



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESPECTROSCOPIA DE
EMISIÓN DE DOS PLASMAS DE
ABLACIÓN INDUCIDOS POR
LÁSER**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F Í S I C A
P R E S E N T A:
PAOLA ELIZABETH RAMOS ALVAREZ



**FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM**

DIRECTOR DE TESIS: DR. HUGO MARTÍN SOBRAL

2005



**FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR**

m. 3419430



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Paola Elizabeth Ramos Alvarez

FECHA: 27 de octubre del 2005

FIRMA: [Signature]

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
 "Espectroscopía de emisión de dos plasmas de ablación inducidos por láser"


realizado por Ramos Alvarez Paola Elizabeth

con número de cuenta 09518977-2 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.


Atentamente


Director de Tesis

Propietario Dr. Hugo Martín Sobral 

Propietario Dr. Mayo Villagrán Muniz 

Propietario Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán 

Suplente Dr. Fermín Castillo Mejía 

Suplente Dra. Karen Patricia Volke Sepúlveda 

Consejo Departamental de Física




 M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ

FACULTAD DE CIENCIAS
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA



A mis padres y hermanos que siempre
me han protegido
y apoyado
y
a Demián Torres,
que me enseñó que por más duro que sea
el camino, siempre existe la posibilidad de salir adelante

CONTENIDO

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	1
1. ESTUDIO DE PLASMAS Y TEORÍA DE ABLACIÓN LÁSER	2
1.1. Concepto de Plasma	2
1.2. Conceptos y Teoría de Plasmas de Ablación	4
1.2.1 Historia del nacimiento de PLD	4
1.2.2 Ablación Láser	6
1.2.3 Descripción y usos de PLD	7
1.2.4 Modelado de Ablación por Láser Pulsado	13
1.2.5 Procesos físicos de PLD	15
1.2.6 Análisis de Plasmas	22
2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	33
2.1 Arreglo Experimental	34
2.1.1 Descripción del equipo	38
2.1.2 Fotomultiplicador	47
2.2 Técnicas de medición	49
3 RESULTADOS	58
3.1 Distribución de velocidades de las líneas espectrales en función del retraso temporal entre pulsos usando la ICCD	60
3.1.1 Perfil de Intensificación	64

3.2 Análisis del número total de iones que emiten con respecto a la distancia de observación	68
3.2.1 Velocidad promedio de los iones	71
3.2.2 Análisis del punto de intersección de los plasmas con la emisión del Nd: YAG	74
3.2.3 Dependencia en la fluencia del primer pulso	77
3.3 Energías cinéticas de los iones	78
3.4 Trabajo en Proceso	81
4 CONCLUSIONES	82
4.1 Conclusiones	82
4.2 Líneas de Investigación a Futuro	85
AGRADECIMIENTOS	86
APÉNDICE	87
REFERENCIAS	91
BIBLIOGRAFÍA	95

El objetivo de esta tesis es estudiar espectroscópicamente los plasmas de ablación inducidos por dos láseres sincronizados sobre grafito y tratar de explicar algunos procesos físicos que intervienen en él. Así mismo se buscan las condiciones necesarias para controlar las energías cinéticas de las especies en la pluma generada por la interacción de dos plasmas de ablación producidos por dos láseres pulsados (*Dual Pulsed Laser Ablation*, DPLA). La motivación para este estudio es controlar la velocidad y densidad de los iones para poder crecer películas de carbono como diamante (*diamond-like carbon*, DLC).

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. La técnica PLD (*Pulsed Laser Deposition*) consiste básicamente en utilizar un pulso láser de alta potencia como fuente de energía para la extracción de material de un blanco cualquiera, material que posteriormente es depositado sobre un sustrato. El sustrato y el blanco se colocan en una cámara de vacío, lo que permite la expansión del material ablacionado (plasma) para su posterior depósito sobre el sustrato que se coloca frente al plasma. Se sabe que los parámetros del plasma, tales como energía cinética, densidad, grado de ionización, etc., son críticos en la formación de la película.

Una aplicación de PLD, es el depósito de películas de carbono como diamante (*diamond-like carbon*, DLC). Éstas exhiben una combinación de enlaces de tipo sp^2 y sp^3 , cualidad que proporciona las propiedades únicas ofrecidas por el diamante, entre las cuales se incluyen gran dureza, alta resistividad eléctrica y alta conductividad térmica. Ello ha motivado el depósito de películas delgadas de diamante para aplicaciones ópticas y electrónicas. La técnica de ablación es utilizada por la producción de gran cantidad de enlaces de tipo sp^2 y sp^3 , con poco o ningún contenido de hidrógeno. Los enlaces de triple coordinación (sp^2) corresponden a la estructura de grafito, mientras que los de coordinación cuatro (sp^3) proporcionan las características del diamante. Se ha mostrado que producción de enlaces sp^3 se debe a las altas energías de los iones de carbono durante el depósito. Por ejemplo, las películas crecidas por iones con energías de algunos cientos de eV poseen un alto porcentaje de enlaces sp^3 . Sin embargo, iones

con energías más altas pueden causar daño en la superficie de la película y transformación de enlaces sp^3 (diamante) en sp^2 .

Por las razones expuestas, las películas de carbono como diamante pueden ser producidas solamente bajo específicas condiciones de depósito. Al respecto, el plasma producido por ablación ha sido repetidamente estudiado, aunque aún no se conoce exactamente cómo es la evolución del mismo. En ese sentido, se han utilizado diferentes configuraciones de ablación en donde se juega con los parámetros involucrados (longitud de onda y energía del láser, presión, tipo de sustrato, etc.).

Con la utilización de dos láseres sincronizados se ha reportado intensificación en las líneas espectrales de las especies del plasma [1-3] y cambios en las energías cinéticas de los iones [4]. Aunque se han realizado varios trabajos utilizando ablación con dos láseres pulsados (*Dual-Pulse Laser Ablation*, DPLA) no está entendido qué es lo que pasa durante la interacción de dos plasmas.

Trabajos anteriores a esta tesis se han desarrollado en el CCADET-UNAM utilizando la técnica DPLA. Esos trabajos utilizaron dos láseres pulsados Nd: YAG emitiendo a 1064 nm y 532 nm para generar ablación en un blanco de grafito. Se encontró que velocidad de las especies (C^+) varía en un intervalo de 10-120 eV en función del retraso temporal entre láseres [5].

En este trabajo de tesis, el plasma de emisión fue producido por DPLA sobre dos blancos perpendiculares de grafito, con separaciones desde 2.5 – 9.6 mm entre los puntos focales (Cap. 2, Figura 2.3, pág. 35). La ablación se desarrolló dentro de una cámara al vacío ($P \approx 10^{-6}$ Torr) por un láser de Nd: YAG (1064 nm y 266 nm) como primer pulso y otro de KrF (248 nm) como segundo pulso, con retrasos entre láseres de hasta 80 μs . El diagnóstico fue realizado por medio de espectroscopía óptica de emisión, permitiendo así un análisis espacial y temporal del plasma. Se analizaron los tiempos de vuelo para determinar las energías cinéticas de las especies de (C I, C II y C III), comparando el pulso sólo del KrF y los dos pulsos con retraso. Se varió la distancia de observación del plasma, la distancia entre blancos, la energía de los pulsos y el retraso temporal entre láseres.

El análisis para esta tesis dio como resultado:

- ☛ Control de la energía cinética de los iones del segundo pulso por medio del retraso entre láseres y la variación de energía del primero.

Al aplicar distintos retrasos entre láseres se observó un cambio en la energía cinética en C I desde 42.2 – 5.8 eV, para C II de 124-17.1 eV y, en C III de 99.4 – 11.7 eV.

- ☛ Se observaron incrementos en la intensidad de las líneas espectrales para retrasos de 0.5 – 3 μ s, con intensificaciones de hasta 15 veces en las líneas espectrales respecto a dos pulsos sincronizados.
- ☛ Se observó una disminución de especies neutras y un aumento en la cantidad de iones en la configuración de dos pulsos. El C II se intensifica alrededor de 4 veces mientras que el C III se intensifica alrededor de 6 veces.

Algunos resultados de esta tesis fueron presentados en el congreso:

“The 8th International Conference on Laser Ablation” realizado en Banff, Canadá en Septiembre del presente año, con el trabajo: “Ion kinetic energy control in dual-pulsed laser ablation on graphite targets”

Además, parte de los resultados han sido enviados a la revista Journal of Physics: Conference Series, con el trabajo “Ion kinetic energy control in dual-pulsed laser ablation on graphite targets” para su futura publicación.

El láser es una herramienta poderosa en muchas aplicaciones, y es especialmente usada en el procesamiento de materiales. Posee muchas propiedades útiles tal como una frecuencia con ancho de banda estrecha, coherencia y alta potencia. Una ventaja es que se puede enfocar para vaporizar materiales muy duros y con alto punto de fusión. Debido a que el haz puede enfocarse en un punto, también es utilizado en resolución espacial. Es ampliamente utilizado en la industria para procesar materiales como maquinado de películas delgadas, modificación de materiales, tratamientos térmicos, soldadura, etc. Una aplicación es el depósito de películas delgadas (*Pulsed Laser Deposition, PLD*) que se puede aplicar a una gran variedad de materiales, incluyendo multicomponentes. Esta técnica consiste en irradiar un blanco con un láser pulsado de alta potencia, donde se producirá una nube compuesta de materia ionizada; esta a su vez 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*. Las características de los plasmas generados por ablación láser han sido estudiadas desde la misma aparición del láser [6-7].

1.1 Concepto de Plasma

La materia que se conoce en el universo está clasificada en término de cuatro estados: sólido, líquido, gaseoso y plasma. La distinción básica entre sólidos, líquidos y gases se encuentra en la diferencia entre la fuerza que los mantiene unidos, la cual constituye la unión de las partículas (ver figura 1.1). El equilibrio entre la energía cinética de la partícula (térmica) y la fuerza entre las partículas determinan su estado. El calentamiento de un sólido o una sustancia líquida conduce a una transición de fase o estado respectivamente. Esto da lugar a una temperatura constante para una presión dada, y requiere un aumento de energía conocida como calor latente. Por otra parte, la transición de gas a gas ionizado conocida como *plasma* (concepto introducido por el Dr. Irving Langmuir ganador del premio Nóbel de Química en el año de 1932), no es una transición de fase. Ésta ocurre gradualmente con un incremento de temperatura. Durante el proceso, el gas molecular se disocia dentro de un gas atómico y con el incremento de la temperatura, es ionizado por las colisiones entre átomos. De esta forma se pueden liberar los electrones más alejados del núcleo.





Sólido	Líquido	Gas	Plasma
Ejemplo H_2O	Ejemplo H_2O	Ejemplo H_2O	Ejemplo $H_2 \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$
Frio $T < 0^\circ C$	Tibio $0 < T < 100^\circ C$	Caliente $T > 100^\circ C$	Super caliente $T > 100,000^\circ C$ $1 > 50$ electron Volt
			
Moléculas fijas en la Red	Moléculas se mueven libremente	Moléculas se mueven libres y espaciadas	Iones y electrones se mueven independien- temente muy espaciados

Figura 1.1. Estados de la materia

El plasma resultante consiste en una mezcla de partículas neutras, los iones (átomos o moléculas que han perdido uno o más electrones) y electrones. En un plasma débilmente ionizado las interacciones de carga-neutro pueden ser muy importantes. En un plasma fuertemente ionizado las interacciones múltiples de Coulomb son dominantes. Algunas de todas las partículas son eléctricamente cargadas y capaces de crear e interactuar con campos electromagnéticos. Es por ello que muchos de los fenómenos presentes en fluidos y sólidos aún no han sido explicados. Un plasma es conductor de electricidad. En un volumen con dimensiones mayores a la llamada longitud de Debye este se comporta eléctricamente neutro (Ver sección 1.2.6 en el tema: diagnóstico para el análisis de plasmas). A nivel microscópico, corresponden distancias menores a la longitud de Debye, y las partículas del plasma no exhiben comportamiento colectivo; en lugar de ello reaccionan individualmente al azar.

Los rayos constituyen plasmas que existen en la Tierra de forma natural. Las temperaturas de los plasmas y el intervalo de densidades van desde los relativamente fríos y tenues (como la aurora), hasta los muy densos y calientes (como el núcleo central de una estrella).

La mayor parte del universo, consiste de materia en estado de plasma, aproximadamente el 99% del universo visible y quizá más, el cual se encuentra en la parte del espectro no visible. La ionización es causada por altas temperaturas. Algunos ejemplos se registran dentro del Sol y otras estrellas, la radiación de gases interestelares como el viento solar, o en el caso de la Tierra, en la ionosfera y la magnetosfera.

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 la obtención de grados aún mayores de ionización al hacer el plasma más energético [8].

Los plasmas poseen diversas aplicaciones científicas y tecnológicas [9], como pueden ser: fusión nuclear controlada, donde se producen plasmas densos (10^{20} cm⁻³); láseres de Rayos X, donde se requiere de gases en estados altamente excitados; y el grabado y deposición de películas en superconductores.

1.2 Conceptos y teoría de plasmas de ablación

La interacción de la luz láser con blancos sólidos y las propiedades del plasma producido han sido investigadas por muchos años [10]. La ablación láser de un material sólido es todavía un campo creciente en la ciencia básica, además de en la ingeniería y en tecnología de procesamiento de materiales. Los experimentos con la expansión de plumas de plasma inducidos por láser dentro de una atmósfera no reactiva son baratos y utilizan técnicas versátiles para crecer películas delgadas de alta calidad en un amplio rango de materiales. Se pueden ablacionar metales, semiconductores, sólidos amorfo, cristalinos, etcétera.

1.2.1 Historia del nacimiento de PLD

Albert Einstein postuló el proceso de emisión estimulada en 1916, según el cual un átomo que recibe luz de la misma longitud de onda de la que puede emitir, es estimulado a emitirla en ese instante. [11]. El primer máser óptico usaba una varilla de rubí y fue construido en 1960 por Theodore H. Maiman en los Laboratorios de Investigación Hughes [12]. En 1962 fue cuando Breech y Cross [13] usaron un láser de rubí para vaporizar y excitar átomos desde una superficie sólida. Tres años más tarde, Smith y Turner [14], usaron el láser de rubí para depositar películas delgadas. Esto marcó el inicio del descubrimiento de la técnica de deposición de láser pulsado (PLD).

Sin embargo, el descubrimiento y las investigaciones de PLD no llenaron las expectativas del momento pues la tecnología láser se encontraba en sus inicios. La disponibilidad de distintos tipos de láser era limitada, la estabilidad de salida con respecto a la potencia era

pobre y el periodo de repetición era demasiado lento para el crecimiento real de una película.

El descubrimiento de PLD para la fabricación de películas delgadas fue lento en comparación con otras técnicas. El rápido progreso de la tecnología láser [15-16], abrió camino a la competitividad de PLD en la década siguiente. Los láseres teniendo tasas de repetición más altas y siendo más seguros hicieron posible el crecimiento de películas delgadas. De esta forma, llegó una nueva generación de pulsos ópticos cortos. Por esta razón, PLD puede ser usado para conseguir evaporaciones de distintos materiales en un blanco y la deposición estequiométrica de películas delgadas. La profundidad de absorción es del orden de la longitud de onda de la radiación incidente. El descubrimiento subsiguiente del led para los láseres con alta eficiencia por generadores armónicos y láseres de excímero entregaban una radiación poderosa de UV. De ahí en adelante, la ablación láser no térmica del material del blanco se hizo más eficiente.

En 1987 se crecieron exitosamente películas superconductoras a altas temperaturas críticas T_c [17]. Durante la última década, PLD ha sido empelada para fabricar películas delgadas cristalinas con calidad epitaxial. Óxidos cerámicos, metales multicapas y varias súper redes se han crecido con PLD. Recientemente, usando PLD se han sintetizado nanotubos [18], nanopolvo [19] y puntos cuánticos [20]. En 1990 Mashburn concibió un arreglo óptico de haces dobles para resolver la erosión en los blancos

El depósito de películas delgadas por plasmas de ablación con dos láseres sincronizados (*Dual Pulsed Laser Deposition*, DPLD) surgió como una técnica innovadora para reducir el efecto salpicadura de las películas crecidas por PLD convencional.

En el año de 2003 en el CCADET-UNAM fue desarrollado un trabajo de DPLA (Ver sección 1.2.2) en el cual se utilizaron dos láseres pulsados Nd: YAG emitiendo a 1064 nm y 532 nm para generar ablación en un blanco de grafito. Se encontró que velocidad de las especies (C^+) varía en un intervalo de 10-120 eV en función del retraso temporal entre láseres [5].

1.2.2 Ablación Láser

Como se mencionó anteriormente una de las técnicas de depósito de películas delgadas que ha dado notables resultados en los últimos años es la de ablación láser, o PLD. Ésta, está basada en procesos físicos, producidos por el impacto de radiación láser de alta potencia en blancos sólidos. Estas partículas evaporadas son guiadas por la remoción del material parcialmente ionizado (plasma) desde la zona del impacto, formando así una nube o pluma de plasma característica de esta técnica. Esta pluma está compuesta de una mezcla de especies energéticas incluyendo átomos, moléculas, electrones, iones, clusters, partículas sólidas de tamaño micrométrico y glóbulos evaporados. La pluma se encarga de transportar el material hacia el sustrato donde se crecerá la película.

Utilizando la técnica de ablación láser es posible depositar películas con una amplia clase de materiales para los blancos y, sustratos a temperatura ambiente. Los experimentos realizados dentro de una atmósfera no reactiva, son baratos, siendo esta técnica muy versátil.

Existe la posibilidad de variar una gran diversidad de parámetros. Éstos pueden ser la densidad del flujo del plasma, el grado de ionización, la energía de los iones, temperatura del sustrato y el arreglo geométrico de la cámara de deposición. Las propiedades de las películas depositadas dependen fuertemente de las características de la deposición y de cómo podemos controlar o manejar los parámetros que intervienen en ella [21].

A pesar de la versatilidad y amplia aplicabilidad, muchos aspectos acerca de los detalles físicos y químicos del proceso de ablación aún no han sido completamente comprendidos. Dado que en la técnica PLD es el plasma el que “hace el trabajo” de crecer la película, el entendimiento de éste es esencial para mejorar las características de las películas. Aunque se han realizado varios trabajos utilizando ablación con dos láseres pulsados (*Dual-Pulse Laser Ablation, DPLA*) no está entendido qué es lo que pasa durante la interacción de dos plasmas.

1.2.3 Descripción y usos de PLD

La configuración experimental más simple consiste en un portasustrato y un portablanco. Un haz de alta intensidad de láser pulsado se enfoca sobre el blanco, vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato. Tanto el blanco como el sustrato se encuentran dentro de un reactor conectado a un sistema de vacío, mientras que el láser se encuentra fuera del mismo (Figura 1.2).

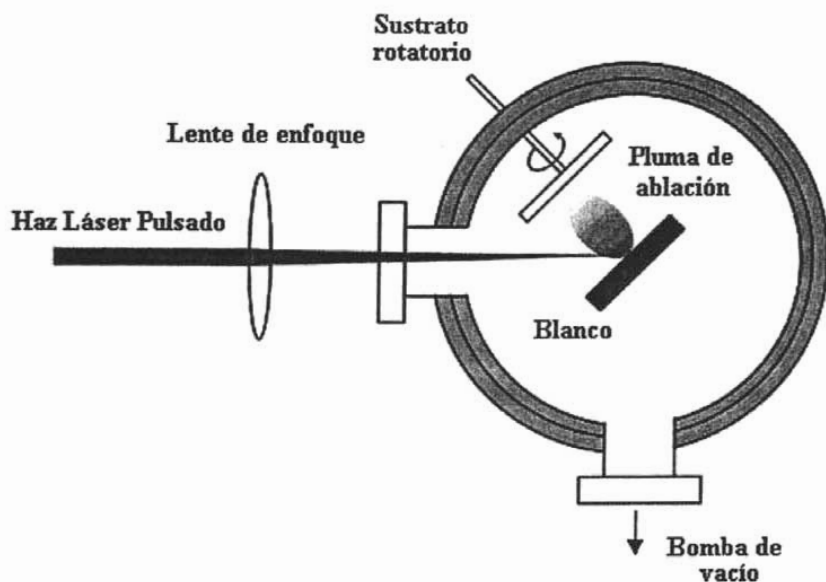


Figura 1.2. Diagrama esquemático de un aparato para PLD de un blanco sólido con deposición sobre un sustrato montado en un eje rotatorio.

Las interacciones láser-blanco pueden ser sensiblemente dependientes de la naturaleza y las condiciones del material del blanco, así como de los parámetros del láser pulsado (longitud de onda, intensidad, fluencia, duración del pulso, etc.). Las interacciones láser-pluma pueden también ser dependientes de las propiedades de la radiación láser. La evolución y propagación de la pluma son sensibles a las colisiones. De este modo es

sensible a la calidad de vacío, bajo la cual la ablación es conducida y/o bajo la presencia de cualquier gas de fondo.

La composición final y la distribución de velocidades (o distribuciones, en el caso de una pluma de ablación multicomponente) del material eyectado, se encuentran reflejadas en las características de la película depositada [22-23].

Se puede ablacionar casi cualquier material en vacío o a bajas presiones con o sin un gas de fondo, siendo el láser de excímero el más utilizado. La interacción de los pulsos de alta densidad de energía del láser con un material sólido, usualmente utilizando un láser de excímero, es capaz de generar partículas con características fuera del equilibrio. La mayoría de éstas son especies atómicas y moleculares, electrónica y vibracionalmente excitadas. Estas poseen energías cinéticas suficientes para superar las barreras que conduzcan a la formación de nuevos compuestos o fases.

El proceso fundamental de ablación es investigado por la longitud de onda de la radiación emitida, resuelta espacial y temporalmente por medio de la espectroscopía de emisión. Por medio de esta técnica es posible determinar la velocidad, y por ende la energía cinética de las partículas con carga o neutras dentro de la pluma del material ablacionado (ver sección 3.3). Por otra parte se trata de enfocar las investigaciones para determinar las características de la película depositada. Dentro de ella se encuentra la influencia de la composición de la película, la morfología y/o cristalinidad para un parámetro de crecimiento, y la posibilidad de usar estos materiales como base para orientar el crecimiento de dicho material.

Pluma de Plasma creada por ablación láser. La interacción de la luz láser con blancos sólidos y las propiedades del plasma producido, han sido investigadas por muchos años [9].

En cuanto a la pluma Geohegan observó que el incremento en la presión de fondo resulta en los siguientes efectos [24]: (1) incremento en la fluorescencia de todas las especies

debido a colisiones en el frente de expansión y las subsecuentes inter-colisiones en la pluma; (2) aguzamiento de las fronteras de la pluma, lo que indica la formación de un frente de choque; (3) disminución de la velocidad de propagación de la pluma relativa a la propagación en vacío, resultando en (4) confinamiento espacial de la pluma. A partir de esto, la variación en espesor en las películas producidas en vacío puede ser explicada por los mecanismos propios de la ablación láser en cuanto a evaporación y transporte de material.

En la mayoría de los casos, la ablación se lleva a cabo en vacío. En caso que se utilice un gas o aire se le denomina ablación láser reactiva y es ampliamente usada para crear materiales compuestos. El papel que desempeña el gas de fondo en las propiedades del material depositado es fundamental. Este efecto ha sido percibido en algunos estudios, donde se observó que durante la ablación el gas ambiental provoca dispersión, atenuación y termalización de la pluma. Adicionalmente cambian parámetros importantes en el crecimiento de películas, tales como la distribución espacial y energética de las especies.

La ablación ocurre cuando los pulsos energéticos del láser, mayores a 10^6 W/cm^2 , inciden en la superficie de un sólido con pulsos de longitud de décimas de nanosegundos y actualmente con pulsos de femtosegundos (10^{-15} s). La expansión del material original ocurre cuando fotones de UV u otras como Nd: YAG son absorbidos por el material. La interacción de luz incidente-material, da origen al rompimiento de un gran número de enlaces dentro del sólido en un instante de tiempo muy breve.

Los fragmentos macroscópicos son no deseados en el proceso de ablación ya que causan irregularidades en la película depositada. Los cúmulos atómicos producidos se encuentran en estados excitados vibracional y rotacionalmente, con grandes energías traslacionales [25]. Las velocidades traslacionales de las partículas son del orden de km/s según datos medidos. Si la densidad de potencia del láser es suficientemente alta, se forma un plasma en la superficie del blanco. La pluma del plasma resultante se expande en vacío o en una atmósfera gaseosa.

El factor crítico para producir la ablación es la densidad de potencia y no solamente la energía total entregada. En general, se observa un umbral de densidad de potencia o flujo de fotones para que exista remoción de material. El umbral de densidad de potencia depende de la absorción del material a fotoevaporar a la longitud de onda del láser, pudiendo ser modificada por la adición de dopantes. Los láseres de excímero son los más comúnmente usados por emitir fotones en el UV, con una duración típica de pulso que va de 10 a 50 ns para este tipo de láseres.

En un experimento de ablación típico para una producción de nanopartículas, el blanco se encuentra en una atmósfera de gas no reactivo a baja presión atmosférica y es ablacionado por un láser. De esta forma se crea una delgada fusión en la capa de Knudsen (con espesor de algunos cientos de micras) y una expansión rápida (con velocidades iniciales $\geq 10^4$ m/s) del vapor de la pluma (ver figura 1.3).

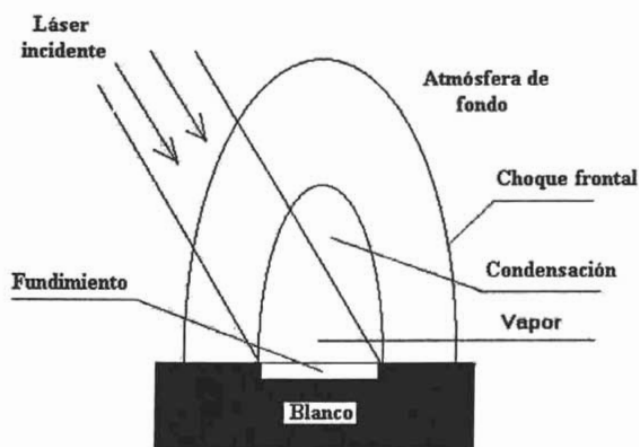


Figura 1.3. Pluma de plasma creada por ablación láser

Clase	Material
Óxidos	YBCO, ZnO, TiO
Nitratos	AlN, GaN, BN, CN
Películas a base de Carbón	DLC[26], nanotubos de carbón
Metales	Al, Cu, Fe

Tabla I: Distintos materiales depositados con PLD

Ventajas de PLD

La producción de distintas películas delgadas vía PLD ha sido ilustrada en numerosos artículos. PLD nos provee de una excelente técnica experimental para investigar los fundamentos de la deposición y propiedades de nuevos materiales. La tabla I nos muestra algunos de los materiales que han sido depositados vía ablación láser.

PLD abrió un campo nuevo para depositar materiales con una técnica de crecimiento rápida. El proceso de crecimiento de películas por esta técnica es simple en comparación a otras técnicas como lo son: Evaporación Termal (TE), Haz Epitaxial Molecular acelerado (A) MBE, Arco Catódico (CA), Deposición de Vapor Químico asistido por láser (LA/CVD), por metal orgánico (MO/CVD) o plasma identificado (PE/CVD), Sputtering (RF, magnetrón, haz de iones) (S) o Deposición por haz ionizado (IBD). Se han crecido películas de materiales superconductores (YBCO), semiconductores de brecha de banda ancha (ZnO, TiO, Nitratos, Diamante), polímeros (PMMA, PPS), materiales magnéticos (BaFeO, γ -FeO, ZnFeO), superconductores de alta temperatura crítica (BiSrCaCuO e YBaCuO), emisores de campo de cátodo frío (DLC, nanotubos de carbón), ferroeléctricos ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}$, BaTiO₃, PbTiO₃, LiNbO₃), materiales ópticos (BSO, LiNbO, LiTaO), recubrimientos de materiales biocompatibles (TiO₂), materiales tribológicos (DLC, TiC, MoS₂, WS₂, TiO₂, PbO), metales (Au, Al, Cu, Co, Pt, Ti) y materiales nanocristalinos.

La técnica de ablación láser posee características intrínsecas que la distinguen de otras técnicas para la obtención de películas delgadas. Así, las principales **ventajas** de esta técnica son:

- *Deposición de cualquier material*, desde elementos puros hasta compuestos de elevada complejidad, incluyendo aquellos de alta temperatura de evaporación.
- *Ahorro de material*
- *Posibilidad del uso de PLD, en el caso reactivo, para la creación de nuevos compuestos*. Se pueden crear películas en fases metaestables con propiedades

únicas, puesto que no se necesitan haces de electrones o filamentos calientes dentro de la cámara de depósito.

- *Permite crecer películas delgadas de alta calidad* de sistemas multicomponentes difíciles de obtener mediante otras técnicas, por ejemplo, ferroeléctricos, ferritas, biocompatibles, materiales cerámicos, etc.
- *Conservación de la estequiometría*, ya que 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.
- *Capacidad de controlar el espesor de la película*, lo que permite trabajar en sistemas de baja dimensionalidad donde se requieren espesores de unas cuantas monocapas.
- *Bajo nivel de impurezas*, debido a las velocidades de depósito típicamente del orden de unos cuantos microsegundos.
- *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.

Desventajas de PLD

- Existen partículas y/o gotas con diámetros que van desde $0.1 \mu\text{m}$ hasta $10 \mu\text{m}$ en la superficie de la película, que pueden afectar enormemente el crecimiento de capas subsecuentes y las propiedades eléctricas de las películas. Este fenómeno recibe el nombre de salpicado o *splashing*. Los mecanismos que guían el *splashing* incluyen un hervimiento de la sub-superficie, expulsión de líquido de la capa por sobresaltos de retrocesos de la onda por presión y exfoliación.
- *Existe una angosta distribución angular de las especies ablacionadas*, las cuales son generadas por la expansión adiabática del láser. Estas características limitan la producción de áreas grandes y uniformes en las películas delgadas limitando el tamaño útil de las mismas a unos pocos mm^2 .

- *Inhomogeneidad en el espesor de las películas* resultado de la alta direccionalidad del plasma
- PLD no ha sido totalmente desplegada en la industria.

Recientemente algunas mediciones han propuesto que rotando el blanco y el sustrato se puede ayudar a producir películas más grandes y uniformes. Todos o algunos de estos problemas han sido sujetos a diversos estudios para su mejorar su funcionamiento [27].

1.2.4 Modelado de Ablación por Láser Pulsado

La ablación láser pulsado ha sido analizada en base a modelos térmicos, mecánicos, fotofísicos, fotoquímicos y de defectos. Sin embargo todos estos modelos tratan de describir la ablación por un mecanismo simple que lo domine. Por esa razón cada uno de ellos permite analizar los resultados experimentales solo de materiales particulares y con pocos parámetros. Una descripción más completa requiere de la consideración simultánea de varios procesos.

Ablación Térmica

El proceso comienza con la excitación del material por uno o varios fotones. Si la excitación es transformada instantáneamente en calor, el incremento en los cambios de temperatura cambia las propiedades ópticas del material y la absorción de la energía. Este acoplamiento entre el campo térmico y las propiedades ópticas están indicadas en la figura 1.4 por medio de una línea con doble flecha. El aumento de temperatura puede resultar en ablación del material (vaporización) con o sin fusión del material. Existe sin embargo, otro camino (líneas punteadas) el cual puede resultar en ablación. La temperatura en aumento induce esfuerzos los cuales pueden ser tan grandes que dan lugar a una ablación de tipo explosivo 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 láseres comúnmente empleados para este tipo de ablación son

los de CO₂ y Nd: YAG en el modo pulsado de operación, con pulsos de duración típicos entre 10⁻⁷ y 0.1 segundos.

Ablación Fotoquímica

Si la energía es lo bastante grande, la excitación láser puede resultar en un rompimiento directo de enlaces. Como consecuencia, átomos simples, moléculas y clusters así como fragmentos se desprenden de la superficie. Otra vía (líneas punteadas) son los defectos inducidos por luz, como por ejemplo la disociación fotoquímica de enlaces que puede producir acumulación de esfuerzos que resulten en ablación.

Ablación Fotofísica

Describe el proceso de ablación en el cual contribuyen mecanismos térmicos y no térmicos. Defectos, esfuerzos y cambios volumétricos en el material tendrán una influencia determinante en este proceso. En los mecanismos de ablación fotofísica y fotoquímica es importante que los no-metales estén sujetos a pequeños pulsos de altas intensidades obtenidos por láseres de UV., por ej. de láseres de excímero o por múltiplos de frecuencia de láseres de Nd: YAG utilizando el mecanismo de *Q-switch* (ver apéndice). La duración típica de estos pulsos se encuentra entre 10⁻⁹ y 10⁻⁷ segundos. Este intervalo de PLD es utilizado para micro modelado y formación de películas delgadas (ver figura 1.4).

Los diferentes mecanismos y canales de retroalimentación incluidos en la figura 1.4, no están aún completos: La formación del plasma es aún más compleja, pues la eyección de iones y electrones pueden generar campos eléctricos [28].

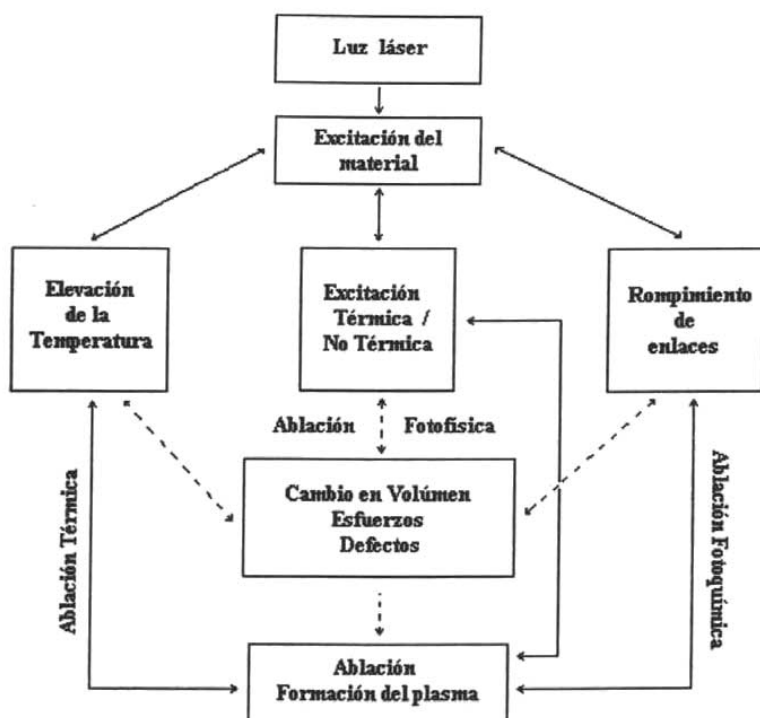


Figura 1.4. Diferentes interacciones y mecanismos de retroalimentación envuelven el proceso de ablación láser. La ablación puede basarse solo por procesos térmicos (trayectoria izquierda); por rompimiento directo de enlaces (ablación fotoquímica, trayectoria derecha), o por una combinación de ambas (ablación Fotofísica, trayectoria intermedia).

1.2.5 Procesos físicos de PLD

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

1. Interacción láser-blanco (figura 1.5)
2. Interacción y expansión de las partículas obtenidas por la remoción de material del blanco en una nube o pluma.

3. Interacción plasma-sustrato
4. Nucleación y crecimiento de la película delgada sobre la superficie del sustrato

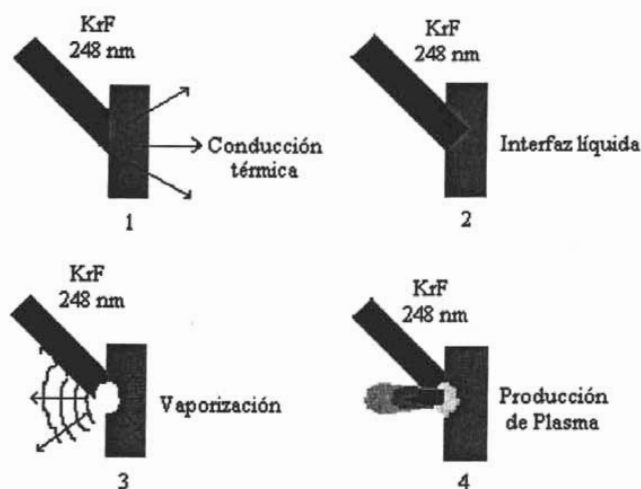


Figura 1.5. Interacción láser-blanco

Los mecanismos exactos que dan origen a la ablación no han sido completamente entendidos. La ablación a longitudes de onda mayores al *UV* (ver apéndice) es debida al rompimiento térmico de enlaces, esto considerando un proceso simple de absorción. Estudios que se han realizado al respecto indican que existen dos procesos que dan lugar a la remoción de material del blanco:

- i. *Vaporización o emisión de partículas de la superficie*, en donde la evaporación térmica tiene una distribución angular parecida a $\cos^n(\theta)$, donde $n \gg 1$.
- ii. *Ebullición y explosión de fase*; el cual es un proceso térmico transitorio y requiere que el pulso sea suficientemente largo o con fluencia de pulso (referirse al Cap. 2, secc. 2.2) suficientemente alta para que ocurra nucleación de burbujas de vapor, teniendo una distribución angular dada por $\cos^n(\theta)$, donde $n > 4$.

Esto indica que el frente de evaporación tiene dos componentes con distribuciones geométricas distintas: uno debido a la contribución térmica estable con una distribución angular ancha; y otro debido al régimen térmico transitorio con distribución angular aguda. Esto explica el hecho que los *depósitos* tengan un *espesor no homogéneo*, ya que la mayor parte de material será depositado en las regiones donde $\cos^n(\theta) = 1$, es decir, en la región situada justo frente a la zona de interacción láser-blanco.

1. Interacción láser-blanco. La mayor parte de los estudios de esta interacción son trabajos de índole teórica. En esta primera etapa, el haz láser es enfocado sobre la superficie del blanco. La ablación láser es consecuencia de la interacción de fotones suficientemente energéticos con la materia. Cuando la densidad de energía es lo suficientemente alta y los pulsos de duración son cortos, todos los elementos en la superficie del blanco son calentados abruptamente arriba de su temperatura de evaporación. Los materiales son disociados del blanco y ablacionados o arrojados hacia afuera con características químicas similares a las del blanco. Los mecanismos de ablación envuelven fenómenos físicos complejos de tipo colisional, térmicos, de excitación electrónica, exfoliación e hidrodinámica, dependiendo de las fluencias con que se irradia el blanco. 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, y la iniciación y expansión de un plasma.

Para *materiales conductores*, los fotones incidentes son absorbidos y reflejados dependiendo de los coeficientes de absorción y reflexión de los materiales. 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 el material se evapora. Posteriormente las partículas evaporadas se ionizan y forman un plasma frente a la superficie del blanco, haciendo el mecanismo de ablación más complicado.

En *materiales aislantes*, el proceso inicial del mecanismo de ablación es más complejo puesto que no cuentan con electrones libres. La energía de los fotones necesita estar en la región 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.

Los parámetros más importantes que influyen en la interacción láser-blanco son:

Proceso de Vaporización (densidad de energía $< 3 \text{ mJ/cm}^2$): En este caso la energía óptica se convierte en energía térmica vía interacciones electrón-fonón en la red. Como consecuencia el material se calienta rápidamente, en escalas de tiempo de algunas décimas de picosegundo así, 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. Estas propiedades varían durante el pulso láser, variando la cantidad de energía acoplada al blanco y la cantidad de material removido. En esta interacción predominan los procesos térmicos, de tal manera que el blanco llega a fundirse.

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:

- 1) Un frente de material fundido penetra la fase sólida y la presión de vapor de dicho material 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 cambia.

2) 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.

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; este 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 (Ver apéndice).

2. Interacción y expansión de las partículas obtenidas por la remoción de material del blanco en una nube o pluma. Durante esta segunda etapa, los materiales emitidos tienden a moverse hacia el sustrato de acuerdo con las leyes dinámicas de los gases. 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. El proceso tiene lugar algún tiempo después de iniciada la acción del láser a *densidades*

de energía ($\rho_E = Ft^{-1}$, donde F= Fluencia y t es el tiempo en nanosegundos, referirse a Cap.2, Secc.2.2) del orden de $1 \text{ J/cm}^2 \text{ s}$.

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. Así se forma un plasma excitado, que al desexcitarse forma la característica pluma visible de brillantes colores que distingue a la ablación láser. En los instantes iniciales de la expansión el plasma éste se caracteriza por su elevada densidad, que en la región próxima al blanco es del orden de 10^{20} átomos por centímetro cúbico. Luego 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. 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 (ver Secc. 1.2.6 de este capítulo), y crean una expansión altamente direccional perpendicular a la superficie del blanco.

R. K. Singh [29] reporta que el espesor espacial varía en función de $\cos^n(\theta)$, donde $n \gg 1$ y depende de las propiedades del material, la temperatura del plasma, la intensidad y tamaño del pulso láser (*spot*). Todos estos procesos alteran la naturaleza, distribución angular y energía de las especies presentes en el plasma.

3. Interacción plasma-sustrato. La tercera etapa es importante porque determina la calidad de la película delgada. Las especies son despedidas con alta energía impregnándose dentro de la superficie del sustrato. Energías $E_i > 10 \text{ eV}$ 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 pueden provocar procesos de interdifusión en la interfase.

Estas especies energéticas provocan “sputtering” o *chisporroteo* en la superficie atómica y colisionan en regiones establecidas entre el flujo incidente y los átomos esparcidos. La película crece inmediatamente después de que la región termalizada (región de colisión) esta formada. La región sirve como una fuente de condensación de partículas.

En general cuando se realizan depósitos sobre sustratos a temperatura ambiente, las capas obtenidas son amorfas pudiendo realizar un tratamiento térmico posteriormente para promover la cristalización. La composición y homogeneidad de las películas depositadas puede verse alterada en presencia de una atmósfera reactiva. Esto es debido a que puede producirse una incorporación adicional de gases en las capas, por procesos de absorción en la superficie o por reacciones químicas en el plasma.

4. Nucleación y crecimiento de la película delgada sobre la superficie del sustrato. La nucleación y crecimiento de películas cristalinas depende de muchos factores como la densidad, energía, grado de ionización, y el tipo de material a condensar, así como también de la temperatura y las propiedades fisico-químicas del sustrato. En esta etapa parte del material que compone la pluma puede depositarse en el blanco o en las paredes de la cámara, llegando la mayoría al sustrato. 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 (ver apéndice) 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 la buena adhesión de las capas aún a bajas temperaturas de sustrato.

Para explicar el proceso de nucleación y crecimiento de la película delgada, existen tres modelos diferentes [30]: (i) Modelo tridimensional de crecimiento de islas (Volmer-Weber), (ii) Modelo de dos dimensiones de monocapas llenas (Frank-Van der Merwe), y (iii) Modelo en dos dimensiones de monocapas llenas seguido de nucleación (ver apéndice) y crecimiento de islas tridimensionales (Stranski-Krastinov).

1.2.6 Análisis de Plasmas

Debido al color e intensidad producidos por la pluma creada por ablación láser, la espectroscopía óptica puede ser empleada para el monitoreo no invasivo del proceso de deposición ya que este método de diagnóstico no perturba al sistema. Los colores que se perciben en la pluma del plasma son los átomos o iones excitados que están decayendo, emitiendo luz en longitudes de onda característicos del grado de ionización de las partículas y el material ablacionado. Otros posibles procesos de excitación son los choques de iones con iones o bien iones con átomos (ver figura 1.6).

El estudio espectroscópico de la emisión de los plasmas nos permite determinar el tipo y velocidad de las especies contenidas en el plasma, así como el posible daño o deterioro ocurrido en la superficie del blanco. Sin embargo, la espectroscopía siempre debe ver la misma área de la pluma para obtener buenas comparaciones.

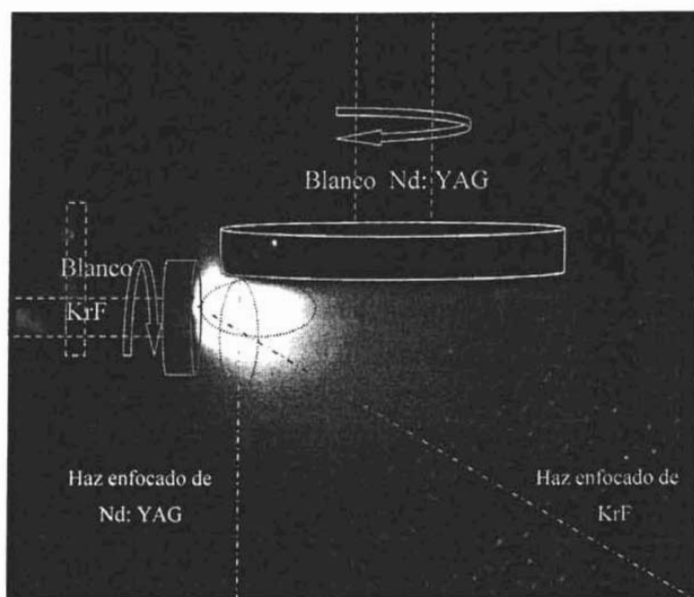


Figura 1.6. Fotografía de la interacción de dos plasmas generados por ablación láser en dos blancos de C obtenido en este trabajo.

Espectroscopía Óptica de Emisión (OES)

Se llama espectroscopía a las técnicas cuyo fundamento analiza la interrelación entre la energía electromagnética y la materia. Los efectos que provoca la materia sobre la radiación son de varios tipos. Así, se puede provocar la absorción de esta última, su emisión por parte de la materia en estados excitados, o bien algún cambio en su trayectoria o en sus planos de vibración.

La espectroscopía de emisión es una herramienta poderosa en el diagnóstico de plasmas; utilizando esta técnica es posible determinar el tiempo de vuelo de las especies, la temperatura y densidad electrónica del plasma. Además, es posible determinar las especies iónicas, atómicas y moleculares del plasma sin perturbarlo (ver figura 1.7).

Esta técnica consiste, sencillamente, en analizar las líneas de emisión (o absorción) del plasma en cuestión. La desventaja que presenta este método de caracterización, es que únicamente puede utilizarse mientras puedan ser observadas las líneas de emisión del plasma, lo cual generalmente ocurre para tiempos cortos después de la ignición del plasma. Esta técnica fue utilizada en este trabajo para obtener las velocidades de los iones de carbono del plasma generado en los blancos de grafito. Otras técnicas también emplean mediciones directas en el plasma con métodos como balanza de cuarzo, sonda de Langmuir, y espectroscopía de masas [31].

Los plasmas de ablación se caracterizan por producir una pluma compuesta por iones que se desplazan desde la superficie del blanco. Se perciben átomos excitados que están decayendo a su estado base o bien, iones y electrones que comienzan inmediatamente a recombinarse emitiendo luz a longitudes de onda característicos del grado de ionización de las partículas y el material ablacionado.

La emisión de líneas discretas dependerá del material que está siendo ablacionado. 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

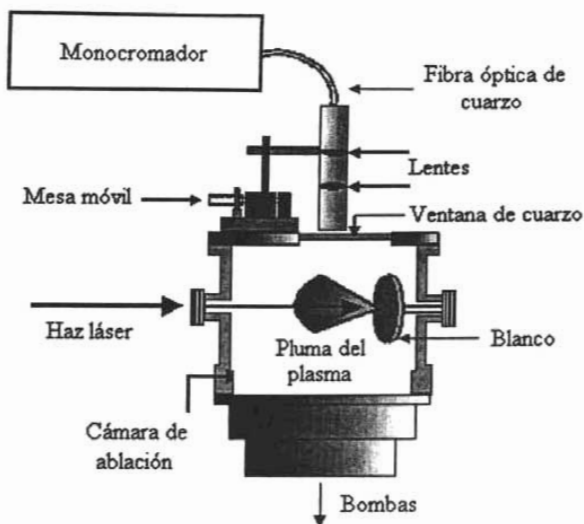


Figura 1.7. Esquema de un aparato de espectroscopia de emisión convencional.

ve reflejado en la detección cercana al foco de un espectro continuo de luz, producido por el fenómeno de radiación de frenado o *Bremsstrahlung* (ver apéndice).

Diagnóstico para el análisis de plasmas

El diagnóstico espectroscópico se realiza por medio del análisis detallado del espectro de emisión del plasma (figura 1.8). Es posible evaluar los parámetros del plasma directamente de las mediciones de los valores obtenidos del espectro.

El análisis detallado del espectro permite encontrar el estado del plasma. Este análisis trata de combinar toda la información existente acerca del plasma con datos importantes del espectro para dar forma a un modelo simple del mismo. Para ello recurrimos a modelos estándar basados en ciertas desviaciones del equilibrio termodinámico.

Como el plasma consiste de un gran número de partículas interactuando, éste nos provee de una descripción macroscópica del fenómeno necesario para adoptar un enfoque estadístico. La forma en que un plasma va a comportarse se puede deducir en principio, de las interacciones de todas las partículas.

Las características macroscópicas (mensurables) del plasma, como su presión, temperatura, densidad y los campos electromagnéticos en su seno se derivan estadísticamente a partir de su descripción microscópica.

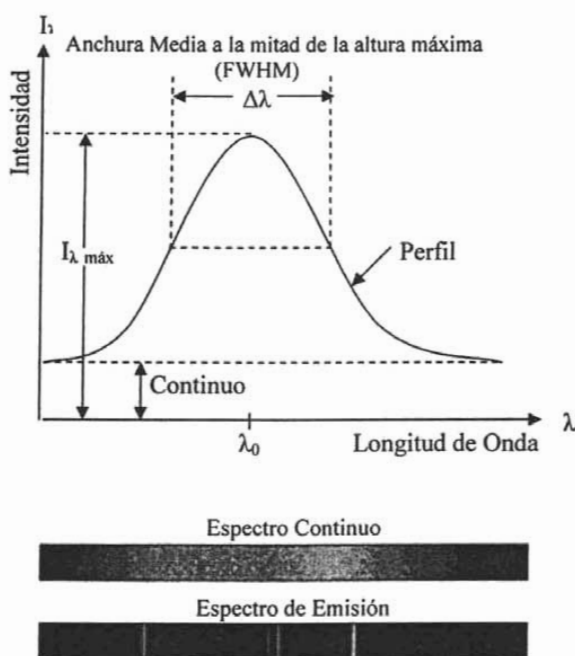


Figura 1.8. Información contenida en el espectro.

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 de fluencia (relacionado con la energía),

de esta manera, es necesario considerar otras características del pulso tal como su duración y su longitud de onda.

La Longitud de Onda 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} átomos por centímetro cúbico y temperaturas $\sim 10,000$ 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:

$$\alpha = (3.69 \times 10^8) \frac{Z^3 n_i^2}{T^{1/2} \nu^3} (1 - e^{-h\nu/kT}) \text{ cm}^{-1}, \quad (1.1)$$

donde Z es el número atómico, n_i es la densidad iónica, $h = 6.62 \times 10^{-34}$ J·s la constante de Planck, T es la temperatura en K, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K es 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 [32].

Ley de Radiación de Planck. La materia caliente en estados condensados (sólidos o líquidos) casi siempre emite radiación con una distribución continua de longitudes de onda, en vez de un espectro de líneas. Una superficie ideal que absorbe todas las longitudes de onda de la radiación electromagnética que incide sobre ella es también el mejor emisor posible de esta radiación a cualquier longitud de onda. Esta superficie ideal

recibe el nombre de *cuerpo negro*, y la radiación del espectro continuo que emite se llama *radiación de cuerpo negro*. Planck logró obtener una función llamada Ley de Radiación de Planck, que concordaba con las curvas experimentales de distribución de intensidad [24,26-28, 33].

Para la fórmula de la Ley de Planck, la densidad de radiación del cuerpo negro es:

$$u_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{(hc/\lambda kT)} - 1}, \quad (1.2)$$

en donde λ es la longitud de onda de la radiación en cm, T es la temperatura en K, $c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ es la velocidad de la luz, h es la constante de Planck y k es la constante de Boltzmann. Ésta 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.

El campo de radiación producido por la cavidad del cuerpo negro es un campo de radiación en equilibrio termodinámico, que solo depende de la temperatura T. De esta forma, la radiación aplicada por unidad de longitud de onda en el intervalo de λ está dado por:

$$R_{\lambda} = \frac{u_{\lambda} c}{4}, \quad (1.3)$$

en donde R_{λ} es la intensidad del campo de radiación o radiancia y u_{λ} la densidad de radiación en la cavidad con longitud de onda λ . Combinando la ecuación (1.2) con la ecuación (1.3) obtenemos:

$$R_{\lambda} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{(hc/\lambda kT)} - 1}, \quad (1.4)$$

que es la intensidad de campo de radiación.

Distribución de Maxwell-Boltzmann. Esta función de distribución determina el número de átomos en un estado excitado dado de un gas. La función nos dice que cuando el gas está en equilibrio termodinámico local o ETL (ver apéndice), a la temperatura T, el número N_m de átomos en un estado con energía E_m es igual a $g_m e^{-E_m/kT}$, donde k es la constante de Boltzmann y g_m es otra constante determinada por el número total de átomos. Considerando que las moléculas en el gas interactúan con la radiación en una cavidad a temperatura T. De acuerdo con la teoría de Bohr en la cual las moléculas en un estado m para el número de partículas en un estado n está dado por [34]:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m e^{-(E_m/kT)}}{g_n e^{-(E_n/kT)}} = \frac{g_m}{g_n} e^{-(E_m - E_n)/kT} \quad (1.5)$$

Distribución de Maxwell. Maxwell fue el primero que resolvió el problema de la distribución de las velocidades en un gas que contiene un número grande de moléculas. La distribución de Maxwell de la velocidad para una muestra de gas a la temperatura T que contenga N moléculas cada una de masa m, está dada por [35]:

$$n(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (1.6)$$

donde T es la temperatura en K, y k es la constante de Boltzmann.

La curva de distribución no es simétrica con respecto a la velocidad más probable porque la velocidad más baja debe ser cero mientras que no existe un límite clásico para la velocidad más alta que una molécula pueda tener. A temperaturas más elevadas, el intervalo de velocidades típicas es más grande, y la distribución más ancha. Puesto que el área bajo la curva de distribución (que es el número total de moléculas en la muestra) es la misma, la distribución debe también aplanarse cuando la temperatura se eleva.

La velocidad más probable para la cual $n(v)$ tiene su valor máximo está dada por:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (1.7)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura en K y m la masa atómica o molecular [36].

La distribución de Maxwell de un gas electrónico completamente estable visto desde el intercambio de energía entre los electrones es muy intensa. Las oscilaciones del plasma y otros fenómenos colectivos pueden intensificarse debido a este intercambio.

Es posible considerar la condición de *ETL* (ver apéndice) en el plasma y desde el punto de vista termodinámico constituye una fuente de temperatura constante para el gas en esa región. En el caso del estudio de plasmas por espectroscopía, 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 *ETL* es posible hallar una temperatura común, que varía de un espacio a otro obedeciendo las distribuciones de Maxwell y Boltzmann. Es decir, un estado excitado debe tener una probabilidad más alta de des-excitación por colisiones que por radiación espontánea [37]. En *ETL* se cumplen los tres tipos de distribución de energía: Ley de Radiación de Planck, Distribución de Boltzmann para la población de estados excitados y la distribución de velocidades de Maxwell. *ETL* permite establecer condiciones de isotropía térmica a pequeña escala, aunque no exista a escalas mayores.

Longitud o Radio de Debye. Aunque el alcance de la fuerza eléctrica entre dos cargas en el espacio vacío es infinito, en el interior del plasma ésta se reduce debido a la presencia de las demás cargas de signo contrario que rodean cualquier otra carga. Imaginemos un ión positivo en un plasma, debido a la fuerza de Coulomb toda una nube de electrones negativos será atraída hacia ese ión. Estos electrones formarán alrededor del ión una coraza de carga contraria que impedirá que la carga del mismo sea sentida por cargas más lejanas. Lo mismo ocurrirá con los electrones y de esta manera se genera un

efecto de *apantallamiento*, que limita el alcance real de la atracción o repulsión de cada carga hacia sus vecinas. Esta distancia, que podríamos definir como el radio de la esfera real de influencia de cada carga dentro del plasma se conoce como la *longitud o Radio de Debye* (ρ_D). Debe su nombre al físico holandés Peter Debye, quien fue el primero en reconocer este efecto para explicar el movimiento de los iones en la solución de un electrolito. El radio de Debye se define como [38]:

$$\rho_D = \left(\frac{\epsilon_0 kT}{2e^2 n_e} \right)^{1/2}, \quad (1.8)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta del plasma en K, n_e es la densidad electrónica, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C es la carga del electrón y ϵ_0 la permitividad eléctrica en el vacío.

Cada partícula tiene su propia esfera de Debye, de esta forma las esferas se traslapan y el plasma responde colectivamente. 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 .

La distancia de Debye aumenta al disminuir la densidad (pues cuando hay una gran densidad de cargas el apantallamiento es mayor) y crece al aumentar la temperatura (pues en los gases más calientes las partículas se mueven más rápidamente y entonces el apantallamiento es menos efectivo). Sin embargo, si la densidad de carga en un gas ionizado es tan baja que no hay suficientes cargas como para garantizar un comportamiento colectivo, este gas ionizado *no será un plasma*. Para que un plasma exista es necesario que las dimensiones del espacio ocupado por el plasma sean mucho mayores que ρ_D .

Una vez que los iones salen del radio ρ_D y 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. 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 [38].

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

Ecuación de equilibrio de ionización de Saha. En algunos casos, los núcleos de una determinada especie pueden no estar completamente ionizados. El cálculo del peso molecular medio μ , requiere conocer no sólo la composición química del material, sino también su grado de ionización. Dentro de un gas con temperatura T y en *ETL* (ver apéndice), las colisiones entre electrones y átomos en fase gaseosa resultan en un cierto grado de ionización. Para ello hemos de utilizar la Ley de Saha.

Estrictamente la Ley de Saha es aplicable bajo condiciones de equilibrio termodinámico local ETL (Referirse a la distribución de Maxwell en esta sección).

Saha demostró que el número n_i de átomos en el estado de ionización (i) respecto del número n_n en el estado de ionización n , está dado por [39]:

$$\frac{n_i}{n_n} = 2.4 \times 10^{15} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/kT} \quad (1.9)$$

En la cual n_i y n_n son las densidades de los iones y los neutros por unidad de volumen en cm^{-3} , I_i es el potencial de ionización del estado de ionización i , T es la temperatura en K, y U es el potencial de la primera ionización en eV. La ecuación de equilibrio de

ionización de Saha (1.9) expresa que la frecuencia con la cual los iones en el estado de ionización i se ionizan una vez y pasan al estado (i) , es igual a la frecuencia con la cual los iones en el estado de ionización (i) se recombinan con electrones libres para formar iones en el estado n . Es decir, la frecuencia de ionizaciones y recombinaciones es la misma, haciendo que los distintos iones se encuentren en equilibrio termodinámico.

Capa de Knudsen. Esta capa se utiliza en plasmas de ablación y se forma cerca de la superficie del blanco después de que la pluma se ha expandido algunos micrómetros. Las interacciones de la luz con el material del blanco en los primeros picosegundos es altamente inestable y el plasma en expansión comienza a estabilizarse al expandirse y enfriarse. Inicialmente las moléculas emergen de la superficie a temperatura T_b con una energía promedio distinta de cero. Debido a las colisiones, el vapor se propaga con una velocidad v_v . Esta expansión involucra una transformación de un estado de no equilibrio a una distribución en equilibrio (distribución maxwelliana), este fenómeno ocurre en una delgada capa del orden de algunas longitudes de camino libre medio de las especies (CLM) (ver apéndice). Esta capa se denomina capa de Knudsen [40].

En la Capa de Knudsen se deben considerar fenómenos de enfriamiento debido a la expansión adiabática del gas, reflujo de las especies iónicas hacia el blanco y un flujo hidrodinámico. La solución a la capa de Knudsen determina las condiciones de frontera para el dominio de colisión del plasma. En éste modelo asumimos que nos encontramos en un *equilibrio termodinámico local* (ver apéndice) establecido durante el pulso láser, con pulsos grandes considerados en el rango de los microsegundos. En este caso la duración del pulso láser es tan grande como la del tiempo típico para la formación del ETL.

CAPÍTULO 2

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se presenta la descripción de nuestro sistema de DPLA, así como un breve informe de los componentes de los sistemas, sus características y algunas de las precauciones que deben ser consideradas durante el proceso de ablación. Cabe mencionar que en este trabajo no se realizó depósito de películas delgadas, es por ello que no se muestra un sustrato para crecerlas. El esquema utilizado para producir los plasmas de ablación en dos blancos de grafito se muestra en la figura 2.1.

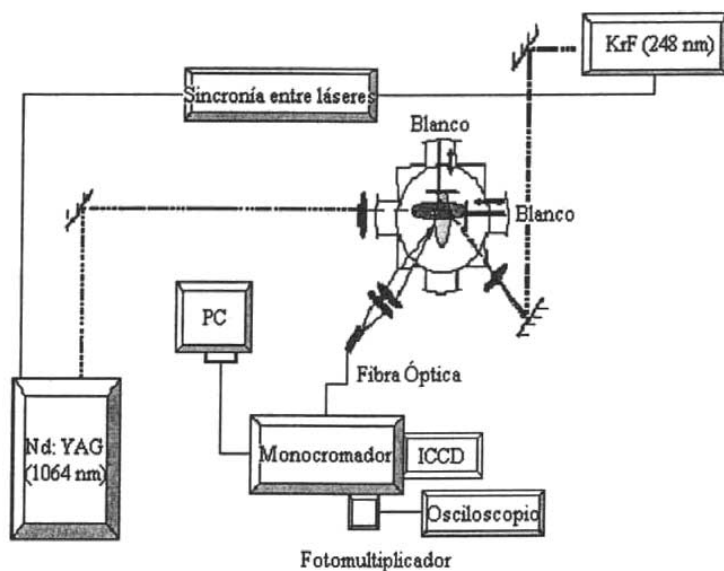


Figura 2.1. Esquema experimental para ablación láser en dos blancos de carbono utilizado en esta tesis para observar la evolución espacial y temporal de los plasmas inducidos por láser.

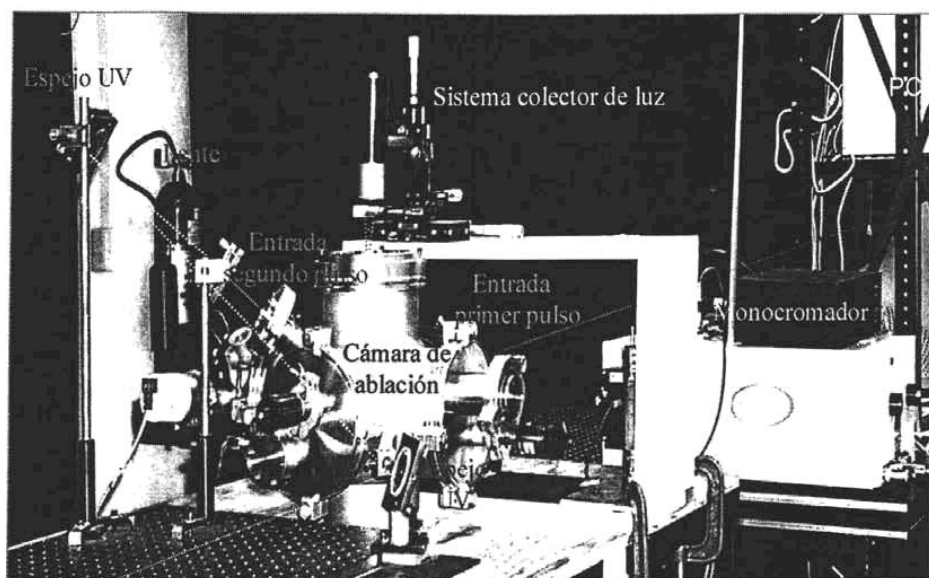
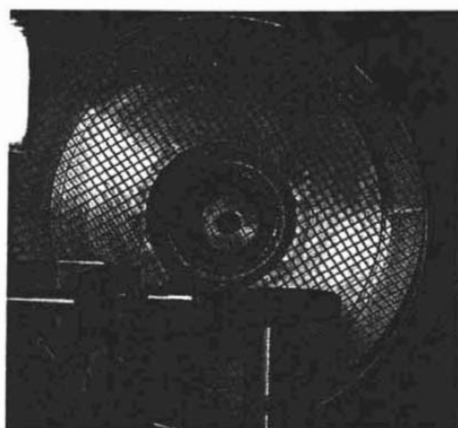


Figura 2.2. Fotografía del experimento montado en el laboratorio de Fotofísica del CCADET, UNAM para realizar ablación láser en dos blancos de carbono.

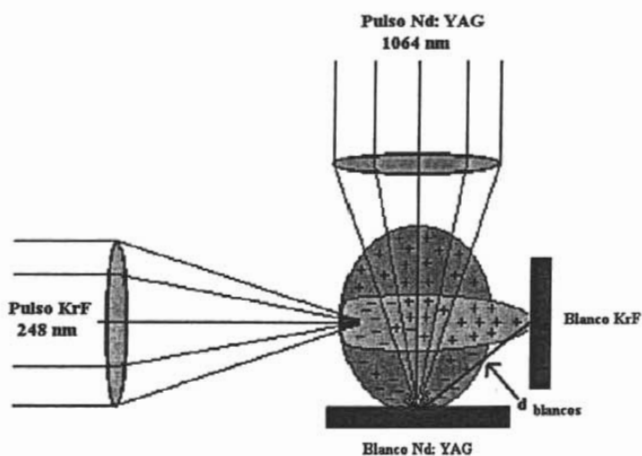
2.1 Arreglo experimental

Los experimentos se realizaron dentro de una cámara de ablación. Esta cámara se encuentra conectada a un sistema de vacío constituido por una bomba mecánica y una bomba difusora, con las cuales podemos obtener presiones de hasta 5×10^{-6} Torr. El vacío se midió con un medidor tipo Pirani y un cátodo frío conectado a la cámara de ablación. Dentro de la cámara se encuentran dos porta blancos rotatorios situados perpendicularmente entre sí sobre los cuales se montan las muestras de C a utilizar (ver figura 2.3). Para la producción de los plasmas se utilizaron dos fuentes de energía pulsadas: un láser de excímero KrF emitiendo a 248 nm (UV) con pulsos de 30 ns, y un láser de Nd: YAG emitiendo en 1064 nm (IR) y 266 nm (UV), con ancho de pulso de 5 ns, ambos operando a 10 Hz, y enfocados sobre los blancos de grafito. La sincronía entre láseres se realizó enviando una señal TTL a un generador de pulsos con retraso

variable al cual llamaremos DG1, conectado al láser de KrF para dispararlo. El láser de Nd: YAG es también conectado a otro generador de retrasos para controlar su disparo. De esta forma, podemos controlar de manera externa el retraso temporal entre los láseres, permitiendo que el Nd: YAG sea disparado antes que el KrF y viceversa (Ver sección 2.2 de este capítulo). En este experimento estudiamos el efecto que produce el plasma producido por el Nd: YAG sobre el plasma producido por el excímero (KrF).



(a)



(b)

Figura 2.3. a) Configuración perpendicular de los blancos de C dentro de la cámara de ablación, el blanco para KrF se encuentra de lado izquierdo y el de Nd: YAG de lado derecho (vista superior), y b) Esquema de interacción de los plasmas producidos por los haces de KrF y Nd: YAG.

En un inicio se utilizó una emisión de 266 nm para el Nd: YAG obtenida al utilizar su 4° armónico, tratando de tener dos longitudes de onda similares en el experimento (266 y 248 nm). Sin embargo los resultados obtenidos por medio del tiempo de vuelo (Cap.2 , Secc. 2.2) sugieren que es posible controlar la energía cinética del plasma producido por el excímero con ambas longitudes de onda (266nm y 1064 nm). Se decidió usar entonces el pulso de 1064 nm (IR) debido a que es posible obtener fluencias mayores a las obtenidas con 266 nm (UV).

Se utilizó la señal del generador de pulsos DG1 para el diagnóstico del plasma. Éste dispara de forma sincronizada el sistema de detección y análisis de la luz que consta de una cámara CCD intensificada y un monocromador. La luz emitida por las plumas de ablación puede ser vista a través de una ventana de vidrio de 15 cm de diámetro situada a un extremo de la cámara. Dicha luz es enfocada por un sistema de dos lentes plano convexas ($f_1 = 70$ mm, $f_2 = 250$ mm); una de ellas con el foco en el plasma, de forma que sólo la luz de una pequeña región del espacio alrededor del foco emerja en forma colimada. La otra lente sirve para enfocar la luz en la entrada de una fibra óptica de cuarzo. La luz colectada es dirigida a un espectrógrafo por medio de la fibra óptica. Este sistema óptico se sitúa de manera ortogonal y móvil en dirección perpendicular al blanco donde incide el haz enfocado del KrF (ver figura 2.4). De esta manera se colecta la luz de un punto sobre el plasma de ablación. Esto permite realizar estudios de espectroscopía con variación espacial a distintas distancias del foco, las cuales denotaremos con la letra d (ver figura 2.4 c).

Dado que se están haciendo estudios por espectroscopía, es importante que la ventana y la fibra óptica donde se capta la radiación del plasma sean de cuarzo, pues éstas son transparentes a las longitudes de onda del visible y ultravioleta. En nuestro caso sólo una de las ventanas (donde incide el KrF) es de cuarzo, el resto de las ventanas en la cámara de ablación son de vidrio. Para el diagnóstico del plasma se utilizó un sistema de lentes que colecta la luz emitida por el mismo. Dicha luz se envía al espectrógrafo (Acton Research, Spectra Pro 500i) por medio de una fibra óptica.

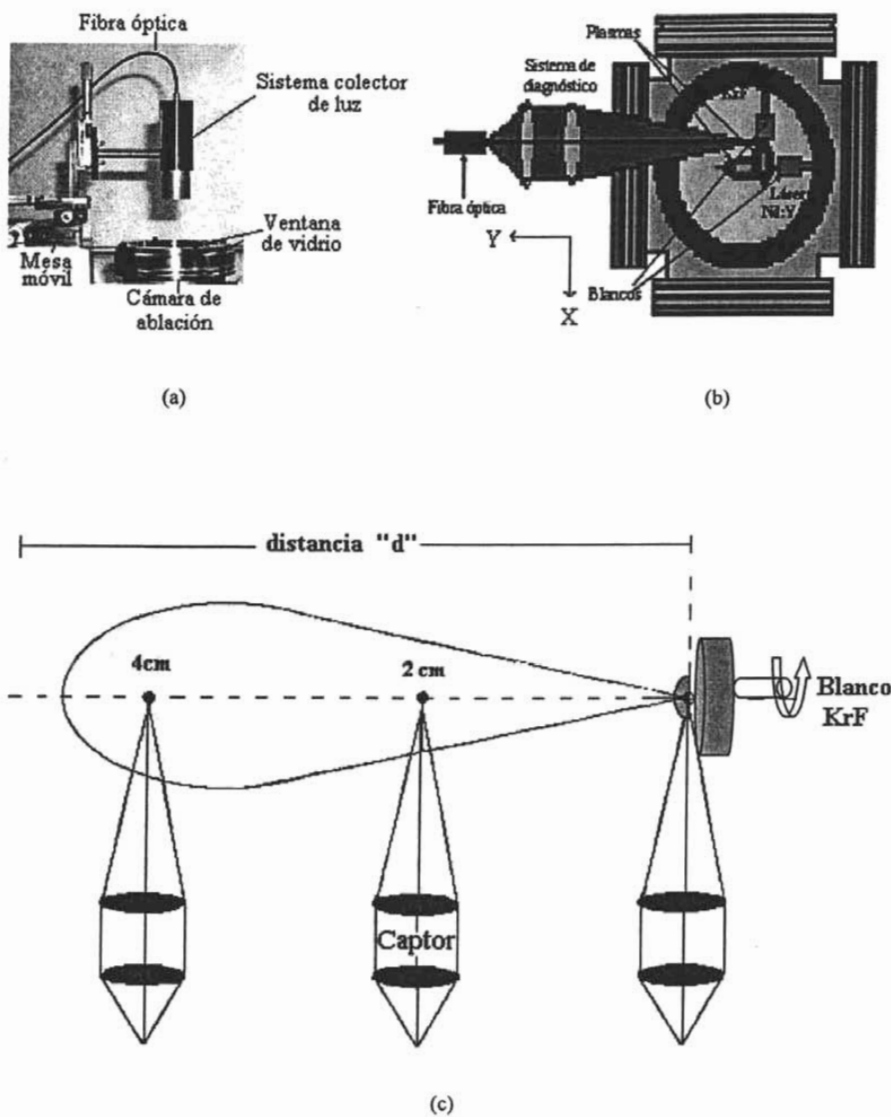
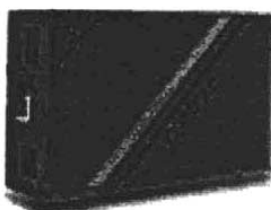


Figura 2.4. Análisis espacial de los plasmas de ablación por espectroscopía óptica de emisión utilizado en nuestro experimento. a) Fotografía del sistema de detección (vista lateral), b) Esquema del sistema de detección (vista superior) y c) Barrido espacial del plasma para realizar estudios de espectroscopía con variación espacial a distintas distancias del foco

El espectrógrafo separa las longitudes de onda emitidas y son colectadas por una cámara CCD intensificada (ICCD, Princeton Instruments, PI-MAX: 1024UV). La cámara CCD es disparada externamente por otro generador de pulsos con retraso variable (Stanford DG 535), de modo que ésta es disparada en modo sincronizado con los láseres. Este arreglo permite hacer la espectroscopia resuelta en tiempo del plasma. Otra manera de realizar este tipo de análisis es utilizando un fotomultiplicador en paralelo con un espectrógrafo para observar la evolución de las distintas líneas de C.

2.1.1 Descripción del equipo



Láser de Excímero

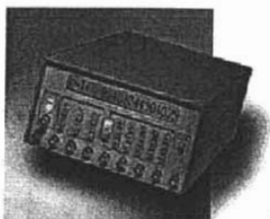
En este experimento se utilizó el láser pulsado de alta potencia producido por Lambda Physik en su modelo COMPex 102 UV [41]. Este es un láser multilínea que acepta distintas mezclas de gases. Sin embargo en este trabajo se utilizó una mezcla de KrF, cuya longitud de onda de salida es de 248 nm. La mezcla del gas es ionizada en el orden en que se forma la molécula de excímero del KrF. Esta molécula puede existir solamente en niveles electrónicos excitados: el nivel base se disocia rápidamente en dos átomos individuales. La transición láser entre estos dos niveles produce pulsos cortos de UV (con una duración para $FWHM \approx 30$ ns) (ver apéndice). El voltaje de descarga de los electrodos ionizados es típicamente de 23-26 kV. La energía máxima de un pulso es de 350 mJ a 30 kV. El haz láser cuenta con un perfil rectangular cuyas dimensiones son (10×26) mm². En este experimento se utilizaron energías entre 220–250 mJ, con fluencias de 14–32 J/cm² (ver sección 2.2 de este capítulo). El sistema óptico utilizado para hacer llegar la luz del láser al interior de la cámara contó con dos espejos para UV y una lente plano convexa para UV ($f = 30$ cm). Se deben tomar algunas precauciones al

operar con este láser. Primero, el haz de UV es peligroso ya que existe el riesgo de sufrir daño severo en los ojos si no se utiliza protección adecuada cuando el láser se encuentra en operación. Otro peligro potencial son los gases que emplea este tipo de láser, en particular el flúor es extremadamente venenoso. Para minimizar riesgos, el cilindro de F debe estar separado, en una caja ventilada para prevenir que el gas pueda introducirse en el laboratorio.



Láser de Nd:YAG

Otro de los láseres utilizados para la realización de este experimento fue el láser de Nd: YAG producido por Continuum modelo Surelite III [42]. Éste emite en infrarrojo a 1064 nm, con una frecuencia variable de 0.1 a 10 Hz, pulsos de duración de 7 ns y energía máxima de 900 mJ por pulso. En este tipo de láser, el bombeo de energía se realiza con una lámpara de Xe a una presión de 1-3 atm. Se consiguen pulsos luminosos muy cortos utilizando el mecanismo de *Q-switch* activo. Puede operarse remotamente con una interfase de tipo TTL, necesario en nuestro experimento para la sincronización entre láseres por medio de un generador de retraso variable. En el experimento se utilizaron tensiones de la lámpara de Xe de 1.06–1.22 kV que corresponden a energías de 65 -312 mJ. El haz fue concentrado en puntos de $\sim 0.6 \text{ mm}^2$ correspondiendo a fluencias de 3 – 50 J/cm^2 , siendo los pulsos de 225 mJ y 250 mJ los más utilizados. El haz láser se enfocó con una plano-convexa ($f = 30 \text{ cm}$). De manera similar al láser anterior se deben emplear la protección adecuada para este tipo de radiación al operar el láser y se debe tener precaución a la exposición del mismo ya que existe el riesgo de sufrir daños severos en la piel.



Generador de Pulsos con retraso variable

El generador de retraso de pulsos digital DG535 de Stanford Research Instruments fue utilizado para ‘retrasar’ los pulsos entre los láseres utilizados para este experimento. El DG535 nos provee de 4 transiciones precisas de tiempo lógico ó 2 controladores precisos de pulsos. El panel frontal nos provee de entradas de tipo BNC que entrega salidas TTL necesarias para disparar (*trigger*) nuestras señales correspondientes a ambos láseres, por medio de un fotodiodo rápido. El intervalo de retraso va desde 0 hasta 999 s con una resolución de 5 ps y un generador de promedio para un pulso simple de 0.001Hz hasta 1.000 MHz. Funciona con una tarjeta interfase GPIB (IEEE-448). Este aparato permite controlar el retraso de una señal electrónica de entrada TTL, con respecto a otras señales electrónicas, proceso necesario en nuestro experimento.



Osciloscopio Tektronix TDS 540

El TDS 540 cuenta con un ancho de banda DC a 500 MHz, cuenta con 4 canales con tiempo real promedio de 2GS/s para 1 canal, 1GS/s para el segundo canal y 500 MS/s para los canales restantes. Almacena información en *floppy drive* 3.5 compatible con DOS, importante para nuestra recolección y análisis de datos. Cuenta con salida GPIB, señal de salida, generador de disparos de salida (*main trigger output*) y de retrasos de salida (*delay trigger output*). Cuenta con entrada de trigger auxiliar, así como con una impedancia de entrada de 50 Ω la cual nos permite observar señales rápidas del orden de ns, básico para el análisis de nuestro experimento.



Cámara de Ablación

Se utilizó una cámara de ablación de acero inoxidable con 6 entradas de tapas intercambiables, las cuales utilizan sellos de (material) untados con grasa de vacío. Estas tapas permiten conectar diversos dispositivos, medidores y ventanas, según sea necesario. La entrada inferior se acopló a un sistema de vacío armado en el laboratorio, utilizando una bomba mecánica y una bomba difusora para evacuar.



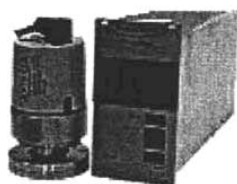
Bomba mecánica de vacío

También llamada bomba rotatoria. Son las bombas más comunes usadas en sistemas de vacío, y funcionan bajo el principio mecánico de un rotor, el cual funciona con un motor eléctrico. Se remueve gas comprimiéndolo y eyectándolo hacia otra etapa. Se usa aceite para enfriar la bomba, lubricar los rotores y proveer sellado a la máquina. Puede ocurrir que el aceite se evapore y contamine partes de otra máquina conectada a la bomba. Para ello existen válvulas que se abren manualmente en el caso que se requiera remover contaminantes (aceite u otras sustancias), involucrados en el proceso de vacío.



Bomba difusora de vacío

Esta bomba sirve para evaporar un fluido (aceite), el cual asciende y forma un chorro de alta velocidad (supersónico, 1200 Km/h ó más). El vapor de aceite atrapa y comprime partículas residuales de gas en el fondo de la bomba, donde son evacuadas. El aceite es condensado en la parte final de la bomba con el uso de agua, la cual corre por un sistema de mangueras. Es necesaria una bomba mecánica para mantener la presión exterior a la máquina del orden de 0.1 Torr, debido a que a presión atmosférica podría ocurrir una posible contaminación de otras partes del aparato con aceite. Pueden funcionar en un intervalo de presiones de 10^{-2} hasta 10^{-6} Torr.



Medidor de Presión

Para controlar el vacío se utilizó una bomba de vacío y para medir la presión total del vacío realizado dentro de la cámara de ablación, se utilizó un medidor de presión de la marca BALZERS modelo TPG-250. Este medidor de presión utiliza un cátodo frío y un Pirani con un intervalo de presión de 5×10^{-9} a 1000 mBar. El Pirani (Figura 2.5 a) es un aparato que mide bajo vacío "rough vacuum", utilizando la conductividad térmica de un gas para medir su presión. Consiste en un filamento calentado eléctricamente (calentamiento de Joule), cuya resistencia será proporcional a su temperatura. A presión atmosférica, las moléculas de un gas chocan con el filamento, removiendo parte de su energía térmica. Al bajar la presión, disminuye el número de moléculas de gas, reduciendo los choques con el filamento, aumentando así su temperatura. Al calentarse aumenta su resistencia eléctrica, la cual es medida con un circuito simple calibrado con respecto a algún gas. Existen en dos tipos: de corriente constante (se mantiene la

corriente a través del filamento constante con una fuente de poder, y se miden cambios en la resistencia); y de resistencia constante (el caso contrario, pero se requiere de electrónica más complicada para mantener la resistencia constante). Se pueden medir intervalos de presión desde presión atmosférica hasta alrededor de 10^{-3} Torr y de 100 mbar y 10^{-3} mbar según el principio de la conductividad térmica, con precisión entre 1 y 10% de la lectura según el intervalo y el gas. No son absolutos ya que la lectura depende del tipo de gas presente.

El transductor de cátodo frío (Figura 2.5 b) se basa en el principio de la medida de una corriente iónica producida por una descarga de alta tensión. Los electrones desprendidos del cátodo toman un movimiento en espiral al irse moviendo a través de un campo magnético en su camino hacia el ánodo. El movimiento en espiral da lugar a que el camino libre medio entre electrones sea mayor que la distancia entre electrodos. Por consiguiente, aumenta la posibilidad de colisiones con las moléculas del gas presente lo que da lugar a una mayor corriente iónica y de este modo la descarga catódica se mantiene a una presión más baja, o sea a un vacío más alto. Su campo de aplicación abarca de 10^{-2} a 1^{-7} mm de Hg con una escala logarítmica.

Debe cuidarse la acumulación de depósito de material en las partes sensibles del detector durante el proceso de ablación, ya que puede romper el conjunto del sensor después de varias deposiciones.

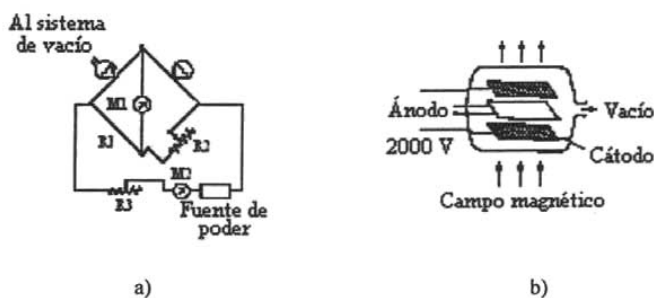


Figura 2.5. a) Esquema del Medidor de Presión tipo Pirani; y b) Transductor de cátodo frío.



Fibra óptica

Una fibra óptica está compuesta por un filamento de material transparente cubierto por una capa de otro material con índice de refracción más bajo. La luz entra en la fibra con rayos paraxiales que inciden en las paredes interiores formando ángulos muy rasantes, mayores que el ángulo crítico obtenido por la diferencia de índices entre el núcleo y la cubierta. De este modo sufre reflexión total y va rebotando por el interior de la fibra sin perder casi nada de su intensidad. Cualquier haz de luz que entre en la fibra seguirá las curvaturas o giros de la misma siempre y cuando la fibra no se doble excesivamente, pues ésta puede trozarse. La fibra actúa como tubería o cable de luz que permite transportar información óptica de un lugar a otro. Una fibra óptica es llamada multimodo cuando tiene un núcleo mayor y los rayos de luz viajan siguiendo muchos caminos diferentes entre la entrada y la salida, dependiendo de sus frecuencias y longitudes de ondas y del ángulo de inserción [43].



Monocromador/Espectrógrafo, SpectraPro 500i

La emisión del plasma es guiada a un espectrómetro computarizado por medio de una fibra óptica, la cual es introducida al aparato óptico el cual fue diseñado para mantener la secuencia original de la fibra en nuestro arreglo experimental. Debido a su gran flexibilidad, los monocromadores son muy utilizados en aplicaciones de plasmas transitorios, especialmente en tiempos de repetición altos y con disparos reproducibles. Para mediciones de plasmas estacionarios, los monocromadores de escaneo con recorrido automático son indispensables. Ellos nos proveen de una información detallada del espectro, incluyendo el perfil de las líneas. Con esta técnica, los coeficientes de emisión

local son obtenidos con gran precisión y de manera fácil. Ellos pueden analizar en términos de densidades y temperatura o por fuerza de oscilación, parámetros de perfiles de línea o coeficientes de absorción continua. En el caso de plasmas estacionarios, lo mejor es usar un monocromador en paralelo con un espectrógrafo fotoeléctrico, el cual frena la reproducibilidad. Con el monocromador, los perfiles de línea pueden ser medidos haciendo un barrido sobre la línea desde el disparo, o las intensidades totales de varias líneas de bandas continuas como función del tiempo al que fueron obtenidas [44].

En este trabajo se utilizó un monocromador de rejilla marca Acton Research, modelo SpectraPro 500i [45]. Este cuenta con una distancia de camino óptico de 0.5 m, tres rejillas de difracción, y espejos esféricos en configuración Czerny-Turner [46]. Este instrumento permite seleccionar entre tres rejillas distintas: 150 líneas/mm, 1200 líneas/mm y 2400 líneas/mm, las cuales ofrecen diversos poderes resolutivos, siendo las dos últimas las más

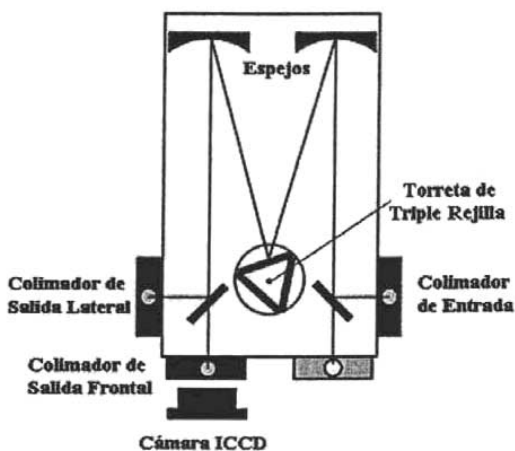


Figura 2.6. Esquema del Monocromador *Acton Research, SpectraPro 500i*

utilizadas para este experimento. La diferencia de espectros entre las tres rejillas radica en el intervalo espectral y la posibilidad resolutive de líneas; es decir, si se utiliza la mayor resolución, el intervalo espectral observable por la ICCD es muy angosto.

La forma del espectro en la fibra multimodo es entregada a la salida de la ranura (*slit*) del instrumento, en nuestro experimento se utilizó una ranura de 50 μm . Cuando a un monocromador se le adiciona un elemento que grabe el espectro completo, se transforma en un espectrógrafo. El SpectraPro-500i (Figura 2.6), se conecta a la cámara ICCD reemplazando la ranura de salida pudiéndose controlar ambas bajo el mismo software llamado Winspec en donde podemos seleccionar la rejilla y su posición de acuerdo a la zona del espectro que se desea analizar. La rejilla de 150 permite analizar un intervalo espectral de ≈ 500 nm; la de 1200 ≈ 40 nm; y la de 2400 ≈ 20 nm con la ICCD utilizada. Cuenta con una resolución espacial excelente para fibras multimodo de entrada en aplicaciones de ICCD. Para calibrar el monocromador SpectraPro 500i, este se enciende y automáticamente realiza una auto calibración, sin embargo, es recomendable realizar una calibración externa adicional, dado que existe un ligero desplazamiento de las líneas espectrales con respecto a su valor estándar. Esta calibración se puede realizar con un láser de He-Ne, cuya emisión es altamente monocromática, o bien, con una lámpara espectral de Ar, Hg, etcétera, ya que sus líneas espectrales son bien conocidas. Una vez obtenido el espectro de emisión de estas fuentes de luz, éstas se comparan con las líneas de emisión conocidas más intensas, en una tabla de estándares [47], determinando así el desplazamiento de dichas líneas. Debe tomarse en cuenta una alineación correcta de la fibra óptica a la entrada del monocromador con una abertura de ranura correcta, pues la recolección de luz debe ser la óptima para la obtención de una serie de picos bien definidos.



Cámara ICCD PI-MAX

Para este experimento se utilizó la cámara ICCD PI-MAX Gen II de Princeton Instruments [48], la cual fue situada a la salida del espectrómetro. Ésta es ideal para situaciones en las que existe baja luminosidad y se necesita resolución temporal, ambas cualidades necesarias para este experimento. Las imágenes obtenidas consisten en una

imagen (cuadro) o espectroscopía (rectangular) de 1024×256 píxeles como formato para este tipo de intensificadores, con una resolución de 26 μm por pixel. Estos intensificadores nos proveen de una excelente sensibilidad en la región del UV al IR. La adquisición espectral es transformada a lo largo del detector de la cámara CCD, mientras que las dimensiones cortas son usadas para la adquisición de varios espectros. En el modo de espectro simultáneo, se puede grabar la emisión de cada uno de los distintos plasmas y su resolución espacial puede ser encontrada. La resolución temporal se puede conseguir de manera estándar por medio de un controlador de intensificación pues la cámara posee amplificador de canales de tipo microcanal con resolución de 1 fotoelectrón y un generador de retraso que cuenta con una resolución temporal de 2 ns.

2.1.2 Fotomultiplicador

Prácticamente todas las mediciones espectroscópicas de plasmas de transición son hechas con fotomultiplicadores, esto hace más precisas las mediciones de espectro emitido de arcos estabilizados.

El fotomultiplicador es un tubo de vacío que consiste en una ventana de entrada, un fotocátodo y una cadena de multiplicación de electrones, sellados en un tubo de vidrio [49]. La luz que entra a un tubo fotomultiplicador es detectada y produce una señal de salida mediante el siguiente proceso [50]: 1) la luz entra a través del sistema electro-óptico, 2) excita los electrones del fotocátodo provocando que fotoelectrones sean emitidos al vacío, 3) los fotoelectrones son acelerados y enfocados por el electrodo focalizante hacia el primer dínodo, donde éstos son multiplicados por medio de una emisión electrónica secundaria. Ésta emisión secundaria se repite en cada uno de los dínodos sucesivos y por último, 4) los electrones secundarios emitidos por el último dínodo son recolectados por el ánodo (figura 2.7).

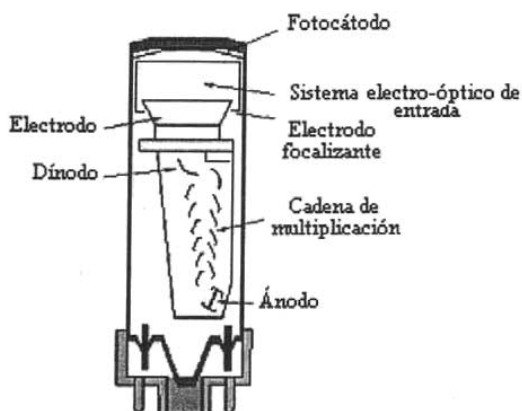


Figura 2.7. Esquema de un fotomultiplicador. El dibujo está basado en el primer fotomultiplicador rápido fabricado por Philips en 1956

Debido a su alta sensibilidad estos hacen posible las mediciones de pequeños ascensos de radiación baja impuesto por el límite básico de la naturaleza de la luz. Una de las propiedades más valoradas de los fotomultiplicadores es su respuesta lineal sobre varios órdenes de magnitud de iluminación y su excelente tiempo de respuesta, el cual usualmente es del orden de 10^{-8} segundos. Nuestro fotomultiplicador cuenta con 20 ns de tiempo de respuesta. Otra característica es la dependencia de la longitud de onda y su sensibilidad. Ésta puede ser influenciada por la elección del fotocátodo y los materiales de la ventana. Los fotomultiplicadores funcionan bien en un rango de energías de fotones de 1 a 100 eV [51].

Debido al mecanismo de multiplicación electrónica interna, y dependiendo del potencial aplicado así como el número de dinodos, los factores de amplificación que se pueden conseguir van desde 10^5 hasta 10^8 . Contrario a las fotoceldas, los fotomultiplicadores pueden ser usados para medir pulsos de luz de corta duración. Un solo electrón es liberado en el cátodo, lo que causa que el ánodo corra un pulso. El ancho medio de este pulso es de algunos nanosegundos. Este es determinado por la diferencia del tiempo de transición de los electrones durante el tiempo del proceso de fotomultiplicación [52].

2.2 Técnicas de medición

La espectroscopía óptica de emisión es usualmente utilizada para identificar las especies en el plasma. Con espectros resueltos en tiempo y espacio, se puede determinar el tiempo de arribo de las especies (TOA) de los iones (ver esta sección). El tiempo de arribo nos ayuda encontrar la velocidad de los iones. El espectro de emisión es muy intenso durante los tiempos iniciales de la expansión debido a la emisión del *Bremsstrahlung* (ver apéndice) del plasma caliente. Esta radiación es un continuo que se extiende a través de todo el visible y se puede observar en algunos milímetros desde la superficie del blanco. Una vez montado el experimento y alineado para optimizar la luz, se procedió a la obtención de espectros. Se buscó un análisis donde la información de la pluma de ablación se encontrara resuelta espacial y temporalmente. Para ello se determinaron regiones en las cuales se encontraran líneas más intensas de C I, C II y C III. Dichas regiones (429 ± 20 nm y 660 ± 20 nm) fueron tomadas utilizando una rejilla de 1200 líneas/mm en el espectrógrafo con ayuda de la cámara ICCD. Por medio de este método podemos observar el cambio en intensidad de las líneas espectrales, de manera controlada, en un punto fijo.

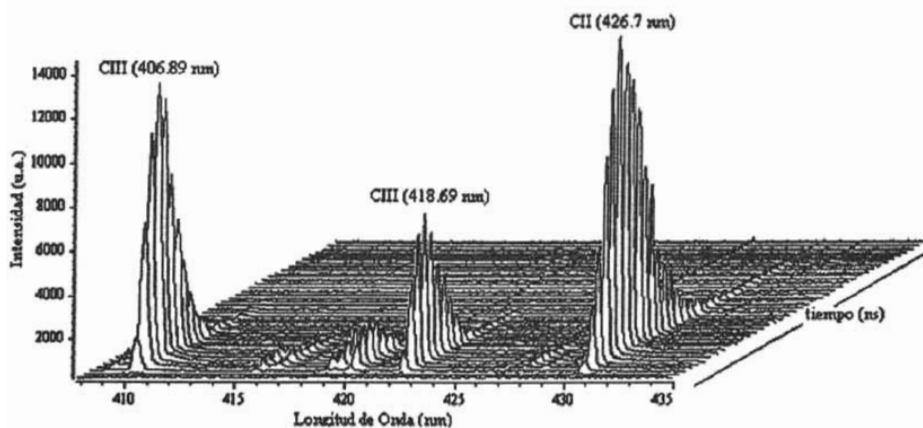


Figura 2.8. Espectro típico de ablación resuelto en tiempo.

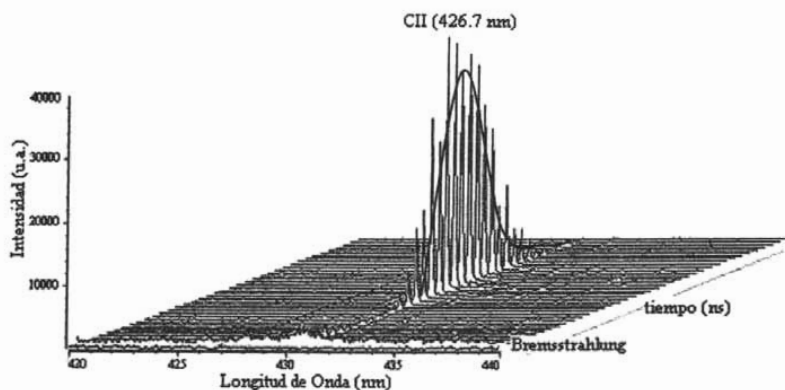
La figura 2.8 muestra un espectro típico de ablación de grafito resuelto en tiempo observado a una distancia $x = 2.37$ mm sobre el eje normal al blanco del excímero y una distancia $y = 12.63$ mm sobre el eje normal al blanco del Nd: YAG (ver figura 2.4 b). El eje x corresponde a la longitud de onda λ (nm), el eje y es la evolución temporal con incrementos de 20 ns y ventana de 20ns, y el eje z es la intensidad de la línea (unidades arbitrarias u.a.). Dicho espectro corresponde al plasma producido por el Nd: YAG con una energía de 310 mJ. La región utilizada es $\lambda = (429 \pm 20)$ nm. En esta región podemos observar las emisiones de los iones de C II (426.7 nm) y C III (406.89 nm y 418.69 nm). Las configuraciones electrónicas correspondientes a los iones son para C I: $1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P_0$, C II: $1s^2 2s^2 2p \ ^2P_{0,1,2}$ y C III: $1s^2 2s^2 \ ^1S_0$ [47a].

Al observar los espectros obtenidos se observan claramente las distribuciones de velocidades de dichos iones. Al tomar los máximos para cada tiempo para cada línea de emisión, observamos una gráfica que puede ser ajustada por medio del programa Origin 6.0 a una distribución de tipo maxwelliana de las especies. Ésta distribución recibe el nombre de TOF (*Time of Flight*) o Tiempo de Vuelo. Así, el máximo absoluto en intensidad de la curva de TOF corresponde a un tiempo dado llamado tiempo de arribo (TOA).

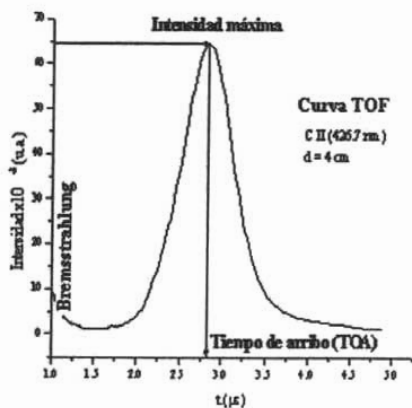
Determinación del tiempo de arribo de las especies iónicas

El tiempo de arribo de las especies (TOA) se determina a partir de la medición del máximo absoluto para cada distancia en la curva TOF. Un ejemplo se muestra en la figura 2.9, en la cual se presenta una línea de emisión correspondiente a la línea de C II (426.7 nm) producida por la interacción entre plasmas con un retraso de 2 μ s entre sí. Por medio de este método es posible obtener un cálculo simple de la velocidad media de los iones, debido a la relación existente entre el tiempo y la distancia para este tipo de distribución en la curva TOF.

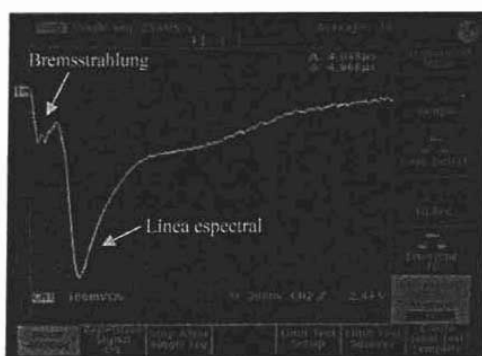
A continuación, en la figura 2.9 se presentan las curvas TOF.



a)



(b)



(c)

Figura 2.9. (a) Distribución de velocidades de los iones de C II tomada por el arreglo experimental monocromador-cámara ICCD, (b) Determinación del tiempo de arribo (TOA) de las especies iónicas, y c) señal del osciloscopio obtenida para la misma línea espectral tomadas por medio del arreglo espectrógrafo-fotomultiplicador, se grafica intensidad vs tiempo (ns). La señal se encuentra invertida.

Determinación del Retraso entre Pulsos

El retraso entre los pulsos está dado por el retraso temporal existente entre las emisiones de luz de los láseres de Nd: YAG y KrF (ver Secc. 2.1 de este capítulo). Los láseres cuentan con un *retraso interno*, que es el tiempo en el que se excita el medio activo. Para el KrF es el tiempo en el cual se excita el gas ($\approx 1.07 \mu\text{s}$) y éste emite el pulso láser. Para el Nd: YAG es el tiempo en que se crea una descarga en la lámpara de Xe ($\approx 243 \mu\text{s}$) cuando el Q-switch deja salir la emisión (ver figura 2.10)

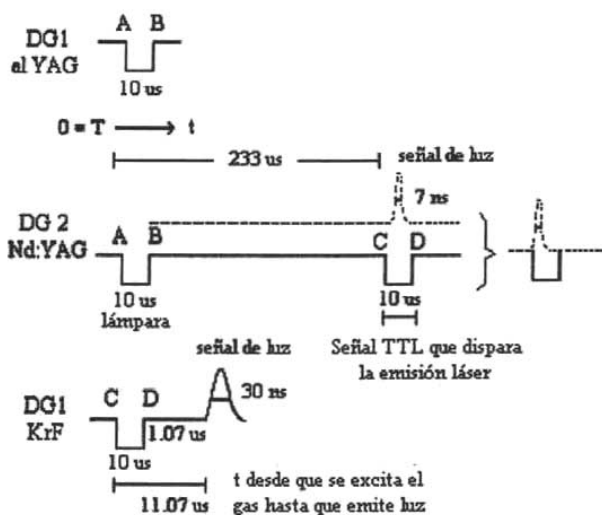


Figura 2.10. Cronograma de los retrasos internos de los láseres y tiempos de emisión de los haces correspondientes al KrF y Nd: YAG. Las señales AUB y CUD corresponden a las señales de tipo TTL generadas por los retardadores de señales (DG).

Existen otros factores de retraso como la longitud del cable por el que se transmite la señal y la distancia que recorre la luz. El generador de pulsos con retraso variable sirve no solamente como retardador de los dos pulsos, sino que también sirve para compensar los retrasos internos que ocurren dentro del sistema. Ver figura 2.11.

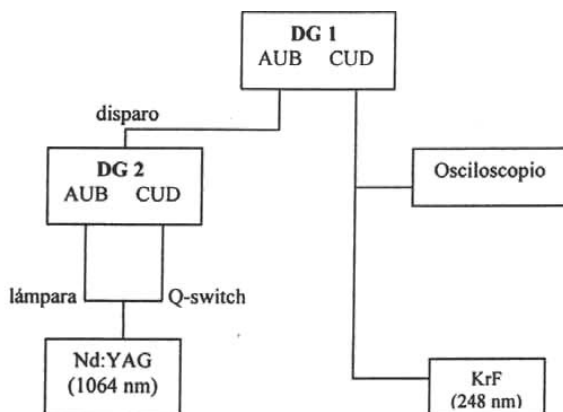


Figura 2.11. Diagrama del esquema a seguir para retrasar temporalmente los láseres entre sí.

Para sincronizar los láseres, el DG1 comanda al DG2, puesto que necesitamos de 4 salidas del tipo U y cada DG cuenta solo con 2. El DG1 manda una señal TTL de AUB hacia el DG2 en la entrada de trigger; este DG2 manda una señal TTL de AUB para descargar el destello en la lámpara del Nd: YAG y producir una descarga, y de CUD manda otra señal para el Q-switch del mismo. Del DG1 también se manda una señal de CUD hacia el trigger externo del KrF y una señal TTL para excitar el gas del KrF.

Los valores aproximados para sincronizar los pulsos de luz de ambos láseres correspondientes a los generadores de retraso son los siguientes:

DG1 (KrF y YAG):	$A = T + 0$	Señales TTL de alta Z
	$B = A + 10 \mu s$	Trigger interno
	$C = A + 182 \mu s$	$T =$ disparo inicial <i>trigger</i>
	$D = C + 10 \mu s$	
DG2 (YAG) :	$A = T + 0$	Señales TTL de alta Z
	$B = A + 10 \mu s$	Trigger externo
	$C = A + 233 \mu s$	$T =$ disparo inicial <i>trigger</i>
	$D = C + 10 \mu s$	

Determinación del tiempo cero ($T = 0$)

Para determinar el tiempo al cual se disparan los pulsos láser al mismo tiempo se hicieron incidir cada uno de ellos en una pantalla, dejando reflejar parte de la luz hacia dos fotodiodos, cuidando no saturarlos de luz. Hecho esto se observan las señales de ambos pulsos en un osciloscopio para “empatarlas” y que empiecen al mismo tiempo. Para que ambos láseres se disparen al mismo tiempo, cambiamos los parámetros de retraso de $C = A + t$, donde t varía algunas décimas de μs y ns en el DG1, esto para obtener el tiempo al que las señales son simultáneas en el inicio de las señales correspondientes al láser de KrF puesto que estas son mucho más rápidas que las correspondientes a la emisión del Nd: YAG. A partir de este valor de tiempo cero, se pueden introducir los retrasos deseados que serán llamados τ (Figura 2.12).

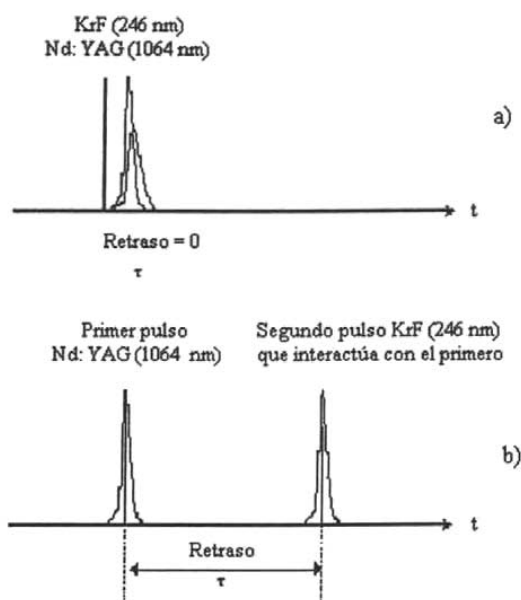


Figura 2.12. Pulsos de luz emitida por los láseres, detectados con fotodiodos. a) Determinación del tiempo cero $\tau = 0$ entre láseres; b) retraso entre láseres.

Determinación de la distancia entre blancos

Para medir la distancia entre blancos es necesario tomar muestras de los puntos donde inciden los haces de KrF y Nd: YAG en sus blancos correspondientes cuando la cámara de ablación se encuentra sin vacío. Esto se hace por medio de papel fotográfico, haciendo incidir un solo pulso sobre el papel y posteriormente midiendo la distancia existente entre el punto donde incide el haz y el blanco perpendicular; hacemos esto para cada láser. Con ello obtenemos las distancias de los catetos opuesto y adyacente de un triángulo rectángulo cuya hipotenusa corresponde a la distancia entre los dos blancos de grafito. Denotaremos la distancia entre blancos como d_{blancos} (ver figura 2.3 b).

Fluencia

Para calcular la fluencia, se necesita conocer el diámetro del punto sobre el cual incide el haz láser sobre el blanco. La energía depositada por unidad de área en el blanco puede variar al enfocar el haz, aún cuando la energía por pulso permanezca igual.

La fluencia se define como la energía del pulso concentrada en el blanco entre el área del punto sobre el cual incide el haz láser, es decir:

$$F \equiv \frac{E}{A} \quad , \quad F = \left[\frac{J}{\text{cm}^2} \right]$$

Por ejemplo, si tenemos una energía de 230 mJ sobre un área de $1.64 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, entonces obtendremos una fluencia de 14 J/cm^2 . De aquí en adelante denotaremos la fluencia del primer pulso como $F_{\text{Nd: YAG}}$ y la del segundo pulso como F_{KrF} .

Para medir de una manera precisa el área del punto sobre el cual incide el haz láser, se hicieron incidir los haces enfocados de (KrF y Nd: YAG) sobre placas metálicas de Al situadas sobre los blancos durante 5 s a 10 Hz, una a la vez. Estas áreas son llamadas cráteres de ablación y se midieron utilizando un microscopio metalográfico Union, Versamet-2, utilizando la lente EPIMF5/0.12. Se midió el tamaño de los puntos del área ablacionada (figura 2.13), tomando base y altura interna para el KrF y, el diámetro

interno promedio para el Nd: YAG. Para obtener la áreas de dichos *spots* de utilizó una reglilla del microscopio cuyo factor de conversión es: 1 línea = 19.8 mm.

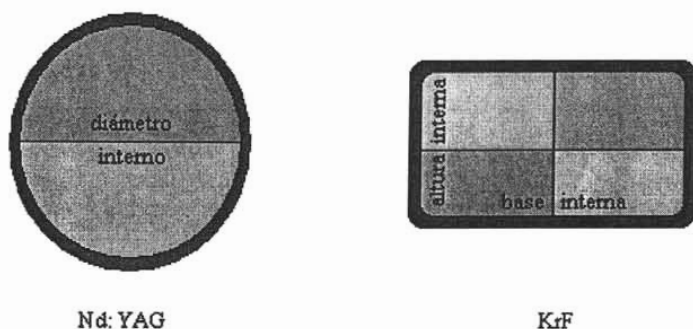


Figura 2.13. Medición de los spots correspondientes a los cráteres de ablación de los láseres.

El concepto de fluencia es manejado en vez de la energía en artículos y libros especializados en ablación.

Temperatura del plasma

Uno de los métodos para medir la temperatura de un plasma está basado en determinar ésta a partir de la distribución de Boltzmann que tienen los átomos en dicho plasmas. Para que este cálculo posea de validez, es necesario que el plasma se encuentre en equilibrio termodinámico local (ETL) (ver apéndice) y que sea ópticamente delgado. Esta línea de trabajo fue abandonada puesto que, para poder medir la temperatura necesitamos que el monocromador sea capaz de resolver al menos dos líneas del mismo ión y que la separación de los niveles superiores sea del orden de 1 eV. No se observan dos líneas aisladas del mismo ión a las distancias que estudiamos, mientras que cerca (~5 mm), nos molesta la emisión del Bremsstrahlung.

Estimación de Incertidumbres

Las mediciones realizadas en este experimento se encuentran dentro de un cierto intervalo, dentro del cual tenemos la confianza de que se encuentra el valor esperado. Éste intervalo es llamado incertidumbre. A continuación se presentan las incertidumbres asociadas a las variables utilizadas en este experimento, dichas incertidumbres serán utilizadas en el siguiente capítulo.

- 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 láseres – 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 se encuentra dentro de un intervalo despreciable. Se obturó 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 (d) – El colector de luz se recorrió a lo largo de una regla con resolución de 1 mm. Dado que no se usó ningún instrumento de precisión, se asigna un error de ($\approx 1 \text{ mm}$).
- F) Distancia entre blancos - Esta distancia fue medida por medio de un Vernier; dicha regla consta de una precisión de ($\pm 0.05 \text{ mm}$).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los resultados para el experimento de ablación láser sobre dos blancos perpendiculares de grafito así como la discusión de los resultados obtenidos. Adicionalmente se incluyen hipótesis acerca de dichos resultados para un mayor entendimiento de los procesos físicos involucrados.

La evolución temporal de la interacción entre plasmas de grafito fue analizada por espectroscopía óptica de emisión. Los espectros de la pluma fueron adquiridos en las regiones de (429 ± 20) nm y (660 ± 20) nm durante la evolución completa del plasma. Se utilizaron retrasos correspondientes a $\tau = 0$ hasta 80 μ s, llegando primero el pulso del láser de Nd: YAG al blanco antes que el pulso del KrF con el cual interactúa un tiempo después. Este estudio fue realizado en el eje perpendicular al KrF hasta una distancia de observación de 6 cm.

Las líneas observadas fueron: C (477.17 nm, 493.2 nm y 656.8 nm), C⁺ (358.17 nm, 387.6 nm, 392.06 nm, 392.208 nm, 426.7 nm, 513.3 nm, 657.8 nm y 678.7 nm) y C⁺⁺ (406.89 nm, 418.69 nm, 432.55 nm, 437.9 nm, 440.57 nm, 432.55 nm, 444.31 nm y 678.67 nm) (Ver apéndice, refiriéndose al grado de ionización).

Las líneas más intensas corresponden a C (493.2 nm y 656.8 nm), C⁺ (426.7nm) y C⁺⁺ (406.89nm y 464.7nm); las cuales sirvieron para realizar el análisis en este trabajo [47] (Figura 3.1).

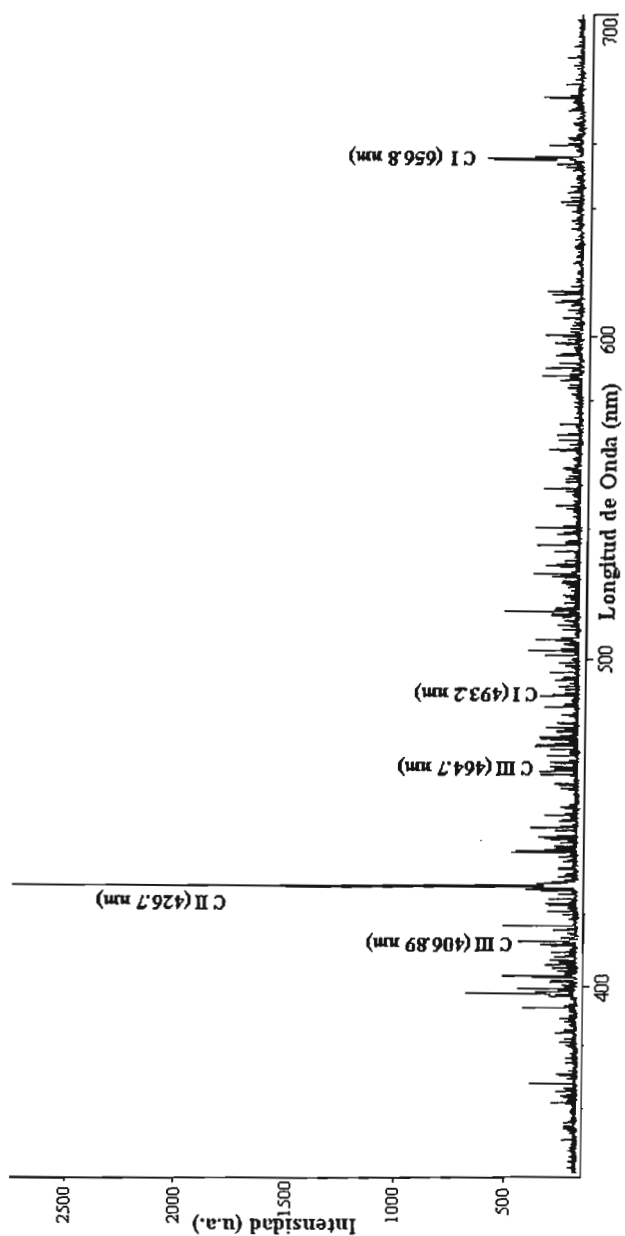


Figura 3.1. Espectro de emisión de C, $F_{K_{CF}} = 20 \text{ J/cm}^2$, tiempo de obturación de la ICCD = 40 ns, gate delay = 500 ns, observada perpendicularmente a una distancia de 2 cm.

3.1 Distribución de velocidades de las líneas espectrales en función del retraso temporal entre pulsos usando la ICCD.

Para determinar la evolución temporal de las líneas espectrales en función del retraso temporal entre los pulsos láser, es necesario graficar la intensidad de la línea espectral en función del tiempo. Se grafican las curvas TOF para los distintos iones. Dichas curvas se toman de la siguiente manera: 1) Se toma el espectro resuelto en tiempo correspondiente a un pulso (plasma producido por el KrF); 2) tomamos el espectro correspondiente a la interacción entre los dos pulsos variando el retraso entre láseres desde $\tau = 0-80 \mu\text{s}$, ($\tau = 0 \mu\text{s}$ ocurre cuando ambos láseres son disparados al mismo tiempo). Al aumentar el retraso observamos el efecto que produce el primer pulso (Nd: YAG) sobre el segundo (KrF) hasta que éste se reduce o es prácticamente despreciable. Se comparan las curvas de TOF para el experimento con uno y dos pulsos; en esta gráfica realizamos los análisis correspondientes para obtener las intensidades máximas y el TOA respectivo por cada retraso temporal.

En la figura 3.2 se muestran las curvas TOF correspondientes a los iones de C I (656.8 nm) al variar el retraso entre láseres. Estas mediciones fueron adquiridas con la cámara ICCD. En dicha gráfica observamos un corrimiento temporal de las distribuciones hacia la derecha al aumentar el retraso entre láseres (en gráficas posteriores se mostrarán más resultados), así como ensanchamiento en las distribuciones y un aumento de intensidad.

Esta gráfica fue tomada a una distancia de observación $d = 4 \text{ cm}$. En ella encontramos que las líneas muestran una intensificación en los primeros cientos de ns en comparación con la emisión producida por un solo pulso, sin embargo también se observa una desintensificación al retraso $\tau = 20 \mu\text{s}$. Otro factor adicional es el desplazamiento temporal de los máximos en las líneas espectrales, los cuales más adelante nos ayudarán a encontrar un cálculo aproximado a la velocidad promedio correspondiente a cada distribución.

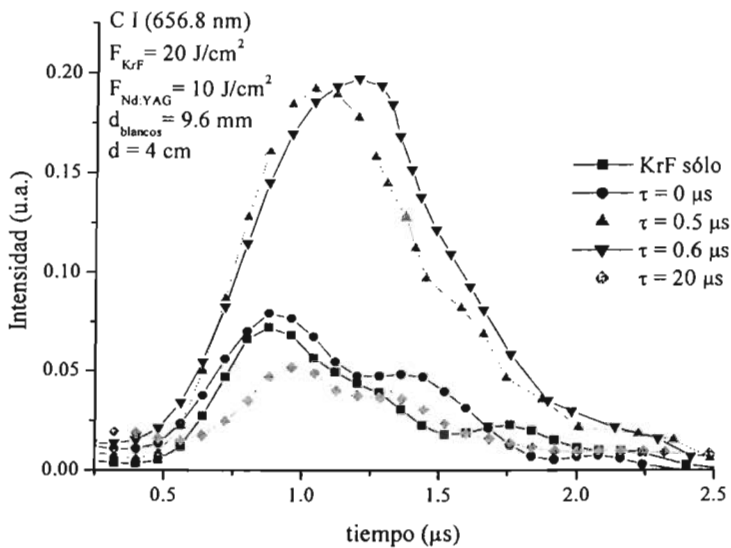


Figura 3.2. Curvas TOF correspondientes a los iones de C I (656.8 nm) para distintos retrasos temporales.

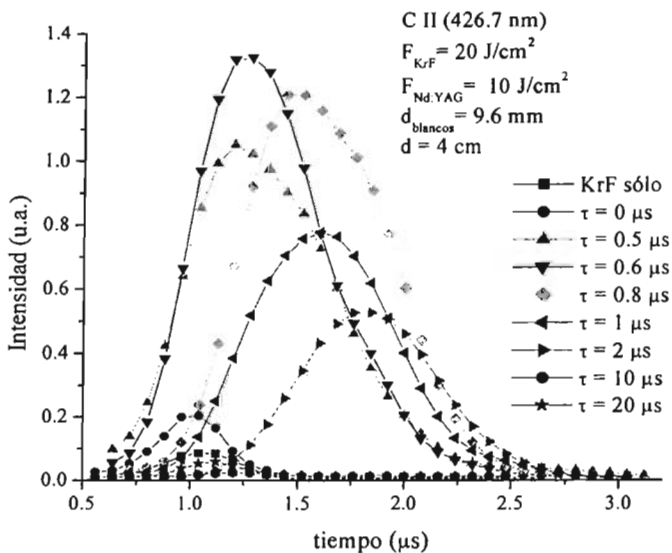


Figura 3.3. Curvas TOF correspondientes a los iones de C II (426.7 nm) para distintos retrasos temporales.

En el caso de la línea de emisión correspondiente a C II (426.7 nm), observamos una clara intensificación en las líneas espectrales para los retrasos en el intervalo de 0 - 2 μ s, vista a una distancia $d = 4$ cm. La máxima intensificación se da entre los retrasos $\tau = 0.5$ y 0.8 μ s, aumentando su intensidad con respecto al retraso $\tau = 0$ μ s. En el intervalo de 2 -20 μ s observamos una desintensificación con respecto a un solo pulso. (Figura 3.3).

Al realizar el análisis de C III se obtuvieron distribuciones con baja relación señal-ruido. Sus intensidades eran comparables con la intensidad del *Bremsstrahlung* (ver apéndice) o simplemente se encontraban ligadas a otro tipo de ion, no pudiendo ser espectralmente resueltas. Las líneas de C III son visibles a distancias de 4 cm ó menores sobre el eje normal al blanco del KrF. Por estos motivos no se muestra una gráfica de C III de intensidad contra tiempo variando el retraso entre láseres.

Un posible análisis es el correspondiente al ancho de la distribución de velocidades de nuestra línea espectral. Las gráficas anteriores mostraron una distribución de velocidades con distintos anchos; esto nos da una idea sobre la cantidad de iones que cuentan con valores menores o mayores al valor medio de la distribución. Lo ideal para el crecimiento de películas delgadas es que la distribución de velocidades sea lo más monocromática o monovaluada posible, ya que de esta forma nuestros iones cuentan casi con la misma velocidad. Una forma de calcular lo anterior es por medio del *ancho total a la mitad de la altura máxima o FWHM* (ver apéndice), un ejemplo de ello se muestra en la figura 3.4, correspondiente al análisis de la figura 3.3. Las distribuciones muestran un ensanchamiento alrededor de los primeros cientos de nanosegundos para el experimento con dos pulsos y hasta los 10 μ s de retraso entre láseres. De ahí en adelante se observa un decremento en el FWHM hasta los 20 μ s con respecto al experimento de un solo pulso.

Un análisis posterior puede ser realizado al variar la fluencia del primer pulso para un cierto retraso en particular como se muestra en la figura 3.5. En ella se muestra la línea de emisión del C II (426.7 nm), para un retraso $\tau = 1$ μ s. Se observa un ligero corrimiento para el tiempo de arribo TOA.

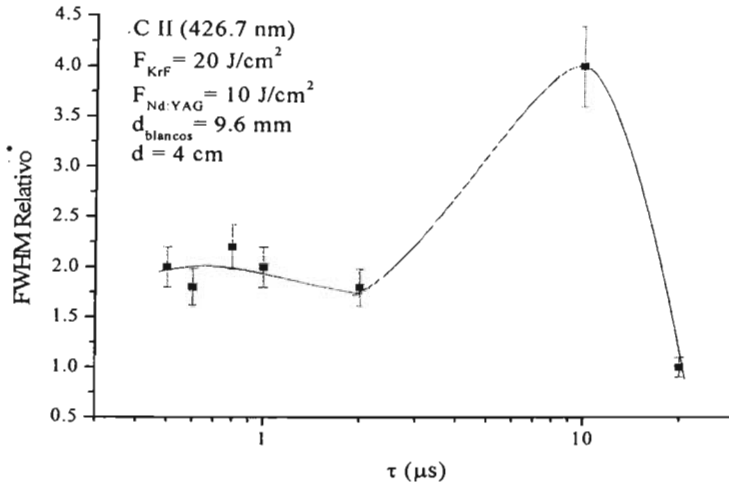


Figura 3.4. Monocromaticidad de una distribución de velocidades al aumentar el retraso entre láseres en la distribución de C II.

Definimos FWHM Relativo = FWHM distribución de dos pulsos / FWHM distribución del KrF

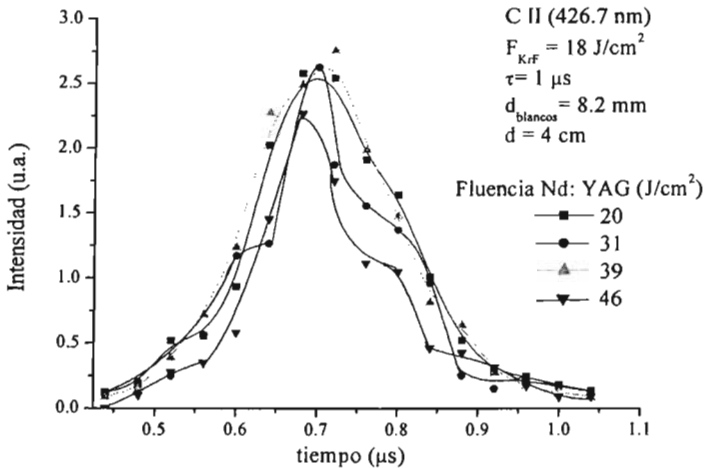


Figura 3.5. Distribución de velocidades obtenidas al aumentar la energía del primer pulso con un retraso de $1 \mu\text{s}$ en la distribución de C II.

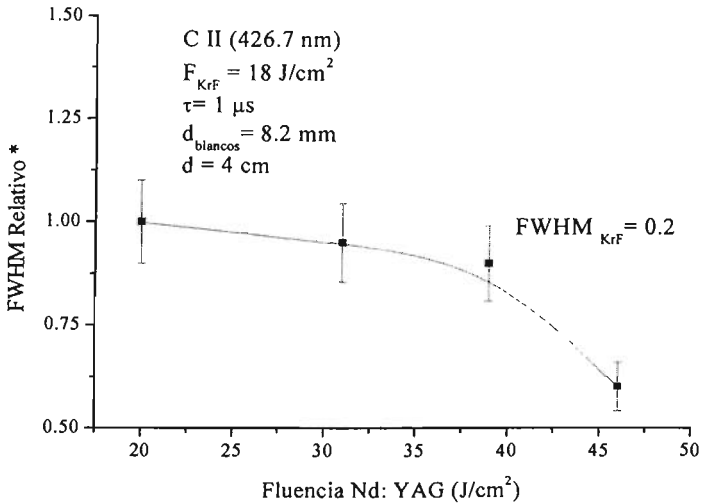


Figura 3.6. Monocromaticidad de la distribución de velocidades de C II (426.7 nm).

En la gráfica anterior podemos observar una distribución bastante monocromática como lo muestra las figuras 3.5 y 3.6, sin embargo, al aumentar la fluencia del primer pulso, la distribución se hace más angosta en el experimento de dos pulsos. Lo más relevante es la posibilidad de controlar la intensidad de nuestra distribución al variar la energía del primer pulso, correspondiente al láser de Nd: YAG en dicha configuración.

3.1.1 Perfil de Intensificación

Una vez mostrados los perfiles correspondientes a las distribuciones, los análisis posteriores a ellos sugieren graficar en función del retraso entre láseres, τ . A continuación se realiza una comparación de ello con la intensidad relativa obtenida en el experimento de ablación con un solo láser. La intensidad relativa está dada por

$$I_{rel} = \frac{I \text{ experimento dos pulsos}}{I \text{ experimento un pulso}}$$

en donde el experimento de un pulso se realiza con el láser de excímero. Con este tipo de gráficas es posible observar el grado de intensificación o desintensificación correspondiente a cada tipo de ión al variar el retraso entre láseres. Este análisis es muy útil, por la posibilidad de intensificar la sensibilidad de la técnica analítica LIBS (espectroscopía de rompimiento por láser).

La figura 3.7 correspondiente a la línea de C I (656.8 nm) fue tomada en un punto de observación sobre el eje normal al blanco del excímero correspondiente a 4 cm. En ella observamos una intensificación alrededor de los 0.5-0.8 μ s poco mayor a un factor de 3.

Para el caso del C II (426.7 nm), en la figura 3.8 observamos intensificaciones a los 4 y 6 cm respectivamente ocurriendo éstas entre los primeros cientos de nanosegundos hasta los 2 microsegundos posteriores correspondientes al retraso entre láseres. En ambos casos observamos una clara intensificación de hasta 15 veces con respecto al valor inicial. Cabe mencionar que las intensidades parecen reestablecerse casi a la inicial $\tau = 0 \mu$ s para períodos largos de tiempo de algunas decenas de microsegundos en las cuales aparentemente ya no debería existir interacción alguna entre láseres.

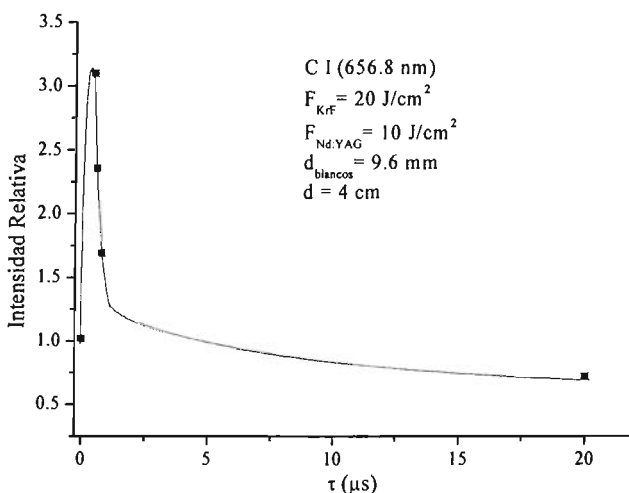


Figura 3.7. Perfil de intensificación de la línea de C I (656.8 nm) tomado a 4 cm de observación.

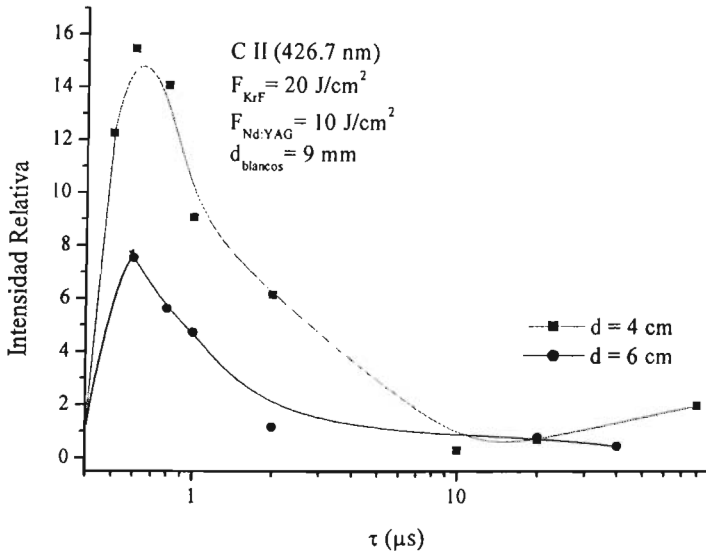


Figura 3.8. Perfil de intensificación para la línea de C II (426.7 nm) para dos distancias.

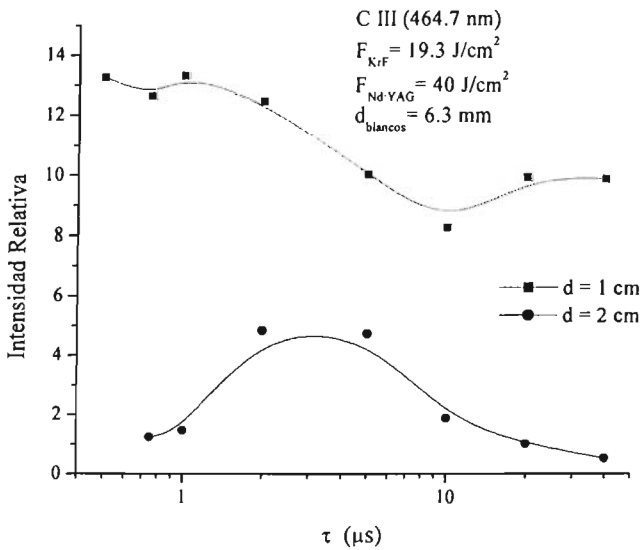
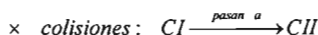


Figura 3.9. Perfil de intensificación para la línea de C III (464.7 nm) para dos distancias.

De manera análoga analizamos la figura 3.9, la cual corresponde a la línea de C III (464.7 nm). Se observan intensificaciones en ambas; las máximas intensificaciones se dan alrededor de los 0.5-1 μ s para la distancia de 1 cm y entre 2-3 μ s para 2 cm, mostrando un aumento de hasta 13 veces la intensidad inicial para el punto de observación de 1 cm.

A continuación se presenta una comparación de intensidades entre los dos tipos de iones a una distancia $d = 4$ cm con respecto a la normal del eje del excímero (Ver figura 3.10). Esta gráfica muestra una intensificación de C I para el retraso de 0.5 μ s. En esta misma región y hasta 1 μ s el C II también se intensifica. Una posible explicación a dicho fenómeno es la siguiente: Debido a procesos colisionales, el C I (neutro) se ioniza convirtiéndose en C II (una vez ionizado), por ello la cantidad de C I es menor que la cantidad de C II.



\Rightarrow hay - CI y hay + CII

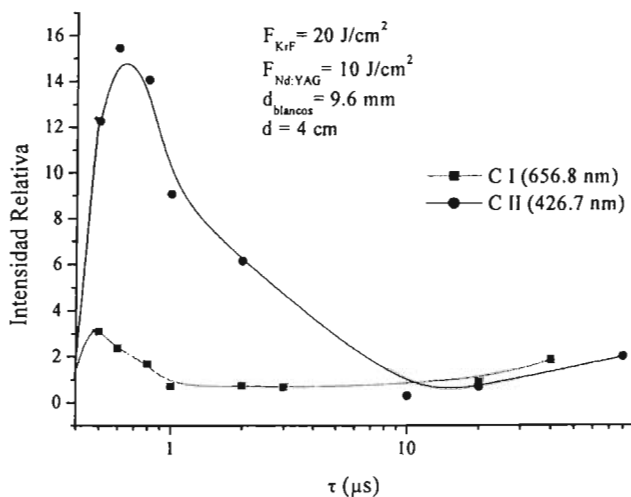


Figura 3.10. Perfiles de intensificación de las líneas de C I (656.8 nm) y C II (426.7 nm).

3.2 Análisis del número total de iones que emiten con respecto a la distancia de observación

Al variar la distancia en el eje normal al blanco de excímero podemos observar el comportamiento de la pluma y la evolución completa del plasma. Al comparar los tres tipos de iones: C I (477.7 nm), C II (426.7 nm) y C III (464.7 nm) a un retraso de 2 μ s en comparación con un solo pulso (KrF) (figura 3.11), observamos la relación entre el área bajo la curva para cada distribución de velocidades al variar la distancia de observación. Vemos que los iones muestran una mayor emisión para la configuración de dos pulsos y a distancias cercanas al blanco del excímero ($d < 3$ cm). El C I muestra una mayor cantidad de partículas que emiten hasta los 3 cm del blanco de KrF, de ahí en adelante el número de partículas se muestra constante. El C II muestra una emisión mayor entre 1.5 y 2 cm de distancia del blanco. Para el caso del C III el comportamiento es similar a los anteriores, pero muestra más partículas emisoras, ~ 3 veces mayor con respecto al C I. Al pasar los 3.5 cm de distancia la línea de C III no es visible. Esto nos indica un aumento en éstas líneas de emisión, tanto en el número de partículas emisoras como en intensidad.

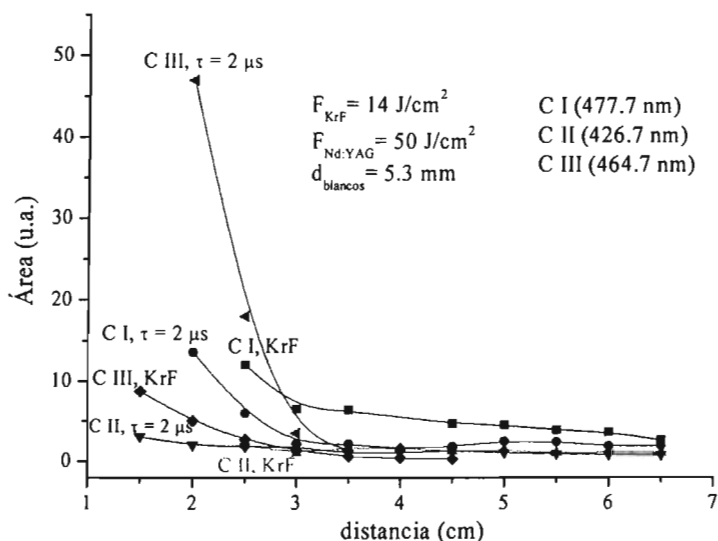


Figura 3.11. Comparación de áreas de C I (477.7 nm), C II (426.7 nm) y C III (464.7 nm).

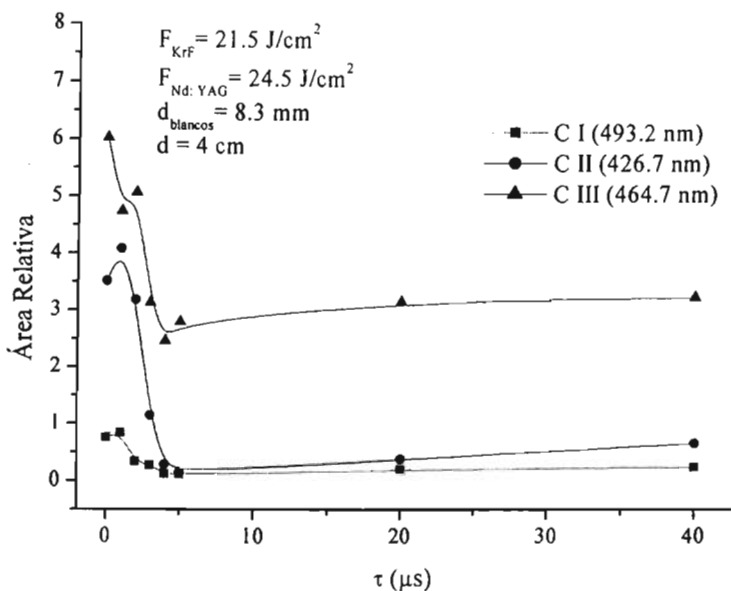


Figura 3.12. Relación del número de partículas que emiten al variar el retraso entre láseres.

Otra manera de analizar la emisión de especies de los distintos iones es variando el retraso temporal entre láseres como se muestra en la figura 3.12. En esta gráfica* observamos que existe una mayor emisión correspondiente a C III en comparación con el C II y este, a su vez que los neutros. El C III se intensifica seis veces mientras que el C II solo aumenta 4 veces. El mayor número de C I que emiten se observa alrededor de $1 \mu\text{s}$ de retraso, al igual que para los C II y C III.

De la gráfica anterior podemos deducir que: 1) La cantidad de C I se reduce al realizar el experimento con doble pulso, 2) la cantidad de C III aumenta en esa configuración y, 3) es posible variar la cantidad de especies que emiten variando el retraso entre láseres y por consiguiente el aumento de intensidad de las líneas espectrales correspondientes a los distintos iones.

* Definimos el Área Relativa = Área experimento dos pulsos / Área del pulso de KrF

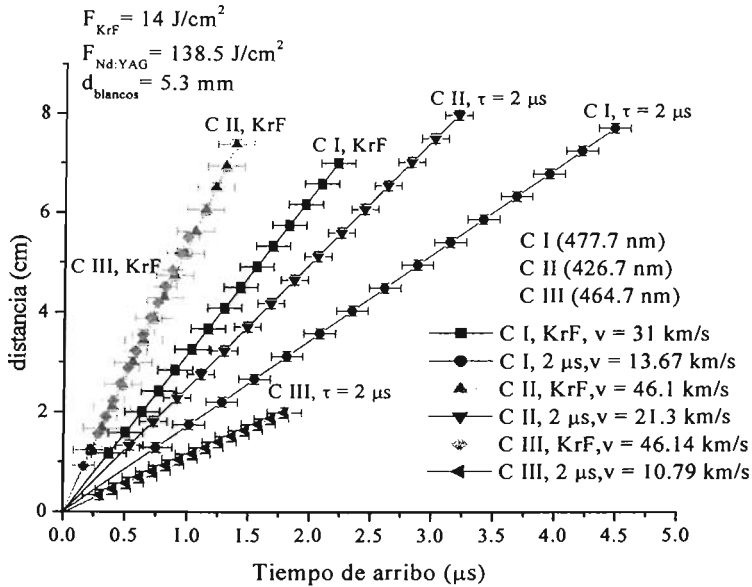


Figura 3.13. Tiempo de arribo de los iones en función de la posición a la cual alcanzan estos su máxima Intensidad.

Al variar el tiempo de arribo de los iones (TOA) para cada tipo de ion a distintas distancias observamos un incremento de tipo lineal. Estas líneas se pueden ajustar con una recta, cuya pendiente nos indica la velocidad a la cual viajan los iones. Esto resulta lógico, debido a que el camino libre medio (ver apéndice) es muy grande y la velocidad de los iones se mantiene constante. Con ayuda de esta información podemos estimar la velocidad promedio (pues se encuentran en vacío) para cada tipo de ion por cada retraso temporal como veremos a continuación.

La figura 3.13 nos muestra el tiempo de arribo de los iones en función de la posición a la cual alcanzan estos su máxima intensidad. Observamos que los iones de C I viajan más lento en comparación con los iones de C II y C III. Esto ocurre debido a la existencia del cambio de pendiente de las líneas antes mencionadas. Asimismo, observamos que los iones del plasma producido por el KrF sólo viajan más rápido que los iones producidos

por la interacción entre plasmas a 2 μ s de retraso. Esto puede explicarse al tomar en cuenta la interacción entre plasmas.

Al crear un plasma con el Nd: YAG, éste contiene átomos neutros, moléculas, iones en el estado base y en estados excitados, así como electrones energéticos que se encuentran cerca del blanco. Al producir un segundo plasma 2 μ s después por el pulso del KrF, los átomos y los iones sufren colisiones en la región de alta densidad de la región de interacción entre estos plasmas. Esto ocasiona un descenso en la velocidad de los iones pues su camino no se encuentra libre. Al estar sólo el plasma producido por el KrF, sus partículas no encuentran obstáculo alguno con el cual colisionar y obtener una pérdida de energía, reduciendo su velocidad; así su velocidad es mayor en comparación a los plasmas con retraso temporal.

3.2.1 Velocidad promedio de los iones

Un aspecto importante dentro de la interacción de los plasmas producidos por dos blancos perpendiculares de C, espaciados temporalmente por el retraso entre láseres, es la velocidad promedio correspondiente a cada tipo de ion. Con ello es posible conocer la energía cinética promedio en cada uno de ellos. Por medio de este tipo de análisis es posible controlar las energías cinéticas correspondientes a cada tipo de ion [5].

A continuación en la figura 3.14, se muestra el tiempo de arribo (TOA) de los iones de la línea de C I (493.2 nm), en función de la posición a la cual estos iones alcanzan sus máximas intensidades. El TOA de los iones es directamente proporcional a la distancia que éstos recorren. A medida que transcurre el tiempo estos iones encuentran un mayor número de partículas con las cuales colisionar. Para distancias entre 1-4 cm, se producen colisiones que reducen la energía cinética de las partículas. Entre 1-3 μ s las velocidades son relativamente menores; éste periodo de retraso concuerda con las máximas intensidades de los iones. Al colisionar, éstas partículas se recombinarán con electrones.

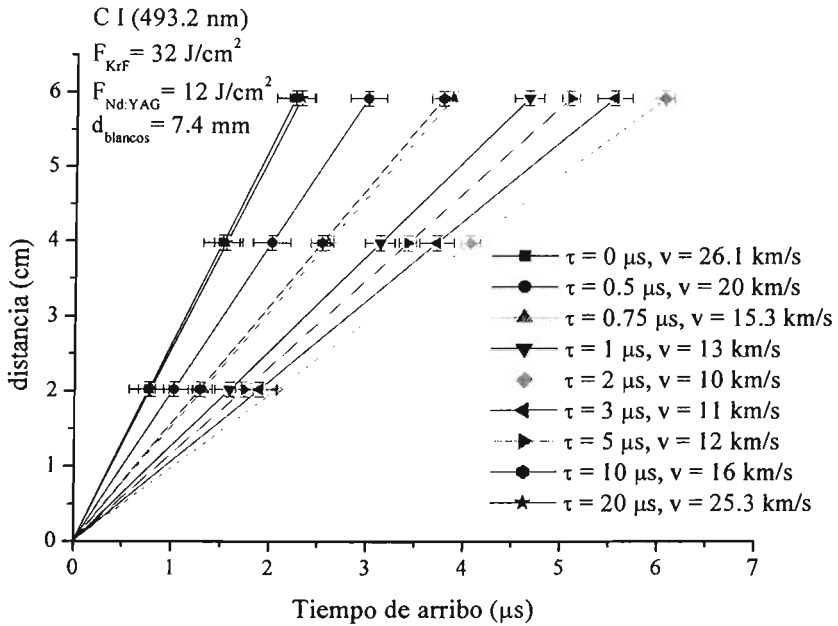


Figura 3.14. Tiempo de arribo de los iones de C I (493.2 nm), en función de la posición a la cual alcanzan éstos su máxima intensidad.

Las velocidades van desde los 26.1 km/s hasta los 10 km/s en el retraso de mayor interacción entre plasmas, para luego volver a las velocidades iniciales en donde la interacción es prácticamente nula.

A continuación se muestra el C II (figura 3.15). En esta gráfica observamos que los iones correspondientes a esta línea de emisión son más veloces que los neutros del C I, como habíamos notado anteriormente. Las velocidades iniciales van desde los 45 km/s hasta los 17 km/s según el retraso entre láseres. Obsérvese que este tipo de C es más rápido en comparación con el C I, alcanzando velocidades de hasta 45 km/s

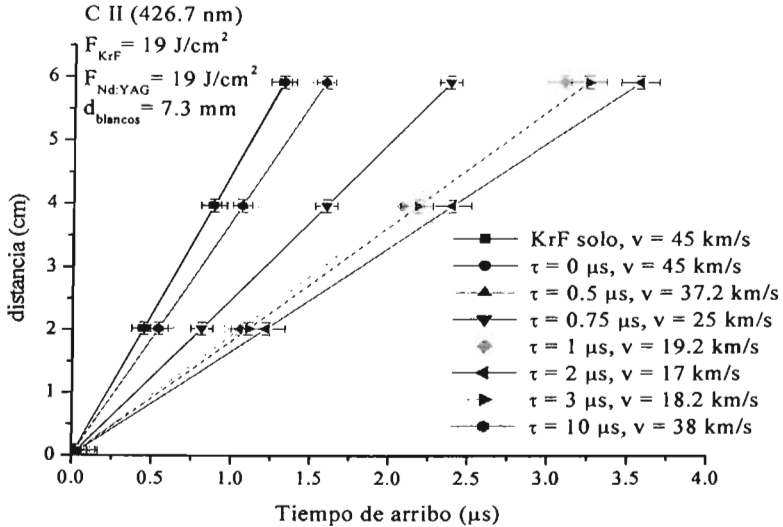


Figura 3.15. Tiempo de arribo de los iones de C II (426.7 nm), en función de la posición a la cual alcanzan éstos su máxima intensidad.

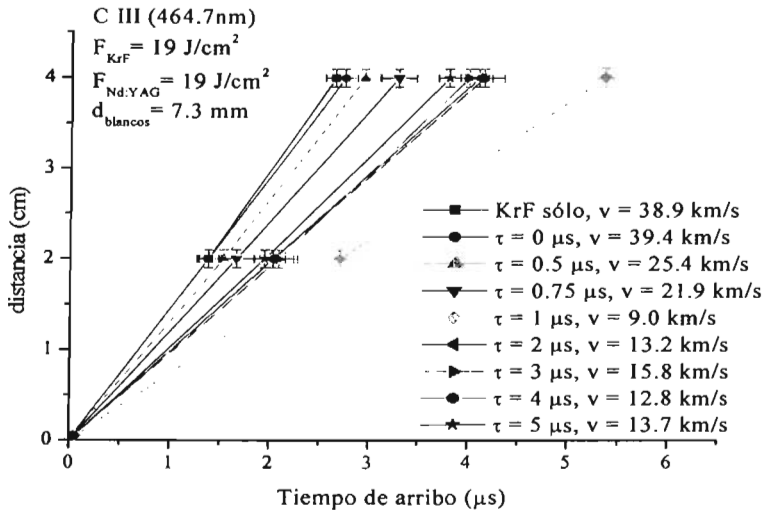


Figura 3.16. Tiempo de arribo de los iones de C III (464.7 nm), para distintas distancias perpendiculares al blanco irradiado por el KrF.

Por último observamos la línea de emisión del C III (ver figura 3.16). Esta gráfica nos indica que este ion presenta una velocidad similar a la de C II; sin embargo sus velocidades varían desde los 38.9 km/s hasta los 9 km/s. La velocidad mínima se da para retrasos τ entre los 0.5 – 2 μ s, sin embargo para $\tau = 4 \mu$ s, parece haber otra región temporal de interés. Obsérvese que estos iones son visibles hasta una distancia de observación máxima de 4 cm.

Al observar las tres figuras anteriores correspondientes a cada tipo de ion, observamos que el C I es más lento en comparación con el C II y el C III. Otro punto, es que las mayores interacciones se observan entre 0.5 – 2 μ s de retraso entre láseres. Podríamos pensar que mientras más reducción de velocidad sufran los iones, existe una mayor interacción entre las partículas que componen la interacción entre las plumas de los plasmas y en este tiempo ocurren las mayores intensificaciones.

3.2.2 Análisis del punto de intersección de los plasmas con la emisión del Nd: YAG

Un análisis adicional se realizó al tomar mediciones en el punto de intersección de ambos láseres, pues en él se debe observar una mayor interacción entre plasmas. Se tomaron las velocidades promedio de los pulsos solos y se calculó el tiempo al cual dichos iones se encontrarían en dicho punto. Dicha posición de observación fue llamada *Punto A*. Sus coordenadas son: $x = 2.4$ mm sobre el eje normal al blanco del excímero e $y = 12.6$ mm sobre el eje normal al blanco del Nd: YAG. Únicamente se produjo plasma con el láser de Nd: YAG variando su energía desde los 100 – 312 mJ, con fluencias de 4 – 18 J/cm^2 . Se trabajó con las líneas de emisión de: C I (656.8 nm), C II (426.7 nm) y C III (406.89 nm).

A continuación se muestran las distribuciones de velocidades correspondientes a los tres tipos de iones (figura 3.17). En ella observamos que los iones de C III presentan un tiempo de vuelo menor que los iones de C II y a su vez, estos que los neutros.

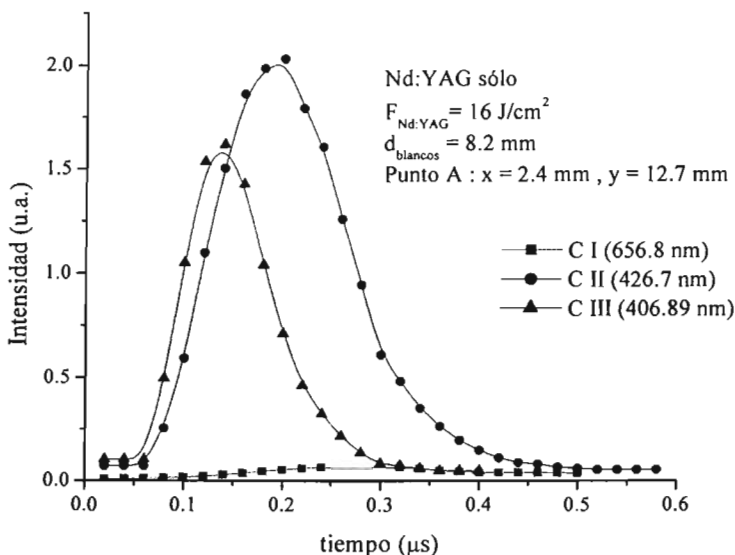


Figura 3.17. Distribución de velocidades de las líneas de emisión correspondientes a C I (656.8 nm), C II (426.7 nm) y C III (406.89 nm) en el punto de interacción.

Observamos que los máximos se encuentran para los neutros $\approx 0.3 \mu\text{s}$, para C II $\approx 0.2 \mu\text{s}$ y para C III $\approx 0.15 \mu\text{s}$. Observe que de $0.1 - 0.3 \mu\text{s}$ ocurren las máximas intensidades y no alrededor de los $0.7 \mu\text{s}$ como se pensaba.

De lo anterior podemos pensar que la mayor interacción ocurre por partículas que no emiten luz, ya que por medios espectroscópicos no es posible analizar tal efecto. Es por ello que se abandono esta línea de trabajo, al menos para esta etapa del experimento.

Al obtener el área bajo la curva de dichas distribuciones y variar la energía de los pulsos del Nd:YAG, podemos obtener una relación que nos da una idea acerca del número de partículas que están emitiendo. La figura 3.18 nos muestra dicha relación.

Esta gráfica nos muestra que los neutros de C I se muestran constantes al aumentar la fluencia. Sin embargo. Los iones de C II muestran un aumento considerable alrededor de

los 9 J/cm^2 de fluencia, mientras que la energía óptima para los iones de C III se presenta alrededor de los 13 J/cm^2 . Esto nos sugiere que los neutros emiten constantemente, mientras que los iones cuentan con periodos de excitación para ciertas energías.

Otro punto es, que los iones de C III necesitan una mayor energía de excitación para su emisión. Para fluencias mayores a los 9 J/cm^2 existe una reducción de C II debido a procesos de ionización reflejándose en un aumento del número de especies emisoras correspondientes a C III. Observe que para fluencias altas existe una reducción en C I.

Otro resultado se infiere de la relación entre el tiempo de arribo de los iones y la energía de los pulsos utilizados (figura 3.19).

En la figura anterior observamos básicamente que el tiempo de vuelo de los iones decrece al ser más energéticos los pulsos con los cuales ablacionamos el blanco de C. Esto nos

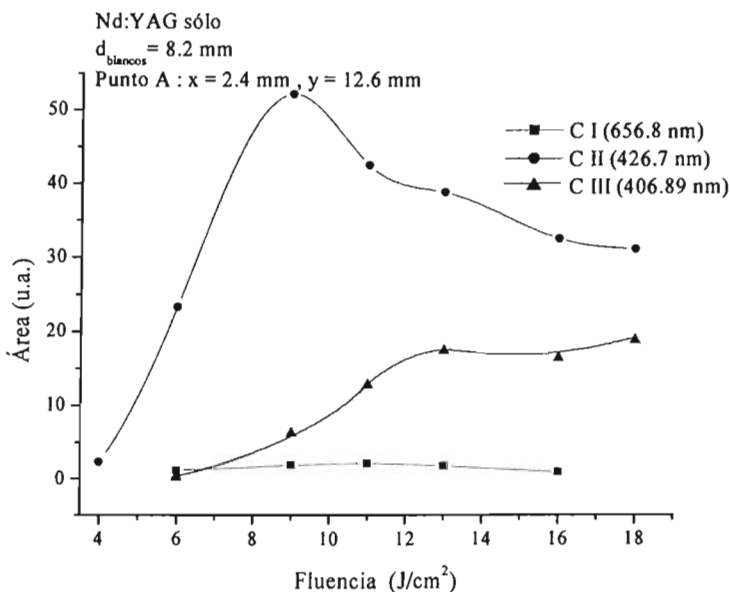


Figura 3.18. Relación del número de partículas que emiten al variar la energía de los pulsos del Nd: YAG.

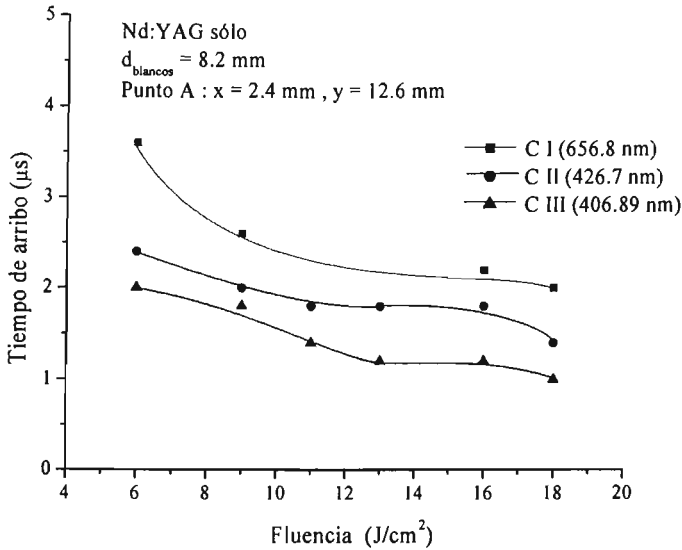


Figura 3.19. Gráfica del tiempo de arribo de las especies al variar la energía de los pulsos del Nd: YAG.

indica que las partículas de material expulsado viajan a una velocidad mayor al ser éstas más energéticas. Este comportamiento se observa en los tres casos. Sin embargo, observamos que los neutros cuentan con un TOA mayor que los iones de C II y C III. Esto nos sugiere que los neutros viajan más lento que los iones de C II. Además, los iones de C III viajan más rápido que los iones de C II pues su tiempo de arribo es menor.

3.2.3 Dependencia en la fluencia del primer pulso

Una comparación interesante con respecto a la gráfica 3.19 es la existente entre el tiempo de arribo de las especies y el cambio de energía del primer pulso (Nd: YAG) al interaccionar con el segundo pulso a una misma energía (figura 3.20).

Observamos un TOA mayor al aumentar la energía del segundo pulso. Una explicación a ello es la siguiente: al aplicar una mayor fluencia al primer pulso (Nd: YAG), existe una

mayor cantidad de partículas que son expelidas al crearse el plasma de C. Estas partículas llenan parcialmente la cámara de vacío. Algunos μs más tarde las partículas expulsadas por el segundo plasma (debido al pulso de KrF) se encuentran con las partículas existentes debidas al primer pulso. Dichas partículas colisionan entre sí, creando una desaceleración entre las partículas del segundo pulso. Por tanto, las partículas son más lentas y el tiempo de arribo es mayor

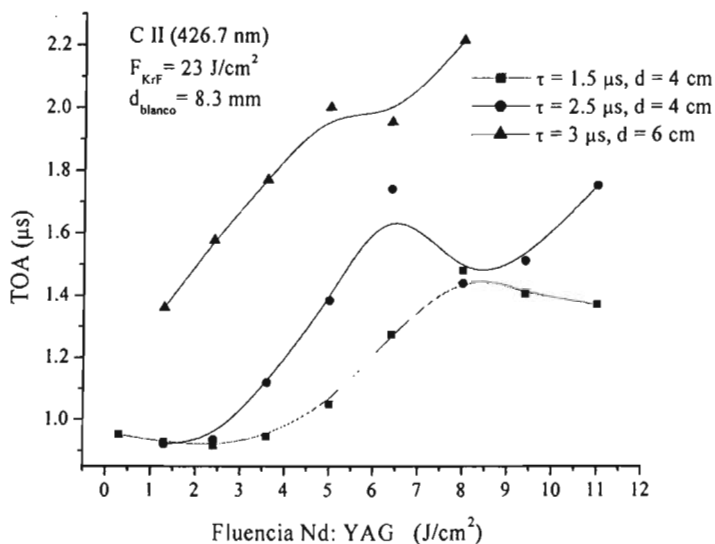


Figura 3.20. Gráfica del tiempo de arribo de las especies al mantener constante la energía del segundo pulso y variar la energía del primero. La línea observada es C II (426.7 nm) con distintos retrasos temporales.

3.3 Energías cinéticas de los iones

Un objetivo de esta tesis es el control de la energía cinética de los iones. A partir de la velocidad, podemos calcular la energía cinética de estos iones. Este cálculo se obtiene utilizando la energía cinética de los mismos [53]:

$$E_{K_{ion}} = \frac{1}{2} m_{ion} v_{ion}^2 \quad , \quad (3.1)$$

donde m_{ion} es la masa del ion; que se calcula a partir de la masa atómica (la masa del electrón faltante es despreciable respecto al ión). De esta forma, si dividimos la masa atómica entre el número de Avogadro, se obtiene la masa neta del ion [54]:

$$m_{ion} = \frac{m_A}{N_A} = \frac{12}{6.022 \times 10^{23}} \frac{g/mol}{1/mol} = 1.99 \times 10^{-23} g = 1.99 \times 10^{-26} Kg \quad , \quad (3.2)$$

Por medio de la ecuación 3.1 podemos obtener un valor aproximado de la energía cinética media de los iones. La energía está dada en Joules (J), sin embargo la notación espectroscópica requiere el resultado en unidades de electrón-Volts (eV).

A continuación (Tabla II) se muestran los resultados para los tres tipos de iones analizados en esta tesis. De esta tabla podemos graficar la relación entre el retraso temporal en función de la energía cinética de los iones (figura 3.21).

En esta gráfica observamos descenso en las energías cinéticas de los iones. Para el C neutro y una vez ionizado ocurren las máximas desintensificaciones entre 1-3 μs ; para el dos veces ionizado ocurre entre los 3-6 μs .

Una explicación es que, en estos retrasos, la interacción de las especies es mayor, por tanto existen más colisiones entre las partículas, y éstas al chocar pierden parte de su energía de movimiento; es por ello que observamos un descenso en la energía cinética de cada tipo de ion. Sin embargo, existen colisiones para retrasos de 0.1 μs , en donde se observa poca afectación, por tanto aún no existe un entendimiento total acerca de la interacción de partículas de ambos plasmas.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

τ (μ s)	C I (493.2 nm)		C II (426.7 nm)		C III (464.7 nm)	
	Velocidad (km/s)	Energía (eV)	Velocidad (km/s)	Energía (eV)	Velocidad (km/s)	Energía (eV)
KrF(248nm)	31 \pm 2	57.7 \pm 0.4	45 \pm 1	125.1 \pm 0.1	43.5 \pm 2	117.5 \pm 0.2
0	26 \pm 1	42.4 \pm 0.1	45 \pm 1	124 \pm 0.1	40.0 \pm 1	99.4 \pm 0.1
0.5	20 \pm 1	23.7 \pm 0.1	37 \pm 1	85.9 \pm 0.02		
0.75	15 \pm 1	14.49 \pm 0.02	24.9 \pm 0.1	38.48 \pm 0.001		
1	13 \pm 1	9.95 \pm 0.02	19.2 \pm 0.2	22.76 \pm 0.002	26.8 \pm 1	44.6 \pm 0.01
2	8 \pm 1	5.85 \pm 0.02	16.6 \pm 0.5	17.05 \pm 0.01	23.4 \pm 1	34.0 \pm 0.02
3	11 \pm 1	6.99 \pm 0.02	18.2 \pm 0.6	20.57 \pm 0.02	23.0 \pm 0.5	32.9 \pm 0.01
4					13.7 \pm 1	11.7 \pm 0.01
5	12 \pm 1	8.28 \pm 0.03			14.6 \pm 0.5	13.2 \pm 0.02
7					13.8 \pm 1	11.8 \pm 0.01
10	16 \pm 1	14.9 \pm 0.1	37 \pm 2	85.5 \pm 0.2	24.9 \pm 1	38.5 \pm 0.1
20	25.3 \pm 1.8	39.7 \pm 0.2			30.1 \pm 2	56.3 \pm 0.2

Tabla II Velocidades y energías cinéticas promedio para los tres tipos de iones

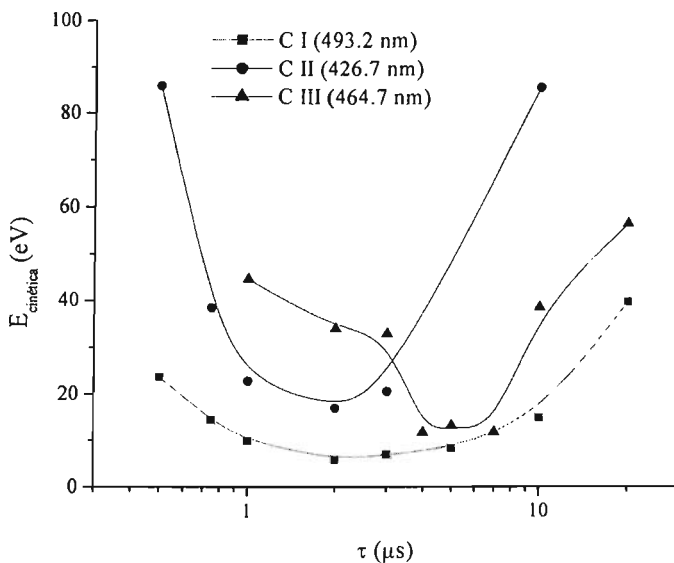


Figura 3.21. Energía cinética de los iones de C I (493.2 nm), C II (426.7 nm) y C III (464.7 nm), en función del retraso temporal entre láseres.

3.4 Trabajo en Proceso

Actualmente, en el grupo de Fotofísica del CCADET se están desarrollando experimentos de interferometría y fotografía resuelta en tiempo, fotografía de sombras o *shadowgrafía* (ver apéndice), de la interacción entre plasmas producidos sobre dos blancos perpendiculares de carbono. El plasma se estudió por medio de interferometría y espectroscopía de emisión de luz del doble pulso así como por el análisis espacial y temporal del plasma por medio de fotografías y de la cámara ICCD (Figura 3.22).

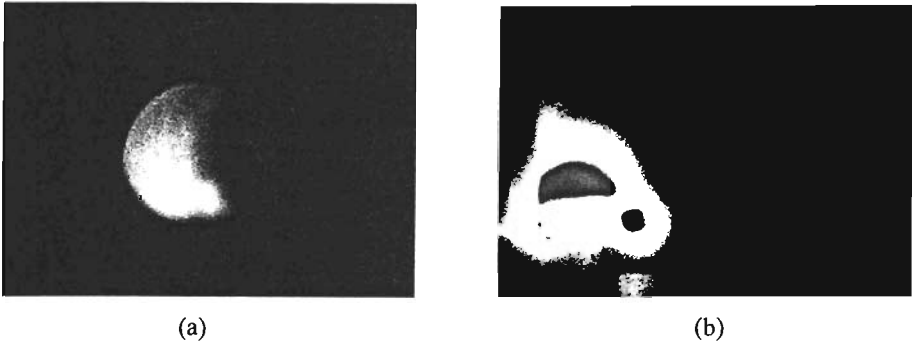


Figura 3.22 a) Fotografía de sombras o *shadowgrafía* del doble pulso, $\tau = 2 \mu\text{s}$, $t = 75 \text{ ns}$ después de iniciado el plasma de KrF y, b) fotografía rápida obtenida para $\tau = 2 \mu\text{s}$, con un tiempo de obturación de 20 ns (el blanco del Nd: YAG se encuentra debajo y el del excímero a la izquierda).

Por medio del análisis interferométrico se estudia: La densidad electrónica y de especies neutras de las condiciones del plasma de KrF sólo y de dos plasmas a distancias cercanas al blanco $\approx 5 \text{ mm}$.

Estos trabajos tratan de obtener la temperatura del plasma a distancias cercanas al blanco puesto que a distancias mayores (como las analizadas en este trabajo), no es posible determinar la temperatura. Tienen como objetivo el completo entendimiento de los procesos físicos involucrados en este experimento y el crecimiento de películas con alto contenido de enlaces de tipo sp^3 y bajo “salpicado”.

4.1 Conclusiones

Se caracterizaron plasmas de ablación de grafito inducidos por dos láseres de alta potencia. La ablación fue provocada dentro de una cámara al vacío ($P \approx 10^{-6}$ Torr) por un láser de KrF (248 nm) y otro de Nd: YAG (1064 nm), con retrasos entre láseres de hasta 80 μ s. El diagnóstico fue realizado por medio de espectroscopía óptica de emisión permitiendo así, un análisis espacial y temporal del plasma. A continuación se listan algunos de los resultados obtenidos:

- ☛ En general se observó un *ensanchamiento en la distribución de velocidades* en función del retraso temporal entre láseres para C I, C II y C III con respecto a las observadas en el experimento de un pulso. Al aumentar la fluencia del primer pulso para un retraso en particular observamos que las distribuciones de velocidades no se ensanchan.

- ☛ Se encontraron *incrementos de intensidad en las líneas espectrales* correspondientes a C I en un factor de 3 para retrasos de 0.5-0.8 μ s. Para C II se observó un aumento en la intensidad en un factor de 15 para retrasos de 0.5-2 μ s y por último para C III sufriendo éste una intensificación de hasta 13 veces con respecto a su valor inicial para retrasos de 0.5-1 μ s.

- ☛ Al estudiar el tiempo de arribo de los iones se encontró que en la configuración de un pulso, el C I es más lento que el C II y éste, a su vez es más lento que el C III. Sin embargo para la configuración de dos pulsos a un retraso de 2 μ s, el CIII es más lento que los otros iones.

- ☛ Las mayores interacciones se observan entre 0.5–2 μs de retraso entre láseres; esto nos conduce a que *las velocidades promedio de los iones varían de acuerdo al retraso temporal entre láseres.*
- ☛ Los iones muestran una mayor emisión para la configuración de dos pulsos y a distancias cercanas al blanco del excímero ($d < 3 \text{ cm}$).
- ☛ Al variar el retraso entre láseres en la configuración de dos pulsos se observa que los neutros se mantienen constantes, mientras que aumenta la cantidad de iones.
- ☛ Al aplicar distintos retrasos entre láseres se observó un cambio en la energía cinética en C I desde 42.4–5.8 eV, para C II de 124–17.1 eV y, en C III de 99.4–11.7 eV. También se observó que la interacción correspondiente a un solo pulso produce iones más energéticos que la correspondiente a dos pulsos.
- ☛ Al variar la energía del primer pulso observamos que el C III requiere una energía de excitación mayor que la necesaria para excitar C II y éste, a su vez, necesita una mayor energía que el C I.
- ☛ Las distribuciones de velocidades en el punto A presentan una mayor emisión de especies en el intervalo de 1.5–3 μs y no a los 0.7 μs . La mayor interacción entre plasmas de 1.5–3 μs ocurre por partículas que no emiten luz, por ello no pueden ser analizadas por medio de espectroscopía.

De todo lo anterior podemos deducir que:

1. Es posible controlar la energía cinética de los iones del segundo pulso por medio del retraso entre láseres y la variación de energía del primero.
2. Se observaron incrementos en la intensidad de las líneas espectrales para retrasos de 0.5–3 μs .

3. Se observa una disminución de especies neutras y un aumento en la cantidad de iones.

Para explicar los procesos físicos correspondientes es necesario contar con un plan de trabajo más amplio como el trabajo realizado actualmente en el grupo de Fotofísica del CCADET, UNAM en comparación al utilizado en esta tesis. Una posible explicación con respecto al incremento en intensidad de las líneas espectrales sugiere que, por medio de procesos colisionales se promueven partículas neutras a partículas una vez ionizadas. Si la energía es suficiente, es posible promover partículas una vez ionizadas a partículas dos veces ionizadas. Con respecto a la velocidad de los iones, al crear un plasma por el primer pulso, éste contiene átomos neutros, moléculas, iones en el estado base y en estados excitados, así como electrones energéticos que se encuentran cerca del blanco. Al producir un segundo plasma $2 \mu\text{s}$ después por el segundo pulso, los átomos y los iones sufren colisiones en la región de alta densidad de la región de interacción entre estos plasmas. Esto ocasiona un descenso en la velocidad de los iones pues su camino no se encuentra libre. Al estar sólo el plasma producido por el KrF, sus partículas no encuentran obstáculo alguno con el cual colisionar y obtener una pérdida de energía, reduciendo su velocidad; así, ésta es mayor en comparación a los plasmas con retraso temporal.

Muchos de los procesos de interacción no son fáciles de entender, como sucedió en el análisis del punto A. En dicho punto se esperaba encontrar una respuesta a la interacción de plasmas ocurrida al colisionar perpendicularmente las partículas en el punto de intersección de dichos plasmas. No se pudo hallar una explicación a ello, pues para los retrasos de mayor interacción el segundo plasma prácticamente había dejado de interactuar. Una posible explicación puede hallarse al analizar el plasma en este punto por medio de métodos no espectroscópicos ya que dichas partículas no emiten luz.

4.2 Líneas de Investigación a futuro

El entendimiento de los fenómenos físicos inmersos en la interacción de plasmas aún no ha sido del todo entendido. Parte de éste entendimiento radica en un estudio más detallado con respecto a dichas interacciones. Algunos proyectos a futuro pueden ser:

- Análisis espacial y temporal en la intersección de láseres utilizando técnicas de fotografía ultrarrápida.
- Análisis evolutivo del plasma por medio de video y espectroscopía de emisión en conjunto.
- Estudio por medio de fluorescencia inducida por láser.
- Crecimiento de películas de C en la configuración de dos blancos perpendiculares y análisis de las mismas.
- Crecimiento de películas de C, variando la posición del sustrato para controlar la posición óptima de su depósito.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la colaboración de todas aquellas personas que contribuyeron en la realización del trabajo de investigación, discusión y revisión que condujeron al término de esta tesis.

Agradezco la ayuda de mi director de tesis el Dr. Hugo Martín Sobral, por ayudarme en todo lo necesario para elaborar este trabajo y guiarme en el proceso de titulación, así como por brindarme su sincera amistad.

También agradezco a mis sinodales: Dr. Mayo Villagrán, Dr. José Jiménez, Dr. Fermín Castillo y la Dra. Karen Volke por la revisión y comentarios para el mejoramiento de esta tesis.

Quiero agradecer de manera especial a la Mtra. en C.I.M. Citlali Sánchez por introducirme en el área experimental y de análisis para la realización de este trabajo guiándome con toda la paciencia del mundo.

Otro agradecimiento lo debo a Camile Lemen, estudiante de intercambio por compartir las horas de trabajo de laboratorio para la obtención de los datos incluidos en esta tesis.

Agradezco el apoyo de Enrique Camps del ININ por prestarnos la cámara ICCD y a José Sániger del CCADET por prestarnos el microscopio

Mis agradecimientos también van dedicados a DGAPA por ayudar a financiar la impresión de esta tesis.

En la presente tesis se ha hecho alusión a distintos conceptos de suma importancia para entender los distintos procesos que en ella se explican. A continuación presentamos algunos de ellos.

Ancho y forma de las líneas espectrales. Las líneas espectrales se generan debido a alguna transición entre niveles de energía de un átomo o molécula. Sin embargo esta transición no emite en una longitud de onda o frecuencia única, sino que presenta cierto ensanchamiento debido a diferentes procesos que se presentan en el material. Son varios los procesos que pueden contribuir al ancho finito de una línea espectral, como por ejemplo: ensanchamiento natural, ensanchamiento Doppler, ensanchamiento por presión ó por interacciones con partículas adyacentes y ensanchamiento instrumental. En general, el ensanchamiento de la línea tendrá un perfil debido a la combinación de los diversos procesos involucrados. La importancia de cualquier proceso de ensanchamiento de líneas regularmente es cuantificada por su *ancho total a la mitad de la altura máxima* (FWHM, por sus siglas en inglés; full width at half maximum), la cual está definida por $|v_2 - v_1|$, tal que $I(v_2) = I(v_1) = I(v_0/2)$, donde v_0 es la frecuencia a la que se encuentra el máximo de intensidad [55].

Bremsstrahlung: Radiación electromagnética que es emitida cuando una partícula cargada cambia su velocidad. Esta radiación es un continuo que se extiende a través de todo el visible y se puede observar en algunos milímetros desde la superficie del blanco [56].

Bremsstrahlung Inverso: Cuando la radiación incidente es IR el *bremsstrahlung* inverso es el mecanismo predominante de ionización. Este proceso consiste en ionización y aumento de energía cinética de los mismos debido a que se absorben algunos fotones de la radiación incidente [57].

Camino Libre Medio (CLM): Es la distancia media que una molécula de un gas recorre entre colisiones. Se puede determinar siguiendo a la molécula durante un tiempo suficientemente grande y calculando la longitud media de las trayectorias entre choques sucesivos [58].

Crecimiento epitaxial: Es el crecimiento de cristales de un material en la superficie cristalina de otro material, tal que los substratos cristalinos de ambos materiales tienen la misma orientación estructural. El crecimiento epitaxial se puede clasificar en homoepitaxial, en las cuales los dos materiales están iguales, y heteroepitaxial, en el cual son diferentes. El crecimiento epitaxial o de orientación preferencial sobre un material cristalino es un resultado esperado de efecto de “molde” y de la dependencia angular de la probabilidad de desplazamiento debido a (1) el ángulo definido de las especies que arriban al substrato, (2) las diferentes energías de desplazamiento a lo largo de distintas direcciones en el cristal.

Equilibrio Termodinámico Local (ETL): Existe equilibrio termodinámico si se verifica que todas las temperaturas del sistema son idénticas. En ETL se considera que los procesos colisionales son más importantes que los radiativos, es decir que un estado excitado podría tener una mayor probabilidad de ser desexcitado por medio de una colisión, que a través de un proceso radiativo. Si la concentración electrónica es alta, la frecuencia de colisiones es elevada y predominan los procesos colisionales. Esto ocurre en cada región del espacio, pero no es válido para todo el volumen del plasma.

Estequiometría: La estequiometría (derivada del griego *stoicheon*, que significa “elemento” y *metron*, que significa medir), es una rama de la química que trata de las relaciones cuantitativas entre elementos y compuestos en las reacciones químicas [59].°

Grado de ionización: Un ion positivo adquiere 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. Si se ioniza un blanco de carbono C, un electrón faltante en la capa externa implica que se encuentra *una vez ionizado*. La notación para este átomo una vez

ionizado puede ser: C^{1+} o C I; si le faltan dos electrones, está dos veces ionizado, C^{2+} o C II, y así sucesivamente. La notación con números romanos indica el grado de ionización del ión: I (neutro), II (una vez ionizado), III (dos veces ionizado), etc. Típicamente, en ablación láser se manejan grados de ionización de uno a cuatro veces.

Ion: El núcleo y los electrones se mantienen unidos por la atracción eléctrica entre las cargas positiva (+) y negativa (-), las dos cargas están exactamente equilibradas, de tal forma que el átomo es eléctricamente neutro. El número de electrones es el mismo que el de protones. Un átomo que tiene una carga eléctrica se llama un *ion*. Puede haber obtenido esta carga por perder electrones (en cuyo caso la carga es positiva) o por capturar algunos electrones extra, haciendo la carga negativa. El proceso de convertir un átomo en un ión se llama *ionización*. Un átomo se puede ionizar mediante la absorción de luz. La ionización puede ser causada por radiaciones, tal como fotones de alta energía o partículas cargadas.

Láser: Acrónimo que se formó con las iniciales inglesas de la frase: *amplificación de luz por emisión estimulada de radiación (light amplification by simulated emission of radiation)*. Un láser es una cavidad que tiene espejos en sus extremos y que se llena con cualquier sustancia capaz de emitir fotones, tal como un cristal, vidrio, un líquido, un gas o un colorante. Estas sustancias deben tener átomos, iones o moléculas capaces de ser excitados a un alto nivel de energía, por medio de luz, descargas eléctricas u otro tipo de estímulos. La transición desde este alto nivel de energía al estado normal básico va acompañada por la emisión de fotones que forman un haz coherente [60].

Nucleación: La formación (nucleación) de películas delgadas por agregados de átomos involucra varios procesos. La tasa de átomos que llegan al sustrato depende de los parámetros en que se realiza el depósito, las áreas descubiertas y los agregados de átomos ya existentes en el sustrato. Los átomos que arriban a la superficie del sustrato o sobre un agregado de átomos, pueden sufrir un proceso de difusión, pueden encontrar otros átomos móviles o pueden ser reevaporados.

Q-switch activo: La combinación de polarizadores, celdas de Pockels (obturador electrónico de alta velocidad) y un plato de $\lambda/4$ junto con un oscilador son conocidos como Q-switch. Un Q-switch permite la acumulación de estados excitados en la cavidad resonante antes de disparar y previene el laseo en el resonador hasta que la ganancia láser alcanza su pico; es decir cuando se alcanza la mayor inversión de población del medio activo de la lámpara. Es entonces cuando abre la cavidad para permitir la oscilación. Esto produce un pico ultra-rápido del pulso láser, entregando un pulso de nanosegundos de duración, y alta potencia de salida.

Shadowgrafía: La fotografía de sombras o shadowgrafía, se basa en el mismo principio de la deflectometría. Se realiza al pasar a través de un medio perturbado un segundo haz de luz pulsado sincronizado con el que se produce la perturbación, por ejemplo un PIL (Plasma Inducido por Láser). El medio caliente hace desviar el haz, que puede ser observado directamente sobre una pantalla y ser fotografiado. Así, es posible obtener en forma rápida, el tamaño y forma del plasma y la onda de choque para un tiempo determinado luego de haberse depositado la energía.

Ultravioleta (UV): La región ultravioleta se encuentra aproximadamente de 8×10^{14} Hz hasta unos 3×10^{16} Hz. Las energías de los fotones van de aproximadamente 3.2 eV hasta 100 eV. Estas energías fotónicas son del orden de magnitud de muchas reacciones químicas así que los rayos UV son importantes para desencadenar reacciones tales como la ionización de átomos [61]

CAPÍTULO 1

- [1] J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax: *Appl. Spectrosc.* **45**(9), 1419 (1991)
- [2] D.N. Stratis, K.L. Eland, S. Michael Angel. *Appl. Spectrosc.* **54**(9), 1270 (2000)
- [3] D.N. Stratis, K.L. Eland, S. Michael Angel. *Appl. Spectrosc.* **55**(10), 1297 (2001)
- [4] A. Tselev, A. Gorbunov, y W. Pompe. *Review of scientific Instruments.* **72**(6), 2665, (2001)
- [5] C. Sánchez Aké, H. Sobral, E. Sterling y M. Villagrán Muniz. *Appl. Phys. A;* Vol. 79, **1345-1347** (2004)
- [6] R. E. Hoonig, J.R. Woolston: *Appl. Phys. Lett.* 2, **138** (1963)
- [7] J.F. Ready: *Appl. Phys. Lett.* 3, **11** (1963)
- [8] 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, **614-618**, (2003)
- [9] M. Laroussi, "Cold Plasma", McGraw-Hill, *Yearbook of Science and Technology*, **43-45**, (2002)
- [10] Chrisley, D.B., and Hubler G.K., (Eds.). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley, New York (1994)
- [11] Malacara, Daniel; *Óptica tradicional y Moderna*, Fondo de Cultura Económica, México, **Capítulo IV** (1997).
- [12] Maiman, T. H. "Stimulated Optical Radiation in Ruby." *Nature* 187, **493-494** (1960)
- [13] F. Breech and L. Cross, *Applied Spectroscopy*, **16**, **59** (1962)
- [14] H. M. Smith and A. F. Turner, *Appl. Opt.* 4, **147** (1965)
- [15] C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Lett.* 12, **588** (1964)
- [16] J. E. Geusic, H. M. Marcos and L. G. Uitert, *Appl. Phys. Lett.* 4, **182** (1964)

- [17] Dijkkamp, D., et al. *Appl. Phys. Lett.* 51, **619-621** (1987)
- [18] Y. Zhang, H. Gu, and S. Iijima, *Appl. Phys. Lett.* 73, **3827** (1998)
- [19] D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, and D. J. Rader, *Appl. Phys. Lett.* 74, **3788** (1999)
- [20] T. J. Goodwin, V. J. Leppert, S. H. Risbud, I. M. Kennedy, and H. W. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 70, **3122** (1997)
- [21] Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler; *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Canada, **255**, (1994)
- [22] J. Steinbeck, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, T. Venkatesan and D.C. Jacobson, *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**, 4374
- [23] L. Balasz, R. Gijbels and A. Vertes, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 314
- [24] Geohegan D.B., *Physics and diagnostics of laser ablation plume propagation for high T_c superconductor film growth*. *Thin Solid Films*, (1992)
- [25] Steinfield J. I., *Laser-Induced Chemical Processes*, Plenum, New York (1981)
- [26] R. J. Lade, F. Claeysens, K. N. Rosser and M. N. R. Ashfold, *Applied Physics A: Material Science Processes*, **69**, **S935** (1999)
- [27] T. Verhaege, P. F. Herrman, C. Cottevieuille, J. B. A. Wolf, G. Moulart, H. C. Freyhardt, A. Usoskin, J. Lehtonen, J. Paasi and M. Collet, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **11**, **2503** (2001)
- [28] Bauerle D., *Laser Processing and Chemistry*, Springer, 3rd Ed., Alemania, **209-210**, (2000)
- [29] R.K. Singh, D. Lowdnes, J. Narayan, D. Chrisey , T. Kawai, and E. Fogarassy, Editors, *Advances in Laser Ablation of Materials?*, MRS Proceedings for Spring (1998)
- [30] J.S. Horwitz y J.A. Sprague: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, edit by D. B. Chrisey, G. K. Hubler; Wiley, New York, **229-253** (1994)
- [31] Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler; *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Canada, **Ch. 5**, (1994)
- [32] Chrisley, D.B., and Hubler G.K., (Eds.). *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley, New York, **117-119** (1994)

- [33] Resnick, Halliday, Krane, Física Vol. 2, Compañía Editorial Continental, México, **1256-1258** (2000)
- [34] Gasiorowics, Stephen, Quantum Physics 2nd Ed. , John Wiley & Sons, U.S.A., **367** (1995)
- [35] Sears, Zemansky, Young, Freedman, Física Universitaria, 9^a Ed., Addison Wesley Logman, México, **1250** (1999)
- [36] Resnick, Halliday, Krane, Física Vol. 1, Compañía Editorial Continental, México, **593-596** (2000)
- [37] Thorne, **220-221**
- [38] Hooke J.R. and Hall H.E., Solid State Physics 2nd Ed., John Wiley & Sons, England, **162-163** (1991)
- [39] Thorne A. Litzén U. Johansson, Spectrophysics: Principles and Aplications, Springer, Berlin, **232-235** (1999)
- [40] D. Bäuerle. Laser Processing and Chemistry. Springer-Verlag, 3a. edición. Alemania (2000)

CAPÍTULO 2

- [41] Lambda Physik, Specifications of Compex Series
- [42] Continuum, Surelite Specifications
- [43] John H. Mauldin, Luz, láser y óptica; McGraw-Hill; España; **120-122** (1991)
- [44] Griem, H; Plasma Spectroscopy, University Microfilms International, **234**
- [45] Acton Research, Data Sheet of SpectraPro System
- [46] Hollas J.M., High Resolution Spectroscopy 2nd Ed., John Wiley & Sons, England, **71-72, 77** (1998)
- [47a] Moore Charlotte E., Atomic Energy Levels Vol. I, U.S. Government Printing Office, U.S.A., **21-30** (1949)
- [47b] NIST Atomic Spectra Database Data, [http:#physics.nist.gov/cgi-bin/AlData/lines-form](http://physics.nist.gov/cgi-bin/AlData/lines-form)
- [48] Princeton Instruments, Specifications of PI•MAX (Gen II)

- [49] Hamamatsu Photonics: "Photomultiplier Tubes and Related Products" (1997)
- [50] Hamamatsu Photonics: "Characteristics and Uses of Photomultiplier Tubes", No. 79-57-03 (1982)
- [51] Griem, **244**
- [52] W. Lochte-Holtgreven, Plasma Diagnostics, AIP Press, New York, **269-270** (2001)

CAPÍTULO 3

- [53] Giancoli Douglas, Physics: Principles with applications 5th Ed., Prentice Hall, U.S.A., **150-151** (1998)
- [54] Whitten K., Davis R., Peck M. and Stanley G., General Chemistry, Thomson, Brooks/Cole, U.S.A., **63** (2004)

APÉNDICE

- [55] H.R. Griem. *Plasma spectroscopy*. Mc Graw Hill. USA. (1964).
- [56] Boyd, Sanderson, The Physics of Plasmas, Cambridge University Press, **334-338** (2004)
- [57] D. Bäuerle. Laser Processing and Chemistry. Springer-Verlag, 3a. edición. Alemania (2000)
- [58] Alonso, Finn, Física Vol. II, Fondo Educativo Interamericano, México, **988** (1970)
- [59] Mortimer Charles, Química, Grupo Editorial Iberoamérica, México, **23** (1983)
- [60] E.E. Coherent; Láseres: operación, equipo, uso y diseño; Limusa; **213** (1985)
- [61] Hecht, Eugene. Óptica 3^a Ed., Addison Wesley, España, **78** (2000)

BIBLIOGRAFÍA

- ✦ A. Tselev, A. Gorbunov, y W. Pompe. Review of scientific Instruments **72** (2001)
- ✦ Alonso, Finn, Física Vol. II, Fondo Educativo Interamericano, México (1970)
- ✦ Bauerle D., Laser Processing and Chemistry, Springer, 3rd Ed., Alemania (2000)
- ✦ Boyd, Sanderson, The Physics of Plasmas, Cambridge University Press (2004)
- ✦ Chrisley, D.B., and Hubler G.K., (Eds.). Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Wiley, New York (1994)
- ✦ Sánchez Aké, H. Sobral, E. Sterling y M.Villagrán Muniz. Appl. Phys. A; Vol. 79 (2004)
- ✦ K. N. Patel, Phys. Rev. Lett. 12, (1964)
- ✦ Douglas B. Chrisley, Graham K. Hubler; Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons, Canada (1994)
- ✦ B. Geohegan, A. A. Puretzky, and D. J. Rader, Appl. Phys. Lett. 74 (1999).
- ✦ D.N. Stratis, K.L. Eland, S. Michael Angel. Appl. Spectroscopy (9), 1270 (2000)
- ✦ D.N. Stratis, K.L. Eland, S. Michael Angel. Appl. Spectroscopy (10), 1297 (2001)
- ✦ E.E. Coherent; Láser: operación, equipo, uso y diseño; Limusa (1985)
- ✦ Breech and L. Cross, Applied Spectroscopy (1962)
- ✦ Gasiorowics, Stephen, Quantum Physics 2nd Ed. , John Wiley & Sons, U.S.A. (1995)
- ✦ Geohegan D.B., Physics and diagnostics of laser ablation plume propagation for high T_c superconductor film growth. Thin Solid Films, (1992)
- ✦ Giancoli Douglas, Physics: Principles with applications 5th Ed., Prentice Hall, U.S.A. (1998)
- ✦ H. M. Smith and A. F. Turner, Applied. Optics 4 (1965)
- ✦ Hecht, Eugene. Óptica 3^a Ed., Addison Wesley, España (2000)
- ✦ Hollas J.M., High Resolution Spectroscopy 2nd Ed., John Wiley & Sons, England (1998)
- ✦ Hooke J.R. and Hall H. E., Solid State Physics 2nd Ed., John Wiley & Sons, England (1991)
- ✦ *J. Applied Physics* (1985)
- ✦ J. E. Geusic, H. M. Marcos and L. G. Uitert, Appl. Phys. Lett. 4 (1964)

- ✦ John H. Mauldin, Luz, láser y óptica; McGraw-Hill; España (1991)
- ✦ J.F. Ready: Appl. Phys. Lett. 3 (1963)
- ✦ J.S. Horwitz y J.A. Sprague: Pulsed Laser Deposition of Thin Films, edit by D. B. Chrisey, G. K. Hubler; Wiley, New York (1994)
- ✦ J. Steinbeck, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, T. Venkatesan and D.C. Jacobson,
- ✦ J. Uebbing, J. Brust, W. Sdorra, F. Leis, K. Niemax: Appl. Spectroscopy (9), 1419 (1991)
- ✦ L. Balasz, R. Gijbels and A. Vertes, *Anal. Chem.*, 314 (1991)
- ✦ Lochte-Holtgreven, Plasma Diagnostics, AIP Press, New York (2001)
- ✦ Moore Charlotte E., Atomic Energy Levels Vol. I, U.S. Government Printing Office, U.S.A. (1949)
- ✦ Mortimer Charles, Química, Grupo Editorial Iberoamérica, México (1983)
- ✦ R. E. Hoonig, J.R. Woolston: Appl. Phys. Lett. 2 (1963)
- ✦ Resnick, Halliday, Krane, Física Vol. 1, Compañía Editorial Continental, México (2000)
- ✦ Resnick, Halliday, Krane, Física Vol. 2, Compañía Editorial Continental, México (2000)
- ✦ R. J. Lade, F. Claeysens, K. N. Rosser and M. N. R. Ashfold, Applied Physics , A: Material Science Processes (1999)
- ✦ R.K. Singh, D. Lowdnes, J. Narayan, D. Chrisey, T. Kawai, and E. Fogarassy, Advances in Laser Ablation of Materials?, MRS Proceedings for Spring (1998)
- ✦ Sears, Zemansky, Young, Freedman, Física Universitaria, 9ª Ed., Addison Wesley Logman, México (1999)
- ✦ Steinfield J. I., Laser-Induced Chemical Processes, Plenum, New York (1981)
- ✦ Thorne A. Litzén U. Johansson, Spectrophysics: Principles and Applications, Springer, Berlin (1999)
- ✦ T. J. Goodwin, V. J. Leppert, S. H. Risbud, I. M. Kennedy, and H. W. H. Lee, Appl. Phys. Lett. 70 (1997)
- ✦ T. Verhaege, P. F. Herrman, C. Cottevieille, J. B. A. Wolf, G. Moulart, H. C. Freyhardt, A. Usoskin, J. Lehtonen, J. Paasi and M. Collet, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 11 (2001)

- ✦ 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 (2003)
- ✦ W. Lochte-Holtgreven, *Plasma Diagnostics*, AIP Press, New York (2001)
- ✦ Whitten K., Davis R., Peck M. and Stanley G., *General Chemistry*, Thomson Brooks/Cole, U.S.A. (2004)
- ✦ Y. Zhang, H. Gu, and S. Iijima, *Appl. Phys. Lett.* 73, (1998)