro se saca del polvo,
y de la piedra se funde el cobre.
A las tinieblas ponen término los hombres,
y examinan todo a la perfección,
Las piedras que hay en oscuridad y en
sombra de muerte.
Abren minas lejos de lo habitado,
en lugares olvidados donde el pie no pasa.
Son suspendidos y balanceados lejos de
los demás hombres.
De la tierra nace el pan,
y debajo de ella está convertida en fuego.
Lugar hay donde las piedras son zafiro,
y sus polvos de oro.
Senda que nunca la conoció ave,
ni ojo de buitre la vio;
Nunca la pisaron animales feros,
ni el león pasó por ella.
El hombre puso su mano en el pedernal,
y transformó de raíz los montes.
De los peñascos cortó ríos,
y sus ojos vieron todo lo preciado.
Detuvo los ríos en su nacimiento,
e hizo salir a la luz lo escondido.
Mas ¿dónde se hallará la sabiduría?
¿Dónde está el lugar de la inteligencia?
No conoce su valor el hombre,
ni se halla en la tierra de los vivientes.
El abismo dice: "No está en mí";
Y dice el mar: "Tampoco está conmigo".
No se dará a cambio de oro
ni su precio será a precio de plata.
No puede ser pagada con oro de Ofir,
con ónice precioso ni con zafiro.

No se le pueden comparar el oro
ni el diamante, ni se cambiará
por alhajas de oro fino.
¿Y qué decir del coral o de las perlas?
La sabiduría vale más que las piedras
preciosas.
No se iguala con ella el topacio de Etiopía,
ni puede pagarse con oro fino.
¿De donde pues, proviene la sabiduría?
¿Y donde se encuentra el lugar
de la inteligencia?
Porque encubierta está a los ojos de
todo viviente,
y a toda ave del cielo es oculta.
El Abadón y la muerte dijeron:
"Su fama ha llegado hasta
nuestros oídos".
Dios es quien conoce el camino de ella
y sabe donde está su lugar.
Porque Él observa hasta los confines
de la tierra
y ve cuanto hay bajo los cielos.
Al darle peso al viento
y fijar la medida de las aguas;
Al darle ley a la lluvia
y camino al relámpago de los truenos,
Ya entonces la vio Él y la puso
de manifiesto,
La preparó y también la escudriñó.
Y dijo al hombre: "El temor del Señor
es la sabiduría y apartarse del mal
la inteligencia"

Resumen

Este trabajo de tesis abarca el estudio de plasmas de ablación producidos por dos pulsos láser, interactuando con un blanco de carbono en forma sincronizada. Se ha encontrado evidencia experimental de que la interacción de dos plasmas producidos por dos pulsos láser sincronizados resultan en: La variación y la reducción de la distribución en las energías cinéticas de los iones y en la intensificación de las líneas de emisión espectral. Los dos primeros aspectos son importantes para el crecimiento de películas delgadas, donde se requiere tener control sobre la energía de los iones que inciden en el sustrato sobre el cual se crece la película. La intensificación de líneas es importante para aumentar la sensibilidad de una nueva técnica espectroscópica llamada LIBS, por sus siglas en inglés (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), usada para la caracterización de materiales.

El objetivo de esta tesis es estudiar espectroscópicamente los plasmas inducidos por dos láseres sincronizados sobre blancos de carbono. Al proceso de formación de plasmas inducidos por láser se le conoce como "ablación láser", y es utilizado entre otras cosas para el crecimiento de películas delgadas. El estudio de este plasma permitirá encontrar las mejores condiciones para el crecimiento de películas delgadas y mejorar la sensibilidad de la técnica de LIBS.

Desde hace varios años, el grupo de Fotofísica del CCADET ha centrado sus esfuerzos en realizar experimentos enfocando láseres de alta potencia en gases o en diversos materiales. Generalmente estos experimentos se realizan en ablación sobre materiales a presión atmosférica y se han desarrollado una variedad de técnicas de diagnóstico para la caracterización de los plasmas generados en aire.

La calidad de una película delgada crecida mediante la técnica de ablación láser, presenta una serie de variables importantes que se deben de considerar, como son: las características del pulso láser y su interacción con el material, las cualidades del material,

la expulsión de material de la superficie del blanco hacia el sustrato, y la morfología del sustrato mismo.

El estudio de un plasma de ablación sobre carbono a baja presión fue la parte fundamental de este trabajo, considerando como parámetros variables a la energía y longitud de onda del haz incidente, así como las características espectroscópicas del plasma emitido. Además de estas variables mencionadas, y lo que hizo de este trabajo una aportación importante, fue la introducción de una variable adicional, que fue la utilización de dos pulsos láser de forma sincronizada para hacer ablación. Esto último resultó de interés particular, ya que algunos grupos de investigación reportan que para ciertos retrasos temporales entre dos pulsos, existe una intensificación de líneas de emisión espectral respecto a ambos pulsos simultáneos, lo que es importante para aumentar la sensibilidad de la técnica de LIBS. A raíz de estos estudios, se pensó que el retraso entre pulsos láser se podría utilizar además, como herramienta para modificar espacial y temporalmente la densidad del plasma, y la distribución iónica de velocidades y energías.

Los resultados más importantes de este trabajo son:

- a) Se logró aumentar la intensidad de emisión de líneas espectrales en un factor de seis, para un retraso temporal entre los pulsos de 500 a 1000 ns.
- b) Se logró medir la velocidad de los iones mediante la técnica de tiempo de vuelo y se encontró que ésta puede ser modificada variando los retrasos entre pulsos.

INDICE

<u>Resumen</u>	I
<u>Introducción</u>	1
<u>Capítulo 1:</u>	
1.1. Introducción al Concepto de Plasma	14
1.2. Conceptos y Teoría de Plasmas de Ablación	16
1.2.1 Ablación Láser	16
1.2.2 Estudio de un Plasma por Espectroscopía de Emisión	23
1.2.3 Hipótesis Físicas en el Análisis de Plasmas	27
1.2.4 Cálculo de la Energía Cinética y la Velocidad de los Iones	31
1.3. Antecedentes Experimentales	31
<u>Capítulo 2:</u>	
2.1. Dispositivo Experimental	35
2.1.1 Descripción	35
2.1.2 El Monocromador	37
2.1.3 La Cámara ICCD	40
2.1.4 El Láser	41
2.1.5 La Cámara de Ablación y el Sistema de Vacío	42
2.2. Técnicas Experimentales	43
2.2.1 Determinación de la Energía de los Pulsos	43
2.2.2 Determinación del Retraso entre Pulsos	43
2.2.3 Medición de los Cráteres de Ablación	48
2.2.4 Ablación sobre la Pluma	48
2.2.5 Doble Pulso sobre un Punto del Blanco	50
2.2.6 Determinación del Tiempo de Arribo de los Iones mediante los Máximos Espectrales	52

Capítulo 3:

3.1. Resultados y Discusión	56
<i>3.1.1 Estimación de Incertidumbres y Barras de Error</i>	56
<i>3.1.2 Deposición de Energía y la Determinación de la Fluencia</i>	57
<i>3.1.3 Estudio de la Intensificación de Líneas Espectrales en Función del Retraso Temporal entre Pulsos</i>	60
<i>3.1.4 Estudio de la Intensificación de Líneas Espectrales en Función de la distancia al Foco</i>	65
<i>3.1.5 Estudio de la Velocidad y la Energía Cinética Promedio de los Iones</i>	70

Capítulo 4:

4.1. Conclusiones	74
4.2 Trabajo Futuro	77

Apéndice A	80
-------------------	----

Referencias	83
--------------------	----

Bibliografía	86
---------------------	----

Introducción

Con el avance vertiginoso de la tecnología de la información, se ha hecho indispensable explorar nuevas propuestas para reducir cada vez más el tamaño de los circuitos integrados y al mismo tiempo, aumentar su capacidad de almacenamiento. Estas necesidades han conducido a investigaciones orientadas a la nanotecnología, y la investigación de nuevos materiales, incluyendo superconductores de alta temperatura crítica. Entre las muchas vertientes de la tecnología de la información, existe la necesidad constante de depositar películas delgadas sobre sustratos varios, con el fin de mejorar o cambiar sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas, etc. Existen diversas técnicas para depositar películas delgadas, entre las cuales ha surgido la técnica llamada deposición por láser pulsado o PLD (*Pulsed Laser Deposition*). Esta técnica consiste en irradiar un blanco con un láser pulsado de alta potencia, donde se producirá una nube compuesta de materia ionizada, la cual transportará el material del blanco a un sustrato donde se creará la película. Al proceso de remoción de material de un blanco utilizando un láser de alta potencia se le llama *ablación láser*.

La Ablación Láser y sus Aplicaciones

Fundamentos

La técnica de ablación láser para la síntesis de materiales en forma de película delgada ha tenido un desarrollo importante en años recientes. Esta técnica de depósito de películas delgadas se basa en los procesos físicos involucrados durante la interacción de radiación láser de alta potencia en forma pulsada con blancos sólidos, contenidos en una cámara de vacío a baja presión, que da lugar a la remoción de material que puede estar parcialmente ionizado, formando así una nube o *pluma* de plasma característica de esta técnica. Esta pluma compuesta por partículas neutras, iones, electrones, átomos y cúmulos, se encargará de transportar el material hacia el sustrato donde se creará la película.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De manera general, puede considerarse que el proceso de depósito de películas delgadas por ablación láser consiste fundamentalmente de cuatro etapas.

- 1.- Interacción del haz láser con el blanco.
- 2.- Expansión de los productos obtenidos por la remoción de material del blanco en una nube o pluma.
- 3.- Interacción de la pluma con el sustrato.
- 4.- Nucleación y crecimiento de la película delgada sobre la superficie del sustrato.

1.- Interacción del Haz Láser con el Blanco

Cuando se irradia un sólido con fotones, uno de los efectos más importante que ocurre, es la expulsión de partículas del sólido cuando la energía de la radiación electromagnética incidente es suficientemente alta. La ablación láser es consecuencia de la interacción de fotones suficientemente energéticos con la materia. Este proceso de interacción, involucra el acoplamiento de la energía óptica con el sólido, resultando en vaporización; eyección de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de material; ondas de choque; la iniciación y expansión de un plasma.

Se han desarrollado muchos modelos para describir esos procesos, pero cada modelo esta relacionado con solo una componente del proceso de interacción y es aplicable únicamente bajo condiciones limitadas. Actualmente no hay modelos que describan completamente el proceso de ablación láser.

Para **materiales conductores**, los fotones incidentes son absorbidos y reflejados dependiendo de los coeficientes de absorción y reflexión de los materiales. En cuyo caso la luz absorbida se transforma en energía térmica y se transporta hacia el interior del material, dependiendo de la conductividad térmica y el calor específico del blanco. Si la intensidad de la luz es suficientemente alta, la superficie del blanco se funde y como consecuencia el material se evapora, posteriormente las partículas evaporadas se ionizan

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

y forman un plasma frente a la superficie del blanco haciendo que el mecanismo de ablación sea más complicado.

Cuando se trabaja con materiales que no tienen electrones libres, esto es, **materiales aislantes**, el proceso inicial del mecanismo de ablación es más complejo. La energía de los fotones necesita estar en el rango ultravioleta (UV) para que ocurra la absorción de fotones. Cuando la energía de los fotones 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; por ejemplo la absorción de la luz en defectos del material o en el caso de altas intensidades de luz láser, el proceso de absorción multifotón, que crea electrones libres.

Con el propósito de dar una descripción fenomenológica de los procesos que gobiernan la interacción láser-blanco y discutir los parámetros más importantes que influyen en éste, se dividirá ésta interacción en tres tipos de proceso que se clasifican dependiendo de la densidad de energía con que se irradia al blanco.

1.- **Proceso de Vaporización (densidad de energía $< 5 \text{ mJ/cm}^2$):** En este caso la energía óptica se convierte en energía térmica vía interacciones electrón-fonón en la red y como consecuencia el material se calienta rápidamente, en escalas de tiempo de algunas décimas de picosegundo, de tal manera que la disipación de calor y la vaporización ocurren durante una fracción de la duración del pulso. La cantidad de material removido durante el pulso láser depende de las propiedades termofísicas del blanco, aunque debe hacerse notar que estas propiedades varían durante el pulso láser, lo que hace más difícil predecir exactamente cual es la cantidad de energía acoplada al blanco y la cantidad de material removido. Cabe señalar también que la interacción es predominantemente de naturaleza térmica, de tal manera que el blanco llega a fundirse.

2.- **Fusión del Material (densidad de energía de 3 mJ/cm^2 a 2.5 J/cm^2):** En este caso se tiene material fundido coexistiendo con material en forma de vapor. En esta etapa ocurren dos cambios importantes:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- i) Un frente de material fundido penetra la fase sólida y la presión de vapor del material fundido muestra un crecimiento exponencial cerca del punto de ebullición; las propiedades térmicas y ópticas del material cambian en la fase fundida, la conductividad disminuye y la reflectividad se altera.
- ii) Se alcanza el punto de ebullición y por consiguiente 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 del láser es alta y el potencial de ionización de los átomos es bajo, por ionización directa.

3.- **Explosiones en la superficie (densidad de energía $> 2.5 \text{ J/cm}^2$):** La superficie del blanco se calienta instantáneamente por encima de su temperatura de vaporización vía mecanismos de absorción lineal, absorción multifotón, rompimiento dieléctrico y otros mecanismos desconocidos. La temperatura de vaporización de la superficie se excede dentro de una fracción de la duración del pulso láser, la disipación de la energía por vaporización en la superficie es relativamente lenta comparada con la duración del pulso, de tal manera que antes de que la capa superficial pueda evaporarse, la temperatura y la presión en capas sub-superficiales alcanzan sus valores críticos, provocando que la superficie explote. La presión sobre la superficie irradiada debida al efecto de retroceso del material evaporado puede alcanzar valores de hasta 10^6 atmósferas. Esta interacción explosiva se ha descrito como no-térmica, y de hecho, las observaciones en el cráter producido por esta interacción no muestran signos de fusión. Como consecuencia de este aumento de presión, la densidad de la pluma aumenta y comienzan a ser relevantes efectos de expansión hidrodinámica. Como resultado, la mayoría de la luz incidente se absorbe en la pluma parcialmente ionizada; proceso que provoca el calentamiento del plasma y favorece la ionización y/o excitación del material evaporado. Esto resulta en que la pluma sea completamente ionizada y que prácticamente toda la radiación incidente se absorba en el plasma vía un proceso *bremstrahlung* inverso.

Como un ejemplo de qué tan fácil es lograr densidades de potencia suficientes para producir ablación láser: -Un pulso láser de 10 ns de duración, con solo 1 mJ de

energía, enfocado a un diámetro de $10\ \mu\text{m}$ producirá en el área de interacción una densidad de energía de aproximadamente $10^{12}\ \text{W}/\text{cm}^2$, es decir $1300\ \text{J}/\text{cm}^2$.

2.- Expansión de los Productos Obtenidos por la Remoción de Material del Blanco: La Pluma de Plasma

La segunda etapa del proceso tiene lugar algún tiempo después de iniciada la acción del láser a densidades de energía del orden de $1\ \text{J}/\text{cm}^2$ y en el régimen de los nanosegundos. Cerca de la superficie del blanco el vapor es completamente ionizado formándose un plasma que comienza a absorber la radiación láser incidente. Este proceso provoca el calentamiento del plasma y favorece la ionización y/o excitación del material emitido, dando lugar a la formación de un plasma excitado, que al desexcitarse forma la característica *pluma* visible de brillantes colores que distingue a la ablación láser.

Dicho plasma contiene átomos neutros, moléculas, iones en el estado base y en estados excitados, así como electrones energéticos. Los átomos y los iones sufren colisiones en la región de alta densidad del plasma cerca de la superficie del blanco (en la *capa de Knudsen*, cuyo espesor es de algunos cientos de micras) y crean una expansión altamente direccional perpendicular a la superficie del blanco con velocidades iniciales $\geq 10^4\ \text{m/s}$. La distribución angular de las especies en el plasma, se ha medido experimentalmente, encontrándose una distribución del tipo $\cos^n \theta$ donde n depende de las propiedades del material y de la intensidad del pulso láser.

En los instantes iniciales de la expansión el plasma se caracteriza por su elevada densidad, que en la región próxima al blanco es del orden de $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$, y se produce una intensa interacción entre todas las partículas expulsadas del blanco que provoca una redistribución importante de la energía cinética de las especies contenidas en el plasma. La elevada densidad de las especies presentes en el plasma permite hacer una descripción del proceso de expansión en términos de un modelo macroscópico hidrodinámico. Se

considera la expansión del plasma como un proceso adiabático, en el que la energía térmica de las especies se convierte en energía cinética conforme el plasma se expande.

Todos estos procesos alteran la naturaleza, distribución angular y energía de las especies presentes en el plasma y por lo tanto esta etapa es crítica en el proceso de depósito de la película delgada. De hecho existe mucho trabajo tanto teórico como experimental sobre la expansión del plasma; y se han elaborado modelos que permiten considerar la influencia de la presión de la atmósfera y de la densidad de energía en el proceso de expansión. Experimentalmente se han utilizado diversas técnicas de análisis, como: espectroscopía de tiempo de vuelo (*Time-Of-Flight Mass Spectroscopy*, TOFMS), espectroscopía de masas (*Quadrupole Mass Spectroscopy*, QMS), espectroscopía por ionización multifotónica resonante (*Resonant Ionization Multiphoton Spectroscopy*, RIMS), espectroscopía de emisión óptica (*Optical Emission Spectroscopy*, OES), fluorescencia inducida por láser (*Laser Induced Fluorescence*, LIF), así como técnicas de fotografía ultrarrápida, entre otras, con el propósito de obtener información sobre la dinámica del plasma; sin embargo, este sigue siendo aún un tema abierto en investigación.

3.- Interacción de la Pluma con el Sustrato

Los procesos de interacción de las partículas del plasma con la superficie del sustrato, son de gran importancia para la síntesis de materiales en forma de película delgada. La física de esos procesos depende fuertemente de la energía de las especies en el plasma, especies con energías $E_i > 10$ eV pueden causar daño radiativo sobre la superficie del sustrato. Los iones con energías entre 10^2 y 10^3 eV crean defectos en la superficie del sustrato en forma de vacancias, o se pueden provocar procesos de interdifusión en la interfase. Si el depósito se realiza en presencia de una atmósfera reactiva, esto provocará el ensanchamiento de la distribución angular de las especies presentes en el plasma y como consecuencia, la composición y homogeneidad de las películas depositadas puede verse alterada. Además en este caso puede producirse una

incorporación adicional de gases en las capas, ya sea por procesos de absorción en la superficie o por reacciones químicas en el plasma.

Por otro lado, en general cuando se realizan depósitos sobre sustratos a temperatura ambiente, las capas obtenidas son amorfas, por lo que es necesario realizar los depósitos sobre sustratos calientes para promover el crecimiento de estructuras cristalinas. También es posible depositar la película a temperatura ambiente, y realizar un tratamiento térmico posterior que promueva la cristalización.

4.- Nucleación y Crecimiento de la Película Delgada sobre la Superficie del Sustrato

En el último paso de nucleación y crecimiento de una película delgada, parte del material que compone a la pluma puede depositarse en el blanco o en las paredes de la cámara, sin embargo, la mayoría alcanza a llegar al sustrato donde ocurren fenómenos de nucleación y crecimiento. Estos procesos de nucleación y crecimiento de la película delgada después de la condensación de las partículas del plasma sobre la superficie del sustrato dependen de muchos factores, tales como: la densidad del flujo de vapor y su temperatura, el grado de saturación de vapor y la energía de los iones, entre otros. Adicionalmente estos efectos, que dan lugar eventualmente a la formación de la película delgada, están influenciados no solamente por los eventos de ablación y de propagación de la pluma que tienen lugar inicialmente, sino también por los parámetros que caracterizan al sustrato, tales como su estructura, temperatura y morfología superficial.

Las condiciones de los procesos de nucleación y crecimiento en ablación láser difieren significativamente del caso estacionario para el proceso de depósito por evaporación térmica convencional, y las peculiaridades de la formación de la película por ablación láser aún no se comprenden totalmente.

Por otro lado el hecho de que el plasma contenga especies con diferentes energías cinéticas, dará como resultado la formación de una red de defectos o vacancias. Esta red

de defectos jugará el papel de centros adicionales de cristalización, favoreciendo el crecimiento epitaxial incluso a temperaturas más bajas en contraste con otras técnicas de crecimiento. Adicionalmente, los iones con alta energía cinética (100 - 2000 eV) producirán vacancias individuales que provocarán un incremento en el coeficiente de difusión que explicaría además la buena adhesión de las capas aún a bajas temperaturas de sustrato.

Historia

El primer experimento de ablación láser para el depósito de películas delgadas utilizando láseres pulsados de alta potencia (en inglés, *Pulsed Laser Deposition* o PLD) se llevó a cabo hace más de 30 años, poco después de la invención del láser de rubí pulsado. Sin embargo, fue sólo hasta la década de los ochenta que la ablación láser recibió un fuerte impulso experimental y amplió su uso para la investigación del crecimiento de películas delgadas. El ímpetu que recibió fue a raíz del descubrimiento de que se podían obtener películas delgadas de buena calidad de superconductores de alta temperatura crítica en una atmósfera de oxígeno a baja presión, sin la necesidad de un procesamiento posterior. Este descubrimiento abrió el campo de investigación en el crecimiento de películas de óxidos cerámicos utilizando PLD. Sin embargo, el progreso subsiguiente, buscando el establecimiento definitivo de la técnica para la producción de películas delgadas de calidad óptima, ha sido lento. Hay una carencia de conocimiento sobre los fenómenos físicos fundamentales involucrados en esta técnica, y como una consecuencia, PLD es todavía una técnica relativamente nueva para depositar películas delgadas y comparada con otras técnicas de depósito, como por ejemplo, pulverización catódica (*sputtering*) o epitaxia de haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy* o MBE), aun permanece inexplorada en su mayor parte. A pesar de lo anterior, la tecnología emergente para el depósito de películas delgadas utilizando la técnica de ablación láser ha resultado ser una herramienta poderosa y flexible para preparar películas de materiales que son difíciles o imposibles de producir por técnicas convencionales de depósito en fase vapor.

Usos, Ventajas y Desventajas

Durante la última década, las ventajas de PLD para el depósito de películas de óxidos cerámicos y otros materiales complejos, se han aprovechado para crecer películas con una gran variedad de propiedades nuevas o mejoradas, de tal manera que ésta se ha convertido en los últimos años en una alternativa para la obtención de películas delgadas teniendo algunas ventajas respecto a otros procesos como MBE, deposición molecular de vapores químicos orgánicos (*Molecular Organic Chemical Vapour Deposition* o MOCVD) y *sputtering*. En la actualidad existe una amplia gama de materiales depositados por esta técnica, la lista incluye: superconductores de alta temperatura crítica (BiSrCaCuO e YBaCuO), materiales magnéticos (BaFeO, γ -FeO, ZnFeO), ferroeléctricos (PbZr_xTi_(1-x), BaTiO₃, PbTiO₃, LiNbO₃), materiales ópticos (BSO, LiNbO, LiTaO), semiconductores (GaAs), metales (Au, Al, Cu, Co, Pt, Ti), polímeros (PMMA, PPS), recubrimientos de materiales biocompatibles (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, TiO₂), carbono con estructura tipo diamante, materiales tribológicos (MoS₂, WS₂, TiO₂, PbO, TiC) y materiales nanocristalinos, entre otros.

Debido a su naturaleza, la técnica de ablación láser posee características intrínsecas que la distinguen de otras técnicas para la obtención de películas delgadas, proporcionando adicionalmente ventajas especiales para el crecimiento de óxidos y de otros materiales químicamente complejos. De hecho una de las razones del éxito de la ablación láser se encuentra en sus características intrínsecas. Las principales ventajas de esta técnica son entre otras:

- a) **Transferencia congruente (conservación de la estequiometría):** Bajo condiciones experimentales adecuadas, es posible conseguir que la película depositada tenga la misma composición del blanco. La transferencia congruente, es una consecuencia de la alta rapidez inicial de calentamiento y de erosión del blanco, vía mecanismos no térmicos. Esta característica coloca a la ablación láser en un lugar separado de técnicas de transferencia *incongruente* como por ejemplo *sputtering* y evaporación térmica.

- b) **Depósito a partir de un plasma altamente energético:** En la pluma de ablación, los átomos y los iones poseen una elevada energía cinética (10-100 eV). Las altas energías cinéticas y de excitación interna de las especies ablacionadas pueden usarse para favorecer la formación de la película y promover reacciones químicas, ya sea en la fase gaseosa y/o en la superficie de la película en crecimiento.
- c) **Posibilidad de realizar depósitos en atmósfera reactiva:** Dado que no se necesitan haces de electrones o filamentos calientes dentro de la cámara de depósito, se pueden usar gases reactivos durante el depósito. Las especies energéticas en el plasma reaccionan fácilmente con las moléculas del gas para formar compuestos simples (óxidos, nitruros e hidruros), de tal manera que el depósito en atmósferas oxidantes a baja presión, como por ejemplo: O_2 , O_3 , NO_2 , N_2O , o vapor de agua, combinado con la propiedad de transferencia congruente, permite crecer películas delgadas de alta calidad de sistemas multicomponentes difíciles de obtener mediante otras técnicas, por ejemplo, ferroeléctricos, ferritas, biocompatibles, materiales cerámicos, etc.
- d) Deposición de cualquier material, desde elementos puros hasta compuestos de elevada complejidad, incluyendo aquellos de alta temperatura de evaporación.
- e) Es un proceso muy limpio, debido a que la fuente de energía utilizada para vaporizar se encuentra fuera de la cámara de evaporación.
- f) La técnica ofrece la capacidad de controlar el espesor de la película con buena precisión, lo que permite trabajar en sistemas de baja dimensionalidad donde se requieren espesores de unas cuantas monocapas.
- g) Bajo nivel de incorporación de impurezas, debido a la corta duración del proceso, típicamente del orden de unos cuantos microsegundos.
- h) Altas velocidades de depósito, resultado del alto vacío efectivo.
- i) Puede combinarse con otras técnicas de depósito para obtener configuraciones híbridas que permiten optimizar el proceso de depósito y mejorar las propiedades de las películas.

Las características anteriores permiten obtener películas con las propiedades deseadas (estructurales, eléctricas, ópticas, etc.) sin necesidad de realizar tratamiento

posterior al depósito, por ejemplo tratamientos térmicos en atmósfera controlada. Sin embargo, a pesar de sus posibilidades y ventajas presenta dos inconvenientes importantes:

- a) La inhomogeneidad en el espesor de las películas resultado de la alta direccionalidad del plasma, limita el tamaño útil de las mismas a unos pocos mm^2 .
- b) La presencia de partículas y/o gotas con diámetros que van desde $0.1 \mu m$ hasta $10 \mu m$ en la superficie de la película, afectando negativamente su utilización en aplicaciones ópticas o electrónicas.

Las perspectivas que ofrece esta técnica son múltiples, el espectro de trabajo que comprende el depósito de películas delgadas por PLD, va desde estudiar los efectos de los parámetros del láser sobre el proceso de ablación y la propagación de la pluma, hasta la optimización de las superficies de los sustratos para obtener diferentes modos de crecimiento de la película delgada.

Estructura y Enfoque de la Tesis

Este trabajo se dividió en cuatro capítulos. En el primer capítulo se da una introducción al concepto de los plasmas, los antecedentes que condujeron a las investigaciones realizadas para este trabajo y por último, los conceptos fundamentales y la teoría detrás de la ablación láser. El segundo capítulo se avoca a la descripción del dispositivo experimental, que incluye el funcionamiento básico del equipo y las técnicas que se utilizaron para llevar a cabo los experimentos. En el tercer capítulo se exponen y discuten los resultados obtenidos de los experimentos. Finalmente, en el cuarto capítulo se dan las conclusiones para la tesis, además de los trabajos futuros que se planean hacer.

Desde hace unos años, el grupo de Fotofísica del CCADET ha centrado sus esfuerzos, entre otras cosas, en realizar experimentos enfocando láseres de alta potencia en aire o en materiales diversos. Generalmente estos experimentos se realizan a presión

atmosférica, y con una variedad de técnicas para la caracterización de los plasmas generados en aire, o bien, en ablación sobre materiales. Este laboratorio cuenta con una cámara de ablación que entró en operación por conducto de esta tesis, y todos los experimentos referidos en este trabajo se realizaron en ella, con el fin de comenzar una línea de investigación orientada al crecimiento de películas delgadas. Como ya se mencionó, las características de una película delgada crecida mediante la técnica de ablación láser, presenta una serie de variables importantes que se deben de considerar, tanto en las características del pulso láser, la interacción de éste con el material (y evidentemente las cualidades del material), la expulsión de material de la superficie del blanco hacia el sustrato, y las características del sustrato mismo.

El estudio del plasma de ablación fue la parte fundamental de este trabajo, dado que este plasma es la vía de transporte de material del blanco hacia el sustrato. Por lo tanto, utilizando la técnica de caracterización por espectroscopia de rompimiento inducido por láser o LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), se analizaron las componentes o especies que se encuentran dentro del plasma, su energía cinética y su velocidad. A su vez, se consideraron como parámetros variables a la energía y la longitud de onda del haz incidente. Además de éstas, y lo que hizo de este trabajo una aportación importante, fue la introducción de una variable más, que es la utilización de dos pulsos láser de forma sincronizada para hacer ablación. Esto último resulta de interés particular, ya que algunos grupos de investigación reportan que para ciertos retrasos temporales entre dos pulsos, existe una intensificación de líneas de emisión espectral respecto a ambos pulsos simultáneos, lo cual es indicativo de la presencia de una población mayor de iones que emiten luz al decaer. Estos trabajos sugieren que el retraso entre láseres se podría utilizar como herramienta para modificar la densidad del plasma y la distribución iónica de velocidades y energías. De ser así, una caracterización de estos retrasos se vuelve imperativa, ya que se debe determinar la energía cinética que llevan estos iones para diferentes retrasos temporales. Además, es necesario observar el comportamiento de algunos de estos retrasos en función de la distancia al blanco.

Mediante el análisis espectroscópico realizado en este trabajo, donde se variaron los retrasos entre pulsos y la distancia blanco-colector, se lograron determinar las condiciones adecuadas de velocidad y energía cinética de los iones, lo cual es importante para controlar y afinar la técnica de crecimiento de películas delgadas.

En los experimentos se utilizaron dos láseres Nd:YAG (Neodimio YAG) con diferente longitud de onda, ya que a pesar de que la excitación fundamental de ambos es en 1064 nm (IR), esta radiación no es accesible en uno de los láseres debido a que no se puede desacoplar el doblador de frecuencias. Este instrumento divide la longitud de onda del pulso a la mitad, emitiendo a 532 nm (verde). Aunque el tener dos longitudes de onda distintas presentó una variable más a considerar, resultó interesante analizar las diferencias de interacción de cada uno de estos láseres con el blanco.

El alcance de esta tesis es limitado, pues como se pudo ver en la primera parte de esta introducción, la técnica de PLD está apenas en un proceso de crecimiento, y hay una gran cantidad de fenómenos que aún no se conocen con exactitud, dejando un amplísimo campo de trabajo en esta área de la física. Aunque se quisiera hacer un estudio detallado de los parámetros que caracterizan a la ablación láser y la formación de películas delgadas, no sería posible debido a la gran cantidad de datos que se deben procesar, modelos que se deben incorporar y teoría que se debe estudiar y asimilar. Esta obra es apenas el comienzo de un esfuerzo a largo plazo, que llevará años en desarrollarse y difundirse.

Capítulo 1

En este capítulo se da una introducción a lo que es un plasma en general, pasando posteriormente a tratar los plasmas generados en ablación láser y como se caracterizan. Se discuten los métodos para diagnosticar estos plasmas, en particular, el que se utilizó en este trabajo de investigación.

1.1. Introducción al Concepto de Plasma

En general, un concepto que se cree erróneo de un plasma es aquel que lo concibe como un objeto gelatinoso o una sustancia maleable. Sin embargo, cuando Irving Langmuir, ganador del Premio Nóbel por sus estudios sobre gases ionizados lo bautizó así, ésta era precisamente la idea que él tenía al realizar sus experimentos en plasmas de arco de mercurio. Estos gases producían una sustancia gelatinosa que cubría el interior de las cámaras de vacío con las que trabajaba. La palabra griega *πλάσμα* (*plasma*) significa precisamente esto: – Una sustancia gelatinosa. Comúnmente llamado el cuarto estado de la materia, el plasma se define físicamente como un gas parcial o totalmente ionizado.

La ionización ocurre cuando un sólido es calentado lo suficiente para que el movimiento térmico de los átomos rompa la estructura de la red cristalina, formando un líquido. Cuando el líquido se calienta suficientemente, los átomos comienzan a evaporarse más rápido de lo que se vuelven a condensar, produciendo un gas. Finalmente, si se calienta el gas a tal grado que las colisiones entre átomos rompen los enlaces electrónicos, se forma un plasma. En estas nubes ionizadas ocurren fenómenos de gran interés, ya que al haber una separación entre cargas positivas y negativas, se forman campos eléctricos, y por tanto, el flujo de estas cargas produce campos magnéticos. Campos que resultan en un amplio rango de fenómenos de alta complejidad y aplicación tecnológica [1].

Existen diversas formas de obtención de un plasma. Típicamente, para formarlo se requiere de una alta energía, suficiente para causar la disociación de los átomos en iones. Esto se puede lograr con grandes corrientes eléctricas, láseres muy energéticos o cavidades resonantes de radiofrecuencia. El confinamiento de un plasma se logra aplicando campos magnéticos externos, permitiendo así la obtención de grados aún mayores de ionización al aplicar cada vez más energía al plasma [2].

Los plasmas poseen diversas aplicaciones científicas y tecnológicas, como pueden ser: fusión nuclear controlada, donde se producen plasmas ultradensos (10^{20} cm^{-3}); láseres de Rayos X, donde se requiere de gases en estados altamente excitados; y el grabado (*etching*) y deposición de películas en superconductores.

Existen diversas técnicas para la caracterización de un plasma, donde se busca obtener, entre otras cosas, datos directos o indirectos de las siguientes componentes:

- 1) Especies – Como se mencionó anteriormente, un plasma puede estar formado por iones, electrones, cúmulos, átomos y moléculas.
- 2) Densidad – Como se puede inferir, es la cantidad de partículas en el gas por unidad de volumen.
- 3) Grado de Ionización – Está determinado por la carga eléctrica de los iones.
- 4) Temperatura – Implica la obtención de las temperaturas electrónicas, iónicas, atómicas y moleculares, que son los elementos contenidos en un plasma.
- 5) Energía Cinética – La energía con la se desplazan las partículas que componen el plasma.
- 6) Velocidad – La velocidad con la que se desplazan las partículas que componen el plasma.
- 7) Distribución Angular de Iones del Plasma – El intervalo angular al que se obtienen mejores distribuciones de material.

El hecho de conocer las componentes anteriores para un plasma es el primer paso para crecer películas delgadas con las características que se deseen, y se deben

correlacionar los datos obtenidos en el análisis del plasma con las películas que se obtengan posteriormente.

Los límites de validez para medir estas componentes se describen en la sección de *Estudio de un Plasma por Espectroscopia de Emisión* (1.2.2).

1.2. Conceptos y Teoría de Plasmas de Ablación

1.2.1 Ablación Láser

En la introducción del presente trabajo ya se explicó el proceso de ablación láser en términos generales y ahora se dará una visión más completa de este concepto. La palabra ablación significa erosión o extracción de algo; de donde se puede inferir que este proceso en un material implicaría la remoción de partículas del mismo. La *ablación láser* parte de la noción de la interacción de la luz con la materia, que de manera burda se refiere al calentamiento en la superficie del material debido a los fotones energéticos que inciden en él y que causan la evaporación del material. En algún valor umbral de densidad de energía depositada en el blanco, comúnmente llamado *fluencia* (energía por unidad de área), se produce un plasma debido a procesos térmicos, fotoquímicos o fotofísicos que pueden ser: de calentamiento, evaporación, rompimiento de enlaces, explosiones en la superficie y ionización de vapores [3].

Un plasma de ablación se caracteriza por el calentamiento del material, la expulsión de iones en una pluma de plasma, y la posterior expansión de una onda calorífica u onda de choque. El estudio de las ondas de choque supersónicas es de gran interés para diversos grupos de investigación, y posee sus propios métodos de diagnóstico tal como la deflectometría y fotografía de sombras [4-6].

Casi desde la invención del láser de rubí de alta potencia, comenzaron los experimentos y desarrollos teóricos de las interacciones posibles entre un haz de luz muy

energético y superficies sólidas, líquidas y gaseosas. Posteriormente, con la integración del Q-Switch electrónico, fue posible generar pulsos cortos más energéticos, lo que permitió un avance aún mayor en esta área. En años recientes, las investigaciones en ablación láser han crecido en número y en calidad, dado que no sólo ha avanzado la tecnología alrededor de los láseres: -Que pueden emitir en prácticamente cualquier longitud de onda, con frecuencias de repetición muy altas, pulsos ultracortos y con una gran fluencia; sino que también las técnicas e instrumentación para su diagnóstico han evolucionado sustancialmente, permitiendo analizar por diversos métodos el plasma generado en ablación. Por otra parte, la microscopía electrónica permite analizar topológicamente los blancos después de ser sometidos a este proceso [7].

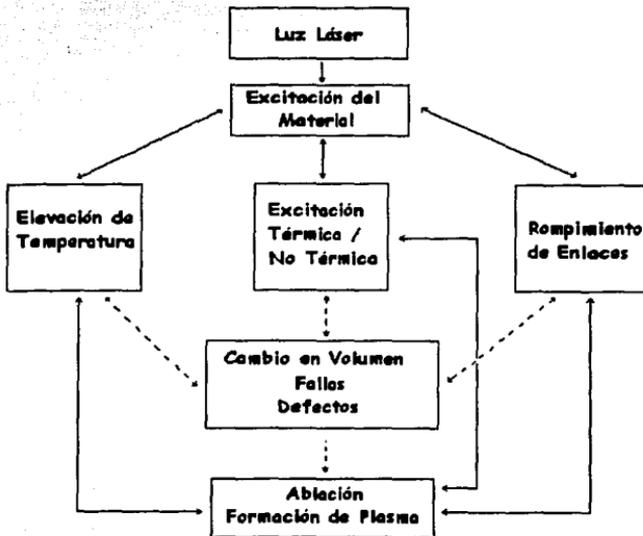


Figura 1.1. Procesos físicos y químicos que intervienen en la ablación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las primeras investigaciones en materia de ablación propusieron que el efecto de los fotones sobre un material era puramente térmico, sin embargo, este modelo no podía explicar la generación de iones y electrones, y además no tomaba en cuenta las interacciones del láser con esta nube o pluma [8].

En estudios recientes, se ha tratado de describir la ablación láser mediante modelos térmicos, mecánicos o fotofísicos por separado; sin embargo es pertinente proponer la integración de todos estos modelos de forma simultánea, así como su acoplamiento mutuo, para poder describir un plasma de manera precisa.

El cuadro sinóptico en la figura 1.1 explica como se lleva a cabo el proceso de ablación láser.

- A) El proceso comienza con la excitación del material por uno o varios fotones.
- B) Si la energía de excitación se transforma instantáneamente en calor, el aumento de la temperatura cambia las propiedades ópticas del material y consecuentemente, la absorción de la energía.
- C) El acoplamiento entre el campo térmico y las propiedades ópticas se muestra en la figura con una flecha doble. La elevación de la temperatura puede resultar en ablación (evaporación) con o sin fundición del material.
- D) Sin embargo, existe otra vía que puede resultar en ablación (flechas punteadas). El aumento de la temperatura produce esfuerzos que pueden ser de tal magnitud que resulte en ablación explosiva, o en el caso de películas delgadas, en desprendimiento. Los esfuerzos también producen cambios en las propiedades ópticas, y por tanto, en la respuesta térmica.

Los incisos A – D se refieren al proceso de *ablación térmica*.

- E) Si la energía de los fotones es suficiente, la excitación láser puede resultar en el rompimiento directo de enlaces. Como consecuencia, átomos, moléculas, cúmulos y fragmentos se desprenden de la superficie.

- F) Además de la vía anterior, existe una alternativa (flecha punteada). Defectos inducidos por luz, como la disociación fotoquímica de enlaces, conlleva a la acumulación de esfuerzos que resultan en ablación.

Dado que, tanto el método directo E) como el indirecto F) ocurren sin cambios en la energía superficial, se les designará como *ablación fotoquímica*.

- G) Se llamará *ablación fotofísica* al proceso de ablación donde intervienen procesos térmicos y no térmicos.
- H) Nuevamente, los defectos, esfuerzos y cambios volumétricos en el material tendrán una influencia determinante en el proceso.

Tanto la ablación fotoquímica como la ablación térmica se consideran casos particulares de la ablación fotofísica [9].

Finalmente, es necesario relacionar los efectos de los láseres pulsados de alta potencia con la ablación de diversos materiales. No todos los tipos de radiación interactúan con un material de la misma manera y aunque ya se habló de un valor umbral de fluencia (relacionado con la energía), es necesario considerar otras características del pulso, tal como su duración y su longitud de onda.

- 1) **Duración** – Dependiendo de su capacidad de repetición, actualmente un láser es capaz de generar pulsos con duraciones de nano, pico y femtosegundos. Cada uno de éstos interactúa con el material y el plasma de manera especial:

- i. *Pulsos de nanosegundos (10^{-9} s)*: en este régimen, la remoción de material (ablación) se lleva a cabo fuera de equilibrio, y se puede deber a procesos microscópicos térmicos y no térmicos. Se ha establecido que la energía de excitación es proporcional al material removido, siempre y

cuando la capa ablacionada por pulso sea del orden de la profundidad de penetración óptica. Aún cuando estos pulsos son cortos, los procesos térmicos influyen enormemente en el material y la luz incidente interactúa con el plasma, causando absorción parcial del pulso [10].

- ii. **Pulsos de pico y femtosegundos (10^{12} - 10^{15} s):** También llamados pulsos ultracortos, los efectos de apantallamiento y disipación térmica son reducidos en gran manera con pulsos de picosegundos, mientras que con pulsos de femtosegundos, ya son despreciables. En estos casos, la remoción de material está muy localizada y requiere menos energía. Los procesos involucrados en ablación (térmicos, fotoquímicos y fotofísicos) son de mínima relevancia, entrando en juego otros procesos que se considerarían despreciables en pulsos de nanosegundos. Estos efectos pueden ser: absorción óptica no lineal, efectos fuera de equilibrio de excitaciones vibracionales, decaimiento en avalancha, ionización multifotón y fenómenos de calentamiento supercrítico. Estos efectos de carácter no lineal promueven excitación energética altamente localizada [11].

- 2) **Longitud de Onda** – Esta característica cobra gran importancia en el depósito de energía sobre un blanco, pues las diferentes longitudes de onda de la radiación no son absorbidas de la misma manera. De igual forma, cada material, dependiendo de su coeficiente de absorción α , o su parámetro de absorción B, reflejará o transmitirá la energía que incide sobre él. Típicamente, un plasma de ablación en su fase expansión inicial alcanza densidades de 10^{18} cm⁻³ y temperaturas de 10,000 °K, muy por

encima del punto de ebullición de cualquier material. Se cree que para estas temperaturas, el calentamiento se debe a bremsstrahlung inverso (absorción de fotones por electrones libres). El coeficiente de absorción para este proceso es:

$$\alpha = (3.69 \times 10^8) \frac{Z^3 n_i^2}{T^{1/2} \nu^3} (1 - e^{-h\nu/kT}) \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

Donde Z es el número atómico, n_i es la densidad iónica, h la constante de Planck, T la temperatura, k la constante de Boltzmann y ν la frecuencia de radiación incidente.

Aunque este modelo predice que habrá mejor absorción a longitudes de onda mayores (lo cual es contradictorio con la teoría aceptada), presenta severas limitaciones, ya que requiere condiciones particulares como una alta densidad de plasma, alta potencia del láser y la posible aparición de *hot spots* (puntos calientes) en el haz del láser. Esto conduce a la necesidad de incorporar modelos dinámicos que combinen fenómenos radiativos, térmicos e hidrodinámicos para una descripción general y más completa [12].

Una alternativa para calcular la absorción es la utilización del valor adimensional llamado *parámetro de absorción*, utilizado comúnmente en ciencias de materiales, el cual se define como:

$$B = \frac{K\alpha H_v}{I(1-R)C_p} \quad (2)$$

Donde K es la conductividad térmica, I la intensidad del láser, R la reflectividad, H_v el calor de vaporización y C_p la capacidad calorífica [13]. En la mayoría de los metales, el parámetro de absorción decrece a medida que crece λ . Por tanto, la profundidad de penetración del láser es mayor en el régimen ultravioleta (UV) que en el infrarrojo (IR); sin embargo, esto no se cumple para materiales estructuralmente más complejos como el superconductor YBCO.

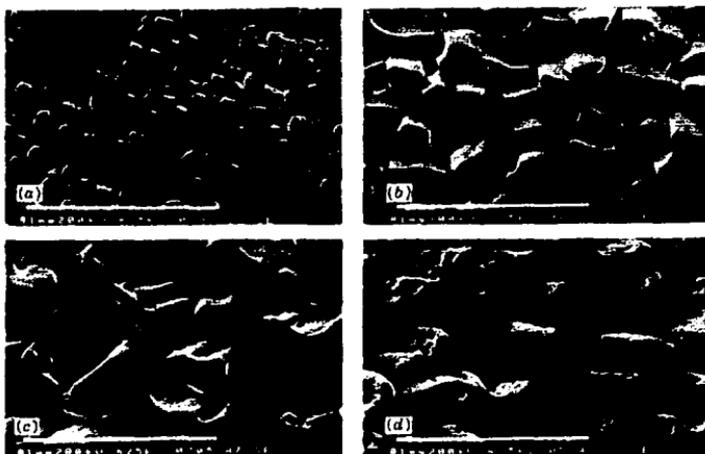


Figura 1.2. Micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) tras irradiación de 500 pulsos de 395 J/cm^2 sobre YBCO: (a) 266 nm; (b) 355 nm; (c) 532 nm; (d) 1064 nm. Marcador de escala: 100 μm . [Fotos: Chrisey, p.183 (ver referencias)]

Estudios por microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) realizados por diversos grupos han mostrado que la topología del blanco después de cierto número de pulsos, presenta estructuras granulares muy distintas para diferentes longitudes de onda.

Como se puede ver en la figura 1.2, la profundidad de los conos a longitudes de onda cortas son mucho menores que a longitudes de onda más largas. No existe una correlación de la rugosidad del blanco con estos conos, pues se ha observado que esto no influye en la superficie irradiada. Además, se ha demostrado que para unos cuantos pulsos, la porosidad ya se hace evidente [14].

- a. **Energía o Fluencia** – En los artículos de investigación y libros especializados en ablación se maneja el concepto de fluencia en

TESIS CON
 FALTA DE CISEN

lugar de energía, dado que la energía depositada en el blanco puede variar con el enfocamiento del haz, aún cuando la energía por pulso permanezca igual. Por tanto, la fluencia será la medida de energía depositada, mediante la relación:

$$\phi_1 = \frac{E_1}{A} \frac{(J)}{(cm^2)} \quad (3)$$

Habiendo explicado las interacciones de la radiación con el blanco, se estudiará la técnica que se utilizará para analizar un plasma.

1.2.2 Estudio de un Plasma por Espectroscopia de Emisión

Los plasmas de ablación se caracterizan por producir una pluma de brillantes colores compuesta por iones que se desplazan desde la superficie del blanco. Estos colores que se perciben son en realidad átomos excitados que están decayendo a su estado base o iones que se están recombinando; emitiendo luz en longitudes de onda característicos del grado de ionización de las partículas y el material ablacionado. Por ejemplo, en este trabajo se utilizó un blanco de carbono y al analizar el espectro se encontraron líneas de carbono *dos y tres veces ionizado*. El plasma se caracterizó por tener un color azul-violeta a lo largo de la pluma, además de mostrar chispas de color amarillo que se deben a cúmulos de átomos incandescentes. En la figura 1.3 se muestra una fotografía de un plasma, tomada en una de las sesiones de experimentos para esta tesis.

El análisis de plasmas por espectroscopia óptica resuelta en tiempo permite obtener datos de las distribuciones de energía, densidad electrónica, velocidad de los iones y temperatura. Además, es posible determinar las especies iónicas, atómicas y moleculares del plasma sin perturbarlo.

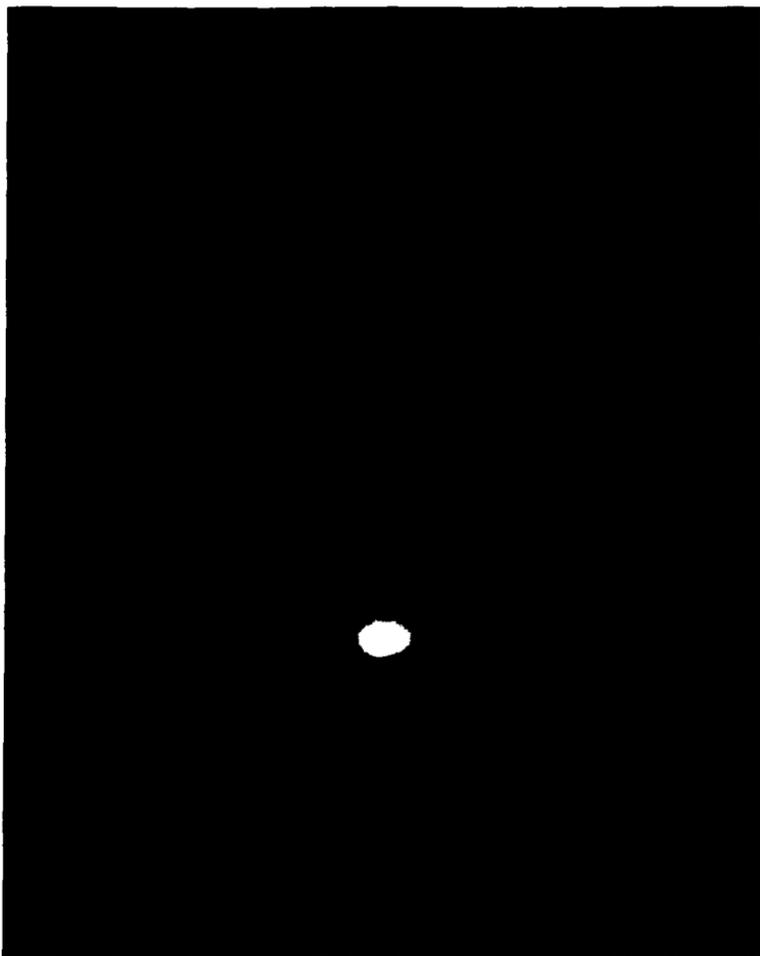


Figura 1.3. Plasma de ablación de carbono producido por pulsos de $\lambda=1064$ nm con energía de 50 mJ; a una presión de 6×10^{-5} Torr.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuando un átomo pierde electrones de sus capas exteriores, éste se considera ionizado (ie, es un ión positivo), adquiriendo una carga eléctrica $+nZe$ equivalente al número n de electrones que haya perdido. Esta es la medida de grado de ionización de un ión en particular. Por ejemplo, si se ioniza un blanco de sodio [Na], un electrón faltante en la capa externa implica que se encuentra *una vez ionizado*. La notación para este átomo una vez ionizado puede ser: Na^{1+} o Na I; si le faltan dos electrones, está dos veces ionizado, Na^{2+} o Na II, y así sucesivamente. Típicamente, en ablación láser se manejan grados de ionización de uno a cuatro veces, mientras que en otro tipo de plasmas, como en los arcos de descarga, se trata con grados de ionización de hasta 8 veces. Para este trabajo se utilizará la notación con números romanos para indicar el grado de ionización del ión estudiado: I (neutro), II (una vez ionizado), III (dos veces ionizado), etc.

Para estudiar un plasma por espectroscopia óptica de emisión, se requiere tener accesibilidad óptica al mismo, es decir, para el caso en que se trabaja en vacío, se requiere de una ventana preferentemente de cuarzo, ya que el vidrio común absorbe en el visible y el ultravioleta, y por lo tanto no son adecuadas para espectroscopia; mientras que el cuarzo es transparente en toda esta región. A medida que los iones se desplazan dentro del plasma, éstos se recombinarán con electrones provocando la emisión de fotones. La longitud de onda del fotón que emitan dependerá del decaimiento electrónico que ocurra, es decir, la diferencia de energía que exista entre los niveles energéticos. Estos niveles de energía dependen del grado de ionización y del material que se está ionizando.

Para analizar un plasma de ablación por espectroscopia, se debe situar el elemento detector de luz en posición perpendicular al eje sobre el cual se expande el plasma (Figura 1.4). Los iones y electrones que son expulsados de la superficie del blanco inmediatamente comienzan a recombinarse emitiendo luz a longitudes de onda continua o discreta. La emisión de líneas discretas dependerá del material que está siendo ablacionado, mientras que la emisión continua proviene de los electrones, cuya recombinación ocurre en los primeros nanosegundos después de la ablación y a menos de un milímetro de la superficie. Esto se ve reflejado en la detección cercana al foco de un

espectro continuo de luz, producido por el fenómeno de radiación de frenado o *bremssstrahlung* [15]. A medida que se aleja el detector del blanco, la emisión por *bremssstrahlung* se vuelve cada vez más tenue. En la figura 1.4 se muestra como se diagnostica espacialmente un plasma de ablación. Colocando el sistema de detección a diferentes distancias B y C del foco A, y conociendo el tiempo en que inicia el proceso (incidencia de luz), se puede determinar el tiempo que tarda en pasar la distribución de cierta especie iónica, pudiendo determinar así la velocidad y la energía cinética.

Por otro lado, se puede hacer el análisis temporal del plasma, es decir, como se expande la pluma en función del tiempo. Dado que el fenómeno de calentamiento, evaporación y propagación de la onda de choque subsecuente tarda alrededor 50 μs y en especial, la expansión de los iones tarda unos cientos de nanosegundos, se requiere de equipo especial para su resolución temporal.

Diagnóstico de Plasmas por Espectroscopía Óptica

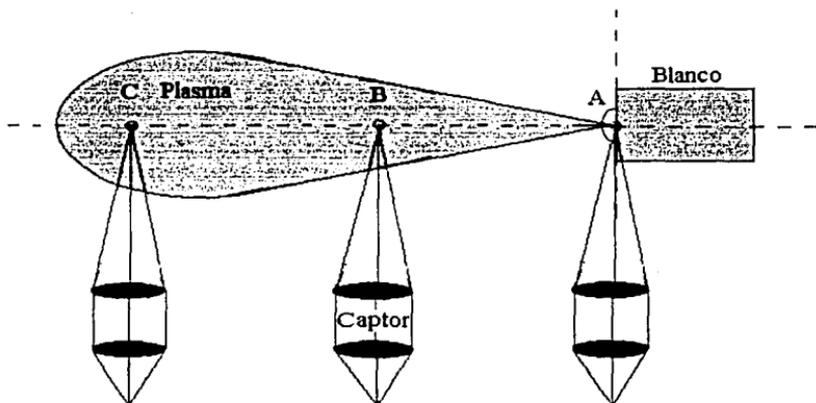


Figura 1.4. Barrido espacial del plasma en análisis por espectroscopía óptica de emisión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los análisis tanto temporales como espaciales permiten escudriñar como se comporta el plasma a diferentes distancias del blanco, pudiendo observar en los espectros correspondientes la radiación continua del bremsstrahlung a distancias cercanas al blanco en los primeros nanosegundos, su atenuación a medida que esta distancia aumenta y la aparición de los diversos picos correspondientes a especies iónicas a diferentes tiempos

1.2.3 Hipótesis Físicas en el Análisis de Plasmas

Para justificar físicamente las mediciones que se realizan por espectroscopia óptica de emisión, es necesario asumir diversas hipótesis, además de aclarar algunos conceptos de uso común en plasmas de ablación, entre los cuales se encuentran los regímenes de fenómenos colectivos, el rango de acción electrostática, el criterio para considerar al plasma como un gas en expansión adiabática y las distribuciones aplicables a sistemas en equilibrio termodinámico en función de un *parámetro de temperatura* T , tal como:

- A) Función de cuerpo negro de Planck – Esta distribución es aplicable a los procesos radiativos, donde se entrega como resultado la densidad de energía espectral en función de la temperatura y la longitud de onda. La función es [16]:

$$L(\lambda, T) = \frac{8\pi hc^2}{\lambda^3} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (4)$$

Donde h es la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, λ es la longitud de onda de la radiación, c la velocidad de la luz, y T la temperatura.

- B) Distribución de Boltzmann – Establece la distribución de población de estados excitados. La mecánica estadística muestra que para una temperatura T , la razón del número de átomos n_2/n_1 que ocupan los estados de energía E_2 y E_1 está dado por:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2 - E_1)/kT} \quad (5)$$

Donde k es la constante de Boltzmann y g es el peso estadístico de un nivel (estado cuántico de degeneración de momento angular). Se debe mostrar además, que esta condición sólo funciona cuando el gas está en *equilibrio termodinámico local (ETL)*. Por definición, una fuente de luz espectral no se encuentra en equilibrio termodinámico, pero si se concentra la atención en un espacio diferencial del gas, sí puede haberlo. Se explicará el concepto de ETL más adelante [17].

- C) Distribución de Maxwell – Indica la distribución de velocidad de las partículas y está dado por [18]:

$$N(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi}v} e^{-(v/v_0)^2} \quad (6)$$

Donde v es la velocidad de los átomos, y v_0 es la “velocidad mas probable”, dado por:

$$v_0 = \left(\frac{2kT}{m_A} \right)^{1/2} \quad (6a)$$

Con k la constante de Boltzmann, T la temperatura y m_A la masa atómica o molecular.

- D) Ecuación de Saha – Dentro de un gas con temperatura T y en ETL, las colisiones entre electrones y átomos en fase gaseosa resultan en un cierto grado de ionización. Esta fórmula describe el equilibrio entre iones de un plasma, es decir, el grado de ionización ξ de partículas y el número de densidad relativa entre iones, átomos, moléculas y electrones:

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{\xi^2}{1 - \xi} = \frac{K(T)}{N_g} \quad (7)$$

Donde el átomo n_a se disocia en iones n_i y electrones n_e [19-21].

En el inciso B) de esta sección, se aludió al concepto de equilibrio termodinámico local. Este concepto es de suma importancia, dado que permite establecer condiciones de isotropía térmica a pequeña escala, aunque no exista a escalas mayores. En el caso de los estudios de plasmas por espectroscopia, se infiere que la radiación estudiada no se comporta radiativamente como un cuerpo negro, sino que su distribución energética es discreta. Al establecer la condición de *equilibrio termodinámico local*, es posible hallar una temperatura común, que varía de un espacio a otro, pero obedece las distribuciones de Boltzmann y Maxwell antes descritas. En esencia, este criterio establece que los procesos colisionales dentro del gas predominan sobre los procesos radiativos. Dicho en otras palabras, un estado excitado debe tener una probabilidad más alta de des-excitación por colisiones que por radiación espontánea [22].

Para establecer un criterio entre el régimen local y el colectivo dentro de un plasma, comúnmente se utiliza la *longitud de Debye*.

Longitud de Debye – Desde el punto de vista electrostático, un plasma se distingue de otros medios por los procesos colectivos que se llevan a cabo dentro de él. Por lo que es necesario conocer el régimen donde intervienen fenómenos locales o fenómenos colectivos de cargas. Una partícula ionizada dentro de un plasma interacciona simultáneamente con todas las partículas a su alrededor debido al alcance de las interacciones electrostáticas. El criterio establecido para separar el régimen de fenómenos colectivos de los locales dentro de un plasma es la *Longitud o Radio de Debye* (ρ_D). Es la distancia efectiva del campo eléctrico de un ión o electrón antes de ser afectado por las partículas de signo opuesto. En el radio ρ_D , se considera que las partículas son totalmente aisladas del resto del plasma, es decir, actúa como una barrera o escudo electrostático. Las interacciones individuales entre partículas son importantes solamente a distancias menores a ρ_D . Es decir, el criterio para la existencia de un plasma, o la predominancia de efectos colectivos en la misma, requiere que ρ_D sea mucho menor a las dimensiones del aglomerado de partículas. El radio de Debye se define como [23]:

$$\rho_D = \left(\frac{\epsilon_0 kT}{2e^2 n_e} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Donde n_e es el número de densidad electrónica, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, e la carga del electrón y ϵ_0 la permitividad eléctrica en vacío.

Una vez que los iones salen del radio ρ_D , es decir, que escapan de la barrera electrostática, pueden llevar una cierta aceleración debida al campo eléctrico que depende de su carga efectiva Ze . Como consecuencia, al momento de diagnosticar el plasma, se observarán velocidades mayores por parte de los iones múltiplemente ionizados, en comparación con partículas neutras. Sin embargo, también se pueden detectar partículas neutras que se desplazan a altas velocidades, debido a la recombinación escalonada de los iones con electrones, o bien, el intercambio de carga entre iones lentos y neutrales rápidos.

La Capa de Knudsen - Desde un punto de vista dinámico, cuando se tienen fluencias láser altas, las interacciones de la luz con el material en los primeros picosegundos es altamente inestable y el plasma en expansión apenas comienza a estabilizarse al expandirse y enfriarse. El paso de la condición desequilibrada al sobrecalentarse los átomos del material y ser expulsados los vapores de la superficie, al punto donde comienzan los procesos colisionales y se puede considerar a este gas como un vapor hidrodinámico en equilibrio*, ocurre dentro de una capa muy delgada sobre la superficie del blanco, que es del orden de unos cuantos CLM's (camino libre medio) de las especies. A esta capa se le denomina *Capa de Knudsen*.

*Además del flujo hidrodinámico mencionado, en la Capa de Knudsen se deben considerar fenómenos de enfriamiento debido a la expansión adiabática del gas, y el reflujo de las especies iónicas hacia el blanco [24-25].

1.2.4 Cálculo de la Energía Cinética y la Velocidad de los Iones

A través de la obtención de espectros de emisión resueltos en tiempo, es posible determinar el tiempo de arribo de la distribución de los iones. Es decir, si se conoce la distancia a la cual se hace la medición (distancia blanco-colector) y el tiempo al que ocurre la máxima intensidad del espectro, se puede conocer directamente la velocidad promedio. A partir del valor de esta velocidad, también se puede calcular la energía cinética promedio. Como se sabe, la energía cinética de una partícula se puede calcular mediante la expresión:

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m v^2 \quad (9)$$

Donde m es la masa del ión y v es la velocidad. Esta velocidad se calcula con la relación:

$$\langle v \rangle = \frac{L}{t} \quad (10)$$

Donde L es la distancia y t es el tiempo.

Dado que se está analizando un plasma, se trata de un fenómeno estadístico de muchas partículas, por tanto se utilizará un criterio particular para calcular las velocidades y las energías que se describirá en la sección 3.1.4.

1.3. Antecedentes Experimentales

El desarrollo que propiamente encausa al presente trabajo es la ablación con dos pulsos sincronizados. Y como ya se vio en la introducción, es de particular interés para el grupo de fotofísica del CCADET el análisis y caracterización de plasmas generados en vacío medio (10^{-5} Torr), con el fin de crecer películas delgadas. La técnica para crecimiento de películas delgadas por ablación láser o PLD (*Pulsed Laser Deposition*, en inglés) se ha vuelto cada vez más atractiva, aunque no cuenta con el refinamiento de técnicas como evaporación y crecimiento molecular epitaxial (*Molecular Beam Epitaxy* o

MBE, en inglés), si se encuentra en una etapa de desarrollo y crecimiento incipientes, y su potencial está apenas siendo explorado.

A pesar de esto, la técnica de PLD ha crecido sustancialmente, teniendo éxito en el crecimiento de películas compuestas por una amplia gama de materiales. Una de las ventajas formidables de esta técnica es que la estequiometría de la película es igual a la del material del que está compuesto el blanco. Además, ha demostrado ser una técnica simple, compatible con depósito en presencia de diversos gases y en especial, la presencia de especies energéticas en el plasma de ablación permite el crecimiento de películas de alta densidad para diversas aplicaciones ópticas.

En la nucleación y crecimiento de películas intervienen una serie de mecanismos muy complejos, los cuales varían dependiendo de las características del sustrato, tal como temperatura, estructura y morfología, además de los múltiples factores en el proceso de ablación. Estos factores pueden ser: energía de los iones, densidad del plasma y presencia de cúmulos o clusters, entre otros. Una distribución inhomogénea de energía cinética de las especies resultará en una película con defectos estructurales, cosa que no siempre se desea obtener.

Una propuesta para el crecimiento de películas por PLD es el de utilizar dos láseres sincronizados. Esta idea surge de artículos de investigación recientes del área de espectroscopia, que al utilizar dos pulsos con retraso temporal del orden de nanosegundos, reportan una intensificación de hasta 60 veces en las líneas espectrales de emisión respecto a dos pulsos simultáneos [26-27]. En su mayoría, estos grupos utilizan una técnica de diagnóstico por espectroscopia de rompimiento inducido por láser, comúnmente llamado LIBS (*Laser Induces Breakdown Spectroscopy*) o LIPS (*Laser Induced Plasma Spectroscopy*), por sus siglas en inglés. Esta técnica presenta diversas ventajas sobre otras técnicas convencionales de espectroscopia atómica, ya que permite realizar muestreos en prácticamente cualquier lugar por pequeño que sea, siempre y cuando sea ópticamente accesible, además permite el uso de poca cantidad de muestra, ya sea sólida, líquida o gaseosa. El análisis por LIBS permite además la resolución espacial

y temporal de las líneas de decaimiento, pudiendo analizar la velocidad y energía de los iones por su tiempo de vuelo (TDV) [28].

En los diversos experimentos referidos, se reportan las intensificaciones para diversos retrasos, que van desde 1 μs hasta 300 μs . Por otra parte, existen distintas configuraciones para los láseres, donde en algunos experimentos *ambos inciden en un mismo punto* en el blanco, en cuyo caso, hay una remoción considerable de material, y aunque se utiliza un llamado *pre-pulso* de baja intensidad, se observa una dependencia importante de material removido por pulso con la temperatura en la superficie donde ocurre la ablación [29]. En cambio, otros grupos realizan un diseño experimental distinto, donde el primer láser incide paralelo al blanco a 1 ó 2 mm, formando un plasma en aire. Este plasma calienta el aire en la superficie facilitando la expansión del plasma de ablación que llega unos nanosegundos o microsegundos después. En este trabajo se reportan intensificaciones de 40 a 60 veces, para tiempos de aproximadamente 2.5 μs [30]. Aún otro dispositivo experimental describe una pluma de ablación sobre la cuál incide otro láser sincronizado, produciendo ablación sobre la pluma. Sin embargo, según los autores de este artículo, la configuración es poco práctica para la técnica de PLD [31].

Las intensificaciones reportadas por estos grupos hace suponer que bajo ciertas condiciones de retraso temporal y distancia respecto al blanco, se obtienen distintas distribuciones de velocidad y energía cinética de los iones. De ser así, es posible proponer el control sistemático de estas distribuciones mediante el manejo de los parámetros de retraso entre láseres y distancia blanco-sustrato. En otras palabras, de lograr caracterizar las distribuciones de energía cinética para diferentes retrasos temporales y distancias blanco-sustrato, se podrá obtener una nueva herramienta para el crecimiento de películas delgadas. Por otra parte, los artículos que describen el crecimiento de películas delgadas con dos pulsos sincronizados reportan capacidad de cubrir áreas grandes y una importante uniformidad en el depósito de la película sobre un sustrato en comparación con un solo pulso. Sin embargo, estos trabajos no proponen modelos que describan la dinámica de la pluma para dos pulsos [32].

Diversos artículos reportan ablación con uno y dos pulsos sobre carbono, para crecer películas con estructura de cuasi-diamante. El interés de estas investigaciones radica en las aplicaciones que puede tener este material en el crecimiento de películas delgadas, crecimiento de nanotubos de carbono o simplemente el estudio del plasma [33-35]. En el caso de este trabajo, se decidió utilizar carbono por su facilidad de obtención y maquinado, por su espectro de emisión bien definido, y por dar seguimiento a líneas de investigación de colaboradores cercanos. Estos últimos, investigadores del ININ, trabajan en experimentos similares con un solo pulso de ablación, para crecer películas delgadas de cuasi-diamante; interesándose en analizar densidades del plasma, y distribuciones de energía y velocidad [36].

Básicamente, se propusieron dos configuraciones para ablación sobre carbono:

- 1) Obtener un plasma de ablación con un primer pulso y enfocar sobre éste un segundo pulso láser, analizando el efecto que pudiese tener el usar diversos retrasos temporales entre ellos. Se buscaría generar un plasma de ablación sobre la primera pluma.
- 2) Enfocar ambos pulsos láser en un mismo punto del blanco, observar el efecto de separación entre cráteres sobre el blanco, comparar la deposición de energía de un solo pulso con dos pulsos, comparar pulsos con diferente energía, comparar la excitación de iones con la longitud de onda de la radiación incidente y analizar el efecto en la intensificación de las líneas espectrales (si es que las hubiera) para diferentes retrasos en tiempo y diferentes distancias del foco.

Capítulo 2

El presente capítulo da una descripción del dispositivo experimental, así como una descripción del equipo que se utilizó, explicando brevemente su funcionamiento. También se mencionan algunas de las técnicas que se utilizaron para el montaje, preparación y desarrollo de los experimentos realizados.

2.1. Dispositivo Experimental

2.1.1 Descripción

Los experimentos se llevaron a cabo dentro de una cámara de ablación, la cual consta de una ventana de cuarzo de aproximadamente 15 cm de diámetro por donde se enfocó un sistema comercial de dos lentes plano-convexas con focos de 70 y 250 mm para concentrar la luz emitida por la pluma de ablación en una fibra óptica también de cuarzo (Figura 2.1). Dado que se están haciendo estudios por espectroscopia, es importante que la ventana y la fibra óptica donde se capta la radiación del plasma sean de cuarzo, pues éstos son transparentes para todas las longitudes de onda del visible y ultravioleta. Ortogonal a esta ventana de cuarzo se utilizó otra ventana de vidrio también de 15 cm por la cual se enfocaron dos láseres con lentes plano-convexas de 300 mm. El blanco se hizo girar con un motor (MDC KPX082 AR.33) acoplado a la cámara, conectado a una fuente de voltaje variable de 0-30 V. En la figura 2.1 se muestra la configuración dentro de la cámara. La cámara contaba además con una válvula de aguja para la posible admisión de gases externos. El vacío se midió con un medidor tipo Pirani y cátodo frío (Balzers PKR 250 Full Range) conectado a la cámara. La evacuación de la cámara se realizó con una bomba mecánica hasta llegar a 10^{-3} Torr y con una difusora hasta 10^{-5} Torr.

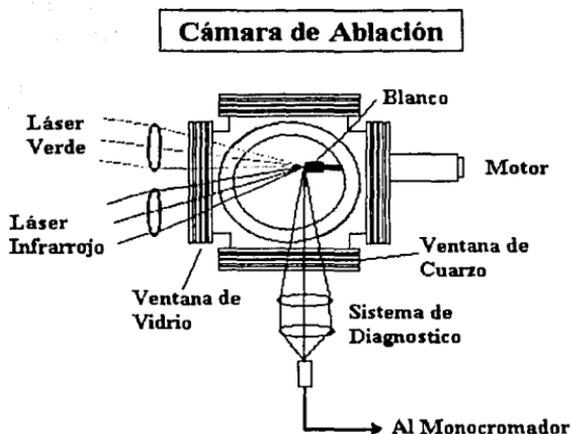


Figura 2.1. Configuración de los láseres y el sistema de diagnóstico dentro de la cámara de ablación.

Se utilizaron dos láseres de Nd: YAG, con ancho de pulso de 5 ns, operando a 10 Hz, uno emitiendo en verde a 532 nm (Quantel: Brilliant B, 800 mJ IR, 350 mJ Verde) y el otro en infrarrojo a 1064 nm (Continuum Surelite I), con pulsos de 50 mJ y 100 mJ para la mayoría de los experimentos. Se monitoreó la energía de los pulsos en tiempo real utilizando un cubreobjetos de vidrio como divisor de haz. La sincronización entre láseres se realizó enviando la señal de la lámpara del láser verde (ver sección 2.1.7) a un generador de pulsos con retraso variable (Stanford DG 535) (al que se designará como GR1), conectado al láser infrarrojo. La señal del generador disparaba de forma sincronizada el sistema de detección y análisis de la luz que consta de una cámara CCD intensificada (ICCD, Princeton Instruments, PI-MAX: 1024UV) y un monocromador (Acton Research, SpectraPro 500i). La luz emitida por el plasma y colectada por el sistema de lentes, era enviada a la ranura de entrada del monocromador mediante una fibra óptica de cuarzo. Otro generador de pulsos con retraso variable (Stanford DG 535) (GR2) controlaba la sincronía entre el láser verde y la ICCD. El tiempo *cero* entre pulsos se midió con un osciloscopio Tektronix TDS 540 (el procedimiento para esta medición se describe en la sección 2.1.5). En la figura 2.2 se describe el montaje del equipo.

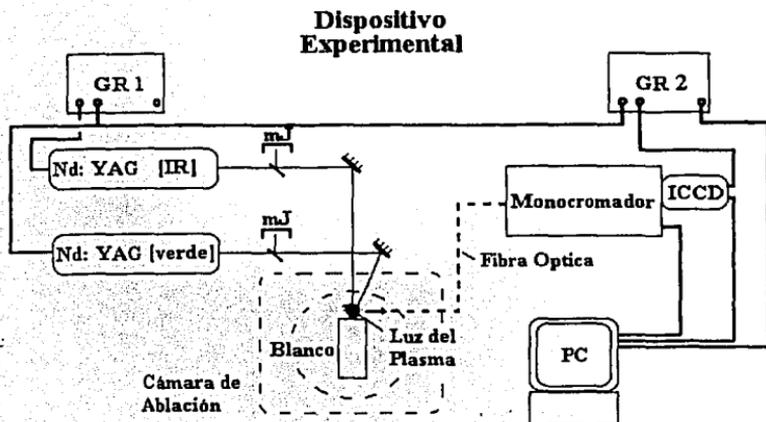


Figura 2.2. Dispositivo experimental. El láser infrarrojo incide normal al blanco, mientras que el verde incide a un ángulo de 15°. Se utilizaron divisores de haz para monitorear la energía de ambos pulsos en tiempo real.

Utilizando el programa Winspec32^o versión 2.5.5.1 para PC, se controlaron las condiciones de la detección, tanto para el monocromador, el generador 2 y la cámara ICCD. Este programa se encargó de capturar gráficamente los espectros obtenidos del plasma, ya fuera en secuencia temporal, o barrido del espectro completo (ver sección 2.1.2).

A continuación se da una descripción breve del funcionamiento del equipo:

2.1.2 El Monocromador

Este dispositivo se utiliza para resolver las componentes de la luz según su longitud de onda. Existen diversos tipos de monocromadores capaces de resolver la

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

descomposición espectral de una fuente luminosa, y se definen en base al instrumento principal que descompone la luz. Algunos tipos de monocromadores son:

- 1) Prisma- La luz pasa por un prisma, el cual descompone la luz en su espectro característico. Las diferencias en estos instrumentos radican en al tipo de prisma que se utiliza.
- 2) Rejilla- La superficie está hecha de un material altamente reflejante, y se corta con alta precisión utilizando un láser. Descompone la luz siguiendo las leyes de difracción. Las rejillas difieren entre sí según la cantidad de líneas por unidad de área que contengan, aumentando el poder resolutivo del instrumento. También existen rejillas holográficas, fabricadas interferométricamente sobre una película.
- 3) Interferómetro de Fabry-Perot- Este dispositivo consta de dos espejos altamente reflejantes que forman una cavidad. La luz es admitida en la cavidad donde sufre reflexiones múltiples causando interferencia. Al variar la distancia entre los espejos, se pueden resolver con alta resolución las líneas espectrales [1-2].

En este trabajo se utilizó un monocromador de rejilla marca Acton Research, modelo SpectraPro 500i. Éste tiene una distancia de camino óptico de 0.5 m, tres rejillas de difracción, y espejos esféricos en configuración Czerny-Turner (Figura 2.3). Este instrumento permite seleccionar entre tres rejillas distintas: 150, 1200 y 2400 líneas/mm, las cuales ofrecen diversos poderes resoluticos. Cuando a un monocromador se le adiciona un elemento que grabe el espectro completo, se transforma en un espectrógrafo. En este caso, la placa fotográfica o la cámara ICCD (que fue lo que se usó), se ubica a la salida, reemplazando la ranura de salida. Esta cámara captura imágenes de 1024 x 256 pixeles, con una resolución de 26 μm por pixel. Con la rejilla de 150 l/mm se registra un espectro de 500 nm, con la de 1200 l/mm uno de 40 nm y con una rejilla de 2400 l/mm, el rango espectral es de sólo 20 nm, pero con una mejor resolución. La diferencia de espectros entre las tres rejillas radica en el rango del espectro y la posibilidad de resolver líneas; es decir, si se utiliza la mayor resolución, el rango del espectro es muy angosto. La rejilla de 150 permite analizar un rango espectral de ≈ 500 nm; la de 1200 ≈ 40 nm; y la de 2400 ≈ 20 nm.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

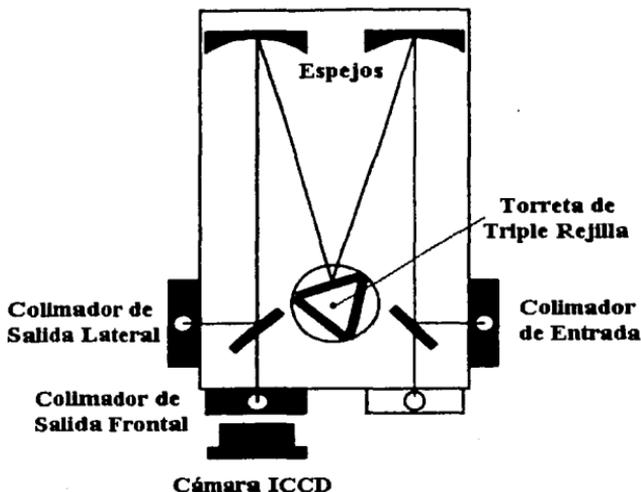


Figura 2.3. Configuración del monocromador utilizado en los experimentos.

Desde el programa Winspec se puede seleccionar la rejilla y su posición, es decir, la zona del espectro que se desea analizar y con qué resolución. En principio se utiliza la rejilla de 150 l/mm para “ver” el espectro completo y seleccionar la zona de interés. Luego, se cambia a las otras rejillas, para aumentar la resolución entre las líneas espectrales. El ancho de línea mínimo que se obtiene con la rejilla de 1200 l/mm y la cámara ICCD es de 1 Å para una longitud de onda del rango de 500 nm.

La alineación y calibración del aparato es de suma importancia. Al encenderse, el aparato realiza una autocalibración de manera automática, sin embargo, es recomendable realizar una calibración externa adicional, dado que existirá un desplazamiento ligero de las líneas del espectro respecto a su valor estándar. Esta calibración se puede realizar con un láser, cuya emisión es altamente monocromática y conocida, o bien, con una lámpara espectral. En el segundo caso, al obtener el espectro, se compara con las líneas de

emisión más intensas en una tabla de estándares, determinando así el desplazamiento de las líneas.

La alineación de la fibra óptica también es importante, dado que se quiere tener una serie de picos bien definidos; es por esto que se requiere que la fibra óptica esté bien alineada, y el colimador de entrada al monocromador, que admite la luz de la fibra, se encuentre a una apertura ideal.

2.1.3 La Cámara ICCD

La cámara ICCD intensificada permite la obtención de imágenes y espectros en condiciones de luz muy tenue. Si se quieren registrar exposiciones en tiempos muy cortos, la cantidad de luz que llega a la cámara es muy poca, por lo que se necesita aumentar la cantidad de fotones. De ahí el nombre de ICCD, que es una cámara CCD intensificada. Su funcionamiento es el siguiente:

Un fotón incide en el fotocátodo, el cual genera un fotoelectrón. Este fotoelectrón es acelerado hacia la superficie de una placa microcanal. Este electrón accede a un microcanal y es multiplicado por colisiones en las paredes de éste. Al salir, éstos golpean una placa de fósforo. El fósforo convierte a los electrones en luz visible, que es capturada por un arreglo de fibras ópticas acopladas a un detector de estado sólido (CCD). Esta cámara puede tomar lecturas en ventanas de hasta 2 ns, con muy bajo ruido, ya que el detector CCD se encuentra en un dedo frío ($\approx -20^{\circ}\text{C}$), que además está en una atmósfera de aire seco para evitar condensación. Esto elimina en gran medida el ruido producido por excitaciones térmicas [3].

La cámara ICDD permite la obtención de imágenes y espectros con un alto grado de amplificación y resolución (1024×256 pixeles), y más importante aún, la posibilidad de resolverlos temporalmente hasta con 2 ns de precisión. Esto permite el análisis temporal de la emisión del plasma durante la expansión, para realizar así el cálculo de

tiempo de vuelo de los iones, y subsecuentemente su energía cinética, como se verá en la sección 3.1.4.

Esta cámara se conecta a la PC y se controla con el programa Winspec32[®]. El programa permite modificar los diversos modos de operación de la cámara, el retraso entre los pulsos láser y el disparo de la cámara, seleccionar el tiempo entre muestreos, el tiempo de exposición, la ganancia de la señal, y la posibilidad de ver el espectro en diversas interfases gráficas.

2.1.4 El Láser

Los láseres utilizados para estos experimentos son de Nd: YAG. Este tipo de láser consta comúnmente de una barra de neodimio dopado con itrio, aluminio y granate ($Y_3Al_5O_{12}$), el cual tiene bandas de absorción en intervalos de 570 a 600 nm, 730 a 760 nm, 790 a 820 nm, y 860 a 890 nm. Esta barra se puede bombear ópticamente mediante un arreglo de diodos, lámpara de xenón (como en el caso de los láseres utilizados) o arco de destello. La longitud de onda característica de emisión es de 1064 nm, pero se pueden obtener longitudes de onda menores haciéndolo pasar por un cristal no lineal llamado doblador de frecuencia o generador de segundo armónico, o bien, un OPO (oscilador paramétrico óptico); siendo este último sintonizable.

Estos láseres pueden operar en modo pulsado mediante un *Q-Switch* – Sistema que permite la acumulación de estados excitados en la cavidad resonante antes de disparar, permitiendo obtener potencias de salida mayores y pulsos muy cortos. Este *switch* o interruptor puede ser un elemento electro-óptico llamado *celda de Pockels*, que es un obturador electrónico de alta velocidad. Éste permanece “cerrado” mientras la lámpara excita el medio activo, y cuando se alcanza la mayor inversión de población, se abre, entregando un pulso de nanosegundos de duración, y alta potencia de salida.

2.1.5 La Cámara de Ablación y el Equipo de Vacío

Se utilizó una cámara de ablación de acero inoxidable con 6 entradas de tapas intercambiables. Estas tapas permiten conectar diversos dispositivos, medidores y ventanas, según las necesidades del usuario. La entrada inferior se acopló a un sistema de vacío armado en el laboratorio, utilizando una bomba mecánica y una bomba difusora para evacuar. En la figura 2.4 se muestra un esquema del sistema de vacío.

La difusora se enfrió con agua de la línea del laboratorio. Se trabajó nominalmente al máximo de vacío entregado por el sistema a tiempos cortos (5×10^{-5} Torr), medido con un sensor doble tipo Pirani y cátodo frío (Balzers PKR 250 Full Range).

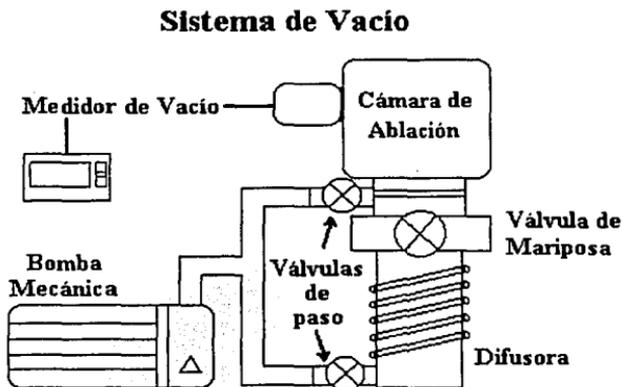


Figura 2.4. Representación esquemática del sistema de vacío. Se trabajó a 5×10^{-5} Torr

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2. Técnicas Experimentales

En los experimentos se utilizaron dos láseres Nd:YAG (Neodimio YAG) con diferente longitud de onda, ya que a pesar de que la excitación fundamental de ambos es en 1064 nm (IR), esta radiación no es accesible en uno de los láseres debido a que no se puede desacoplar el doblador de frecuencias. Este instrumento divide la longitud de onda del pulso a la mitad, emitiendo a 532 nm (verde). Aunque el tener dos longitudes de onda distintos presentó una variable más a considerarse, resultó interesante analizar las diferencias de interacción de cada uno de estos láseres con el blanco.

2.2.1 Determinación de la Energía de los Pulsos

Como se vio en la figura 2.2, se colocaron dos divisores de haz, uno para cada láser. Éstos son cubreobjetos de microscopio comunes que se colocan a $\approx 45^\circ$ del haz, dejando que parte del mismo se refleje hacia el detector, mientras que la otra parte es transmitida. Se realizó una calibración para lograr un valor en el medidor de energía proporcional al pulso transmitido. El valor de energía reflejada corresponde aproximadamente a 2% del total de la energía del pulso.

2.2.2 Determinación del Retraso entre Pulsos

Para sincronizar los pulsos láser, fue necesario utilizar un generador de pulsos con retraso variable. Este aparato permite controlar el retraso de una señal electrónica de entrada TTL, con respecto a otra. En el caso de este trabajo, se enviaba la señal desde la lámpara del láser verde (se puede seleccionar que la señal salga de la lámpara o del Q-Switch), se dividía en dos la señal, enviando una al generador de pulsos y la otra al controlador de la cámara ICCD. La señal que entra al generador de pulsos es retrasada electrónicamente un intervalo de tiempo determinado, y envía la señal retrasada al láser infrarrojo para accionar su disparo. (Figura 2.5)

Retraso entre láseres y cámara ICCD

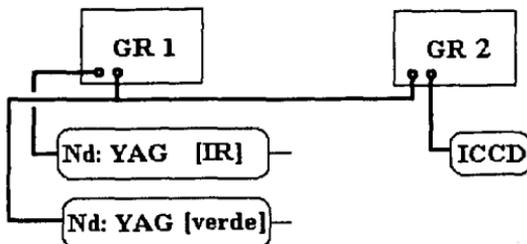


Figura 2.5. Detalle de dispositivo experimental de retrasos entre láseres y retraso de la cámara ICCD.

Sin embargo, el retraso entre ambos pulsos abarca no solamente el retraso del generador; existen una serie de retrasos *intrínsecos* del sistema lámpara-emisión de luz-cableado-generador, los cuales modifican, y hasta limitan la determinación del retraso temporal. En primer lugar, los láseres tienen un *retraso interno*, que es el tiempo que se tarda en excitar el medio activo con la lámpara y emitir la radiación. Además del retraso interno, que es del orden de 200 ns para cada láser, existen otros factores de retraso como la longitud del cable por el que se transmite la señal y la distancia que recorre la luz.

Por lo tanto, para asegurarse de los valores reales de retraso entre los dos pulsos láser, se utiliza una técnica sencilla, la cual consiste en conectar un fotodiodo rápido (con tiempo de subida < 1 ns) a un osciloscopio (también rápido -500 MHz-), y colocarlo en el camino del haz de ambos láseres. Dado que el fotodiodo es un instrumento sensible, la radiación directa de los pulsos puede saturarlo y dañarlo, por lo que se procura utilizar un atenuador, o en su defecto, un medio reflejante que disperse la luz. Una vez que se tiene al fotodiodo recibiendo la luz indirecta de ambos láseres, en el osciloscopio se obtiene la señal de ambos pulsos, mostrando directamente el valor temporal real de la separación entre ellos. El valor temporal obtenido se digita en el generador, y este será el tiempo cero de los pulsos, es decir, cuando son perfectamente simultáneos. A partir de este valor

de tiempo cero, se pueden introducir los retrasos deseados. Para evitar confusiones, al tiempo de retraso se le designará con la letra τ .

Por lo tanto, el generador de pulsos con retraso variable sirve no solamente como retardador de los dos pulsos, sino que también para compensar los retrasos internos que ocurren dentro del sistema.

Cuando se acciona la lámpara del láser verde, éste manda una señal TTL simultánea a los generadores de pulsos GR1 y GR2. El generador GR1 retrasa la señal enviada al IR según se determine por el usuario. A partir de este punto, se tienen que tomar en cuenta los tiempos de retraso intrínsecos de ambos láseres. El láser verde tarda $170 \mu\text{s}$ en emitir un pulso, mientras que el IR tarda $210 \mu\text{s}$. La diferencia de éstos marcará el intervalo de tiempo dentro del cual se puede definir un retraso. En la figura 2.6 se muestra esquemáticamente esta diferencia de retrasos.

Los $40 \mu\text{s}$ de diferencia entre ambos láseres se compensan con el generador de pulsos GR1, para que ambos emitan un pulso simultáneamente. Es físicamente imposible que el verde llegue antes del IR, dado que su retraso intrínseco es mayor, por lo tanto, solamente se puede trabajar dentro del intervalo de $40 \mu\text{s}$. Es decir, a partir del tiempo cero entre pulsos, que es cuando son emitidos simultáneamente (figura 2.6 B), se disminuye el valor de retraso en el generador a valores $< 40 \mu\text{s}$, para que éste llegue antes que el verde. Por ejemplo, si se desea que el pulso IR llegue 500 ns antes que el verde, se debe restar este tiempo a los 40 ns , entonces, el generador de pulsos debe marcar $39.5 \mu\text{s}$.

Esto obliga a que la cámara ICCD que captará la luz de esta interacción tendrá que estar sincronizada con el segundo pulso, es decir, el plasma de ablación proveniente del láser verde. Si se sincronizara con el IR bajo estas condiciones, no vería la interacción entre plasmas a tiempos largos. Aunque es posible sincronizar los pulsos de manera inversa, es decir, que el verde llegue antes que el IR, esto resulta muy complicado.

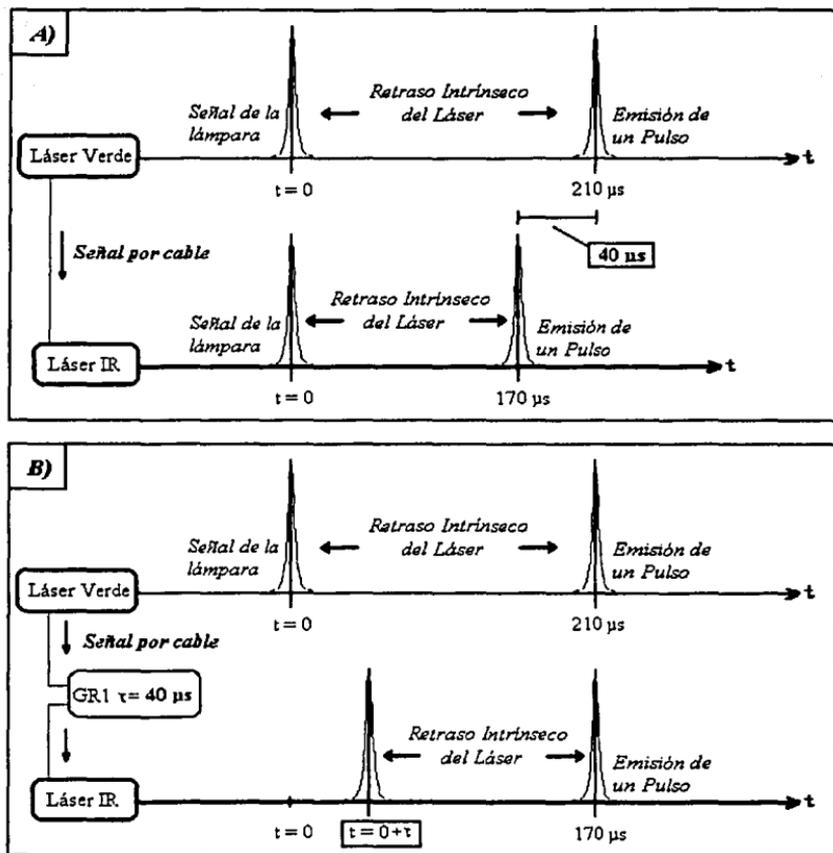


Figura 2.6. A) El láser verde envía la señal electrónica directa al IR, el cual emite un pulso $40 \mu\text{s}$ antes que el verde debido al retraso intrínseco de ambos. B) La señal que sale del láser verde pasa por el generador de pulsos GR1 y es retardada $40 \mu\text{s}$; ambos pulsos son emitidos al mismo tiempo (a éste se le denominará tiempo cero).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

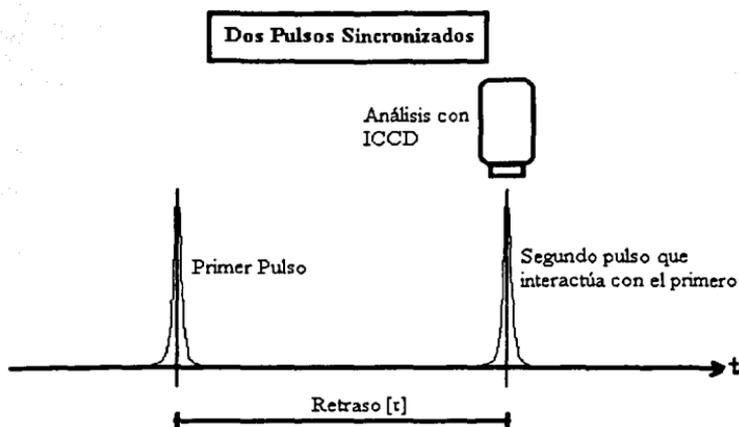


Figura 2.7. *Cómo se determina el retraso entre los dos pulsos láser. El retraso entre pulsos se representará con la letra τ .*

En la figura 2.7 se ilustra como llegan ambos pulsos y en qué momento se analizan. El hecho de que se haya decidido así, se debe a que la cámara ICCD recibe la señal de disparo del láser verde, por tanto, una vez que se encuentra la sincronía adecuada entre éstos, ya no se tiene que mover el retraso del generador GR2. En cambio, si se quiere analizar el plasma de ablación del segundo pulso, se tendría que cambiar el valor de retraso del generador GR2 cada vez que se modifique el retraso entre láseres.

Para encontrar el tiempo cero con la cámara, se debe analizar la evolución temporal de un espectro, es decir, que se obtengan espectros de emisión con resolución temporal. Al introducir los parámetros adecuados para la cámara, como son tiempo de exposición, ventana, incremento, retraso aproximado entre el láser verde y la cámara y ganancia, se busca obtener un espectro que evoluciona temporalmente desde una intensidad cero, pasando por el máximo y volviendo a intensidad cero (ver figura 2.9). El tiempo cero se encuentra cuando el primer espectro o *frame*, está justo antes de la aparición del espectro de emisión continuo generado por *bremstrahlung*. Esta emisión de

radiación se debe a la aparición de electrones, que emiten pocos picosegundos después de la incidencia del pulso. Se menciona más acerca de esto en la sección 2.2.3.

2.2.3 Medición de los Cráteres de Ablación

Con el fin de calcular la fluencia de los láseres y analizar la forma y profundidad de los cráteres de ablación, se realizaron mediciones de los diámetros de los mismos utilizando un microscopio metalográfico (Union, Versamet-2). Dado que el carbono es un material blando y quebradizo, fácilmente se resquebraja y agujera, resultando esto en medidas imprecisas. Por tanto, para obtener cráteres bien definidos y evitar el desgaste de material, se utilizó un blanco de aluminio, ubicado dentro de la cámara en la misma posición donde se aloja el blanco de carbono. Se realizaron mediciones del diámetro de cráteres producidos por pulsos de 50 mJ y 100 mJ, tanto del láser verde como del infrarrojo, utilizando la reglilla graduada del objetivo de 10x, cuyo factor de conversión es $1\mu\text{m} / \text{línea}$. En la sección 3.1.1 se muestran las fluencias calculadas para diferentes tipos de radiación.

2.2.4 Ablación sobre la Pluma

El láser que se utilizó para ablación fue el infrarrojo (1064 nm), el cual incidía directamente sobre el blanco de carbono, pasando primero por una lente plano-convexa de 300 mm. El láser verde incidía de forma ortogonal al IR, enfocado a 1 mm de la superficie del blanco, donde hay una densidad de plasma mayor. La energía del pulso haciendo ablación sobre el blanco fue de 50 mJ, mientras que la del segundo pulso enfocado sobre la pluma se varió de 50 – 200 mJ.

Ablación Sobre la Pluma

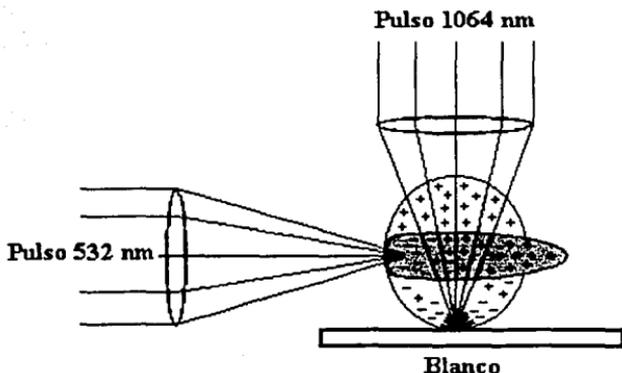


Figura 2.8. Pulsos de 532 nm sobre un plasma de ablación en carbono, inducido con pulsos de 1064 nm. Vacío inicial de 5×10^{-4} Torr.

La pluma de ablación crece considerablemente en vacío, pudiéndose observar la mancha incandescente hasta aproximadamente 10 cm del blanco, esta pluma es de un color azul/violeta con chispas de color amarillo debidos a cúmulos incandescentes (ver fotografía en figura 1.3). Como se mencionó anteriormente, el láser verde se enfocó a 1 mm del blanco, cerca de donde se alcanza a distinguir aún la nube blanca de electrones que al recombinarse emiten en todas las longitudes de onda por bremsstrahlung. Sin embargo, no se pudo obtener un plasma de ablación con el haz verde en esta posición de la pluma para las presiones de trabajo. Se subió la energía hasta 200 mJ, y ni aún así se pudo obtener la segunda ablación sobre la pluma.

Se optó por aumentar gradualmente la presión, admitiendo aire poco a poco; **no se logró obtener una pluma de ablación sobre la pluma hasta llegar a los 250 Torr**. Esta pluma se notó inestable y apareció a una presión muy lejana a la deseada. Al analizar los espectros, el tiempo de vuelo y la intensidad no parecían variar para diferentes retrasos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

temporales. Por lo anterior, se abandonó esta línea de trabajo, y se procedió a estudiar dos pulsos sincronizados sobre el mismo punto del blanco.

2.2.5 Doble Pulso sobre un Punto del Blanco

Habiendo montado el experimento como se describió en la sección 2.1, y realizando las alineaciones necesarias par una óptima captura de luz, se procedió a obtener espectros que ofrecieran una descripción espacial y temporal de la pluma de ablación a presiones de 10^{-5} Torr. Primero fue necesario analizar los espectros para poder determinar que tipo de iones había presentes en la pluma de ablación. Para esto se realizó un barrido del espectro en un rango de 200 nm – 700 nm utilizando una función del programa Winspec[®] que controla la cámara ICCD y el monocromador simultáneamente. Aquí se utiliza una función llamada barrido y pegado (*step and glue*). Según la rejilla que se utilice, el programa obtiene espectros en intervalos fijos, y los va pegando entre sí. Por ejemplo, como se mencionó en la sección 2.1.2, la rejilla de 1200 tiene un rango espectral de 40 nm, que no es suficiente para ver todo el visible. El programa toma espectros en incrementos de 40 nm, hasta barrer todo el espectro. Las líneas más intensas del espectro de carbono se midieron y se buscaron en el sitio de Internet del NIST [<http://physics.nist.gov>]. Se determinó que utilizando la rejilla de 1200 líneas/mm del monocromador, en el rango de 390 nm a 430 nm (rango espectral de 40 nm), se encuentran 4 líneas de carbono: -Dos de C II en 392 nm y 426.7 nm, y dos de C III en 406.7 nm y 418.6 nm. Siendo las líneas más intensas 406.7 nm (C III) y 426.7 nm (C II). Aunque la rejilla de 1200 líneas/mm no es la de mayor resolución, permite observar un rango de longitudes de onda mayor en el espectro (figura 2.9), evitando el desgaste del blanco de carbono. En cambio, si se usa la rejilla de 2400 líneas/mm, que tiene un rango espectral de tan solo 20 nm, no pueden captar las 4 líneas por experimento, sino que se tiene que sacar un espectro de 390-410 nm, y otro posterior de 415-435 nm, obteniendo dos líneas en cada uno. Esto resulta en un doble desgaste del blanco. Esto último fue un punto de consideración importante, ya que al hacer ablación sobre el blanco giratorio, se removía material constantemente, que como consecuencia formaba una ranura que se

hacia cada vez más profunda. Esta ranura tenía un efecto negativo, ya que la calidad de los espectros disminuía, volviéndose cada vez menos intensos a medida que se erosionaba el blanco. Para evitar este problema, se debía cambiar el blanco con frecuencia, y era necesario abrir la cámara de vacío, cambiar el blanco, y volver a evacuar.

Con lo anterior en mente, se construyeron una serie de rodajas de grafito de igual espesor, los cuales se intercambiaban en un portablancos conectado al motor de giro. Todos los blancos, incluyendo el de aluminio de calibración, se cortaron, maquinaron y pulieron con una precisión de 100 μm en su espesor.

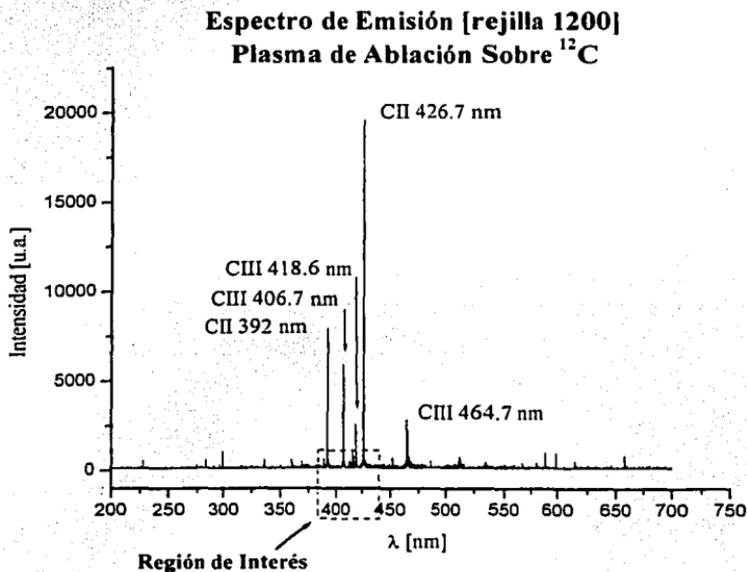


Figura 2.9. Espectro de emisión de un plasma de ablación sobre ^{12}C , utilizando un láser que emite en IR con pulsos de 50 mJ. La presión dentro de la cámara es de 6×10^{-5} Torr. En el cuadro se indica la región de interés para el estudio espectroscópico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otra parte, se realizaron varias pruebas para determinar el rango de distancias blanco-colector que se podrían medir sobre la pluma, sin perder las líneas más intensas. La máxima distancia resultó ser de 7 cm y además se hicieron pruebas para optimizar el tiempo de retraso óptimo entre los dos pulsos láser, que es la parte medular de este trabajo.

2.2.6 Determinación del Tiempo de Arribo de los Iones Mediante los Máximos Espectrales

Para poder medir el tiempo de arribo (TDA) de una especie iónica en un punto del espacio, se requiere de un tratamiento particular de los espectros obtenidos experimentalmente. Se debe recordar que no se trata de captar un solo ión viajero que casualmente decae en el punto donde se observa, sino que se trata de una distribución; un fenómeno colectivo donde hay un valor máximo más probable.

Un espectro típico que se obtiene en el laboratorio está regido por los parámetros que se le dan al experimento. El usuario introduce en el programa de captura los comandos para la cámara ICCD, el generador de pulsos con retraso variable y el monocromador. Desde el programa, se fijan valores como qué rejilla se va a utilizar, rango de longitudes de onda que se van a registrar, retraso de la cámara ICCD, ganancia de la señal, tiempo de exposición, incremento temporal de muestreo y ventana del muestreo. Estos parámetros se pueden modificar en cualquier momento, siempre y cuando se lleve un registro de los mismos para el análisis de datos. En muchos casos es necesario modificar estos parámetros, ya que al cambiar la distancia del colector al blanco, o variar los retrasos que resultan en intensificación, los espectros pueden saturarse, e incluso si la luz es muy intensa, podría dañarse la cámara ICCD.

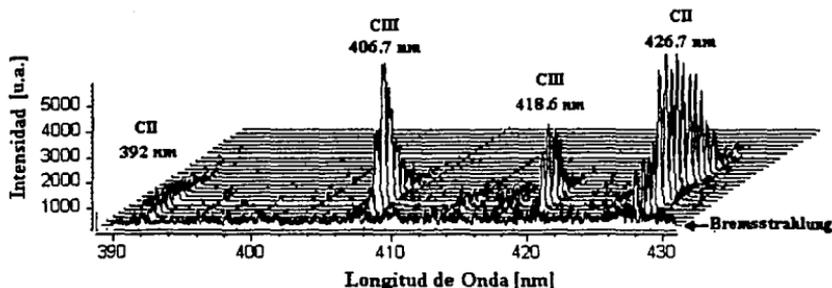


Figura 2.10. Evolución temporal de espectros. Se tomaron 26 en incrementos de 40 ns, mostrando las cuatro líneas de interés.

En la figura 2.10 se muestra un ejemplo de la evolución temporal de un espectro obtenido para radiación infrarroja de 1064 nm, a una distancia de 1.5 cm del foco y con energía de 50 mJ, junto con la asignación de cada línea espectral. La línea espectral más intensa de la derecha corresponde al C II en 426.7 nm, las dos líneas centrales son C III en 406.7 y 418.6 nm, y la de la izquierda es C II a 392 nm. En el eje x se indica la longitud de onda en nanómetros, en el eje y la intensidad relativa, y en el eje z la evolución temporal.

El primer espectro respecto al eje z (que apenas se distingue) representa el tiempo cero, que se encuentra previa a la aparición de un espectro continuo de intensidad ≈ 1000 correspondiente al bremsstrahlung. Cada espectro posterior es tomado cada 40 ns. Observando la progresión temporal del espectro para la línea de CII en 426.5, se puede ver que alcanza un máximo de intensidad en el 11º espectro, como se sabe previamente que se está tomando un espectro cada 40 ns, es directo calcular a que tiempo se alcanza el máximo en intensidad, que equivale a un tiempo de 440 ns.

Dado que es una distribución, y no un valor único temporal, se requiere de la estadística para poder determinar la posición del máximo. Se utilizó el programa Origin[®]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.0 para hacer la estadística de las distribuciones. Una vez que se pasan los datos al programa, se escogen los intervalos de longitud de onda donde se encuentran las líneas de los iones. Se realiza un cálculo estadístico donde se buscan los máximos de cada espectro dentro de este intervalo y se grafican los máximos con respecto al tiempo que se alcanzaron. Finalmente, se ajustan las distribuciones utilizando un ajuste de curva *Lorentziana*. En la figura 2.11 se da seguimiento a la línea de CII en 426.7 nm de la figura 2.10. Realizando los pasos descritos, se obtiene el perfil de intensidades máximas en función del tiempo al que se alcanzan.

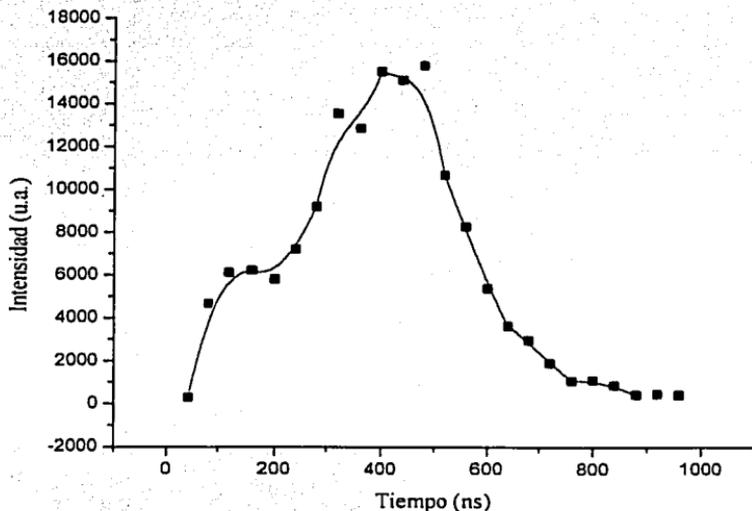


Figura 2.11. Ajuste de la distribución temporal de máximos de intensidad de la línea espectral de C II (426.7 nm). Nótese el "hombro" que aparece alrededor de 150 ns.

* Ver Apéndice A.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La distribución anterior es de gran importancia, ya que mediante su máximo valor de intensidad, y el tiempo al que lo alcanza, entrega información de la velocidad del ión. Como se conoce de antemano la distancia a la que se realizó la medición, y se mide el tiempo al que se alcanza el máximo, un sencillo cálculo entrega el valor *aproximado* de la velocidad. Regresando al caso de la distribución anterior, se puede ver que el máximo se alcanza alrededor de 400 ns, mientras que la distancia del blanco a la cual se midió es de 1.5 cm. Por tanto, la velocidad es: $v = 1.5/400 = 0.00375 \text{ cm/ns} = 3.7 \times 10^7 \text{ m/s}$

Una vez establecido el criterio para encontrar los máximos en las distribuciones obtenidas experimentalmente, se puede proceder a discutir los resultados de los experimentos.

Capítulo 3

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en los experimentos. Se mencionan algunos puntos importantes dentro de su análisis, y se discuten brevemente los resultados obtenidos. También se dan algunas hipótesis posibles que pudieran explicar lo que se observa.

3.1. Resultados y Discusión

3.1.1 Estimación de Incertidumbres y Barras de Error

Con el fin de señalar las fuentes de error presentes en el análisis de datos, a continuación se realiza la estimación de la incertidumbre para las variables.

- A) Tamaño de cráter – La incertidumbre se considera respecto a la reglilla del objetivo del microscopio, es decir, la mitad de la mínima escala ($\approx 5 \mu\text{m}$).
- B) Retraso entre pulsos – El generador de pulsos con retraso variable tiene una gran estabilidad, teniendo una fluctuación de ($\approx \pm 5 \text{ ns}$), por lo que se considera despreciable.
- C) Tiempo de evolución del plasma – La cámara ICCD tiene la posibilidad de obturar a tiempos de hasta 5 ns. A pesar de que se utilizaron tiempos de obturación grandes en condiciones de poca luz (distancias blanco-colector grandes), se considera que la compensación está dentro de un rango también despreciable. En otras palabras, se obtuvo a tiempos largos para compensar la falta de luz.
- D) Espectros – Los espectros se obtuvieron con una resolución de ($\approx 1 \text{ \AA}$). La intensidad de éstos se encuentra dentro del ruido de la cámara ICCD, que es del orden de (≈ 150). Ambos se consideran despreciables.
- E) Distribución de intensidades – Esta distribución tiene dos variables, el tiempo y la intensidad. El error en intensidad está dentro de la señal de ruido de la cámara ICCD, que es del orden de (≈ 150), el cual se considera despreciable para

espectros con intensidades > 2000 . En el caso del tiempo, dado que se trata de una distribución estadística, ésta conlleva un error que equivale a ($\approx \pm 10\%$) respecto al valor más probable (máximo) de la distribución.

- E) Distancia blanco-colector – El colector de luz se recorrió a lo largo de una regla de plástico con resolución de 1 mm. Dado que no se usó ningún instrumento de precisión, se asigna un error de (≈ 1 mm).

3.1.2 Deposición de Energía y la Determinación de la Fluencia

Para calcular la fluencia (energía / área) del pulso concentrado en el blanco, se necesitaba conocer el diámetro del cráter o *spot* producido por un pulso de energía conocida. Por tanto, se hicieron varias mediciones del diámetro del *spot* sobre un blanco de aluminio para poder determinar la energía depositada por unidad de área. Utilizando el microscopio metalográfico ya referido, se midió el diámetro del cráter tanto del láser infrarrojo como del verde. A continuación se muestran en la tabla 1 los diferentes valores de diámetros medidos con el microscopio, y la correspondiente conversión a fluencia en función de la energía. Estos diámetros se midieron para pulsos de 50 mJ de cada láser por separado y con los láseres juntos para observar posibles cambios. Además se midieron estos mismos cráteres para ambos láseres a 100 mJ.

50 mJ	Diámetro (μm)	Fluencia (J/cm^2)
Verde	600 ± 5	17.68 ± 3.7
Infrarrojo	500 ± 5	25.46 ± 5.3
100 mJ		
Verde	800 ± 5	19.89 ± 2.1
Infrarrojo	650 ± 5	30.14 ± 3.2

Tabla 1. Diámetro de los cráteres sobre aluminio para determinar la fluencia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El tamaño del cráter no varía cuando se hacen incidir ambos láseres a 50 mJ simultáneamente. Cabe señalar que al alinear los láseres para que incidan en un mismo punto, en realidad no quedan perfectamente encimados, sin embargo esto no pareció afectar las líneas de emisión resultantes. La separación entre los *spots* se midió también a lo largo de los experimentos, ya que se pensaba que esta separación influía en la intensificación de las líneas espectrales. En promedio, se tenía una separación entre *spots* de 0.5 mm. Se demostró experimentalmente que las separaciones de hasta 1 mm no afectaban la intensificación de las líneas. Para determinar esto, lo que se hizo fue analizar espectros en tiempo real, moviendo uno de los láseres respecto al otro sobre el blanco giratorio.

Al observar los cráteres producidos por ambos láseres, se observó que aquellos producidos por el láser infrarrojo no eran topológicamente similares a los producidos por el verde. Ya que el infrarrojo produce una condensación superficial del metal; observándose cúmulos fundidos de material y una escasa penetración; mientras que el verde tiene una mayor penetración, dejando un cráter profundo y con material desplazado radialmente.

La deposición de energía sobre el blanco es algo que se consideró y estudió en todo momento, ya que la intensificación buscada no se observaba en cualquier condición en que hubiera dos pulsos sincronizados; e incluso se llegó a registrar una desintensificación en ciertos casos. Lo que sí se pudo constatar es que la absorción de radiación infrarroja es distinta que la radiación verde como lo predice la teoría (ver sección 1.2.1), y no sólo eso – La excitación de las líneas monitoreadas del C II y C III parecía ser afectada por una u otra longitud de onda. Esto se debe principalmente a la energía de los fotones incidentes. Es decir, un fotón con longitud de onda menor lleva mayor energía, lo que resultaría en mayor remoción de material e iones más energéticos.

Además de comparar el efecto de ambas longitudes de onda sobre el blanco, se consideró importante probar que dos pulsos simultáneos de 50 mJ provenientes del láser infrarrojo y el láser verde fueran similares en su espectro (ie, que los espectros tuviesen la

misma intensidad) a un pulso de 100 mJ ya fuera infrarrojo o verde. Se encontró que sí son prácticamente equivalentes, siendo el espectro un 5% más intenso para el pulso de 100 mJ, que para dos pulsos de 50 mJ (ver figura 3.1). A pesar de que las contribuciones de intensificación de ambos láseres son distintas, la suma es consistente con los 100 mJ, por tanto, para estudiar la intensificación se recurrió a la intensidad relativa. Es decir, se dividió la intensidad de las líneas I_i , entre la suma de las intensidades del láser verde I_V y el infrarrojo I_{IR} .

$$I_{rel} = \frac{I_i}{I_V + I_{IR}}$$

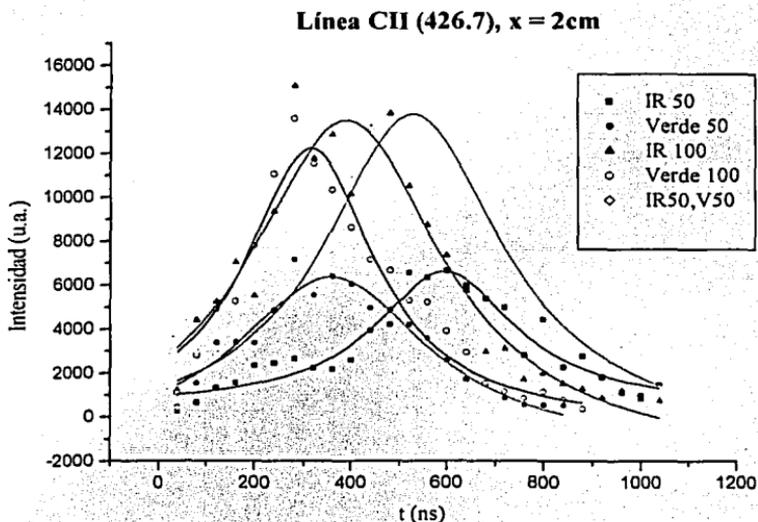


Figura 3.1. Relación entre distribuciones de intensidad de pulsos solos de 50 mJ, pulsos solos de 100 mJ y pulsos simultáneos de 50 mJ. Para ambos casos, el verde es más rápido que su análogo infrarrojo.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En el curso del análisis de intensificación de líneas espectrales, las intensidades de las líneas se midieron en unidades relativas a la suma de los dos pulsos solos, es decir, se midieron con relación a la intensificación.

Dado que ambas líneas identificadas como CII (426.7 nm y 392 nm) se comportaban de forma similar, se decidió hacer el análisis utilizando la más intensa que es 426.7 nm.

Como se puede observar de la figura 3.1, para ambas energías (50 y 100 mJ), los iones producidos por el láser verde, viajan más rápido que los producidos por el láser IR, ya que el tiempo de arribo del máximo de la distribución para una distancia fija (2 cm) es menor. Este resultado se discutirá en la sección 3.1.4.

3.1.3 Estudio de la Intensificación de Líneas Espectrales en Función del Retraso Temporal entre Pulsos

Una vez explicado el método para determinar las distribuciones de intensidad en función del tiempo, es necesario hacer un análisis para determinar como se comportan las evoluciones de las líneas espectrales también en función del retraso temporal. Para esto, se grafican estas distribuciones $I(t)$ (figura 3.2), cada una tomada a un retraso entre pulsos distinto. A partir de gráficos como en la figura 3.2, es posible obtener información acerca de las intensidades máximas para cada retraso temporal. Al hacer un análisis de las intensidades de líneas espectrales a diferentes retrasos y a distancias fijas del blanco, se encontró que las líneas comienzan a ser más intensas a partir de retrasos de 200 ns.

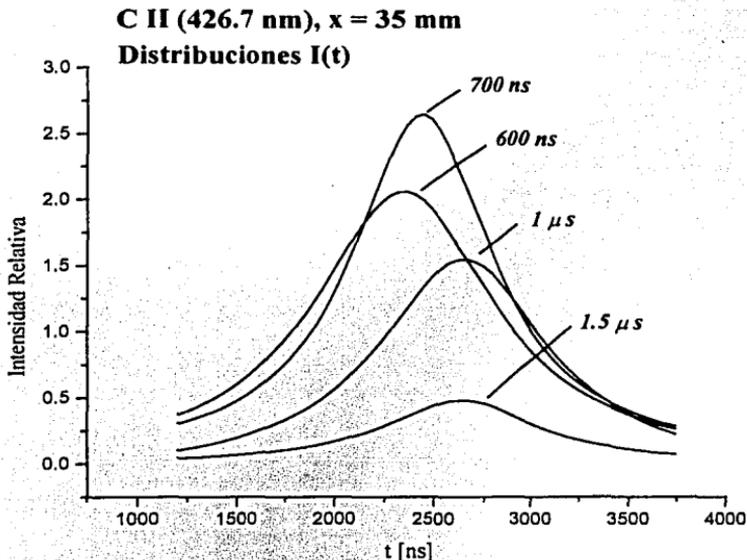


Figura 3.2. Ejemplo de una colección de distribuciones de intensidad $I(t)$ para diferentes retrasos temporales entre pulsos a una distancia fija respecto al blanco.

Mostrándose más notable en la línea de C II de 426.7 nm, la intensificación relativa se vuelve cada vez mayor al aumentar el retraso, alcanzando un máximo de intensidad entre 500 ns y 1 μ s. Al continuar aumentando el retraso entre pulsos, la intensidad disminuye notablemente, hasta alcanzar un mínimo alrededor de 1.5 μ s; el valor de la intensidad máxima para este retraso es incluso *menor* que para ambos pulsos simultáneos, es decir, hay una *des-intensificación*. Como ejemplo, en la figura 3.3 se muestra una comparación de las intensidades de dos tiempos de retraso, donde se observó el máximo y el mínimo en intensificación, y para comparar, se muestra la curva de la suma de los dos pulsos solos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

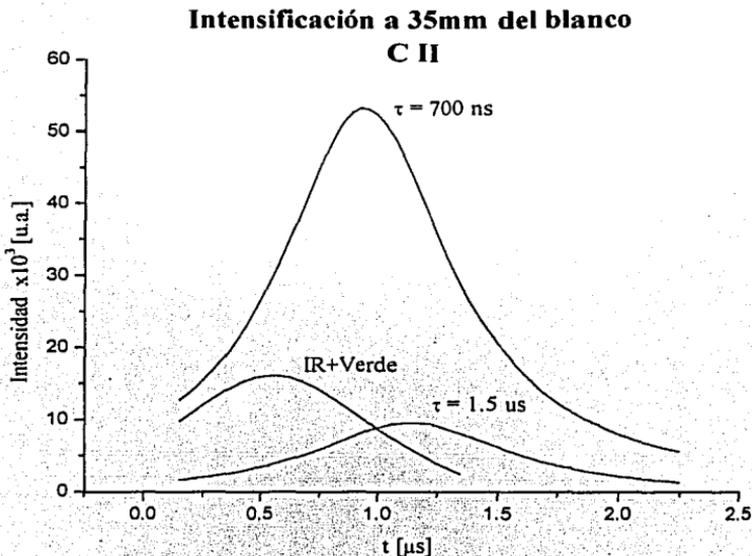


Figura 3.3. Comparación de Intensidades absolutas a 35 mm del blanco de la línea de CII (426.5 nm) para: suma de IR y verde, retraso de 1.5 μ s y retraso de 700 ns. Obsérvese que a $\tau=700$ ns hay una intensificación de 3 veces respecto a ambos pulsos, mientras que para $\tau=1.5\mu$ s

Una observación adicional es que la línea de C II se intensifica, mientras que el C III desaparece por completo en la presencia de los dos pulsos a distancias mayores a 10 mm del foco. Esta evidencia sugiere que el CIII se recombina rápidamente cerca del blanco.

Se hicieron varios experimentos para determinar el valor de retraso (τ) donde se obtuviera el máximo de intensidad, y como se mencionó anteriormente, éste se encontró para valores entre 500 ns y 1 μ s. En la figura 3.4 se puede apreciar el perfil de máximos de la línea de CII a 426.7 nm para dos distancias respecto al blanco.

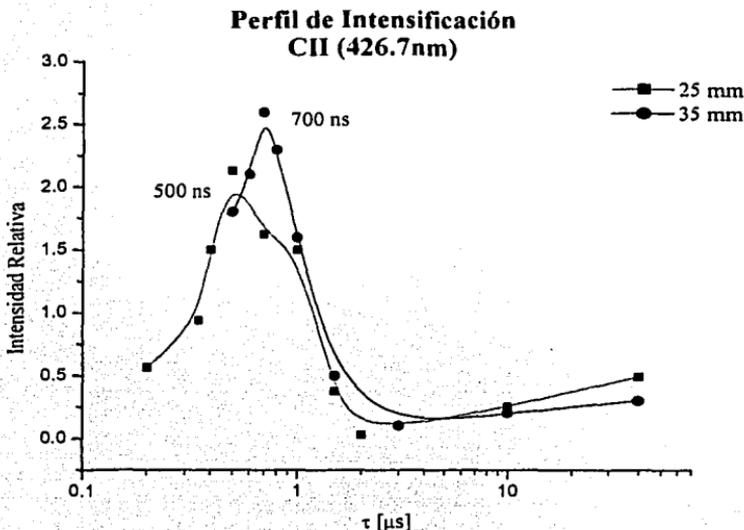


Figura 3.4. Comparación de dos perfiles de máximos de intensidad respecto al retraso τ para dos distancias respecto al blanco. Las intensificaciones máximas se alcanzan $\tau \approx 700$ ns, y las mínimas $\tau \approx 2$ ns.

Se puede ver que la intensidad relativa aumenta con el retraso, alcanzando máximos de hasta 2.5 veces en intensificación, y posteriormente decae casi a cero en retrasos alrededor de $2 \mu\text{s}$. Posteriormente aumenta de forma gradual hasta $40 \mu\text{s}$. Se observó claramente que en $40 \mu\text{s}$ el primer pulso ya no interactúa con el segundo, pues la intensidad de la línea para este tiempo es equivalente a la línea de un pulso solo, por esto la intensificación es de 0.5.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tiempo de Arribo de los Iones Respecto al Retraso Temporal C II (426.7nm)

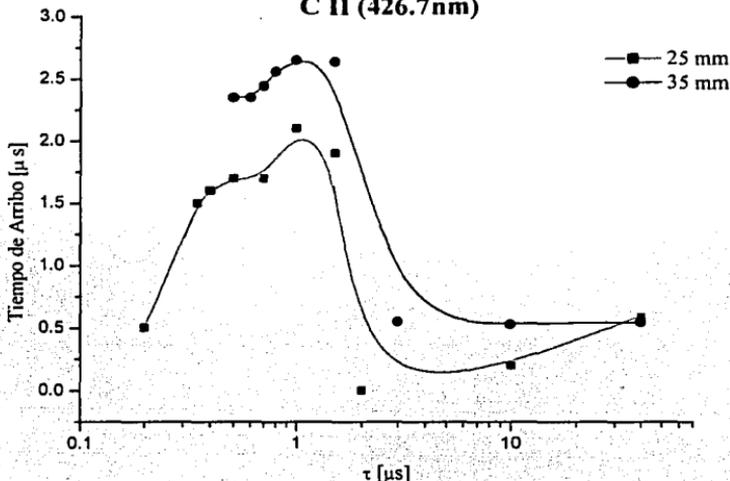


Figura 3.5. Tiempo de arribo (TDA) de los iones de C II en función del retraso temporal para las dos distancias respecto al blanco mostradas en la figura 3.4. Obsérvese que el tiempo de arribo es proporcional a la intensificación.

De la figura 3.2 no solamente se obtiene la intensificación máxima en función del retraso entre pulsos. También se puede obtener información acerca del tiempo que tarda cada máximo en ocurrir en función del retraso temporal. A esto se le denomina tiempo de arribo, y da una noción aproximada de la velocidad que lleva la especie iónica particular que se está estudiando para un retraso temporal en particular.

En la figura 3.5 se grafica el tiempo de arribo del ión de CII cuya línea está en 426.7 nm, en función del retraso temporal de dos pulsos de 50 mJ. Comparando esta gráfica con la anterior (Figura 3.4), se observa que a los retrasos a los cuales se produce una intensificación mayor, el tiempo de arribo de los iones también es mayor. En otras

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

palabras, a retrasos alrededor de 700 ns, existe una población mayor de iones (el hecho de que haya mayor intensidad luminosa implica un número mayor de iones que están decayendo en ese momento) y a su vez, a estos retrasos los iones llevan una menor velocidad, pues el máximo tarda más tiempo en llegar.

Las observaciones anteriores de intensificación, tiempo de arribo y desaparición de C III conducen a las siguientes hipótesis:

- 1.- El primer pulso incide sobre el blanco produciendo un plasma. A un retraso τ dado, llega el segundo pulso que se encuentra con el primero en expansión. Este segundo pulso no se encuentra con un medio vacío como el primero, sino con una nube de iones, electrones, átomos, cúmulos, etc.
- 2.- Para los retrasos a los cuales se observa una intensificación, ambos plasmas han generado una gran cantidad de iones y neutros que interactúan.
- 3.- Las líneas de emisión del CIII que se presentan en los espectros de pulsos solos, y que en presencia de ambos láseres no aparecen a distancias mayores a 10 mm, indica la posibilidad de que los procesos de recombinación colisional cerca del blanco sean grandes. El ión CIII se recombina rápidamente formando CII y CI.

Se ha visto cómo afecta el retraso temporal entre los dos pulsos láser a la intensificación de las líneas espectrales, en la siguiente sección se analiza esta misma intensificación en función de la distancia blanco-colector.

3.1.4 Estudio de la Intensificación de Líneas Espectrales en Función de la Distancia al Foco

Haciendo referencia a la figura 1.4, se desplazó el sistema de lentes que colectan la luz en la fibra óptica a lo largo del eje de expansión del plasma, analizando las líneas

espectrales para cada distancia. Estos datos permitieron obtener información acerca de las velocidades, y consecuentemente, de las energías de los iones.

Nuevamente, como en la figura 3.2, se muestra un ejemplo de una serie de gráficas de intensidades en función del tiempo, pero con la diferencia de que en lugar de ser para diferentes retrasos, es para diferentes distancias respecto al blanco (figura 3.6).

Como es de esperarse, la intensidad de la luz disminuye a medida que se aleja el colector del blanco. Y aunque en la figura este decaimiento parece lineal, esto se debe a la escala logarítmica en el eje y. En realidad el decaimiento de la intensidad luminosa es exponencial decreciente, como se verá en la figura 3.7.

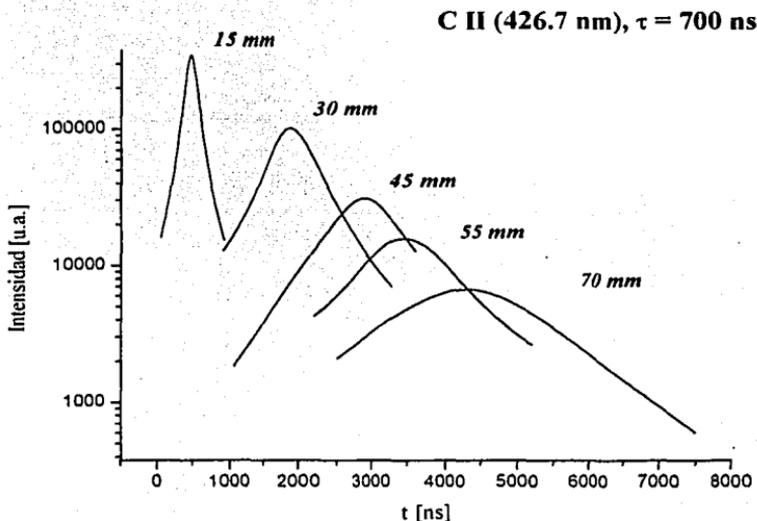


Figura 3.6. Distribuciones de intensidad $I(t)$ para diferentes distancias blanco-colector a un retraso fijo.

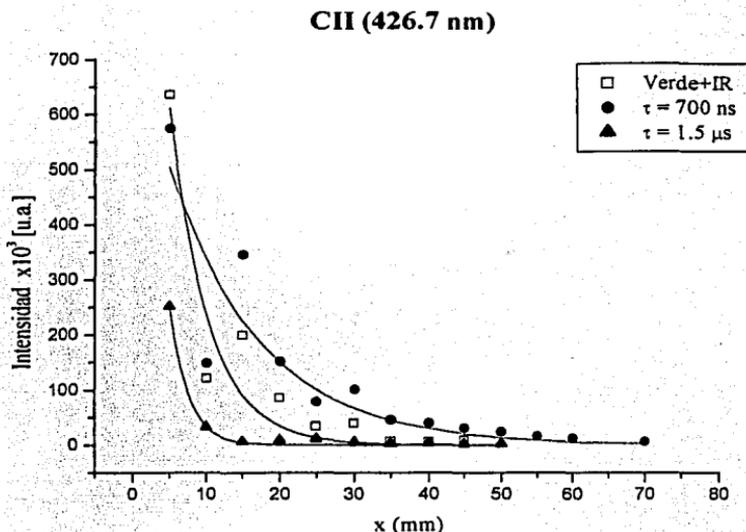


Figura 3.7. Intensidades máximas para diferentes distancias del blanco. El retraso de 700 ns muestra intensificación considerable respecto a la suma de pulsos solos. El retraso de 1.5 μs muestra una des-intensificación. Los tres se ajustaron con una curva exponencial decreciente. La incertidumbre correspondiente a $x (\pm 1\text{ mm})$ está contenido en el punto.

Con el fin de hacer una comparación entre la línea espectral que muestra más intensificación, con la que muestra una des-intensificación, y a su vez, con los pulsos solos de verde e infrarrojo a 50 mJ (lo que sería equivalente a $\tau = 0$), se escogieron estos dos retardos temporales entre láseres. Para estos tres casos, en la figura 3.7 se graficaron los máximos de las distribuciones en función de la distancia al blanco, para las líneas de emisión de CII (426.7 nm).

Con el fin de hacer una comparación entre la línea espectral que muestra más intensificación, con la que muestra una des-intensificación, y a su vez, con los pulsos

solos de verde e infrarrojo a 50 mJ (lo que sería equivalente a $\tau = 0$), se escogieron estos dos retrasos temporales entre láseres. Para estos tres casos, en la figura 3.7 se graficaron los máximos de las distribuciones en función de la distancia al blanco, para las líneas de emisión de CII (426.7 nm).

Las intensidades correspondientes a $\tau = 700$ ns y la suma de IR y verde son casi iguales en 5 mm, e incluso se cruzan en 10 mm. Sin embargo, la intensidad decae muy lentamente para $\tau = 700$ ns en comparación con IR+Verde. Mientras que el decaimiento para $\tau = 1.5$ μ s es más abrupto, llegando casi a cero a los primeros 15 mm del blanco.

Intensidades relativas en función de la distancia al blanco CII (426.7 nm)

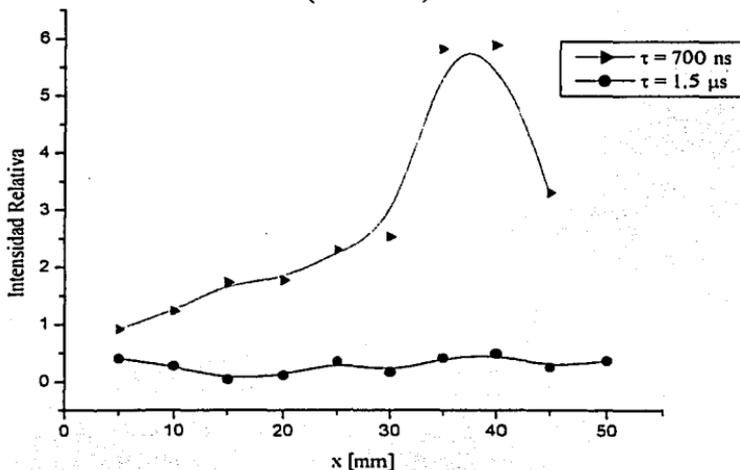


Figura 3.8. Las curvas muestran la intensificación notable para $\tau = 700$ ns, mientras que en $\tau = 1.5$ μ s la intensidad es casi nula. Error en x de (≈ 1 mm) contenido dentro del punto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dado que es evidente y muy marcada la diferencia que existe en intensidades para los dos retrasos respecto a la suma de los pulsos solos, conviene analizar éstos desde la perspectiva de intensidades relativas. Para $\tau = 700$ ns y $\tau = 1.5 \mu\text{s}$ divididos entre la suma de IR+Verde se obtiene la gráfica de la figura 3.8. Como se ve en esta figura, la intensificación no solamente depende del retraso temporal entre láseres como se mostró en la sección 3.1.2 anterior, la distancia a la que se mide respecto al blanco también influye en la intensificación de las líneas, y como se puede ver, al aumentar la distancia, la intensidad relativa también aumenta, llegando a intensidades de hasta 6 veces, en distancias de 30-40 mm.

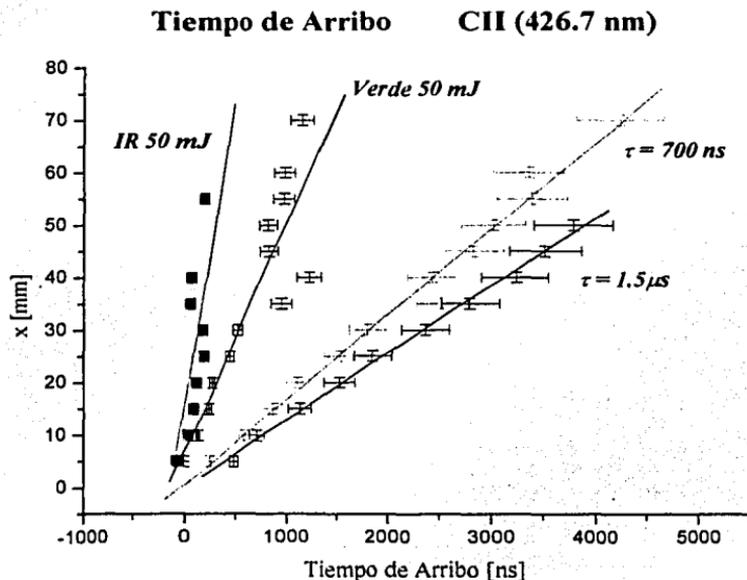


Figura 3.9. Ajuste lineal para el tiempo de arribo de los iones de pulsos solos y los dos retrasos estudiados. Error en x (≈ 1 mm) y en y (≈ 10 %).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Además de obtener la intensificación de las líneas en función del tiempo, gráficas de las distribuciones como la de la figura 3.6 permiten obtener el tiempo al cual se alcanza el máximo de intensificación. Esta información es útil para una estimación de la velocidad del ión para ese retraso en particular, o bien, para los pulsos solos. En la figura 3.9 se muestra el tiempo de arribo de los iones en función de la posición al cual lo alcanzan.

Al graficar los tiempos de arribo para los dos retrasos y compararlos con los pulsos solos, se puede observar que en buena medida, éstos se pueden ajustar con una recta, cuya pendiente entrega directamente la velocidad al cual viajan los iones.

Al hacer un análisis de las rectas, es decir, su pendiente y su ordenada al origen, se pueden obtener datos importantes de los iones, como se verá en la siguiente sección (3.1.5).

3.1.5 Estudio de la Velocidad y la Energía Cinética Promedio de los Iones

Como es de esperarse, la información más importante que se puede obtener de las rectas en la figura 3.9 es la de la velocidad, la cual se calcula directamente de su pendiente. En la tabla 2 se muestran los valores de pendiente y ordenada al origen, así como la velocidad promedio calculada.

Pulso	Pendiente	Ordenada al Origen [mm]	Abcisa al Origen [ns]	Velocidad (m/s)
IR 50 mJ	0.0434 ± 0.0064	6.890 ± 5.0	-0.005 ± 110	$43,430 \pm 6,000$
Verde 50 mJ	0.1225 ± 0.0560	15.58 ± 6.5	-0.004 ± 45	$122,500 \pm 56,000$
$\tau = 700$ ns	0.0162 ± 0.0006	0.530 ± 1.5	0.016 ± 91	$16,200 \pm 600$
$\tau = 1.5$ μ s	0.0128 ± 0.0003	0.120 ± 0.7	-0.466 ± 55	$12,800 \pm 300$

Tabla 2. Resultados de las rectas ajustadas para pulsos solos de 50 mJ y los dos retrasos estudiados. A partir de estos datos se calculó la velocidad de los iones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las velocidades se calcularon a partir de la conversión del valor de la pendiente dado en mm/ns a m/s, pudiendo ver que los iones más rápidos son los de los pulsos del láser verde a 50 mJ, mientras que los más lentos provienen de los dos pulsos con retraso de 1.5 μ s.

A partir de la velocidad, se puede calcular la energía cinética de los iones. Este cálculo se obtiene utilizando la relación conocida:

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2$$

La masa en este caso es la masa del ión, que se calcula a partir de la masa atómica (la masa del electrón faltante es despreciable respecto al ión). Donde $m_A = 12$ g/mol

Dividiendo la masa atómica entre el número de Avogadro, se obtiene la masa neta

del ión:
$$m = \frac{m_A}{N_A} = \frac{12}{6.022 \times 10^{23}} \frac{\text{g/mol}}{\text{1/mol}} = 1.99 \times 10^{-23} \text{ g} = 1.99 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

A partir de este valor, se puede computar la energía promedio de los iones, cuyo resultado está dado en joules, la conversión a electrón volts se muestra también, ya que es la notación típica para experimentos de ablación.

Tabla 3

	Velocidad [m/s]	Energía [Joules]	Energía [keV]
IR [50 mJ]	43,430 \pm 6,000	1.88 \times 10 ⁻¹⁴ \pm 5.5 \times 10 ⁻¹⁵	117 \pm 34
Verde [50 mJ]	122,500 \pm 56,000	1.49 \times 10 ⁻¹³ \pm 1.0 \times 10 ⁻¹³	932 \pm 624
$\tau = 700$ ns	16,200 \pm 600	2.6 \times 10 ⁻¹⁵ \pm 2.0 \times 10 ⁻¹⁶	16 \pm 1.2
$\tau = 1.5$ μ s	12,800 \pm 300	1.6 \times 10 ⁻¹⁵ \pm 4.5 \times 10 ⁻¹⁷	10 \pm 0.28

Se puede apreciar en la tabla la diferencia de energías promedio entre los cuatro casos: Pulsos solos de 50 mJ de verde e IR, y cuando se tienen dos pulsos sincronizados con un retraso de 700 ns y 1.5 μ s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como ya se mostró, las distribuciones de intensidad rinden información acerca de la velocidad de los iones, mediante la obtención del tiempo al cual alcanzan el máximo para una distancia dada. Sin embargo, se puede extraer aún más información de estas distribuciones, como por ejemplo, la monocromaticidad de la energía de los iones. En otras palabras, si se tiene una distribución ancha de velocidades, se infiere que existen iones con velocidades mucho mayores o mucho menores al valor central. En cambio, si la distribución es angosta, se dice que se tiene una energía casi monovaluada o monocromática, ya que existen pocos iones separados del valor central. En la figura 3.10 se muestra un ejemplo de dos distribuciones $I(t)$ con anchos distintos. El ancho se calcula como el ancho máximo a la mitad de la altura o FWHM por sus siglas en inglés: *Full Width at Half Maximum*.

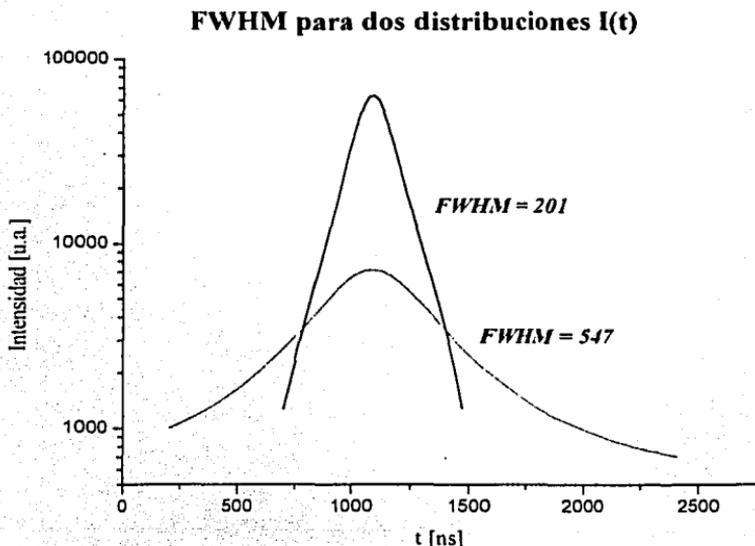


Figura 3.10. Ejemplo de dos distribuciones $I(t)$ con anchos distintos. Se puede inferir de información como esta, que el pico más intenso es también el más monocromático.

Utilizando este criterio, se calculó el ancho FWHM de las distribuciones correspondientes a 700 ns, 1.5 μ s, verde 50 mJ e IR 50 mJ, para una distancia fija de 30 mm. Se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 4):

Tabla 4

	FWHM
IR [50 mJ]	600.84
Verde [50 mJ]	840.42
$\tau = 700$ ns	656.45
$\tau = 1.5$ μs	430.50

Como se puede ver en la tabla 4, la distribución es más ancha para el pulso verde solo, mientras que para el pulso sincronizado a 1.5 μ s es más angosta.

Conocer la distribución de velocidades permite discernir qué tan monocromática es la distribución de iones. Esta información tiene gran relevancia al considerar el crecimiento de películas delgadas, dado que se presenta la posibilidad de controlar no solamente la energía y la velocidad, sino también la distribución de los iones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4

4.1 Conclusiones

En este trabajo de tesis se ha iniciado el estudio de un plasma de ablación, buscando mejores condiciones para que sea utilizado en el crecimiento de películas delgadas. Si bien este campo de plasmas inducidos por láseres pulsados es muy nuevo, cuenta desde hace varios años con numerosas aplicaciones. El Laboratorio de Fotofísica del CCADET ha realizado estudios de estos plasmas [1-6] y ha desarrollado diversas técnicas de diagnóstico, pero en su mayoría han sido en plasmas inducidos en gases o en materiales a presiones de hasta 70 mTorr [7].

Aquí se estudiaron plasmas inducidos por láser a baja presión (5×10^{-5} Torr) y para ello hubo que montar un sistema de vacío, donde además se permitiera el análisis espectroscópico de la luz emitida por el plasma. Se implementó la espectroscopia de emisión resuelta en tiempo, donde los resultados más importantes que se obtuvieron se pueden resumir en:

1. Intensificación de líneas – El aumento de intensidad de las líneas espectrales de emisión se observó para retrasos temporales entre pulsos de 200 ns a 1 μ s, siendo más notable alrededor de 700 ns. Las intensificaciones mínimas, definidas como des-intensificaciones, se registraron para tiempos de retraso entre pulsos de 1.5 μ s. Se analizaron los espectros para estos casos extremos.
2. Variación de velocidad de los iones – Las velocidades promedio de los iones varían dependiendo de la longitud de onda de los pulsos, y también de su retraso temporal en el caso de dos pulsos sincronizados. En el caso de pulsos solos a 50 mJ, se observó que los pulsos láser verdes ($\lambda = 532$ nm) producen iones más rápidos que los pulsos del láser IR (1064 nm). Asimismo, para el caso de pulsos sincronizados, a 700 ns de retraso los iones son más rápidos que a 1.5 μ s.

3. Variación de energía cinética de los iones – Al ser proporcionales a la velocidad, las energías de los iones observadas tuvieron un comportamiento análogo, es decir, en el caso de pulsos solos a 50 mJ, se observó que los pulsos láser verdes ($\lambda = 532$ nm) producen iones más energéticos (del orden de 1.8 keV), que los producidos por pulsos del láser IR (1064 nm), (0.230 keV), es decir, casi 8 veces más energéticos. Asimismo, para el caso de pulsos sincronizados, a 700 ns de retraso los iones llevan más energía (32 eV) que a 1.5 μ s (20 eV).

Aquí solo se presentan evidencias experimentales ya que una explicación completa de los procesos es muy compleja, y hasta el presente, no hay modelos que describan completamente a un plasma de ablación. Este trabajo intenta aportar datos experimentales para explicar los procesos que ocurren en la interacción de dos plasmas sincronizados inducidos por dos pulsos láser.

Se podrían dar explicaciones parciales de los resultados que se han obtenido, por ejemplo, que la menor velocidad de los iones producidos por el segundo pulso se debe a que este plasma se expande en un *medio enrarecido*, es decir, no ocurre una expansión libre debido al plasma producido por el primer pulso. En otras palabras, para los tiempos de observación de los análisis realizados, cuando llega el segundo pulso y comienza a expandirse el plasma, éste se encuentra con partículas, iones y neutros remanentes del primer plasma. Se concluye entonces, que los procesos colisionales serían los responsables del frenado de los iones.

Como se puede ver en la figura 4.1, los elementos neutros no excitados del plasma, los cuales no emiten radiación, se encuentran presentes durante toda la expansión. Estas partículas dan una posible explicación de la menor velocidad de los iones cuando se trabajó con dos pulsos sincronizados, ya que de cierta manera “frenan” la expansión del segundo plasma. Este frenado en realidad se puede deber a procesos colisionales entre los iones expulsados en el segundo pulso y los neutros remanentes del

primero, que como se aprecia en la figura, aún se encuentran presentes a tiempos mayores a $1 \mu\text{s}$.

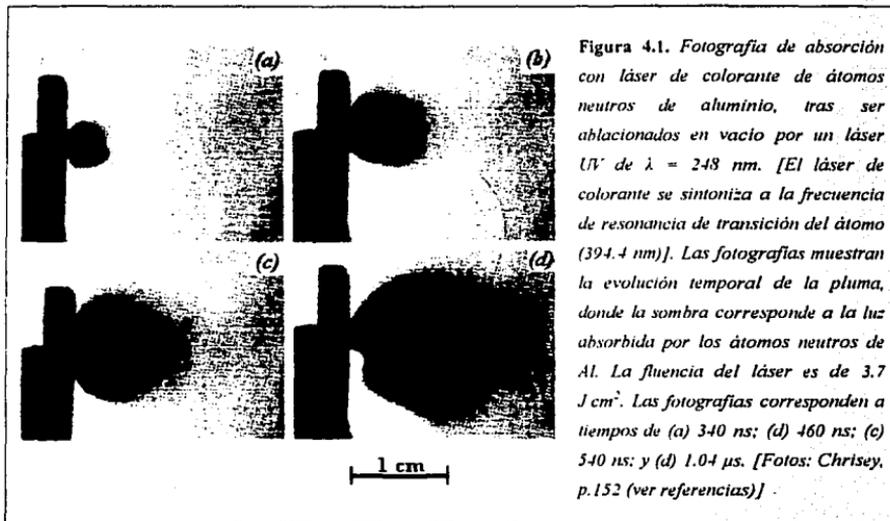


Figura 4.1. Fotografía de absorción con láser de colorante de átomos neutros de aluminio, tras ser ablacionados en vacío por un láser UV de $\lambda = 248 \text{ nm}$. [El láser de colorante se sintoniza a la frecuencia de resonancia de transición del átomo de 394.4 nm]. Las fotografías muestran la evolución temporal de la pluma, donde la sombra corresponde a la luz absorbida por los átomos neutros de Al. La fluencia del láser es de 3.7 J cm^2 . Las fotografías corresponden a tiempos de (a) 340 ns ; (d) 460 ns ; (c) 540 ns ; y (d) $1.04 \mu\text{s}$. [Fotos: Chrisey, p.152 (ver referencias)] .

Esta explicación si bien puede ser razonable y sencilla, no necesariamente es la correcta, ya que los procesos que ocurren, inclusive en la expansión del plasma producido por un solo pulso, son extremadamente complejos y aún no bien entendidos [8].

En este trabajo no se quiso dar "posibles" explicaciones de los fenómenos observados, ya que se requieren más datos experimentales que se plantean como trabajos futuros. Sin embargo, las observaciones tienen las siguientes aplicaciones:

1. Intensificación de líneas - Aumenta la sensibilidad de la técnica de LIBS.
2. Variación de velocidad de los iones - Para el crecimiento de películas delgadas, la velocidad de los iones es un parámetro crítico que se puede

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

variar en forma limitada. Por ejemplo, cambiando la distancia blanco-sustrato o la energía del láser, pero ambas, traen desventajas como la reducción del área de crecimiento y el aumento del splashing.

3. Variación de energía promedio de los iones. La posibilidad de tener iones con distribuciones de energías más angostas, también es un requerimiento para el crecimiento de películas delgadas de buena calidad.

Esta tesis se enmarca en un grupo de trabajo en el que participan varios estudiantes, técnicos e investigadores de todo el país, con la idea de investigar los aspectos básicos y aplicados de la técnica PLD (*Pulsed Laser Deposition*). [<http://www.ccmc.unam.mx/ablacion/> -Grupo PLD en México-].

4.2 Trabajo Futuro

Como ya se dijo, esta tesis es el inicio de la caracterización espectroscópica de plasmas inducidos por dos láseres sincronizados, y los trabajos planeados para el futuro que continuarán con esta línea de investigación son:

- A) Invertir el orden de la llegada de los pulsos láser (primero el verde y luego el IR).
- B) Usar dos longitudes de onda iguales.
- C) Espectroscopia de absorción utilizando un OPO (láser sintonizable de alta energía).
- D) Modelar teóricamente usando el *Código Iguazú* (programa para modelar plasmas de ablación).
- E) Usar dos blancos ortogonales (uno con posibilidad de desplazamiento) donde se pueda variar espacialmente la interacción de ambos plasmas.
- F) Crecer películas de cuasi-diamante bajo las condiciones óptimas encontradas.

La presente tesis, así como los trabajos a futuro mencionados, ya forman parte del proyecto de investigación para crecimiento de películas delgadas de la Fis. Citlali Sánchez Aké, como trabajo central para el Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la UNAM.

Agradecimientos

Mis agradecimientos van hacia todos los que contribuyeron a realizar el trabajo de investigación, discusión y revisión que condujeron al término de esta tesis.

Agradezco la ayuda de mi director de tesis Mayo Villagrán, por darme la oportunidad de trabajar en su grupo, y por su valiosa ayuda para concluir esta tesis.

Gracias también a mis sinodales Fermín Castillo, Enrique Camarillo, René Ortega y Marco Antonio Camacho por la revisión y comentarios para el mejoramiento de esta tesis.

Quiero agradecer profundamente la ayuda de mi asesor y amigo Martín Sobral, por las horas de discusión, por enseñarme las técnicas experimentales necesarias y por tenerme tanta paciencia. ¡Y por el mejor café de CU!

Agradezco el apoyo de Citlali Sánchez, también por las incansables horas de trabajo en el laboratorio.

Agradezco el apoyo de Enrique Camps y Luis Escobar del ININ por prestarnos la cámara ICCD; a Jesús Nieto del CIO por su invaluable ayuda para armar el sistema de vacío; a Jorge Andrade por el apoyo técnico con el hardware de la PC; a José Sániger del CCADET por prestarnos el microscopio; y a los técnicos del taller mecánico del CCADET, por ayudarnos con las piezas de torno.

Mis agradecimientos también van dedicados a CONACyT y DGAPA, que financiaron este proyecto de investigación.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Apéndice A

El Pico Rápido (Fast Peak)

Entre los múltiples fenómenos que se estudian en el crecimiento de películas delgadas por ablación láser, se encuentra la sistemática aparición de un pico rápido (PR) o *fast peak* en inglés. Este pico se presenta bajo condiciones de altas energías del láser y a distancias blanco-colector de aproximadamente 30-40 mm. Consiste en la aparición de una joroba en la distribución de intensidades respecto al tiempo, el cual crece a medida que aumenta la fluencia del láser, llegando a ser más intenso que el pico principal de la distribución. Además, el fenómeno parece ser cada vez más marcado a medida que se aumenta la distancia blanco-colector, apareciendo a fluencias menores que cuando estaba cerca del blanco.

Uno de los modelos para justificar la aparición de este pico es el de la *dobles capa electrónica*, la cual se explica a través de la formación de un campo eléctrico bipolar durante la expansión del plasma debido a la separación espacial de cargas eléctricas. El potencial eléctrico y el campo eléctrico surgen como consecuencia del rompimiento de la cuasi-neutralidad eléctrica (ya no se puede considerar el plasma como neutral a corto alcance). Los iones que entran a la región del potencial son acelerados, formándose lo que se denominan *iones térmicos* e *iones acelerados*. Lo que indicaría la presencia de dos picos del mismo decaimiento, pero con velocidades ligeramente distintas. Los iones rápidos o acelerados llevan mayor energía que aquellos pertenecientes al plasma en expansión, y están confinados a una distribución angular baja respecto a la normal al blanco.

El estudio de las aceleraciones de los iones ha cobrado gran auge en años recientes y que a medida que se trabaja con láseres más energéticos, se ha detectado este fenómeno. La mayoría de los tratamientos teóricos estudian al plasma en expansión como no-colisional, utilizando el modelo hidrodinámico para una temperatura electrónica constante durante la expansión. Dentro de este cuadro, los iones son acelerados a

velocidades comparables con la de los electrones dentro de una capa muy delgada (radio de Debye). Un modelo alternativo propone un plasma que se expande en un medio con *dos* temperaturas electrónicas, el cual puede provocar la formación de una onda de choque rarificada que representa el efecto de doble capa.

Se llama *doble capa* porque se cree que los electrones forman dos capas sobre el blanco al comenzar a expandirse el plasma con dos temperaturas distintas, una capa denominada *fría* y la otra *caliente*.

Posibles explicaciones de la formación de dos temperaturas electrónicas en plasmas de ablación son: a) recombinación de tres cuerpos- cuando un electrón es capturado por un ión en algún estado no basal, transfiriendo su exceso de energía a otro electrón; b) absorción de la radiación incidente por bremsstrahlung inverso [1].

Referencia

- [1] Bulgakova, Bulgakov, Bobrenok, Double layer effects in laser -ablation plasma plumes, Physical Review E, Vol. 62, No. 4, 2000, pp. 5626-5627

Observación del Pico Rápido en este Trabajo

En el desarrollo de este trabajo, se pudo observar la aparición frecuente del PR, observándose especialmente en los espectros de pulsos solos. En particular, el láser verde produjo una notoria aparición de picos rápidos, reforzando las observaciones descritas arriba que señalan que el pico rápido se hace más intenso a medida que se aleja el colector del blanco.

Fast Peak Para Diferentes Distancias Blanco-Colector

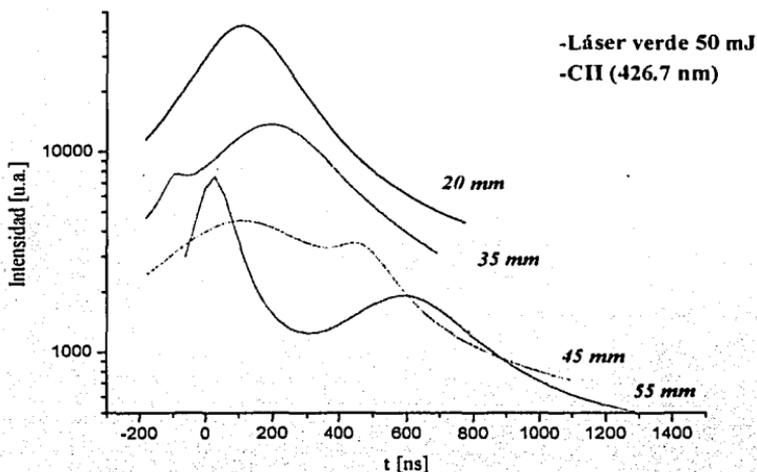


Figura A. Pico Rápido (*Fast Peak*) para diferentes distancias blanco-colector. En 20 mm no aparece, y en 35, 45 y 55 mm aparece gradualmente, siendo más intenso que el pico original en 55 mm.

Para obtener ambos picos de la distribución, se hizo una deconvolución de dos picos seleccionados, utilizando el programa Origin©. En la gráfica se muestra la envolvente resultante. Como puede verse, el pico rápido evoluciona al alejarse el colector del blanco a tal grado que es más intenso que el pico original a distancias mayores de 45 mm. Esto concuerda con las predicciones expuestas en esta sección, y deberá tomarse en cuenta cuando se crezcan películas delgadas, ya que indica la presencia de iones energéticos en el plasma.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Referencias***Capítulo 1***

- [1] Goldston, Rutherford, Introduction to Plasma Physics, IOP Publishing Ltd., 1995, p. 1
- [2] Goldston, p. 2
- [3] Nyga, Neu, Double-pulse technique for optical emission spectroscopy of ablation plasmas of samples in liquids, Optics Letters, Vol. 18, No. 9, p. 747
- [4] Villagrán-Muniz, Sobral, Navarro-González, Velázquez, Raga, Experimental simulation of lighting, interacting explosions and astrophysical jets with pulsed lasers, Plasma Physics and Controlled Fusion, Vol. 45, 2003, 571-584
- [5] Sanchez-Aké, Sobral, Villagrán-Muniz, Escobar-Alarcón, Camps, Characterization of laser ablation plasmas by laser beam deflection, Optics and Lasers in Engineering, Vol. 39, 2003, pp. 581-588
- [6] Escobar-Alarcón, Camps, Haro-Poniatowski, Villagrán, Sánchez, Characterization of rear- and front-side laser ablation plasmas for thin-film deposition, Applied Surface Science, 197-198, 2002, pp. 192-196
- [7] Chrisey, Hübner (editores), Pulsed Laser deposition of Thin Films, John Wiley & Sons, 1994, pp. 5-10.
- [8] Chrisey, p. 11
- [9] Bauerle D., Laser Processing and Chemistry, Springer, 3rd Ed., 2000, pp. 226-227
- [10] Bauerle, p. 221
- [11] Bauerle, p. 259
- [12] Chrisey, pp. 117-119
- [13] Chrisey, p. 179
- [14] Chrisey, pp. 182-184
- [15] Chrisey, p. 128
- [16] Thorne A. Litzén U. Johansson, Spectrophysics: Principles and Applications, Springer, 1999, Berlin, p. 164
- [17] Thorne, p. 167
- [18] Thorne, p. 192
- [19] Thorne, pp. 226-227
- [20] Bauerle, p. 207
- [21] Chrisey, pp. 117-118
- [22] Thorne, pp. 220-221
- [23] Thorne, pp. 232-235
- [24] Bauerle, pp. 200-201

- [25] Chrisey, pp. 72-73
- [26] Stratis, Eland, Michael Angel, Effect of Pulse retraso time on a pre-ablation dual-pulse LIBS plasma, Applied Spectroscopy, Vol. 55, No. 10, 2001
- [27] Stratis, Eland, Michael Angel, Dual pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission, Applied Spectroscopy, Vol. 54, No 9, 2000
- [28] Stratis, et al, 2001, p. 1297
- [29] E. Krouskey, et al, Experimental evidence of thermal smoothing in a double pulsed produced plasma, Laser and Particle Beams, Vol. 18, 2000, p. 87-91
- [30] Dimitra et al, 2001
- [31] Sattman, Sturm, Noll, Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses, Journal of Physics D: Applied Physics. Vol. 28, 1995, pp. 2181-2187
- [32] Mukherjee, Chen, Watanachchi, Effect of initial plasma geometry and temperature on dynamic plume expansion in dual-laser ablation, Applied Physics Letters, Vol. 74, No. 11, 1999, pp. 1546-1548
- [33] Watanachchi, Miiyawa, Mukherjee, Highly ionized carbon plasma generation by dual-laser ablation for diamond-like carbon films, LAMSAT, pp. J3.6.1-J3.7.1
- [34] Arepalli, Nikolaev, Holmes, Scott, Applied Physics A, Vol. 70, 2000, pp. 125-133
- [35] Nadezhda M. Bulgakova, Alexander V. Bulgakov, and Oleg F. Bobrenok, Double layer effects in laser ablation plasma plumes, Physical Review E, Vol. 62, No. 4, pp. 5626-5627
- [36] Olea-Cardoso, Camps, Escobar-Alarcón, Muhl, Rodil, Camacho-López, Haro-Poniatowski, a-C thin film deposition by laser ablation, Thin Solid Films, 2003, (en arbitraje)

Capítulo 2

- [1] Svanberg Sune, Atomic and Molecular Spectroscopy, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1992, pp 101-112
- [2] Hecht E., Zajac A., Optics, Addison-Wesley, 2ª Edición, 1987, p. 368-370
- [3] Manual de usuario ICCD-MAX, Princeton Instruments Inc.

Capítulo 4

- [1] Villagrán-Muniz, Sobral, Navarro-González, Velásquez, Raga, Experimental Simulation of Lightning, Interacting Explosions and Astrophysical Jets with Pulsed Lasers, trabajo de revisión, Plasma Physics and Controlled Fusion, vol 45, pp. 571-584, 2003.

- [2] Villagrán-Muniz, Navarro-González, Shock and thermal wave study of laser-induced plasma in air, by the photoacoustic probe beam deflection method, *Measurements in Science and Technology*, Vol. 14, pp. 614-618, 2003.
- [3] Bredice, Orzi, Schinca, Sobral, M. Villagrán-Muniz, Characterization of pulsed laser generated plasma through its perturbation in an electric field, *IEEE Transaction on Plasma Science*, Vol. 30, No. 6, pp. 2139-43, 2003.
- [4] Zhu, Chávez-Carvajal, Man, Villagrán, Laser-processing induced phase transformation in Zn-Al based alloy, *Journal of Materials Research*, Vol. 14, No. 11, 1999, pp.4188-94.
- [5] Escobar-Alarcón, Villagran, Haro-Poniatowski, Alonso, Fernández-Guasti, Camps, Thin film deposition of transparent materials by rear side laser ablation: a novel configuration, *Applied Physics A*, Vol. 69, No. 7, 1999, pp. 583-586.
- [6] Escobar-Alarcón, Camps, Haro-Poniatowski, Villagran, Sánchez, Characterization of rear and front-side laser ablation plasmas for thin film deposition, *Applied Surface Science*, 197-198, 2002, pp. 192-196.
- [7] Sánchez Aké, Sobral, Villagrán Muniz, Escobar-Alarcón, Camps, Characterization of laser ablation plasmas by laser beam deflection, *Optics and Laser in Engineering*, Vol. 39, No. 5-6, 2003, pp. 581-588.
- [8] Chrisey, Hubler (editores), *Pulsed Laser deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, 1994, pp. 1-5.

Bibliografía

- Amoruso, Armenante, Bruzzese, Spinelli, Velotta, Emission of prompt electrons during excimer laser ablation of aluminum targets, *Applied Physics Letters*, Vol. 75, No. 1, 1999
- Arepalli, Nikolaev, Holmes, Scott, *Applied Physics A*, Vol. 70, 2000, pp. 125-133
- Bredice, Orzi, Schinca, Sobral, M.Villagrán-Muniz, Characterization of pulsed laser generated plasma through its perturbation in an electric field, *IEEE Transaction on Plasma Science*, Vol. 30, No. 6, 2003, pp. 2139-43.
- Chrisey, Hubler (editores), *Pulsed Laser deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, 1994.
- E. Krousky, et al, Experimental evidence of thermal smoothing in a double pulsed produced plasma, *Laser and Particle Beams*, Vol. 18, 2000, p. 87-91
- Escobar-Alarcón, Camps, Haro-Poniatowski, Villagran, Sánchez, Characterization of rear and front-side laser ablation plasmas for thin film deposition, *Applied Surface Science*, 197-198, 2002, pp. 192-196.
- Escobar-Alarcón, Camps, Haro-Poniatowski, Villagrán, Sánchez, Characterization of rear- and front-side laser ablation plasmas for thin-film deposition, *Applied Surface Science*, 197-198, 2002, pp. 192-196
- Escobar-Alarcón, Villagran, Haro-Poniatowski, Alonso, Fernández-Guasti, Camps, Thin film deposition of transparent materials by rear side laser ablation: a novel configuration, *Applied Physics A*, Vol. 69, No. 7, 1999, pp. 583-586.
- Franghiadakis, Fotakis, Tzanetakis, Energy distribution of ions produced by excimer laser ablation of solid and molten targets, *Applied Physics A*, Vol. 68, pp. 391-397, 1999
- Fukushima, Kanke, Morishita, Time-of-flight mass spectroscopic studies on the laser ablation process, *Journal of Applied Physics*, Vol. 74, No. 11, 1993
- Goldston, Rutherford, *Introduction to Plasma Physics*, IOP Publishing Ltd., 1995.
- Hecht E., Zajac A. , *Optics*, Addison-Wesley, 2º Edición, 1987.
- Krousky, Renner, Masek, Pfeiffer, Pacherová, Králíková, Skála, Rohlena, Experimental evidence of thermal smoothing in a double-pulse produced plasma, *Laser and Particle Beams*, Vol. 18, 2000, pp. 87-91.
- Manual de usuario ICCD-MAX, Princeton Instruments Inc, 2000
- Mukherjee, Chen, Watanachchi, Effect of initial plasma geometry and temperature on dynamic plume expansion in dual-laser ablation, *Applied Physics Letters*, Vol. 74, No. 11, 1999, pp. 1546-1548
- Nadezhda M. Bulgakova, Alexander V. Bulgakov, and Oleg F. Bobrenok, Double layer effects in laser ablation plasma plumes, *Physical Review E*, Vol. 62, No. 4, pp. 5626-5627
- Nyga, Neu, Double-pulse technique for optical emission spectroscopy of ablation plasmas of

samples in liquids, *Optics Letters*, Vol. 18, No. 9, p. 747

- Olea-Cardoso, Camps, Escobar-Alarcón, Muhl, Rodil, Camacho-López, Haro-Poniatowski, a-C thin film deposition by laser ablation, *Thin Solid Films*, 2003, (en arbitraje)
- Pakhomov, Gregory, Thompson, Specific impulse and other characteristics of elementary propellants for ablative laser propulsion, *AIAA Journal*, Vol. 40, No. 5, 2002
- Sánchez Aké, Sobral, Villagrán Muniz, Escobar-Alarcón, Camps, Characterization of laser ablation plasmas by laser beam deflection, *Optics and Laser in Engineering*, Vol. 39, No. 5-6, 2003, pp. 581-588.
- Sanchez-Aké, Sobral, Villagrán-Muniz, Escobar-Alarcón, Camps, Characterization of laser ablation plasmas by laser beam deflection, *Optics and Lasers in Engineering*, Vol. 39, 2003, pp. 581-588
- Sattman, Sturm, Noll, Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses, *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 28, 1995, pp. 2181-2187
- Stratis, Eland, Michael Angel, Dual pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission, *Applied Spectroscopy*, Vol. 54, No 9, 2000
- Stratis, Eland, Michael Angel, Effect of Pulse retraso time on a pre-ablation dual-pulse LIBS plasma, *Applied Spectroscopy*, Vol. 55, No. 10, 2001
- Svanberg Sune, *Atomic and Molecular Spectroscopy*. Springer-Verlag, 2nd Ed., 1992.
- Thorne A. Litzén U. Johansson, *Spectrophysics: Principles and Applications*, Springer, 1999, Berlin.
- Uebbing, Brust, Sdorra, Leis, Niemax, Reheating of a laser-produced plasma by a second pulse laser, *Applied Spectroscopy*, Vol. 45, No. 9, 1991
- Villagrán-Muniz, Navarro-González, Shock and thermal wave study of laser-induced plasma in air, by the photoacoustic probe beam deflection method, *Measurements in Science and Technology*, Vol. 14, pp. 614-618, 2003.
- Villagrán-Muniz, Sobral, Navarro-González, Velásquez, Raga, Experimental Simulation of Lightning, Interacting Explosions and Astrophysical Jets with Pulsed Lasers, *trabajo de revisión, Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol 45, 2003, pp. 571-584.
- Villagrán-Muniz, Sobral, Navarro-González, Velásquez, Raga, Experimental simulation of lighting, interacting explosions and astrophysical jets with pulsed lasers, *Plasma Physics and Controlled Fusion*, Vol. 45, 2003, 571-584
- Watanachchi, Miyawa, Mukherjee, Highly ionized carbon plasma generation by dual-laser ablation for diamond-like carbon films, *LAMSAT*, pp. J3.6.1-J3.7.1
- Zhu, Chávez-Carvajal, Man, Villagrán, Laser-processing induced phase transformation in Zn-Al based alloy, *Journal of Materials Research*, Vol. 14, No.11, 1999, pp.4188-94.